

## 实验 CA3+ 原子的发射和吸收光谱观测分析拓展内容

### 【实验目的】

1. 调配不同浓度的高锰酸钾水溶液
2. 测量高锰酸钾水溶液紫外-可见吸收光谱及其吸收峰
3. 测量不同浓度高锰酸钾水溶液紫外-可见吸收光谱，验证比尔定律

### 【仪器用具】

光栅光谱仪，光源，滤光片，比色皿，测控计算机

### 【原理概述】

#### 1 光的吸收

在吸收过程中，物质的原子或分子吸收了入射的辐射能，从基态跃迁至高能级的激发态，吸收的能量与电磁辐射的频率成正比。符合普朗克公式：

$$E = h\nu \quad (4)$$

其中  $E$  是一个光子的能量(每个分子吸收的能量);  $h$  为普朗克常数( $6.626 \times 10^{-37} \text{ J} \cdot \text{s}$ )， $\nu$  是辐射的频率，以  $\text{s}^{-1}$  为单位 (或以  $\text{Hz}$  为单位)。

波长  $\lambda$  和频率  $\nu$  的乘积为真空中的光速  $c$ ，

$$c = \lambda\nu \quad (5)$$

对紫外可见光分光光度法，波长的单位多采用纳米 (nm)。

波数  $\omega$  (以  $\text{cm}^{-1}$  为单位) 也是在吸收光谱中常用的单位，与波长、频率关系如下：

$$\omega = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (6)$$

如以波长表示，可见光区为  $750 \sim 400 \text{ nm}$ ，紫外光区为  $400 \sim 200 \text{ nm}$ ；若以波数表示，则可见区为  $13300 \sim 25000 \text{ cm}^{-1}$ ，紫外区为  $25000 \sim 50000 \text{ cm}^{-1}$ 。

光的吸收，就是指光波通过媒质后，光强减弱的现象。除真空外，没有一种介质对电磁波是完全透明的。所有的物质都是对某些范围内的光透明，而对另一些范围内的光不透明。在一定波长范围内，若物质对光的吸收不随波长而变(严格来说是随波长变化可以忽略不计)，这种吸收称为一般吸收；相应地，若吸收随波长而变则称为选择吸收。例如：在可见光范围，一般的光学玻璃吸收很小，且不随波长而变，它就是一般吸收。而有色玻璃在可见光范围内具有选择吸收。如“红”玻璃是对红色光微弱地吸收，而对绿光、蓝光及紫色光的吸收比较

显著。当白光通过“红”玻璃时，除红光外，其它光基本已被吸收；这就是滤光片的作用。同样地，任一介质对光的吸收则是由这两种吸收（一般吸收和选择吸收）组成的，在一个波段范围内表现为一般吸收，在另一个波段范围内将可能表现为选择吸收。例如：普通光学玻璃，对可见光吸收很弱，是一般吸收；而对紫外及红外波段则表现出强烈的吸收，即为选择吸收。

紫外（通常指的是近紫外）和可见光区的吸收光谱实质是在电磁辐射的作用下，多原子分子的价电子发生跃迁而产生的分子吸收光谱，又称为电子光谱。显然，物质吸收电磁辐射的本领是由物质分子的能级结构决定的。当物质中两能级的能量差越大，则吸收越小。这就是物质有一般吸收和选择吸收的缘故。而吸收分光光度法正是基于不同分子结构的各种物质，对电磁辐射显示选择吸收这种特性建立起来的。

## 2 朗伯定律

光强随光深是指数衰减的规律。下面讨论光通过吸收媒质时，强度减弱的规律。

假设有一平面光波在一各向同性的均匀媒质中传播（图 1）。经过一厚度为  $dI$  的平行薄层后，光强度从  $I$  变化到  $I+dI$ 。朗伯指出： $dI/I$  应与吸收层的厚度  $dI$  成正比，即

$$dI/I = -k dI \quad (7)$$

其中  $k$  为吸收系数，由媒质的特性决定。对于厚度为  $I$  的介质层，由式（7）得

$$\ln I = -kI + C \quad (8)$$

其中  $C$  为一积分常数，当  $I=0$  时， $I=I_0$ ，则  $C = \ln I_0$ ；代入式（8）得

$$I = I_0 e^{-kI} \quad (9)$$

这就是朗伯定律的数学表示式。

吸收系数  $k$  是波长的函数，在一般吸收的波段内， $k$  值很小，并且近乎于一常数；在选择吸收波段内， $k$  值甚大，并且随波长的不同而有显著的变化。

