实验 4 滤光片特性研究

一、目的要求

- 1. 了解吸收光谱技术的基本实验方法
- 2. 了解滤光片的透光特性

二、引言

滤光片是能够从白光或其他复色光分选出一定波长范围或某一准单色辐射成分(光谱线)的光学元件。各种滤光片可以按所利用的不同物理现象分类,以选择吸收和多光束干涉两种类型最为常见。

其中吸收滤光片是利用化合物基体本身对辐射具有的选择吸收作用制成的滤光片。常用材料是无机盐做成的有色玻璃或者有机物质做成的明胶和塑料。滤光片的一个重要参数是透过率。

有色玻璃滤光片使用广泛,优点是稳定、均匀,有良好的光学质量,但其带宽较宽(很少低于 30nm)。有机物质滤光片制作容易,便于切割,而机械强度和热稳定性较差。

选用两片(或三片)不同型号的有色玻璃组合起来,可以获得较窄的带宽。

三、原理

吸收光谱技术分为原子吸收光谱技术和分子吸收光谱技术。最早发现吸收光谱的存在是十八世纪,渥拉斯顿在重复牛顿的棱镜实验时,在太阳光谱中发现了有几个很黑的暗线,当时他认为这就是太阳中所缺少的单色光,是太阳光中各种色彩之间的"天然界线"。但在1814年夫琅和费在类似的实验中,在太阳光谱中发现暗线不是几条,而是有700多条。夫琅和费用A、B、C、D···等八个字母标记了较黑的几条。其中用D所标的暗线就是今天光谱分析中经常提到的钠D线。克希霍夫在研究石灰棒发出具有连续光谱的光通过燃烧的钠盐后的光谱时,发现黄色附近有两条非常醒目的暗线。对这一实验结果分析表明暗线位置与钠发射光谱的位置是一样的。克希霍夫又进一步研究了光源发射光的波长与它的吸收波长之间的关系。所得到的研究结果是:任何一个光源,发射光波波长与它强烈吸收的光波波长是相同的。这一点目前在理论上很容易解释,原子发光是它从高能级向低能级跃迁时释放了某一频率的光子,反过来,当处于低能级的原子吸收一个同一频率的光子,原子将被激发到激发到高能级上。对于分子也是同样的。吸收光谱一般是指基态(最低的能级)的吸收光谱。为此,人们可以根据某一物质的吸收线位置和强度,能够估计该物质中的成分和测量每种成分的含量。

原子吸收光谱技术的分析灵敏度很高,可以测量低到 10 亿分之一(1ppb)的浓度,而且杂质元素对分析结果的影响不大。目前利用原子吸收光谱技术可分析六、七十种元素。它被广泛用于地质、冶金、材料、农业、石油、化工、医药以及环境保护等许多领域。

原子吸收光谱实验装置如图 4.10 所示,光谱仪器是一般的单色仪。它的特别之处是它采用的光源和原子发生器。原子吸收光谱所用的光源是原子光谱灯。目前常用的是空心阴极灯和无电极放电灯。分析那种元素就用那种元素作成光谱灯。每一种原子灯只能分析一种元素。原子发生器是将试样转变成原子气体。常用的原子发生器是就利用火焰。但这种作法的缺点是试样利用率低,一般只有5%到15%的试样被热离解,其余大部分将被浪费;分析所需的试样量比较大;同时原子在火焰区域停留时间很短,直接降低了分析灵敏度。为了克服这些缺点,可以采样非火焰加热技术,如石墨管原子发生器和钽舟原子发生器。它们的试样利用率可接近100%,原子气体的停留时间比在火焰中长的多,同时分析所需的试样量大大减少。

原子吸收光谱技术比原子发射光谱技术的探测灵敏度高很多,其原因是:在原子发射光谱技术中,热源不仅要将试样原子化,还要将原子激发到高能级上。原子吸收光谱只是将试样加热使之原子化。在通常的加热温度下(约 2000K 到 3000K),绝大部分原子还是处于基态,处在激发态的原子只是很少一部分。例如,在 2270K 的温度下,只有十万分之一的钠原子、十亿分之一的铁原子和百万亿分之一的锌原子处于激发态。而发射光谱的谱线强度正比处于激发态的原子数,吸收光谱的强度正比于处于基态的原子数。不难看出,只有试样中待测元素含量达到一定数量之后,才能检测到发射光谱。也就是说,其灵敏度远低于原子吸收光谱技术。同时,加热温度和周围环境温度的变化,引起基态上原子数目的变化也非常小,因此,它们对原子吸收光谱分析的结果带来的影响不大,但对原子发射光谱的分析结果将带来比较大的影响。

