

# 光谱检测技术 实验讲义

2015. 10. 10

# 原子光谱测量

## (A) 原子发射光谱测量

### 【实验目的】

1. 学会使用光学多通道分析器的方法。
2. 了解碱金属原子光谱的一般规律。
3. 加深对碱金属原子中外层电子与原子核相互作用以及自旋与轨道运动相互作用的了解。

### 【仪器用具】

光学多通道分析器 WGD-6, 光学平台 GSZ-2, 汞灯, 钠灯, 计算机。

### 【原理概述】

钠原子光谱特点:

钠原子光谱分四个线系:

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

锐线系:  $ns \rightarrow 3p$  ( $n = 4, 5, 6, \dots$ )

漫线系:  $nd \rightarrow 3p$  ( $n = 3, 4, 5, \dots$ )

基线系:  $nf \rightarrow 3d$  ( $n = 4, 5, 6, \dots$ )

各线系的共同特点:

1. 同一线系内, 越向短波方向, 相邻谱线的波数差越小, 最后趋于连续谱与分立谱的边界。

2. 在同一线系内, 越向短波方向, 谱线强度越小。

各线系的区别:

1. 各线系所在光谱区域不同。主线系只有  $3p \rightarrow 3s$  的两条谱线(钠双黄线)在可见区, 其余在紫外区。锐线系和漫线系的谱线除第一条线在红外区外, 其余都在可见区。基线系在红外区。

2. 由于 s 能级不分裂, 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。因此, 根据选择定则, 主线系和锐线系是双线的。主线系双线间的波数差越往短波方向越小, 锐线系各双线波数差相等。漫线系和基线系是复双重线的。

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。

### 【实验步骤】

1. 检查多通道分析器工作状态。
2. 点燃汞灯, 利用汞灯的 546.07nm, 576.96nm, 578.97nm 三条谱线为光学多通道分析器定标, 起始波长为 440nm。
3. 点燃钠灯, 实时采集钠灯发射光谱, 利用已定标的的数据, 测出钠谱线双黄线的波长。
4. 将光学多通道分析器的起始波长分别改为 460nm、480nm、500nm、520nm, 重复步骤 2 和 3。
5. 求钠双黄线波长的测量平均值, 分析误差。

【数据分析与处理】（定标及测量的原始数据见 E:\ 罗旋钟潇健郑君明\）

我们以波长  $\lambda$  为横坐标，光学分析器测得的相对光强  $I_r$  为纵坐标，利用 ORIGIN 作出 5 张  $I_r \sim \lambda$  图并检峰，每张图只取波长从 585nm 到 590nm 的一段曲线。由于 5 张图之间差别不大，我们取起始波长为 440nm 的  $I_r \sim \lambda$  图为代表（十字显示吸收峰位置）：

