

实验 CA3 原子的发射和吸收光谱观测分析

本实验共有两部分：

CA3.1 原子发射光谱的观测（第 1 页~第 9 页）

CA3.2 原子吸收光谱的观测（第 10 页~第 20 页）

CA3.1 原子发射光谱的观测

一、 实验目的

- 1、 学习光纤光谱仪的使用；
- 2、 观测钠原子光谱，了解碱金属原子光谱的一般规律；
- 3、 观测汞原子光谱，了解中外层电子与原子核相互作用；
- 4、 观测多种光源的发射光谱，了解线光谱与连续谱的异同。

二、 仪器用具

- 1、 多种光源（低压汞灯、低压钠灯、氢氙灯、溴钨灯、多种颜色的发光二极管）、滤光片（白片、红片）、测控计算机；
- 2、 光谱观测和分析仪器：光纤光谱仪

三、 原理概述

1、 碱金属原子光谱

碱金属和氢原子一样，核外只有一个价电子，但在碱金属原子中除了一个价电子外，还有封闭在内的壳层电子，这些内封闭的电子和原子核统称为原子实。当价电子贯穿原子实时，会产生异于氢原子光谱的一系列特点。

钠属碱金属原子类。碱金属原子和氢原子一样，都只有一个价

电子。但在碱金属原子中除了一个价电子外，还有内封闭壳层的电子，这些内封闭壳层电子与原子核构成原子实。价电子是在原子核和内部电子共同组成的力场中运动。原子实作用于价电子的电场与点电荷的电场有显著的不同。特别是当价电子轨道贯穿原子实时（称贯穿轨道），这种差别就更为突出。因此，碱金属原子光谱线公式为：

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_2^{*2}} - \frac{1}{n_1^{*2}} \right) = \frac{R}{(n' - \mu_{l'})^2} - \frac{R}{(n - \mu_l)^2}$$

其中， $\tilde{\nu}$ 为光谱线的波数； R 为里德堡常数；

n' 与 n 分别为始态和终态的主量子数；

n_2^* 与 n_1^* 分别为始态和终态的有效量子数；

l' 与 l 分别为该量子数决定之能级的轨道量子数；

$\mu_{l'}$ 与 μ_l 分别为始态和终态的量子缺（也称量子改正数，量子亏损）。

根据旧的玻尔理论，在电子轨道愈接近原子中心的地方， μ 的数值愈大。当轨道是贯穿轨道时， μ 的数值还要大些。因为这时作用在电子上的原子核的有效电荷 Z_{eff} 有很大程度的改变。在非常靠近原子核的地方，全部核电荷作用在电子上。而距离很远的，原子核被周围电子屏蔽，以致有效核电荷 $Z_{\text{eff}} \rightarrow 1$ 。因此 s 项的 μ 值最大，而对 p 项来说就小一些，对于 d 来说还更小，由此类推。因而量子缺 μ 的大小直接反映原子实作用于价电子的电场与点电荷近似偏离的大小。

对于钠原子光谱分如下四个线系：

主线系： $\tilde{\nu} = np \rightarrow 3s$ ($n=3, 4, 5, \dots$)

锐线系: $\tilde{\nu} = n s \rightarrow 3 p$ ($n=3, 4, 5, \dots$)

漫线系: $\tilde{\nu} = n d \rightarrow 3 p$ ($n=3, 4, 5, \dots$)

基线系: $\tilde{\nu} = n f \rightarrow 3 d$ ($n=3, 4, 5, \dots$)

对于某一线系谱线的波数公式可写为:

$$\tilde{\nu} = A_{n'l'} - \frac{R}{(n - \mu_l)^2}$$

其中 $A_{n'l'}$ 为常数, 称为固定项。

从钠原子光谱中, 可以看出各个线系的一些明显特征, 这些特征也为其它碱金属原子光谱所具有。

各线系的共同特点是:

- 1) 同一线系内, 愈向短波方向, 相邻谱线的波数差愈小, 最后趋于一个极限——连续谱与分立谱的边界。这是由于能量愈高, 能级愈密, 最后趋于连续。
- 2) 在同一线系内, 愈向短波方向, 谱线强度愈小, 原因是能级愈高, 将原子从基态激发到那一状态也愈不容易。

各线系的区别是:

