



普通高等教育“十二五”规划教材
国家级物理实验教学示范中心系列教材

近代 物理实验

主 编 黄志高
副主编 赖发春 陈水源



科学出版社

普通高等教育“十二五”规划教材
国家级物理实验教学示范中心系列教材

近代物理实验

主 编 黄志高
副主编 赖发春 陈水源

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是在福建师范大学国家级物理实验教学示范中心和大学物理实验国家级教学团队 10 多年教学经验的基础上编写而成的。全书以大纲为依据,以“阶段化、单元化、现代化”的教学模式为指导,主要内容包括原子物理实验、核物理实验、磁共振实验、现代光电技术实验、材料制备技术、材料测试实验和先进材料计算机设计等。本书注重把传统的教学内容与现代科学技术的新成果相结合,把科研成果融入教学内容,同时借助重点学科的科研项目 and 人才优势不断更新实验项目。

本书可用作高等院校理工类专业的近代物理实验课教材,也可供社会读者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

近代物理实验/黄志高主编. —北京:科学出版社, 2012
普通高等教育“十二五”规划教材·国家级物理实验教学示范中心系列教材
ISBN 978-7-03-032943-1
I. ①近… II. ①黄… III. ①物理学-实验-高等学校-教材 IV. ①O41-33
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 250590 号

责任编辑: 宴京涛 / 责任校对: 刘亚琦
责任印制: 张克忠 / 封面设计: 迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

骏远印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 1 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2012 年 1 月第一次印刷 印张: 16 3/4

字数: 410 000

定价: 35.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

物理学是一门以实验为基础的科学,理论和实验二者相互协调、相互促进,带动了科学向前迈进.19世纪末、20世纪初,电子、X射线、放射性的三大发现彻底动摇了经典物理学大厦,引起了物理学又一次重大革命,从而导致了量子力学、相对论的建立,标志着近代物理学的诞生.翻开物理学的百年画卷,几乎每一个年代都有激动人心的物理学新发现,从100多年来诺贝尔物理学奖获得者的工作中可以发现,几乎每一项都与物理实验息息相关.

不同学科间相互交叉和相互渗透已经成为当今科学研究的热点,现代科学技术的突破往往产生于学科交叉的前沿领域,如物理学与化学的交叉形成了物理化学和化学物理学;化学与生物学的交叉形成了生物化学;物理学与生物学交叉形成了生物物理学等.纳米技术是材料科学、电子学、物理学、化学、微电子学、生命科学等学科的交叉;计算科学是物理学、数学、计算机科学等学科的交叉;生物信息学是生物学、数学、物理学、化学、信息科学、计算机科学等学科的交叉;自旋电子学是固体物理、微电子学与精细加工技术的交叉.此外,由物理学原理发展起来的光学、电学、磁学、力学、热学测量技术已经成为自然科学所有学科的必备技术,一个十分典型的例子是1895年德国物理学家伦琴发现X射线,至今这一技术已经广泛应用于物理学、化学、材料科学、生物医学等众多领域,仅与X射线研究有关的诺贝尔物理学奖、化学奖、生理学或医学奖就有15项.应该说,学习物理学的基本理论和基本实验技术对于理工科学生来说是非常必要的.

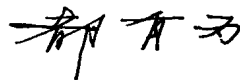
福建师范大学物理系历来重视教学改革和教学研究,有很好的工作基础.10多年来,物理实验全体教师依托国家级物理实验教学示范中心,以“规范性、先进性、创新性和应用性”为培养目标,探索出一个特色鲜明的新教学模式,主要实验教学改革思路及规划为:①坚持“阶段化、单元化、现代化”的新型教学模式;②进一步提高“三性”(综合性、研究性与设计性)实验的比例;③坚持把“物理实验的设计与研究”、“物理实验方法”、“物理实验思想”贯穿于实验教学内容,全面提高学生的物理实验素养;④以网络化的物理实验室、大学生物理创新实验室及报告会和实验技能竞赛等为平台营造创新人才培养的多元化教学环境;⑤坚持师范性,服务基础教育,建立了中学物理多媒体课件开发室、中学物理实验室、教具设计和制作实验室,全面提高师范生的实验技能和教学技能.经过10多年的教学改革与实践,该物理实验教学团队取得了丰硕的成果:“面向21世纪高师物理实验新教学模式的实践与研究”获2001年福建省优秀教学成果二等奖;“大学物理实验教学改革与实践”获2005年福建省优秀教学成果一等奖;“以队伍、课程和创新平台建设为核心,全面提升大学物理实验教学质量”获2009年国家级高等学校教学成果二等奖;“大学物理实验”评为2007年国家精品课程;大学物理实验教学团队评为2010年国家级教学团队.