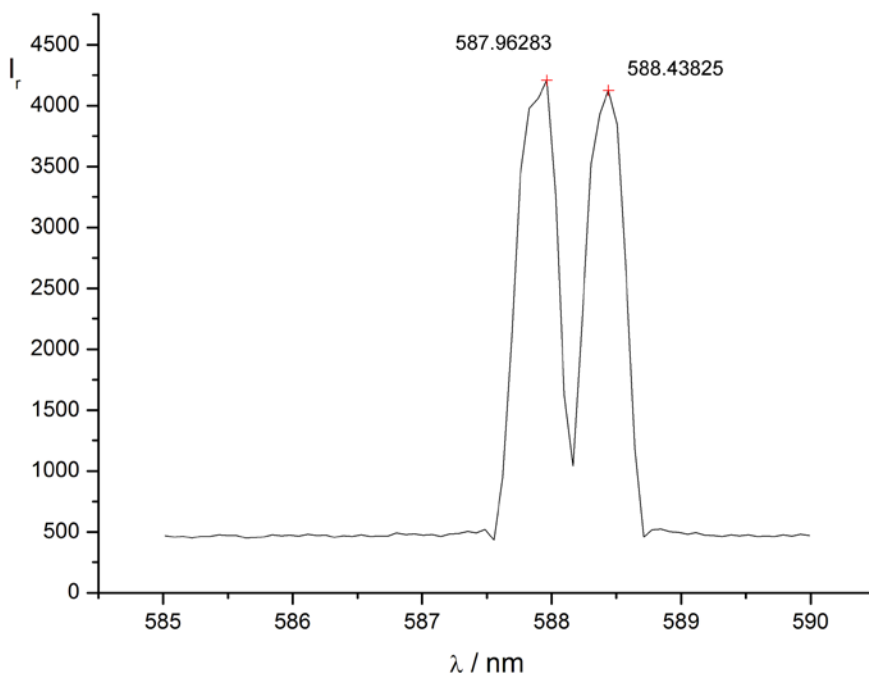


图 A.1 钠原子发射光谱（光学分析器起始波长 440nm）

我们将 5 张图的峰值信息示于下表：

$\lambda_0$ / nm	440	460	480	500	520	540
$\lambda_1$ / nm	588.341	588.293	588.037	589.179	588.093	588.424
$\lambda_2$ / nm	588.873	589.839	588.673	589.787	588.655	588.907
$\Delta_\lambda$ / nm	0.532	0.546	0.636	0.608	0.562	0.483

注： $\lambda_0$  为光学分析器的起始波长， $\lambda_1$  为钠原子光谱第一发射峰的波长， $\lambda_2$  为钠原子光谱第二发射峰的波长， $\Delta_\lambda$  为两发射峰之间的距离。

由上表可得：

钠左黄线波长测量平均值为：

$$\overline{\lambda_1} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 \lambda_{1i} = 588.39670 \text{ (nm)}$$

平均值标准误差为：

$$\sigma_{\lambda_1} = \sqrt{\frac{1}{5(5-1)} \sum_{i=1}^5 (\lambda_{1i} - \overline{\lambda_1})^2} = 0.18 \text{ (nm)}$$

因此钠左黄线的测量结果为：

$$\lambda_1 = 588.40 \pm 0.18 \text{ (nm)}$$

钠右黄线波长的测量平均值为：

$$\overline{\lambda_2} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 \lambda_{2i} = 588.93222 \text{ (nm)}$$

平均值标准误差为：

$$\sigma_{\overline{\lambda_2}} = \sqrt{\frac{1}{5(5-1)} \sum_{i=1}^5 (\lambda_{2i} - \overline{\lambda_2})^2} = 0.21 \text{ (nm)}$$

因此钠右黄线的测量结果为：

$$\lambda_2 = 588.93 \pm 0.21 \text{ (nm)}$$

双黄线的波长差平均值为：

$$\overline{\Delta_\lambda} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 \Delta_{\lambda i} = 0.53552 \text{ (nm)} \approx 0.54 \text{ (nm)}$$

而从钠双黄线波长的平均值标准误差（分别为 0.18nm 和 0.21nm）可以看出：尽管在不同起始波长的条件下测得的双黄线位置存在一定的偏差，但双黄线的波长差偏差相比之下小得多，波长差的最大值与最小值之间仅差 0.10264nm。因此我们可以得出结论：钠双黄线的波长差在不同起始波长的测量过程中近似不变。这可以作为衡量实验准确度的依据。

钠双黄线的理论值为 589.00nm 和 589.59nm，二者相差  $\Delta = 0.59\text{nm}$ ，由此可得本次实验

的相对误差为  $\eta = \frac{|\overline{\Delta_\lambda} - \Delta|}{\Delta} \times 100\% = 8.5\%$ ，绝对误差为 0.05nm，远小于仪器分辨率 0.5nm，