- 1) 各线系所在的光谱区域不同。主线系只有 $\tilde{\nu} = 3 p \rightarrow 3 s$ 的二条谱线 (钠双黄线) 是在可见区, 其余在紫外区。又由于主线系的下能级是基态 ($3 s_{1/2}$ 能级), 因此当具有连续谱的光谱通过钠原子蒸汽经过分光后, 在连续光谱的背景上将出现钠原子主线系的吸收光谱。在光谱学中, 称主线系的第一组线 (双线) 为共振线, 钠原子的共振线就是有名的黄双线 (589.0 nm 和 589.6 nm)。

锐线系和漫线系由于相应的能量差比主线系小, 它们的谱线除

第一条线 ($\tilde{\nu}=4s \rightarrow 3p$; $\tilde{\nu}=3d \rightarrow 3p$) 在红外区, 其余都在可见区。其基线系的能量差更小, 在红外区。

2) s 能级是单重的, p、d、f 能级由于电子自旋与轨道运动作用引起谱项分裂, 它们是双重的。这些双重分裂随能级增高而变小。根据选择定则, 主线系和锐线系是双线的。漫线系和基线系是复双重线的。主线系的双线是由于 3s 能级与 3p、4p... 各能级间的阶跃产生的, 双线的距离决定于 p 能级的分裂大小, 因此愈向短波方向, 双线间的波数差愈小。而锐线系则不同, 它是内 3p 能级与各 s 能级之间的跃迁产生的, 因此锐线系各双线波数差都相等。

3) 从谱线的外表上看, 主线系强度较大, 锐线系轮廓清晰, 漫线系显得弥漫, 一般复双重线连成一片。

具体可以参考《基础物理实验 (沈韩主编)》中第 11 章第 318-319 页。

2、单色仪色散系统

拍摄光谱的仪器称为光谱仪。根据分光系统的不同, 分为棱镜单色仪和光栅单色仪。由于两光谱线很近, 所以摄谱仪的色散率要大, 以便分辨开两光谱。常用的光谱仪有棱镜光谱仪 (如 QS-20 型) 和光栅光谱仪 (如 WPG-100 型, 其一级光谱色散率约为 0.8nm/mm)。前者以棱镜作为色散元件进行分光, 后者采用反射式平面闪烁光栅作色散元件进行分光。

为了测量原子发射光谱线的波长, 需要在光谱底片上同时并列拍摄标准光谱。对照标准光谱图, 利用线形内插值法, 从靠近某一

条谱线的两条已知标准谱线的波长，即可求出这条谱线的波长。

光谱仪测量波长的准确度由光谱仪分辨率决定，具体光谱分辨率的定义可以参考《基础物理实验（沈韩主编）》中第 11 章第 319 页。

3、 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。

现在多利用光学多通道分析器来拍摄原子发射光谱。光学多通道分析器（OMA）由光栅单色仪、CCD 或 CMOS 接收单元、扫描系统、电子放大器、A/D 采集单元、计算机组成。该设备集光学、精密机械、电子学、计算机技术于一体。常用的光谱仪的光学系统采用 C-T 型，如图 1 所示。入射狭缝、出射狭缝均为直狭缝，宽度范围 0~2mm 连续可调，顺时针旋转为狭缝宽度加大，反之减小，每旋转一周狭缝宽度变化 0.5mm。狭缝的宽度由螺旋移动刀片来改变，这些刀刃经过精磨，十分锐利，因而也极易损坏，调节时要特别小心。为延长使用寿命，调节时注意最大不超过 2mm，平日不使用时，狭缝最好开到 0.1~0.5mm 左右。狭缝的质量直接决定了谱线的质量。

光源发出的光束进入狭缝 S1，S1 位于反射式准光镜 M2 的焦面上，通过 S1 射入的光束经 M2 反射平行光束投向平面光栅 G 上，衍射后的平行光束经物镜 M3 成像在 S2 上。M2、M3 焦距 302.5mm；光栅 G 每毫米刻线 600 条，闪耀波长 550nm。