吸收系数  $k$  愈大，光被吸收愈强烈，当  $I = 1/k$  时，由式（8）

得：

$$I = \frac{I_0}{e} \approx I_0 / 2.72 \quad (10)$$

也就是说，厚度等于  $1/k$  的介质层，可使光强度减少到原光强的 2.72 分之一。

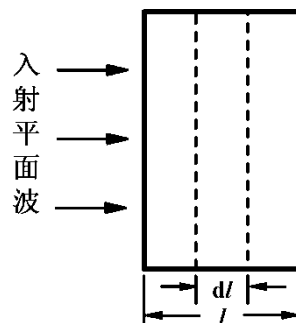


图 1 均匀媒质对光的吸收

具体可以参考《基础物理实验（沈韩主编）》中第 11 章 324 页。

### 3 比尔定律

液体的吸收系统和液体浓度密切相关。溶液的吸收系数与浓度成正比。注意比尔定律仅当分子的吸收本领不受近邻分子影响时才成立。利用该特性可以测量溶液的浓度，这种方法称为

说明介质吸收时，引入消光系数 $\eta$ ，将会更方便些。吸收系数 $k$ 与消光系数 $\eta$ 的关系如下：

$$k = \frac{4\pi}{\lambda_0} n \eta \quad (11)$$

其中 $\lambda_0$ 为光在真空中的波长， $n$ 为介质的折射率，于是朗伯定律可写成

$$I = I_0 e^{-4\pi n \eta l / \lambda_0} \quad (12)$$

有时，我们也称 $n\eta$ 为吸收率。

固体材料的吸收系数主要是随入射光波长而变，其它因数影响较小。而液体的吸收系数却与液体的浓度有关。实验证明，在很多情况下，当气体的分子或溶解在溶剂（实际上是不吸收光的溶剂）里的某些物质的分子吸收光时，吸收系数与光波通过的路程上单位长度内吸收光的分子数也就是与浓度 $C$ 成正比。因此，比尔指示：溶液的吸收系数 $k$ 与浓度 $C$ 成正比：

$$k = \alpha' C \quad (13)$$

其中 $\alpha'$ 为一与浓度无关的新常数，它只决定于分子的特性。于是式（9）变为

$$I = I_0 e^{-\alpha' cl} \quad (14)$$

若以 $T = I / I_0$ 表示透过率， $A = -\log T = \log\left(\frac{1}{T}\right)$ 表示吸光度，并将式（14）的自然对数换成以 10 为底的对数时，则得

$$\log I / I_0 = -\alpha cl \quad \left( \alpha = \frac{\alpha'}{2.303} \right) \quad (15)$$

或

$$A = \alpha cl \quad (16)$$

式(16)即为比尔定律的数学形式。应指出, 比尔定律只有在物质分子的吸收本领不受它周围邻近分子的影响时, 才是正确。当浓度很大时, 分子间的相互影响不可忽略。此时,  $\alpha$  与  $c$  有关, 比尔定律就不成立。因此朗伯定律始终是成立的, 但比尔定律仅在一定条件下才成立。