由国家教学名师黄志高教授主编的物理实验系列教材是一套特色鲜明的教材.10多位参编人员都在教学科研第一线工作多年,具有较丰富的教学和科研经验.新教材融进了他们多年教学、科研积累的科学思想、科学方法、教学思想、教学经验和成果,能反映时代特点和科研转化的实验内容、实验方法和实验技术,是一套渗透着时代气息的教材.该套教材在福建师范大学经过

多年使用并几经完善,是在实践的基础上形成的,当然教材也难免存在不足之处,还有待于今后在实践中不断改进,但我相信该系列教材的出版将对大学物理实验教学改革起到很好的推动作用,具有很高的参考价值.

我衷心地祝贺该系列教材的出版.

南京大学物理系教授,中科院院士



2010年9月28日

前 言

物理学是一门以实验为基础的科学,大学物理实验是理工科专业独立开设的主干课程.物理实验不仅对于加深物理概念的认识与理解及培养学生发现问题、解决问题的能力及动手能力有十分重要的意义,而且它更是一项充满探索 and 创新的实践活动.所以,物理实验的教育对于培养高层次、高素质的创新人才和其他管理人才都十分必要.

10 多年来,我校(福建师范大学)物理实验教学示范中心开展了物理实验教学内容及课程体系改革的实践与研究,提出并实施了“阶段化、单元化、现代化”的教学模式.所谓“阶段化”,即把大学物理实验视为一个整体,有目标地把四年的物理实验分为三个“大阶段”,而把每门课分为三个“小阶段”进行教学和考核.大阶段:与中学物理实验教育的衔接阶段—规范阶段—提高阶段.小阶段:基础实验阶段—选做实验阶段—设计性、研究性实验阶段.“单元化”有两种含义,一是物理实验教材的编写是以某一物理量或某一实验技术为主线,组成一个由易到难、由经典到现代的知识单元;二是以某一物理量或某一实验技术为单元组织教学.在每个单元的引言中,评述了物理量(如电阻)测量的最经典方法,最新的测量方法(纳米结构材料的电阻、磁电阻测量),给学生打开一个个新知识的“天窗”.“现代化”,即注重把传统的教学内容与现代科学技术的新成果相结合,把科研成果融入教学内容,注重把实验教学与工程和社会应用实践相结合.借助重点实验室和重点学科的科研项目和人才优势不断更新实验项目,把多年来的教学和科研成果融入教学内容,并特别注意把新技术、新材料、新方法编入新教材.例如,开发传感器技术及应用,自制了波传播实质演示仪、太阳能光热测量系统、变温电导特性和磁电阻测量仪等.同时还购置了多功能物性测量系统、磁控溅射仪、X 射线衍射仪、PLD 脉冲激光镀膜系统、分光光度计、荧光光谱仪、振动样品磁强计、高温超导测试仪、原子力显微镜、扫描隧穿显微镜、表面磁光仪、法拉第效应测试仪等适合做科学研究的较高级的仪器,开设了瞄准前沿研究的创新性、研究性实验.这些项目对于学生创新能力培养和自主训练起了重要的作用.最近,又结合福建产业发展及海峡西岸经济区建设对人才要求的需要,建设中央与地方共建高校特色优势学科实验室——“纳米材料和纳米结构设计”及“新能源材料与工程”两个实验平台.

本书是物理实验系列教材之一,涉及近代物理方面的实验.教材以大纲为依据,主要内容包括原子物理实验、核物理实验、磁共振实验、现代光电技术实验、材料制备技术、材料测试实验和先进材料计算机设计等.本书重视科研与教学相结合,合理安排了综合性、设计性和研究性实验;注重把传统的教学内容与现代科学技术的新成果相结合,把科研成果融入教学内容.物理实验教学示范中心的骨干来自福建省重点学科,因此,我们借助重点学科的科研项目和人才优势不断更新实验项目.

本书是集体合作编写而成的.编写组成员为:黄志高、赖发春、陈水源、赖恒、林应斌、李山东、郑志强、贾翠红、林林、郑卫峰、冯倩、吴青云和林丽梅等.黄志高任主编,赖发春、陈水源任副主编.

物理实验教材的编写离不开实验室的建设,更离不开实验物理教研室的老前辈,他们给我们留下了许多宝贵的经验和丰富的资料(包括讲义).在本系列教材付梓之际,我们首先衷心感谢在

实验室建设和讲义编写等方面付出辛勤劳动的教师和实验人员. 在本书编写过程中参考了兄弟院校的有关教材和资料, 在此向编者表示诚挚的谢意.

本系列教材的出版, 得到了福建省“凝聚态物理”重点学科、国家级物理实验教学示范中心、国家精品课程“大学物理实验”、国家级物理学特色专业、国家级大学物理实验教学团队和福建师范大学重点教改课题等专项经费的资助; 得到了科学出版社的鼎力支持. 在此表示衷心的感谢! 还要特别感谢福建师范大学吕团孙教授和方良栋副教授对本书进行了认真审阅.

由于编者水平有限, 加上时间仓促, 书中难免有不妥之处, 敬请读者批评指正.