具体可参考《基础物理实验（沈韩主编）》中第 11 章第 321 页。

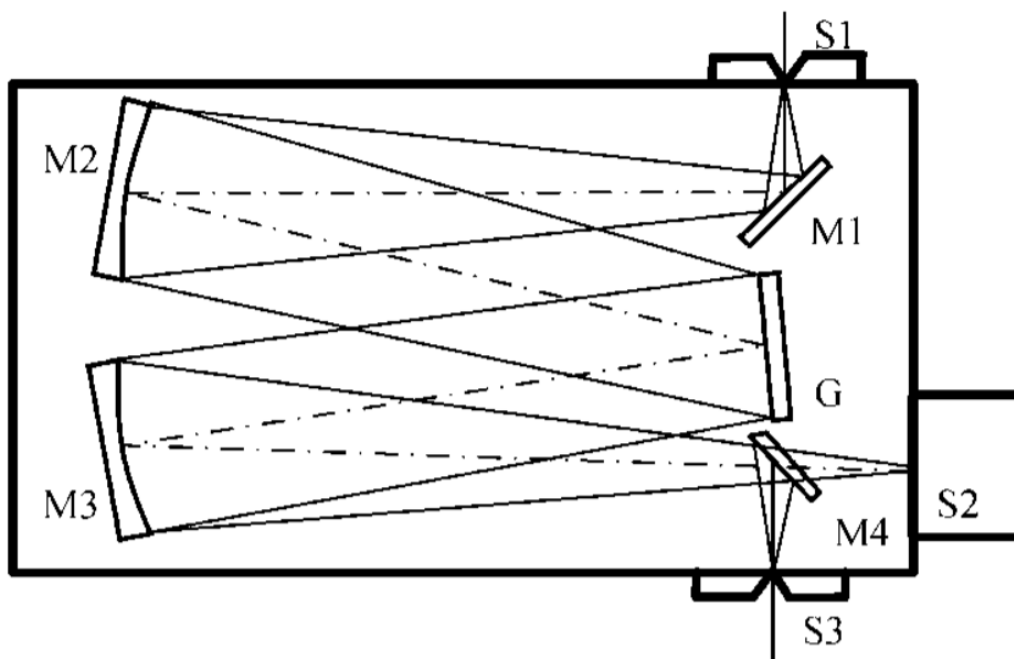


图 1 光学多通道分析仪原理示意图

(其中, M1-反射镜、M2-准光镜、M3-物镜、M4-转镜、G-平面衍射光栅、S1-入射狭缝、S2-CCD 接收位置、S3-观察窗 (或出射狭缝))

在本实验中做了简化处理, 使用集成性更高、操作更简便的光纤光谱仪 (如 AvaSpec-ULS2048CL-EVO), 相较于上文所介绍的光谱仪, 去除了入射狭缝和出射狭缝。光谱仪入射端口为光纤接口, 直接在 CMOS 上成像, 由光谱仪软件测量光谱。该光谱仪测量波长范围 200-1100nm, 测量精度 0.06~20nm。

四、 实验前思考题

日常生活中, 光源可以分为热光源和冷光源, 请分别说明太阳光、蜡烛、白炽灯、荧光灯、LED 灯等属于哪一类光源, 为什么?