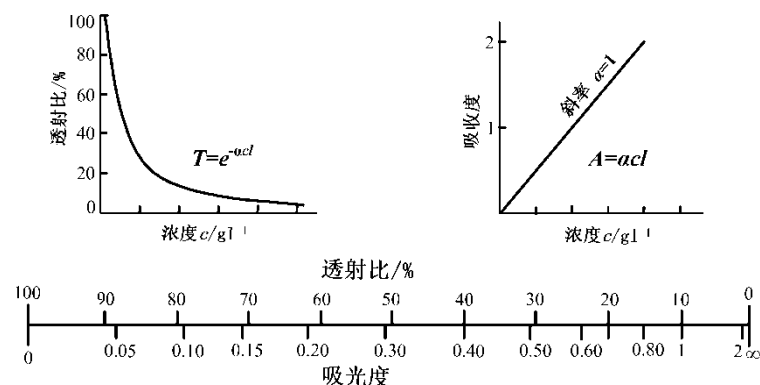


图2 比尔定律示意图和吸收度、投射比标度的比较

在比尔定律成立时, 就可用测量吸收的方法来测定物质的浓度。这就是快速测定物质浓度吸收光谱分析法。详见《基础物理实验(沈韩主编)》中第11章319页。

#### 4 光谱仪和光学多通道分析仪

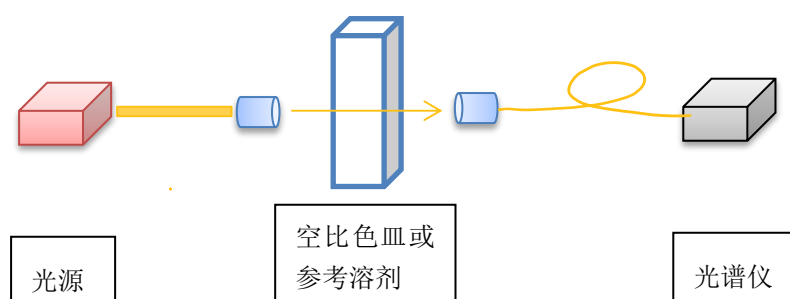
将单色仪发出的光线记录下来就形成光谱仪。类似单色仪, 光谱仪也分为棱镜光谱仪和光栅光谱仪。早期利用化学方法记录(摄谱仪)。后来采用光电倍增管, 现在采用 CCD 或者 CMOS 传感器。具体可参考《基础物理实验(沈韩主编)》中第11章321页。

### 【实验装置】

光纤光谱仪, 光源, 吸收池

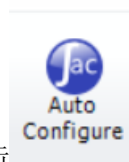
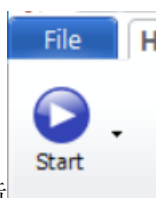
### 【实验内容和步骤】

1. 在仪器进入工作状态前, 准备好待测的溶液(各种浓度的高锰酸钾溶液)。
2. 正确链接光谱仪和光源, 将样品按下图方式置于两探头之间。

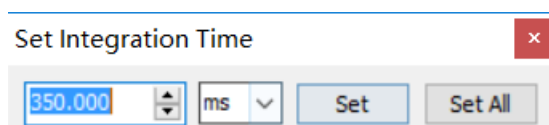
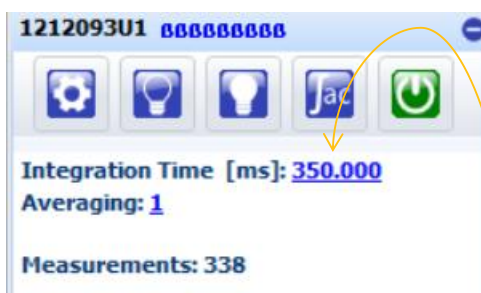




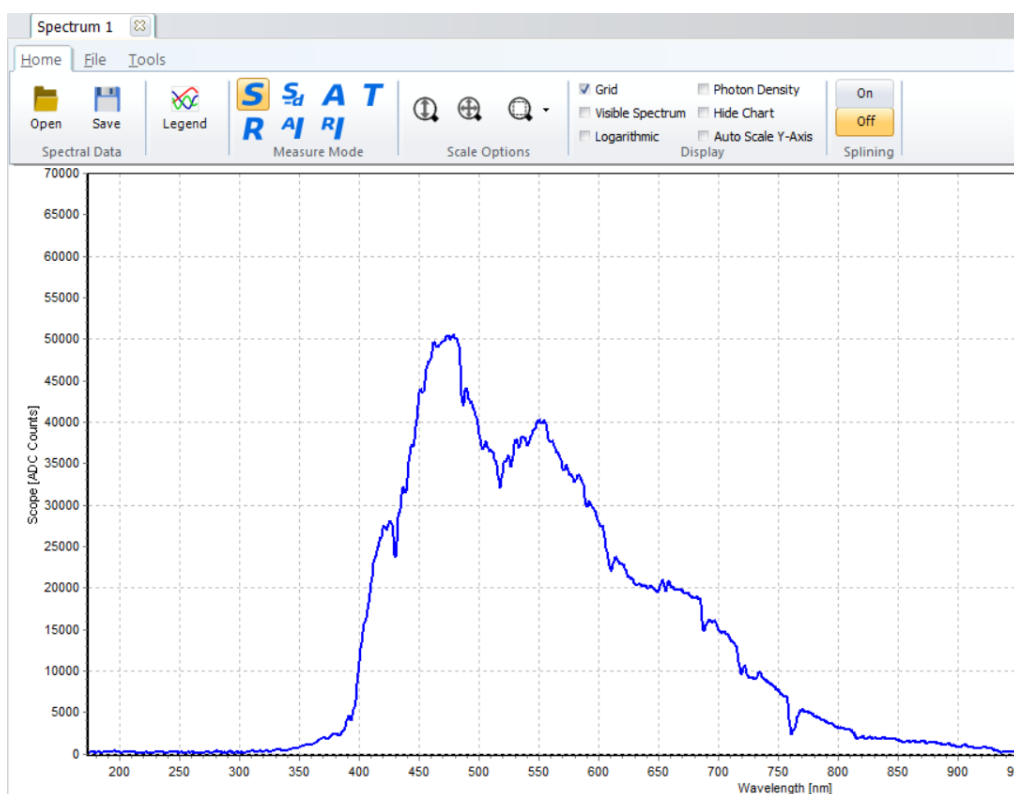
3. 双击 **AvaSoft 8** 图标打开软件。如果正确链接光谱仪会显示出正在使用光谱仪的序列号，如下图所示。