黄志高

2011年9月27日于福建师范大学

目 录

序

前言

第 1 章 原子物理实验	1
实验 1 光谱定性分析	2
实验 2 光谱定量分析	5
实验 3 氢与氘原子光谱	11
实验 4 塞曼效应	15
第 2 章 核物理实验	19
实验 5 盖革-米勒计数管的研究	20
实验 6 γ 射线能谱的测量	27
实验 7 快速电子验证相对论效应	33
实验 8 穆斯堡尔效应	36
第 3 章 磁共振实验	43
实验 9 核磁共振(NMR)	43
实验 10 电子自旋共振(ESR)	54
实验 11 光泵磁共振实验	61
第 4 章 现代光电技术实验	72
实验 12 微波实验	72
实验 13 光速的测量	81
实验 14 相关器、锁相放大器	86
实验 15 多点信号平均器	94
实验 16 电阻式传感器	98
实验 17 电感式传感器	107
实验 18 漫反射全息照片的拍摄	118
实验 19 白光再现全息图的拍摄	124
实验 20 椭圆偏振光法测薄膜厚度	126
实验 21 LED 光电性能测试	131
实验 22 太阳能电池特性实验	134
第 5 章 材料制备技术	140
实验 23 真空的获得与测量——真空镀膜	140
实验 24 磁控溅射法制备薄膜材料	152
实验 25 电化学方法制备磁性薄膜	156
实验 26 真空热蒸发制备氧化物纳米线	161

实验 27	用溶胶-凝胶法制备纳米颗粒	166
实验 28	磁性纳米线的制备及其结构、磁性研究	169
实验 29	非晶/纳米晶合金的制备、微结构和磁性质研究	176
实验 30	块体非晶态合金的制备及其热学行为研究	182
实验 31	聚合物光波导的制备及传输特性测量	187
第 6 章	材料测试实验	193
6.1	材料结构测试	193
实验 32	多晶 X 射线衍射实验技术	194
实验 33	原子力显微镜观测样品的表面形貌	209
实验 34	扫描隧穿显微镜观测样品的表面形貌	213
6.2	材料电性测量	217
实验 35	薄膜材料电阻的测量	217
实验 36	高温超导材料及其转变温度的测量	220
实验 37	半导体变温霍尔测量	226
6.3	材料磁学特性测量	231
实验 38	用振动样品磁强计(VSM)测量材料的磁特性	232
实验 39	磁电阻材料的制备与特性研究	238
实验 40	磁性薄膜磁光克尔效应的研究	242
实验 41	磁性材料法拉第效应的研究	246
第 7 章	先进材料计算机设计	252
实验 42	先进材料计算机设计 I(第一性原理计算)	252
实验 43	先进材料计算机设计 II(蒙特卡罗模拟计算)	255

第 1 章

原子物理实验

原子物理学以微观世界为研究对象,很多现象和原理在宏观世界没有对应物,学生在初次接触时难免会觉得抽象、不好理解.如果学生在学理论的同时做一些经典的原子物理实验,那将会事半功倍.本章包括光谱定性分析、光谱定量分析、氢与氘原子光谱和塞曼效应四个典型的原子物理实验.

光谱分析的发现是近代物理学最重要的发现之一,光谱线系的规律与原子结构有内在联系,因此光谱分析是研究原子结构的重要方法.光谱定性分析的原理,就是根据各种元素所发出的原子光谱都有自己独特的结构和不同的波长,而没有两种元素发出的原子光谱的结构和波长是相同的.因此,如果有可能确定被分析试样的光谱组成,就能确定其所包含的元素,这也就是光谱定性分析的任务.理论上,宇宙中存在的元素,都可能利用其光谱作定性分析,但实际上,一些气体元素的原子很难激发,有些元素的光谱组成很相似,所以实际能分析的元素只有六七十种.光谱定性分析只能告诉我们被分析试样中包含哪些元素,而不能告诉我们这些元素以何种化合物状态或结晶状态存在,另外,有机物的定性分析亦不属于发射光谱分析的范围.

由谱线强度来判断元素浓度的方法就是光谱定量分析,光谱定量分析是一种精确的分析方法,其分析结果具有较高的准确度,样品中各种元素谱线的强度和被激发所形成的蒸气云中原子浓度间的固定关系是光谱定量分析的基础,被分析杂质元素在样品中的浓度越大,则辐射谱线的强度也越大.这种方法既快又准,在科学、医药、工业生产等领域广泛应用.人们往往用三标准试样来分析物质中某元素的含量,并用测微黑度计测量谱线黑度值.