准确度较好。

另外，本次实验的精密密度也能达到要求（0.18nm 和 0.21nm 均小于仪器分辨率 0.5nm）。

### 【思考题】

钠原子光谱有哪些特征？从光谱图上如何判别各谱线所属线系？

答：钠原子光谱的特征在原理概述部分已作讨论，这里不再赘述。

我们可以从光谱图上根据以下几点特征判别谱线所属线系：

1. 主线系的双线分裂随波长增大而递增。
2. 锐线系的双线分裂不随波长变化。
3. 漫线系特征是一条谱线分裂成 3 条，其中两条靠得较近，另一条偏离较远。

## (B) 原子吸收光谱测量

### 【实验目的】

1. 了解紫外—可见吸收光谱的基本规律
2. 初步学会测量物质的吸收光谱

### 【仪器用具】

光学多通道分析器 (WGD-6 型), 光学平台 (GSZ-11 型), 溴钨灯光源, 计算机

### 【原理概述】

#### 1. 基本知识

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:

$$E = h\nu \quad (1)$$

$E$  是一个光子的能量 (每个分子吸收的能量);  $h$  为普朗克常数,  $\nu$  是辐射的频率。

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

$$c = \lambda\nu \quad (2)$$

波数  $\omega$ :

$$\omega = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

可见光区为: 波长 750—400nm 波数 13300—25000/cm

紫外光区为: 波长 400—200nm 波数 25000—50000/cm

#### 2. 基本定律

光的吸收, 就是指光波通过媒质后光强减弱的现象。没有一种介质对任何波长的电磁波是完全透明的 (真空除外)。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。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; 若吸收随波长而变则称为选择吸收。任一介质对光的吸收都是由这两种吸收组成的, 在一个波段范围内表现为一般吸收, 在另一个波段范围内可能表现为选择吸收。

紫外 (通常指近紫外) 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, 又称电子光谱。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。当物质两能级的能量差越大, 吸收越少。

假如有一平面光波在一各向同性的均匀媒质中传播。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

$$dI / I = -kdl \quad (4)$$

$k$  是吸收系数。由  $l = 0$  时,  $I = I_0$  可积分得

$$I = I_0 e^{-kl} \quad (5)$$

这就是朗伯定律的数学表示式。

吸收系数  $k$  是波长的函数, 在一般吸收的范围内,  $k$  值很小, 并且近乎一常数; 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。 $k$  愈大, 光被吸收愈强烈, 当  $l=1/k$  时, 有

$$I = \frac{I_0}{e} \approx I_0 / 2.72 \quad (6)$$

介质吸收时，为方便起见，引进消光系数 $\eta$ ：

$$k = \frac{4\pi}{\lambda_0} n \eta \quad (7)$$

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

$$I = I_0 e^{-4\pi n \eta l / \lambda_0} \quad (8)$$

固体材料的吸收系数主要是随入射光波长而变。而液体的吸收系数却与液体的浓度有关。比尔指示：溶液的吸收系数 $k$ 与浓度 $C$ 成正比：

$$k = \alpha' C \quad (9)$$

其中 $\alpha'$ 为一与浓度无关的新常数,于是（5）变为

$$I = I_0 e^{-\alpha' cl} \quad (10)$$

以 $T = I / I_0$ 表示透过率， $A = -\log T = \log\left(\frac{1}{T}\right)$ 表示吸光度，有

$$\log I / I_0 = -\alpha cl \quad (\alpha = \frac{\alpha'}{2.303}) \quad (11)$$

或

$$A = \alpha cl \quad (12)$$

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正确。浓度大时分子间的相互影响不可忽略，此时比尔定律不成立。而朗伯定律始终是成立的。

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，就是快速测定物质浓度吸收光谱分析法。

### 【实验步骤】

1. 在仪器的测量范围内，观察以水为底的溴钨丝灯的发射光谱；
2. 在仪器的测量范围内，观察溴钨丝灯通过高锰酸钾后的发射光谱，并参照以水为底的谱线确定高锰酸钾溶液的吸收范围；
3. 以汞灯定标，根据定标谱线，在高锰酸钾溶液的吸收范围，测量以水为底的吸收谱线；
4. 在高锰酸钾溶液的吸收范围，从高到低测量其各种浓度的吸收谱线，并据此验证比尔定律。