五、 注意事项

光纤不能过度弯折; 信号强度不能过饱和值。

光源通电后会发热, 小心烫手, 切换光源时务必注意 (等断电冷却后再碰)。

测量的信号如严重偏离预期，请联系指导老师。

六、 实验内容和步骤

1. 正确连接光谱仪和光源，如图 2 所示。

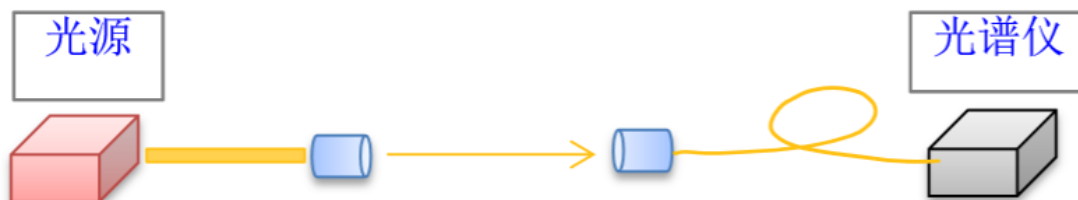


图 2 实验系统连接示意图

2. 打开软件（AvaSoft8）。如果正确连接光谱仪会显示出正在使用光谱仪的序列号，如图 3 所示。

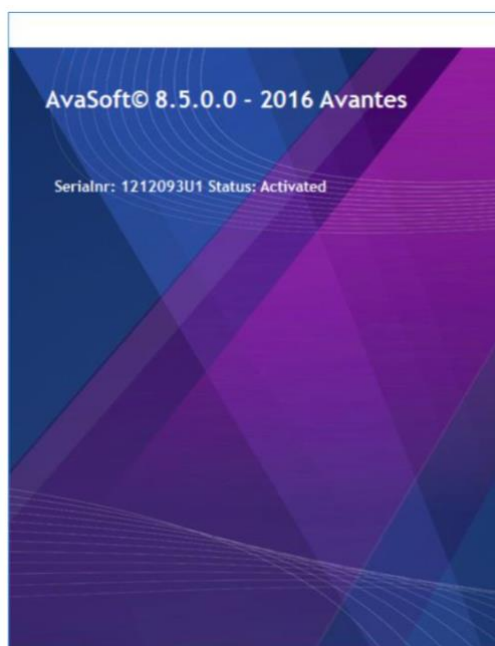


图 3 光谱仪准确连接示意图

3. 打开光源，点击 start 按钮，然后点击 Auto Configuration 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，如图 4 所示。

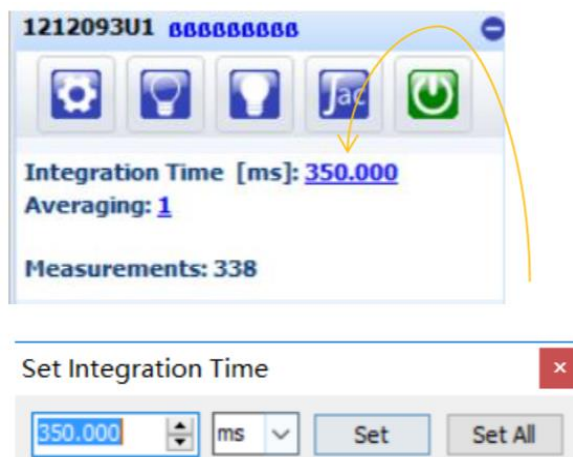


图 4 积分时间设置示意图

4. 一般情况下，信号强度应调整为饱和值的 80%左右，如图 5 所示。

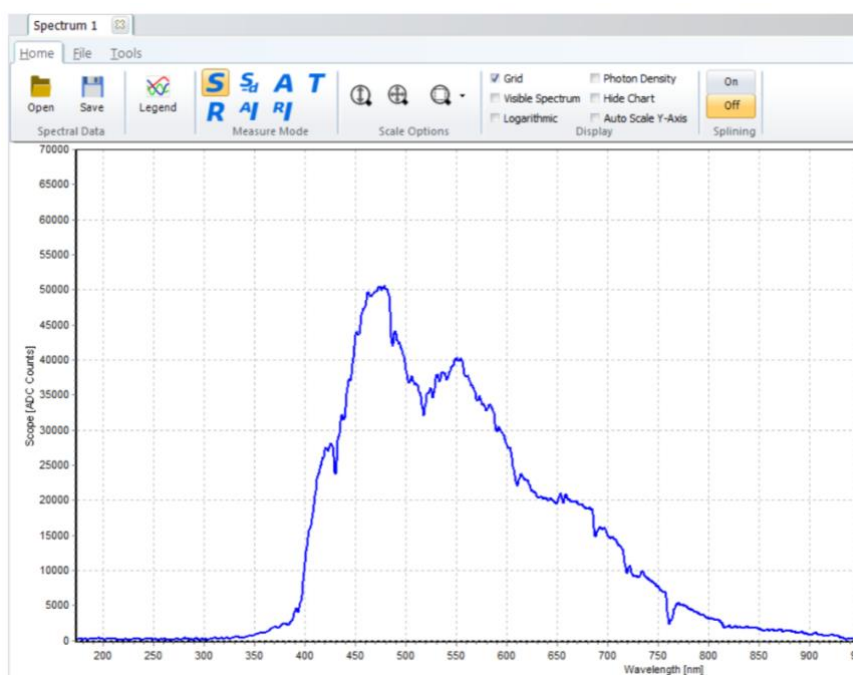


图 5 信号调整强度示意图

5. 重复上述方法分别拍摄钠灯光谱、汞灯光谱，保存光谱图片和实验数据。找到特征谱线，分析光谱分布特点。
6. 观测记录实验室电灯、手机屏的光谱数据。分析光谱特点。

CA3.2 原子吸收光谱的观测

一、 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的紫外-可见吸收光谱，找出吸收峰；
3. 测量不同浓度高锰酸钾水溶液的紫外-可见吸收光谱，验证比尔定律；
4. 测量不同片数玻璃基板的透过光谱，验证朗伯定律。