4. 打开光源，点击 **Start** 按钮，然后点击 **Jac Auto Configure** 按钮自动设置积分时间然后手动微调或直接通过点击积分时间后面的数字手动设置积分时间和平均次数。



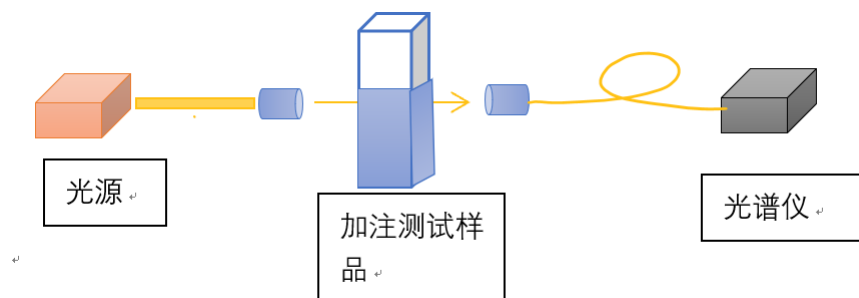
一般情况下，信号强度应调整为饱和值的 80% 左右。如下图所示。

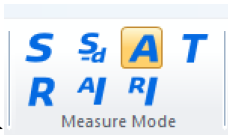


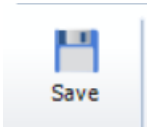
5. 点击  按钮存储参考背景，然后关闭光源点击  按钮存储暗背景。存储之后相应的图标会变成绿色，如下图所示。



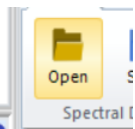
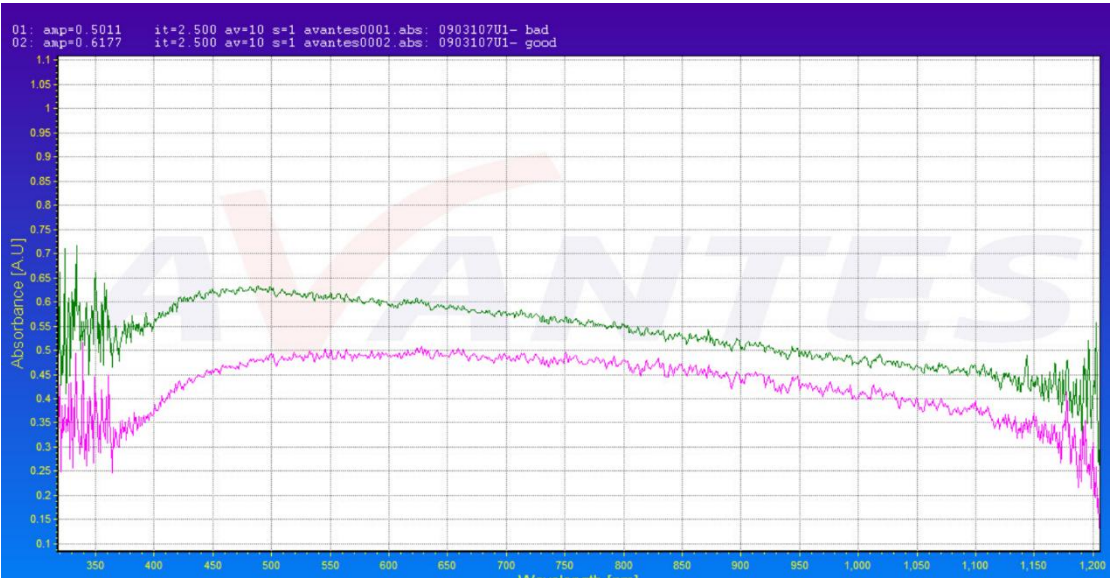
6. 打开光源，将样品置于比色皿支架上。