氢原子是所有原子结构中最简单的原子.100多年来,无数科学工作者对氢原子进行了理论上和实验上的充分研究,取得许多重大成果.1885年,瑞士物理学家巴耳末根据实验结果总结人们对氢光谱测量的结果,发现了氢光谱的规律,提出了著名的巴耳末公式,为玻尔理论的建立提供了坚实的基础.实验表明,氢光谱具有明显的规律,各种原子光谱线规律性的研究首先是在氢原子上得到突破.通过测量氢光谱可见谱线的波长,能较准确测定氢的里德伯常量,可使人们对近代物理测量有初步了解.氢原子的光谱可说是近代物理发展史上最重要的一环,人们是由氢光谱开始去了解其他光谱及其意义,而最重要的是为了解释氢原子的光谱,从而引出量子力学的许多定律,这些定律不但可运用到氢原子,而且可运用到其他的原子、分子或固体,这些定律更成为近代化学、固体物理甚至如电子等应用科学的基础.

塞曼效应实验在物理学史上是一个著名的实验,1896年荷兰物理学家塞曼发现,把光源置于足够强的磁场中时,光源发出的每一条谱线都分裂为若干条偏振化谱线,分裂的条数随能级类别不同而不同,这种现象就是塞曼效应.塞曼效应是继法拉第效应和克尔效应之后被发现的第三个磁光效应,是物理学的重要发现之一,为此,塞曼于1902年荣获诺贝尔物理学奖.塞曼效应实验的重要性,在于可得到有关原子能级的数据,从而可计算原子总角动量量子数和朗德因子的数值,因此它至今仍是研究能级结构的重要方法之一.

上述四个实验仅起到抛砖引玉的作用,希望同学们通过经典原子物理实验的学习可以得到一些有益的启发.

实验 1 光谱定性分析

光谱分析的发现是近代物理学最重要的发现之一,自从基尔霍夫(G. R. Kirchhoff)和本生(R. W. Bunsen)发明光谱分析方法以来,由于光谱分析简单、灵敏、迅速、准确,因而在很多方面已代替化学分析而成为主要的分析方法,目前在工业及科研等各部门都获得了广泛的应用.常用的光谱分析方法有光谱定性分析、光谱半定量分析、光谱定量分析.本实验采用光谱定性分析方法来研究给定的样本,光谱定性分析是采用光谱方法求出物质化学组分的一种分析方法,其目的就是确定试样中“有”或“无”某种元素.

[实验目的]

- (1)掌握光谱定性分析的基本方法.
- (2)学会使用几种基本光谱仪器和光谱图册.

[实验原理]

每种元素产生的特征谱线是由其原子结构决定的,这一系列光谱线的波长和强度分布是由每种元素的原子各自特有的能级结构和能级跃迁概率决定的.因此,某种样品经激发而摄取它的光谱,根据某种元素特有谱线的出现与否来确定该元素是否存在于该样品中.在进行定性分析时一般用电弧发生器作激发光源,用此方法大约可对元素周期表中 70 多种元素作定性分析.光谱定性分析一般分为两类:检查样品中是否含有某几种指定元素的指定分析法和检查全部组成部分的全分析法.根据特征谱线的波长确定样品中元素是否存在的过程称为译谱,译谱方法主要有如下两种.

1. 铁谱线图比较法

铁谱线图又称元素标准光谱图片,是光谱分析中非常有用的工具,图上有标明波长的铁谱线,同时并排出数十种常见元素灵敏的位置.摄谱时用哈特曼光栏将分析样品和铁样品并列摄取光谱,并将摄得的谱片放在光谱投影仪上比较,即可确定分析样品中含有什么元素.

2. 波长测定法

把摄得的谱片放在光谱投影仪上,用线性内插法求出分析样品未知谱线的波长 λ_x . 如图 1-1 所示.

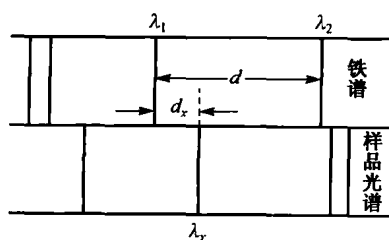


图 1-1 线性内插法测波长示意图

在未知谱线 λ_x 左右选定两条铁谱线 λ_1 与 λ_2 , 由于两条谱线很靠近,在这很小波长范围内,仪器的色散率可以认为是常数,则有

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) d_x / d \quad (1-1)$$

式中 d_x, d 用阿贝比长仪测得; λ_1, λ_2 在铁谱线图上查出. 波长测定后再查谱线表,从而确定该谱线属于哪种元素.

但是,由于样品中成分往往很复杂以及光谱仪分辨率有限等原因,可能出现几种元素波长相近的光谱线发生重叠的情况,在重叠区域内出现的其他元素即干扰元素.要排除干扰元素,必须分析元素在摄谱范围是否还有其他灵敏线出现.一般有两条以上灵敏线出现,才可确认该分析元素的存在.将谱线宽度乘以该谱线所在处的线色散率,就是谱线的干扰范围.确定干扰范围内有哪些干扰元素,可以通过谱线表查出.如果某种干扰元素的灵敏线并未出现,则可认为样品中没有这种元素干扰.如果有干扰元素的灵敏线,在谱片中出现而又找不到分析元素的其他灵敏线可供判断时,则可在该线附近再找一条与原干扰线强度相同或

稍强一些的谱线进行比较. 只要该分析元素灵敏线的黑度大于或等于所找出的这条干扰元素谱线的黑度, 就可认定该分析元素的存在.