二、 仪器用具

光纤光谱仪，光源（低压汞灯、溴钨灯），高锰酸钾水溶液，玻璃基板，比色皿，实验测控用计算机。

三、 实验原理

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，复合普朗克公式：

$$E = h\nu$$

其中， E 是一个光子的能量（每个分子吸收的能量）； $h=6.626\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ 为普朗克常量， ν 是辐射的频率，波长 λ 和频率 ν 的乘积为真空中的光速 c ：

$$c = \lambda\nu$$

对紫外可见光分光光度法，波长的单位多采用纳米（nm）。

波数 $\tilde{\nu}$ （以 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：

$$\tilde{\nu} = \nu/c = 1/\lambda$$

如以波长表示，可见光区为 750~400nm，紫外光区为 400~200nm；若以波数表示，则可见区为 13300~25000 cm⁻¹，紫外区为 25000~50000 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。

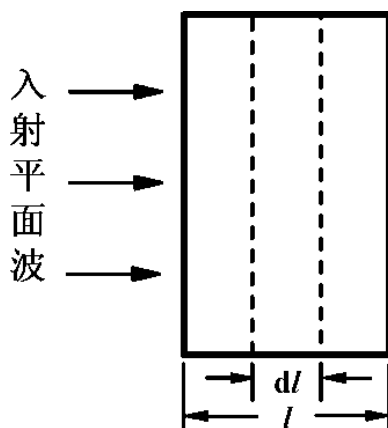


图 6：均匀媒质对光的吸收

假设有一平面光波在一各向同性的均匀媒质中传播（图 6）。经过一厚度为 dl 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 dl 成正比，即：

$$dI/I = -kdl$$

其中 k 为吸收系数，由媒质的特性决定。对于厚度为 l 的介质层，由上式得：

$$\ln I = -kl + C$$

其中 C 为一积分常数，当 $l=0$ 时， $I=I_0$ ，则 $C=\ln I_0$ ；代入上式得：

$$I = I_0 e^{-kl}$$

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 $l=1/k$ 时，得：

$$I = I_0/e \approx I_0/2.72$$

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。

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，这种方法称为吸收光谱分析法。

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

$$k = \frac{4\pi}{\lambda_0} n\eta$$

其中 λ_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：

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

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：

$$K = \alpha' C$$

其中 α' 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：

$$I = I_0 e^{-\alpha' cl}$$

若以 $T = I/I_0$ 表示透过率， $A = -\log T = \log(1/T)$ 表示吸光度，并将上式的自然对数换成以 10 为底的对数时，则得：

$$\log I/I_0 = -\alpha cl (\alpha = \alpha'/2.303)$$

或

$$A = \alpha cl$$

上式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， α 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。

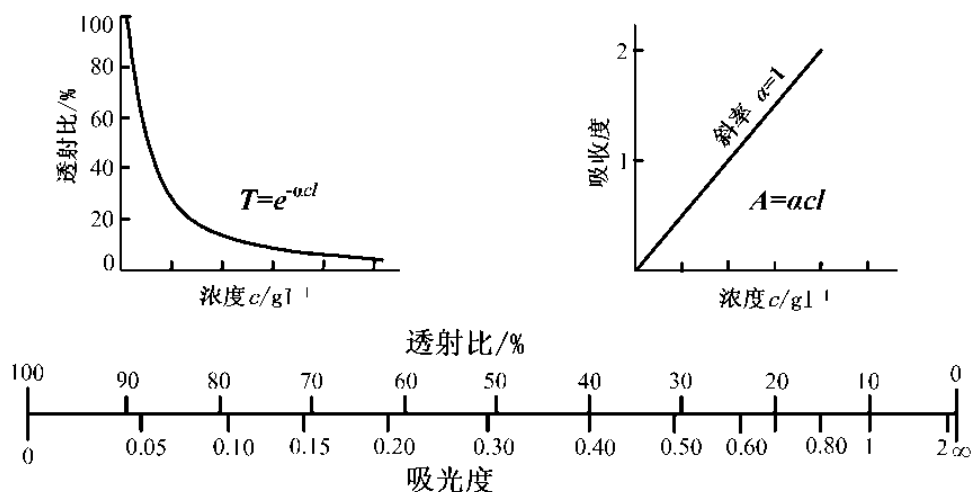


图 7：比尔定律示意图和吸收度、投射比标度的比较

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的吸收光谱分析法。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。见光谱发射部分的介绍。具体可参考《基础物理实验（沈韩主编）》中第 11 章 321 页