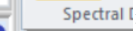


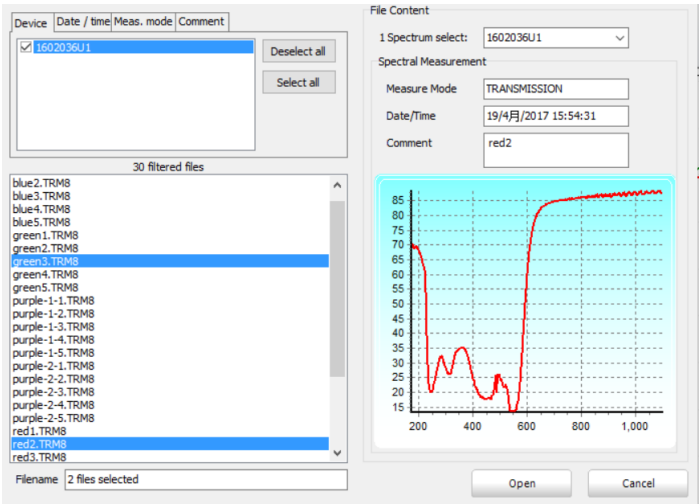
7. 选择吸光度模式。实时的测量结果会被展示在屏幕上，点击



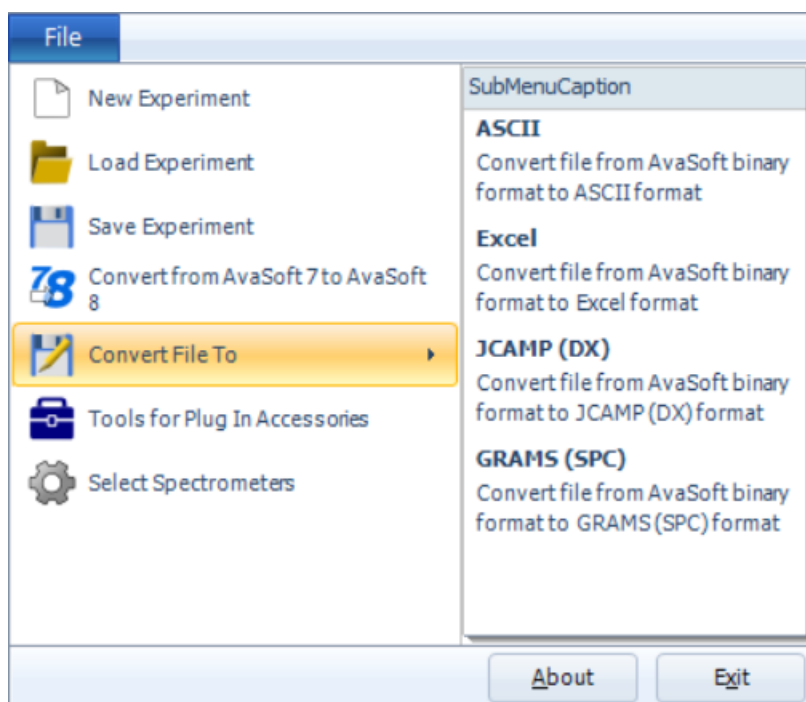
按钮，选择指定的文件来保存实验数据。（注意，吸光度以对数显示，0~4，如黑白参考有误，可能导致测试结果不准）



8. 您可以通过点击按钮选择之前保存的实验数据，将其显示在窗口中与正在测量的数据进行对比。



9. 您可以通过文件菜单中的转换选项将实验数据变为需要的格式。



10. 利用上述方法测量各种浓度高锰酸钾溶液的吸收曲线。
11. 定出高锰酸钾每条吸收曲线的吸收峰波长。
12. 从吸收度曲线中获取特定波长的吸收度-浓度关系曲线，验证比尔定律。取 3 个波长，考察不同波长情况下结果的差别。
13. （选做）从实验过程中观测高锰酸钾的吸收曲线与浓度的关系，自行配制 2 种高浓度的高锰酸钾溶液（浓度根据自己的理解定），得到的结果与之前实验结果进行对比分析，验证比尔定律的适用条件。

### 【思考题】

- 1 发射光谱和吸收光谱测量中，光路有何异同？