### 【数据分析及处理】

我们仍然利用汞灯的 546.07nm，576.96nm，578.97nm 三条谱线为光学多通道分析器定标，起始波长为 500nm。

不同浓度的  $\text{KMnO}_4$  溶液的光谱如下（与水的吸收谱作对比，横坐标为波长，纵坐标  $I_r$  为光学分析器测得的相对光强）：

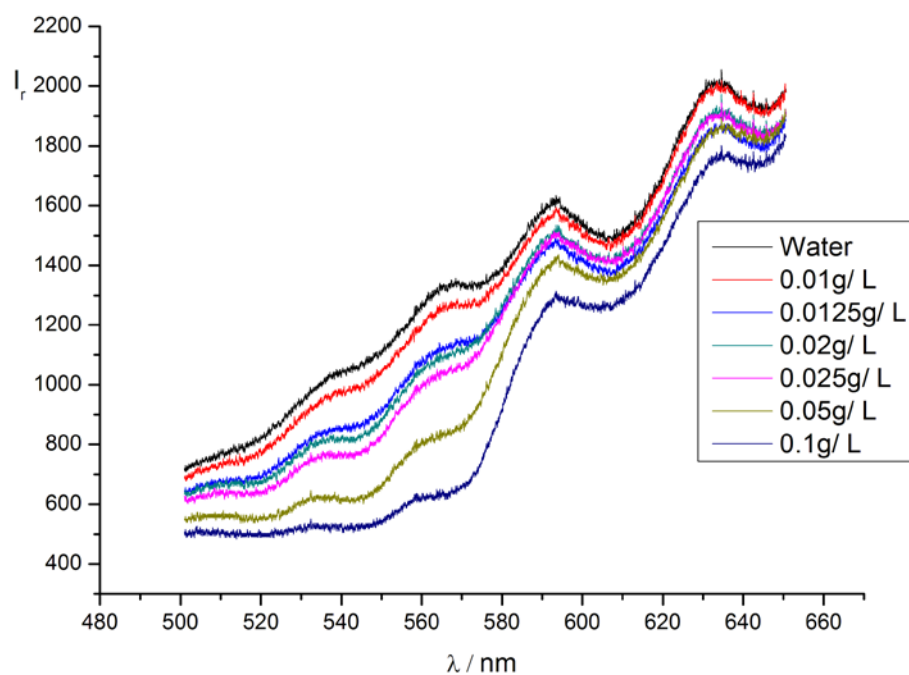


图 B.1 各种浓度的  $\text{KMnO}_4$  溶液与纯水的透射光谱

我们将水的透射光强记为  $I_0$ ，以吸光度  $A = \log I_0 / I$  为纵坐标，波长为横坐标，作不同浓度的吸光度曲线如下：

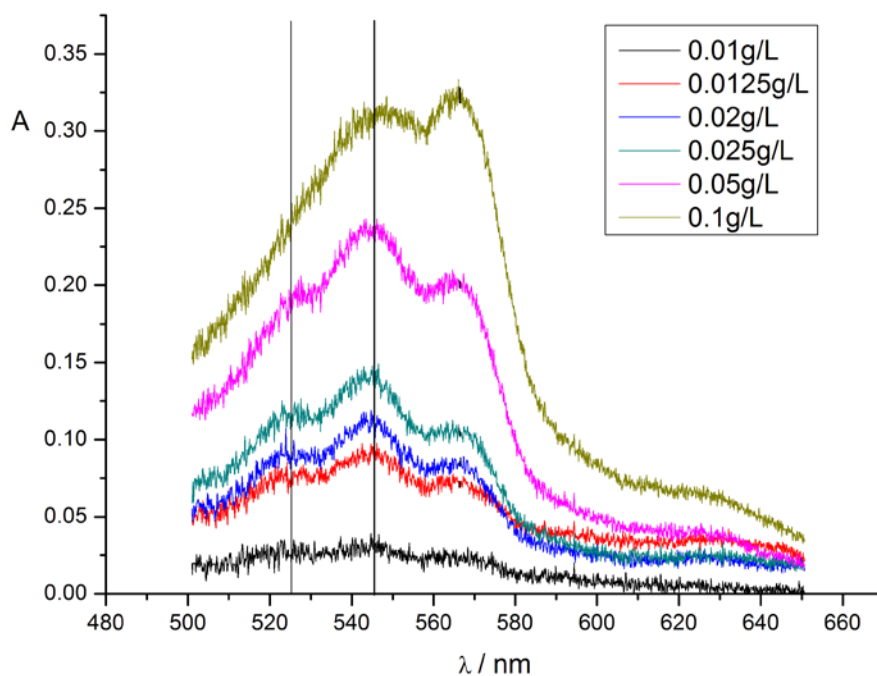


图 B.2 各种浓度的  $\text{KMnO}_4$  溶液吸光度曲线（竖直线示吸收峰大致位置）

利用 ORIGIN 的检峰功能，得不同浓度的吸收峰位置如下：

c / g/L	$\lambda_1$ / nm	$\lambda_2$ / nm
0.01	522.69330	544.69139
0.0125	524.22833	546.15096
0.02	523.88766	544.69139
0.025	527.62107	546.63634
0.05	527.62107	545.50290
0.1	548.57215	566.04481

注： $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 分别为两吸收峰对应的波长。

由此表可以看出 0.1g/L 高锰酸钾溶液的测量结果出现错误，应予以舍弃。

其余各浓度吸收峰位置的平均值为 525.21029nm、545.53460nm。考虑到光学分析器采集数据时并没有覆盖这两个波长，我们在图 B.2 中取波长 525.24882nm、545.50290nm 对应的吸光度来分别验证比尔定律。