四、 实验装置

光纤光谱仪，光源，吸收池

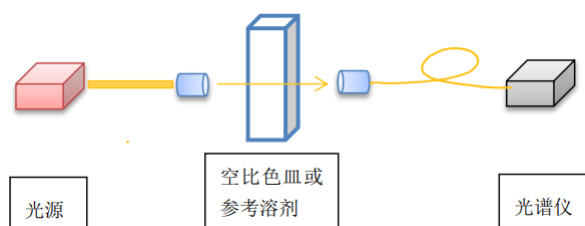
五、 注意事项

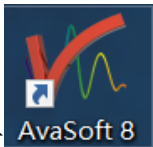
光纤不能过度弯折；信号强度不能过饱和值。

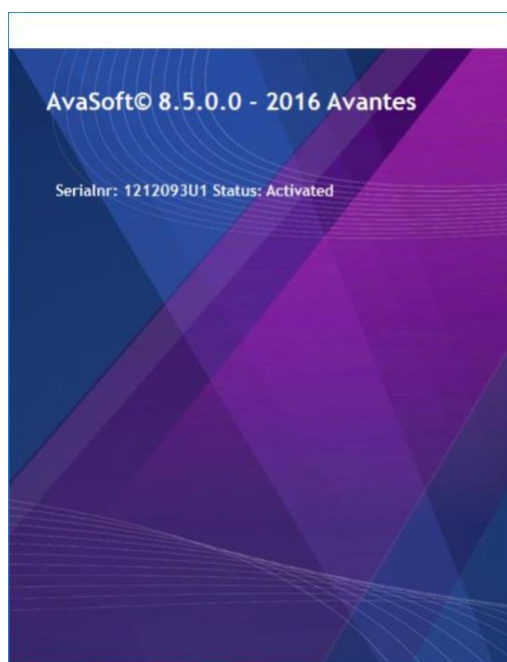
测量的信号如严重偏离预期，请联系指导老师。



六、 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（纯水， 各种浓度的高锰酸钾溶液， 建议浓度为 0.01g/L、 0.015g/L、 0.02g/L、 0.05g/L、 0.1g/L 和更高浓度）。
- 2、 正确链接光谱仪和光源，将纯水样品按下图方式置于两探头之间。