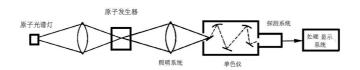


图 4.10 原子吸收光谱实验装置

前面和上一个实验介绍了原子的吸收和发射光谱技术,尽管它们在很多领域中可以测定物质成分和含量,但用来分析分子化合物,特别是有机化合物时会遇到一些难以克服的麻烦。因为分子化合物在加热或放电时,都很容易发生分解或离解。为此在分析分子化合物时多采用分子吸收光谱技术。分子的电子跃迁发射的光在紫外波段,振动跃迁产生的辐射在红外波段。所以,分子吸收光谱一般又分为紫外吸收光谱和红外吸收光谱。在原理上分子吸收

光谱技术与原子光谱技术是一样的,但实验方法却大不相同。区别主要在于,分子吸收光谱的试样保持原有状态,不用加热离解成气体;所用的光源不是发射线状光谱的原子灯,而是

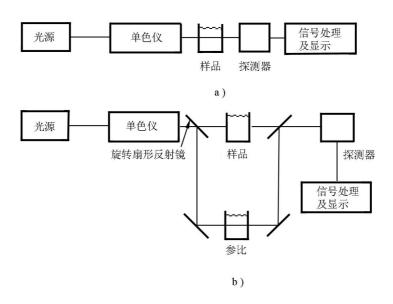


图 4.11 分子吸收光谱实验装置

发射连续光谱的光源。在具体的实验中有两种实验方法,如图 4.11 所示,图 4.11a 是单光束法,图 4.11b 是双光束法。

单光束法是基于光源辐射强度非常稳定基础之上的,在光路中未放样品时,测量光源辐射强度的光谱分布 $I_s(\lambda)$,作为参比光强。在放置样品后再测量透过样品光强的光谱分布 $I(\lambda)$ 。经过处理,进而可以得到吸收光谱。

如果光源的辐射强度不稳定,它在随时间变化,这样采用单光束法就无法得到准确的 吸收光谱。此时应采用双光束法。光束被旋转扇形反射镜分为两束,交替通过样品和参比。 由于在同一个波长位置上通过样品和参比的时间间隔非常短,可以认为在这一时间间隔内光 源的辐射强度基本无变化。这样就可以排除光源不稳对测量的影响。

样品不是必须象在图 4.11 中那样,放置在单色仪出射狭缝和探测器之间。也可以放置在入射狭缝之前,但这时光源对样品激发出的荧光必须不在测量波段内。

无论是原子吸收光谱技术还是分子吸收光谱技术,测量所得到的并非光强,而是经过探测器件后的电信号。要测量光辐射强度的光谱分布,应该知道光谱仪器的透过率曲线和探测器的光谱响应曲线。但要得到这两个曲线必须使用标准光源,但这不是一件容易的事,因此要测量绝对的吸收将是很困难的。在实验中通常采用所谓的分光光度法来回避这些问题。这里主要介绍分子吸收光谱技术中的分光光度法,如对原子所采用的方法有兴趣可参阅有关光谱分析的书籍。

假设光源的辐射强度的波长分布为 $I_s(\lambda)$, 单色仪的透过率为 $T_m(\lambda)$, 探测器件的光谱灵敏度为 $D(\lambda)$ 。在图 4.11 中,入射到样品表面的光强为 $I_0(\lambda)$, 被样品表面反射的光强为 $I_R(\lambda)$,

被样品吸收的光强为 $I_A(\lambda)$, 透过样品的光强为 $I_T(\lambda)$, 由能量守恒定律可知:

$$I_0(\lambda) = I_R(\lambda) + I_A(\lambda) + I_T(\lambda) \tag{4.17}$$

$$\mathbb{P} \qquad R(\lambda) + A(\lambda) + T(\lambda) = 1 \tag{4.18}$$

其中, $R(\lambda)$ 为样品的反射率, $A(\lambda)$ 为样品的吸收率, $T(\lambda)$ 为样品的透过率。这样到达探测器的信号光的强度为 $T_m(\lambda)T(\lambda)I_s(\lambda)$,如果单色仪狭缝宽度所决定的输出光的光谱宽度为 $d\lambda$,则探测器输出电信号的大小为

$$i(\lambda) \propto D(\lambda)T_m(\lambda)T(\lambda)I_s(\lambda)d\lambda$$
 (4.19)