$\lambda = 525.24882\text{nm}$  时，各浓度对应的吸光度如下：

c / g/L	0.01	0.0125	0.02	0.025	0.05
A	0.02392	0.07908	0.09235	0.11887	0.19481

根据上表，利用 ORIGIN 的线性拟合功能，作 A ~ c 图如下：

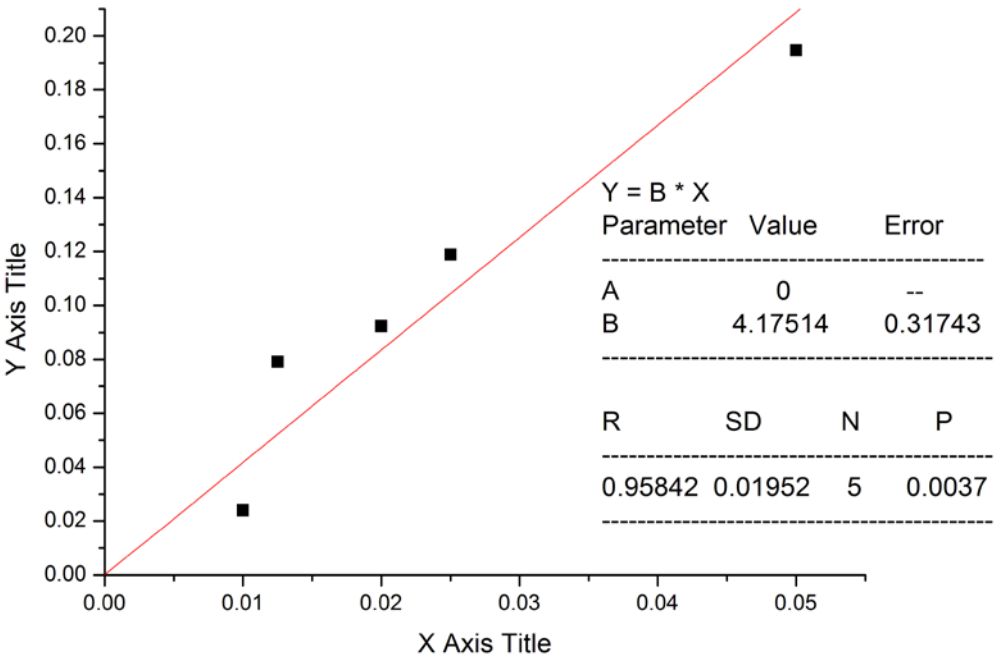


图 B.3 验证比尔定律（1）

$\lambda = 545.50290\text{nm}$  时，各浓度对应的吸光度如下：

c / g/L	0.01	0.0125	0.02	0.025	0.05
A	0.03537	0.09299	0.11193	0.14226	0.25213