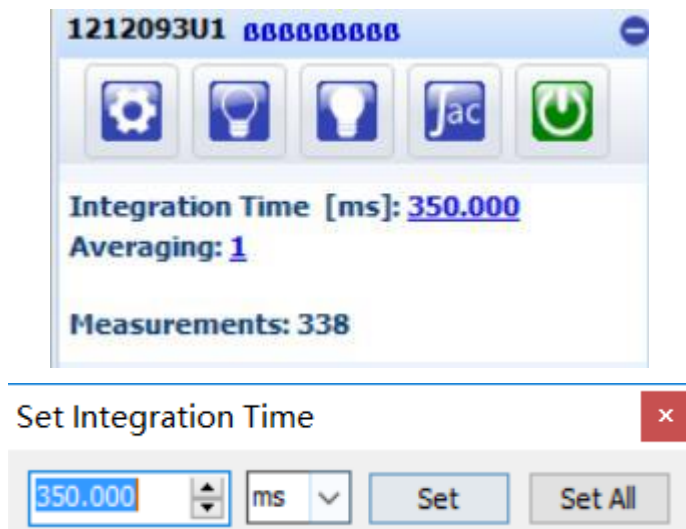


- 3、 双击  图标打开软件。如果正确链接光谱仪会显示出正在使用光谱仪的序列号，如下图所示。

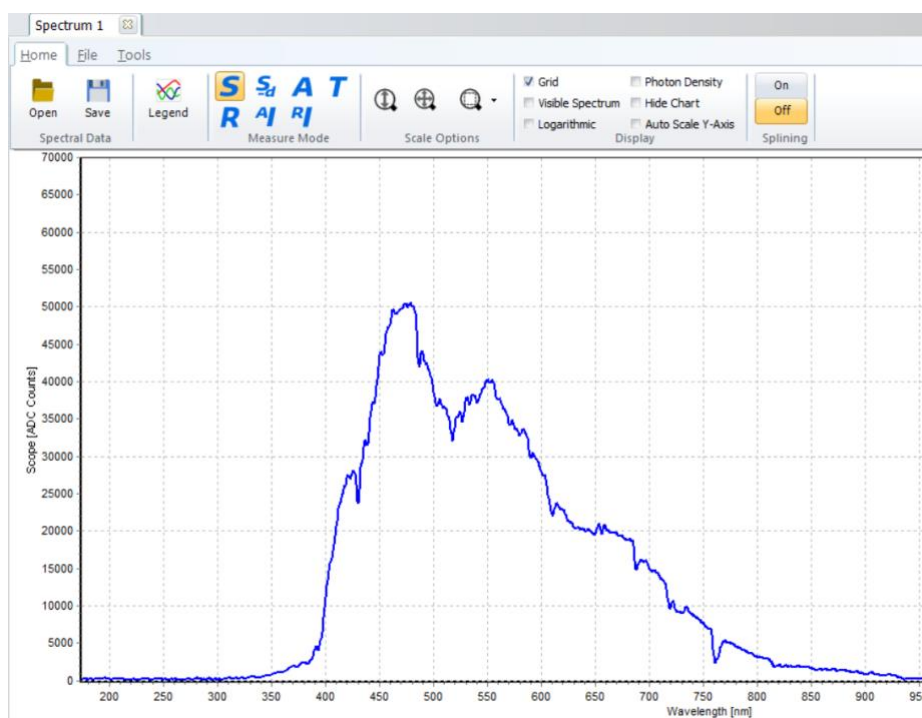


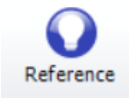
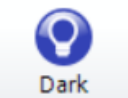
- 4、 打开光源，点击  按钮，然后可以点击  按钮自动设置积分时间然后手动微调或直接通过点击积分时间后面的数字