未放置样品时到达探测器的参比光强度为 $T_m(\lambda)I_s(\lambda)$,探测器输出的电信号大小为

$$i_0(\lambda) \propto D(\lambda) T_m(\lambda) I_s(\lambda) d\lambda$$
 (4.20)

如果参比光强和信号光强均在探测器的线性工作区内,样品的透过率为:

$$T(\lambda) = \frac{i(\lambda)}{i_0(\lambda)} \tag{4.21}$$

由此可见,测量到的样品的透过率与 $I_s(\lambda)$ 、 $T_m(\lambda)$ 和 $D(\lambda)$ 无关。同时也排除了样品反射对测量的影响。

在用分子吸收光谱进行分析测量时,经常用到一个被称为光密度(或吸光度)的量,它定义为 $\log \frac{1}{T(\lambda)}$ 。当待测样品是单一组份时,光密度正比于待测物质的浓度。

四、仪器用具

单色仪、稳压稳流的钨灯光源、微机、光纤及光纤耦合器、红黄绿蓝四个有色玻璃样品。

五、实验内容

1. 设置单色仪:

扫描范围: 400nm~700nm

扫描间隔: 1nm

入射和出射狭缝宽度: 0.02mm

光电倍增管的负高压和前置放大器的增益视情况而定。

2. 测量红、黄、绿、蓝四个有色玻璃的透过率曲线

要求分别测量它们的 $i_0(\lambda)$ 和 $i(\lambda)$ 。并将测量数据以 MathCAD 的格式存盘。测量 $i_0(\lambda)$ 时,光路中放置通光口径与样品一致的空样品架。测量 $i(\lambda)$ 时,将样品放置在光路中。用 MathCAD 计算各样品的透过率,并确定它们的

3. 分别测量红绿和黄蓝玻璃组合后透过率曲线。

要求同上一实验内容。

4. 利用 MathCAD 软件计算处理数据。并确认六个样品是什么滤光片和它们的参数,并

将最后结果存盘。

六、注意事项

由于实验中利用了光学实验的局域网,每个同学在服务器上都有一个自己的工作目录。实验中的所有测量数据和实验结果都应保存在服务器上自己的工作目录下。为此,每个同学有一个用户名用来登录网络。

用户名由系名、实验日期、实验分组的组名等组成。如 W1EA7 对应的同学为物理系,周一晚做实验,甲组中的第七个同学。这名同学的工作子目录名同样为 W1EA7。注意只有在使用正确的用户名登录后,才能打开自己工作子目录。否则将无法打开。

实验开始前,每个人先登录网络。并将自己的工作子目录映射到所用的计算机上,作为一个网络驱动器。同时还要映射服务器上的另一子目录 Paper。并将这个子目录下的一个名为 paper. mcd 的文件复制到自己工作目录下。所有实验数据均应保存在自己的工作目录下。

在采用 MathCAD 的格式保存测量数据时,所用的文件名中不能有数学运算符号,尽量使用 26 个字母和数字作文件名。

七、考察题

- 1. 实验中的测量数据和结果应保存在那?
- 2. 实验中如何测量参比光?
- 3. 在参比光测量完毕后,在测量信号光时,是否可以改变单色仪的工作参数?
- 4. 如果钨灯光源的辐射强度随时间有一缓慢变化,应如何进行实验?

八、思考题

- 1. 红绿(或黄蓝)玻璃组合后的透过率与红、绿(或黄、蓝)玻璃各自的透过率之间 关系是怎样的? 并解释你的实验结果。
- 2. 根据式(4.21)只是测量透过率,在不知道样品反射率的情况下,在实验上如何准确得到吸收光谱?
- 3. 现需要测量高锰酸钾的吸收光谱,但高锰酸钾被溶解在某种溶剂中,如果测量中提供这种溶剂,应如何进行实验?
- 4. 按照本实验的实验方法,所得到的透过率不是有色玻璃的真实透过率,它是包含了玻璃表面反射后的有效透过率。如果要测量玻璃的真实透过率,如何测量? (提示:采用线偏振光源)