根据上表，利用 ORIGIN 的线性拟合功能，作 A ~ c 图如下：



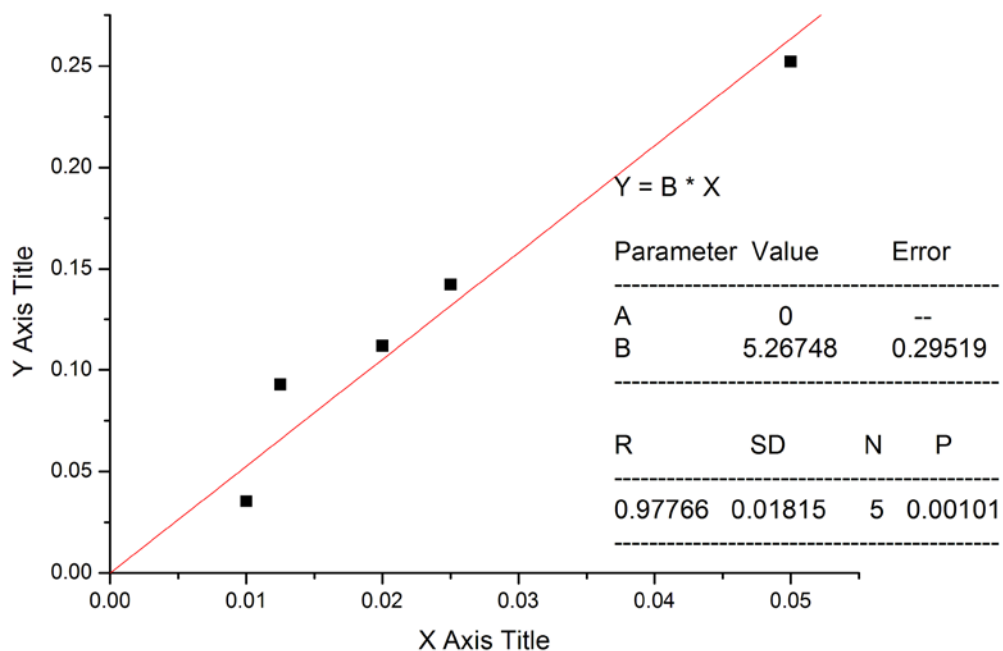


图 B.4 验证比尔定律（2）

结论：

1. 两次线性拟合的相关系数分别为 0.95842 和 0.97766，可见吸光度 A 与高锰酸钾浓度 c 呈较好的线性关系。A 与 c 之间满足的方程在上两张图中给出。比尔定律得到验证。
2. 从图 B.2 可以发现，对不同波长的光，A 随浓度增加的速度差别很大，即比尔定律中的  $\alpha$  与波长有关。

#### 【思考题】

根据高锰酸钾吸收峰波长，如何选择泵浦光源？理由是什么？

答：由高锰酸钾的吸光度曲线可以看出，高锰酸钾的吸收峰大多在可见光区，因此本次实验选用溴钨灯。