手动设置积分时间和平均次数。



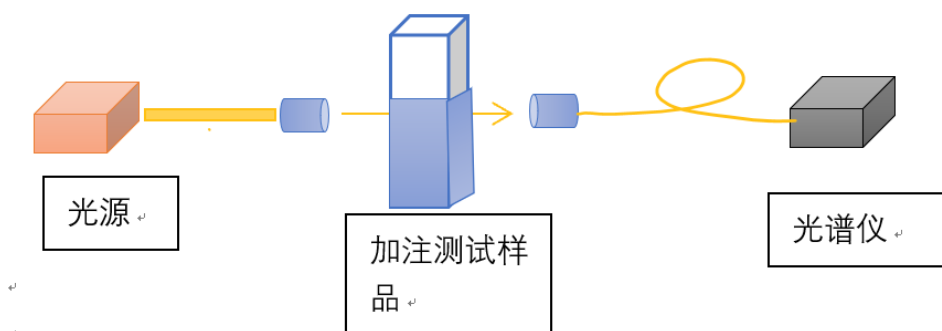
一般情况下，信号强度应调整为饱和值的 80%左右。如下图所示。

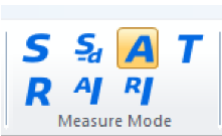



- 5、 点击  按钮存储参考背景，然后关闭光源点击  按钮存储暗背景。存储之后相应的图标会变成绿色，如下图所示。



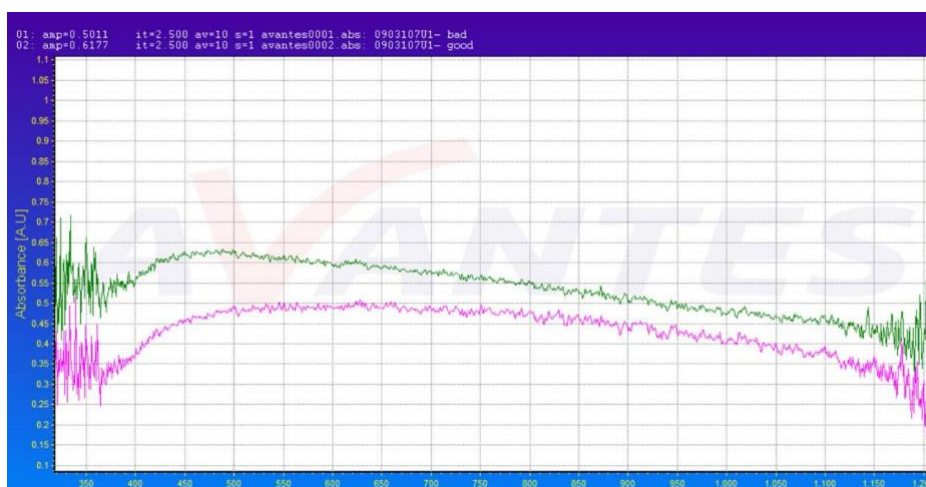
6、 打开光源，将样品置于比色皿支架上。

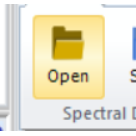


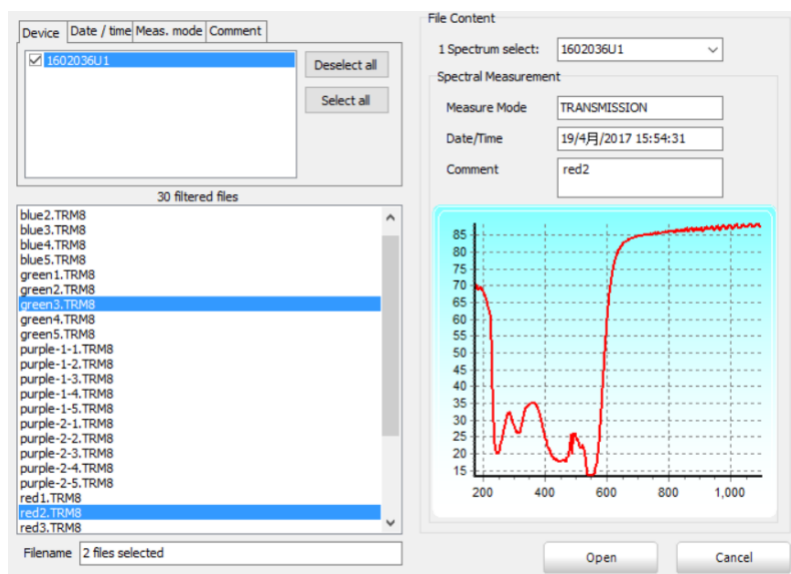
7、 选择吸光度模式 。实时的测量结果会被展示在屏

幕上，点击  按钮，选择指定的文件来保存实验数据。

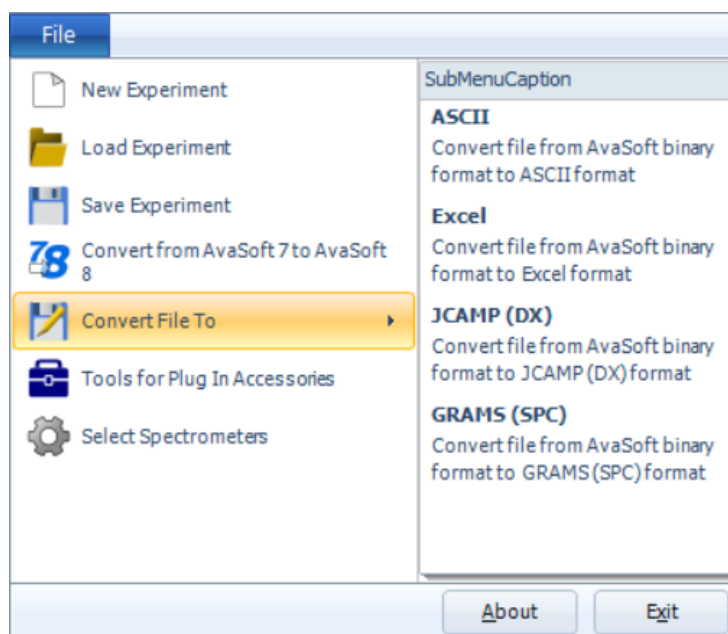
（注意，吸光度以对数显示，0~4，如黑白参考有误，可能导致测试结果不准）



- 8、 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、 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。



测量 A:验证比尔定律

- 10、 利用上述方法测量记录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，**分析验证比尔定律**。取 3 个波长，考察不同波长情况下结果的差别。

测量 B：验证朗伯定律

- 13、利用上述方法测量记录不同片数玻璃基板的透过光谱曲线
- 14、从透过率曲线数据中获取透过率与玻璃基板厚度的关系曲线，**分析验证朗伯定律**。

七、实验后思考题

- 1、钠灯光谱有哪些特征？能否从光谱图上判别各谱线所属线系？举例说明。
- 2、在发射光谱和吸收光谱测量中，光路有何异同？
- 3、根据高锰酸钾溶液的吸收光谱，应如何选择理想光源，为什么？