一般情况下使用光谱比较法, 但如果光谱比较法不能直接确定未知谱线属于何种元素时, 就必须精确地测量未知谱线的波长, 再由谱线波长表查出为哪种元素. 在进行光谱比较时, 一般要查出两条以上的分析线才能确定分析元素的存在. 光谱分析要有合适的光源将分析样品加以蒸发并激发它的蒸气使其发光, 对于大多数金属来说, 定性分析最常用的光源是直流电弧和交流电弧, 分析金属或者合金时, 就用样品作电极. 如果样品是粉状的, 就可以用纯碳作电极, 样品就装在碳极的小孔中. 分析电离电势低的元素如碱土元素, 选择用火焰光源激发, 若用电弧, 能量比较大、容易激发成离子, 原子光谱反而减弱, 而且伴随样品中基质元素原子激发使谱线增多, 增加了分析工作量. 要分析难激发元素则需要用火花, 但灵敏度较低. 将样品所发出的光分成光谱. 要依据分析的对象选用合适的摄谱仪. 对于大部分有复杂电子外壳的元素, 其最灵敏光谱线主要分布在紫外光区, 因此要选用石英棱镜摄谱仪或光栅摄谱仪; 对于碱金属元素和大多数碱土元素, 它们的灵敏线大部分在可见光区, 因此要选用玻璃棱镜摄谱仪或光栅摄谱仪. 有些元素如铜、锌、钴等, 光谱线较少, 分析这些元素的合金时, 摄谱仪的色散率不必选太大; 而对于那些谱线很丰富的元素, 如铁、钼、钨等, 则需选用色散率很大的摄谱仪.

[实验装置]

电弧发生器, 棱镜摄谱仪, 光谱投影仪, 阿贝比长仪, 光谱图册, 冲片用具等.

1. 电弧发生器

电弧是光谱分析最常用的光源, 另外, 光谱分析通常还使用火焰、火花等光源, 由于各种类型的光源都有其特点和应用范围, 因此, 对不同类型的光谱分析, 需要选用合适的光源. 电弧光源能使大量的试样蒸发进入放电间隙, 灵敏度高, 但电弧温度相对较低($4000\sim 7000^{\circ}\text{C}$), 只能激发那些电势较低的物质光谱, 并且要使每半周内引燃的次数恒定以及每次引燃相位恒定才能保证光源的稳定性. 本实验使用国产 WPF-2 型交流电弧发生器, 这里只简要介绍其使用方法, 其具体使用方法需认真阅读使用说明书.

WPF-2 交流电弧发生器采用交流电弧工作状态, 按下低压开关按钮即接通电源, 选择电弧火花 II 工作状态. 为获得电弧稳定起见, 电流选择 6A 以上. 按下放在桌上的摇控开关绿色按钮, 电弧发生器面板上的红灯亮, 分析样品间隙即点燃电弧. 仪器面板右上方电表是测量电弧电流, 检查是否处在 6A 以上. 如果超过 15A 应立即按下遥控开关上的红色按钮, 熄灭电弧. 实验结束关闭交流电弧发生器时, 应先按下面板上的“停止”按钮, 然后再按下“低压开关”上的红色按钮即可.

2. 棱镜摄谱仪

棱镜摄谱仪可以把试样发出的光分解成按波长长短次序排列的光谱. 本实验使用玻璃棱镜摄谱仪.

(1) 棱镜摄谱仪的构造原理.

棱镜摄谱仪的光路如图 1-2 所示.

被分析物质所发出的光束 S 经聚光镜 L 会聚在入射狭缝 S_1 上, 照射到物镜 L_1 上后变成平行光束, 棱镜 P 把投射在它上面的光束分解成单色, 照相物镜 L_2 、 L_3 在底片 F 上拍摄光谱.

(2) 棱镜摄谱仪的重要参量有分光范围、色散率、分辨本领、集光本领等, 下面分别简单介绍.

① 分光范围.

制造棱镜所用的材料通常是玻璃或石英, 前者用于可见光范围, 后者用于紫外光, 在红外光范围则用 NaCl 、 KBr 等单晶材料. 本实验使用的是玻璃棱镜摄谱仪, 其分光范围在可见光部分.

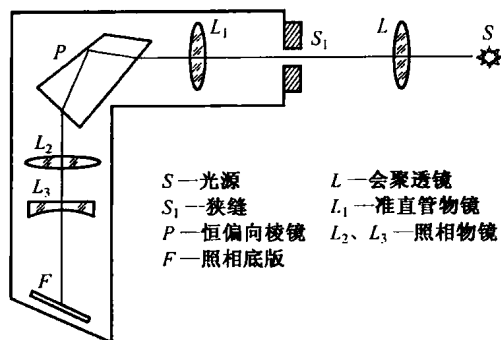


图 1-2 棱镜摄谱仪光路图

②色散率.

色散率用来描述仪器分光的本领,可用角色散或线色散表示.实际中常使用线色散,它表示两束相邻波长的光线在底板上形成的两条谱线间距离 Δl 与波长差 $\Delta \lambda$ 之比即 $\Delta l/\Delta \lambda$,要想增大线色散率,可通过增大角色散率及增大物镜的焦距来完成,但物镜的焦距过大,谱线的强度就要减弱.习惯上,把 $\Delta l/\Delta \lambda$ 的倒数 $\Delta \lambda/\Delta l$ 定义为线色散,它表示底片的单位距离上波长间隔的大小,这样线色散数值愈小,不同波长的谱线分得愈远仪器性能愈好.棱镜摄谱仪的线色散率,在整个光谱上不是一个常数,可用一色散曲线表示.

③分辨本领.

设刚好能分辨开的两条谱线的波长差为 $\Delta \lambda$,则分辨本领为 $R=\lambda/\Delta \lambda$,根据瑞利条件,可计算 $R=b(dn/d\lambda)$, b 为棱镜底片的长度, n 为棱镜的折射率, $dn/d\lambda$ 越大,分辨本领越大,实际上,摄谱仪的实际分辨本领比公式计算值要小.

④集光本领.

谱线的照度与 $(D/f)^2$ 成正比, D 与 f 分别为照相物镜的直径和焦距. D/f 即为仪器的集光本领,其倒数为相对孔径.

3. 光谱投影仪(映谱仪)

映谱仪实际上是一个放大的投影仪,它和铁光谱图配合起来辨认谱片寻找谱线,其使用方法详见使用说明书.

[实验内容]

拍摄给定样品黄铜的谱线,通过与拍摄的铁谱线、紫铜谱线对比,验证黄铜中是否含有杂质元素锌(Zn)或镉(Cd).

[实验步骤]

1. 仪器调节

打开 6V 照明灯,照明灯通过会聚透镜的光斑均匀成像在摄谱仪狭缝上,光斑大小需覆盖哈特曼的三个窗口,然后将磨净的试样夹在电极架上,使哈特曼光栏中央开孔对准狭缝.调节样品间隙大小为 3mm 左右,使样品成像在光栏中央开孔的上、下方.然后开启电弧发生器,观察电弧光斑是否正好打在光栏孔内.然后用放大镜观察毛玻璃上的光谱线是否沿同一高度分布均匀,如果光强分布不均匀可沿导轨移动会聚透镜或调节样品位置至谱线均匀为止.最后检查狭缝宽度是否适宜.

2. 拍摄光谱

本实验要求拍摄两组分析样品黄铜、紫铜、铁、标尺的谱线.拍摄内容如表 1-1 所示.

表 1-1 光谱定性分析实验拍摄内容

暗盒位置/mm	光栏孔	曝光时间	光源
15		15"	标尺
25	上	3"	铁
	中	2"	黄铜
	下	3"	紫铜
35	上	3"	铁
	中	2"	黄铜
	下	3"	紫铜
45		15"	标尺

3. 冲洗底片

拍摄完毕在暗室内把底片按一般冲洗底片要求进行冲洗,将感光板显影、定影、冲洗、吹干,再放在光谱投影仪(即映谱仪)上放大,用指定杂质元素分析法认证要分析的光谱线。电弧的电流大小、汇聚到狭缝的亮度、狭缝宽度、暗箱位置、曝光时间、显影时间均应按实验规定的工作条件进行。

分析黄铜试样中是否含有锌(Zn)和镉(Cd)元素。

(1)根据波长表选择锌、镉元素分析线(至少 3 条)。

(2)将自己拍摄的谱片置光谱投影仪上放大、观察,通过谱片波长尺找到分析线所在区域,对分析线是否存在加以认证。

4. 得出结论,分析结果

[思考题]

(1)光谱定性分析是用什么谱线进行分析的? 如何认证分析线的存在?

(2)何谓干扰元素? 什么情况下需要排除干扰元素? 如何排除? 如果干扰元素与分析元素同时存在应如何判断?

(3)哈特曼光栏的作用是什么?

[参考文献]

《发射光谱分析》编写组. 1977. 发射光谱分析. 北京:冶金工业出版社

吴国安. 1978. 光谱仪器设计. 北京:科学出版社

WPF-2 交流电弧发生器使用说明书

实验 2 光谱定量分析

光谱分析方法,一般有定性分析、半定量分析和定量分析三种,其主要区别在于分析结果准确度的要求不同。对准确度的要求,随具体分析对象而异。一般测高含量组分时,准确度要求不是固定的,所以定性、半定量、定量分析之间并无严格界限。光谱定量分析是用光谱的方法分析物质中某些元素含量的一种精确方法,它既快又准,在科学、医药与工业生产等领域广泛应用。本实验用三标准试样法来分析物质中某元素的含量。光谱定量分析是一种精确的分析方法,其分析结果必然具有较高的准确度。样品中各种元素谱线的强度和被激发所形成的蒸气云中原子浓度间的固定关系是光谱定量分析的基础,被分析元素在样品中的浓度越大,则辐射谱线的强度也越大。由谱线强度来判断元素浓度的方法叫光谱定量分析,本文论述了用三标准试样法来分析物质中某元素的含量,并介绍用测微黑度计测量谱线黑度值。

[实验目的]

- (1)掌握三标准试样法分析物质的含量.
- (2)学会使用测微光度计测量谱线黑度值.

[实验原理]

光谱定量分析的基础是元素谱线的强度和被激发原子浓度间存在着确定的关系:被分析元素在试样中的浓度越大,谱线的强度也越大;反之亦然.这种由谱线强度来判断元素浓度的方法就叫光谱定量分析.实验证明,谱线的强度不仅与试样中杂质元素的浓度有关,而且和激发条件、曝光时间、电极间距、感光板的特征、光谱仪器的参数等相关.因此,在激发条件和摄谱条件完全相同时,可以用谱线的绝对强度来测定试样中各元素的浓度.但由于绝对强度受多个因素的制约,实际上,常用的方法并非测量谱线的绝对强度,而是测量被分析元素谱线和比较线(称内标线)的相对强度,即通过比较感光板记录的谱线黑度值来测得.下面我们来推导谱线黑度与谱线强度的关系式.

在电火花激发中,原子电离数目和电离电势 V 有如下关系:

$$I = ae^{-V/k_B T} e^{-E_K/k_B T} c^b \quad (\text{一次电离谱线强度}) \quad (2-1)$$

式中 c 为元素的浓度, k_B 为玻尔兹曼常量, V 为电离电势, a 为与激发光源的类型、电学参数、样品的状况及成分、光源温度等有关的常数. 常数 b (≤ 1) 值取决于电弧中蒸气云辐射吸收情况. 样品中元素浓度高时, 蒸气云中该元素浓度增大, 自吸也强, $b < 1$; 无自吸时 $b = 1$, 因此 b 是浓度的函数. 另外, 对同一元素的不同谱线, 自吸情况也不一样, 谱线中最强的线产生自吸最强. 在光谱分析中, 为了降低分析线的自吸必须选择适当的谱线和激发条件, 对高浓度元素的分析, 不宜选用灵敏线或自吸的谱线作分析线. 因此, 只有在固定的工作条件下 a, b 才为常数, 可见保持工作条件的稳定性是保证准确度的关键.

测量相对强度时通常选择杂质线和内标线组成的分析线对, 设分析线对中杂质线的强度为 I_1 , 内标线的强度为 I_0 , 则分析线对的相对强度为

$$I_1 / I_0 = A e^{-(E_1 - E_0)/KT} c^b \quad (2-2)$$

式中 $A = a_1/a_0$, $b = b_1 - b_0$, 令 $a = A e^{-(E_1 - E_0)/KT}$, 则对上式取对数后有

$$\ln(I_1/I_0) = b \ln c + \ln a \quad (2-3)$$

式中 I_1/I_0 表示杂质线与内标线的强度比.

已知感光板黑度与曝光量之间的关系为

$$S = \gamma \ln I - i \quad (\text{曝光时间不变}) \quad (2-4)$$

式中 i 为常数. 则波长为 λ_1, λ_0 的分析线谱线黑度即

$$S_1 = \gamma_1 \ln I_1 - i_1 \quad (2-5)$$

$$S_0 = \gamma_0 \ln I_0 - i_0 \quad (2-6)$$

如果线对相隔很近, 则 $\gamma_1 = \gamma_0$, $i_1 = i_0$, 因此谱线黑度和浓度的关系为

$$\Delta S = \gamma \ln(I_1/I_0) \quad (2-7)$$

由上式可以绘制 $\Delta S - \ln c$ 工作曲线, 然后利用未知试样和内标线的黑度差就可以查出试样的浓度. 图 2-1 即为定量分析工作曲线图.

顺序地用已知化学成分的样品组的黑度和浓度对数值绘入方格纸中(也可用对数坐标纸)即得工作曲线(通常用三标准试样法), 然后利用未知试样和内标线的黑度差, 即可查出试样的浓度. 内标元素一般是外加的, 内标线也可以直接从分析样品的基体元素(如钢的基体元素是铁)的谱线中选出.

选择内标元素和内标线时,必须满足下列原则:

(1)当内标元素是外加的时候,分析试样中原有的内标元素必须少得觉察不出来,否则影响强度比,使分析结果偏低。

(2)内标线与分析线应具有相近的激发电位。

(3)分析线对的波长应尽量靠近。

(4)内标元素和分析元素在激发时挥发率必须非常接近。

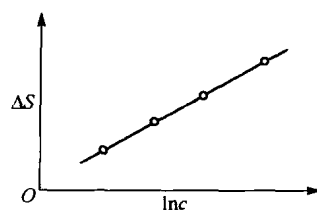


图 2-1 定量分析工作曲线图

[实验步骤]

1. 拍摄样品火花光谱

拍摄时要自始至终保持工作条件的稳定。

①火花激发条件. 光谱定量分析最适用的光源为高压电容火花,因为它比较稳定. 这里不用交流电弧作定量分析光源,虽然它的激发灵敏度比电容火花高,但稳定性比高压电容火花低. 火花电源的电路参数对光谱激发有很大影响,电容、电压要经过仔细搭配使光源稳定为止。

②摄谱仪狭缝宽度. 狭缝宽度一般应比定性分析宽,使谱线黑度均匀,通常以 $10\mu\text{m}$ 为宜。

③照明. 定量分析要求谱线有均匀的照度. 一般将光源成一放大像聚焦在摄谱仪的准直透镜上。

④预燃时间. 在摄谱之前,将光源预燃一段时间,以使电极表面汽化达到平衡,一般 3~4 分钟为宜。

⑤适当的曝光时间. 曝光时间应随测定元素的浓度、所选取的分析线以及放电条件而定,应使所分析的光谱线的黑度落在光谱板感光特性曲线的直接部分,一般为 1 分钟左右。

⑥波段及谱线高度. 分析线对一旦选定,就应把这个波长范围移到光谱板的中间部分. 为节省感光板,可以用一块板的 $1/2$ 或 $1/3$,狭缝高度 2~3mm 即可。

以上条件选定后先拍摄一组铁谱,然后在相同条件下对每一样品分别拍谱三次。

2. 测量黑度

①将光谱板放在光谱投影仪上与标准铁谱图对照,找出需要测量的线对。

②用测微光度计测量分析线对的黑度值. 测量时,要使测微光度计的照明狭缝、谱线和测量狭缝三者平行,并通过调节使所有待测谱线和照明都很好的聚焦. 测量狭缝的宽度和长度,一般前者为后者的 $2/3$ 。

③读数屏上有三条标尺:D(千分尺)、S(黑度标尺 $\infty \rightarrow 0$)、P(黑度换算尺 $\infty \rightarrow -\infty$). 用中间一条读数时,应使谱线完全对正狭缝,这时透过谱线投到光电池上的光最少,因此检流计指示偏转也最小,而相应的黑度读数则最大。

④以 1,2,3,4,5 号样品作标准试样,以浓度 c 的对数 lnc 为横坐标,以黑度差 ΔS 为纵坐标绘制工作曲线,再由曲线查找待测样品中某元素的浓度。

[实验装置]

摄谱仪(棱镜摄谱仪或平面光栅摄谱仪均可)、光谱投影仪、测微光度计(黑度计)、电弧/火花发生器、标准钢样、铁棒、黄铜棒等。

摄谱仪. 棱镜摄谱仪的基本光路如图 2-2,其工作原理为:来自被分析物质所发出的光束经聚光镜 1 会聚在入射狭缝 2 上并以发射光束射到物镜 3 上,通过物镜后变成平行光束,棱镜 4 把投射在它上面的光束分解成单色光,照相物镜 5 把光束的每种单色光会聚到它的焦点上,结果在底片 6 上形成对应于某种物质的光谱。

光谱投影仪. 光谱投影仪是一个放大的投影仪. 当将谱片放在谱片台时,即可在白色屏幕上

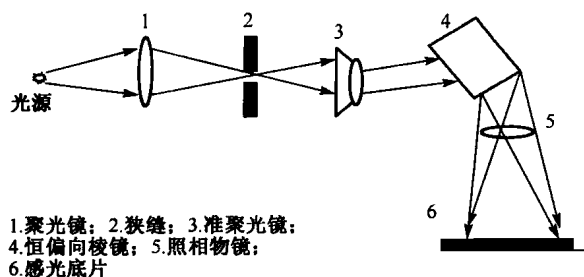


图 2-2 棱镜摄谱仪基本光路图

看到放大的谱线像. 它和铁光谱图配合起来辨认谱片, 用作寻找谱线, 是光谱分析工作的主要辅助仪器.

观察谱片时, 先放下顶部反射镜盖子, 然后开启底座右侧上的电源开关. 此时白色屏幕上直径为 300 毫米面积被均匀照明. 将谱片固定在谱片台上, 转动底座左侧靠里一个调焦转轮, 将屏幕上放大的谱线像调至最清晰. 转动底座左侧靠外面一个位移转轮, 可以分别在纵向和横向移动谱片台, 以观察谱片上的任何区域.

实验完毕, 关掉电源, 合上反射镜盖子.

测微光度计(黑度计). 黑度计又称测微光度计, 用于测量谱片上光谱图像的黑度. 实验室提供的黑度计为 9W 型, 其光学系统如图 2-3 所示.

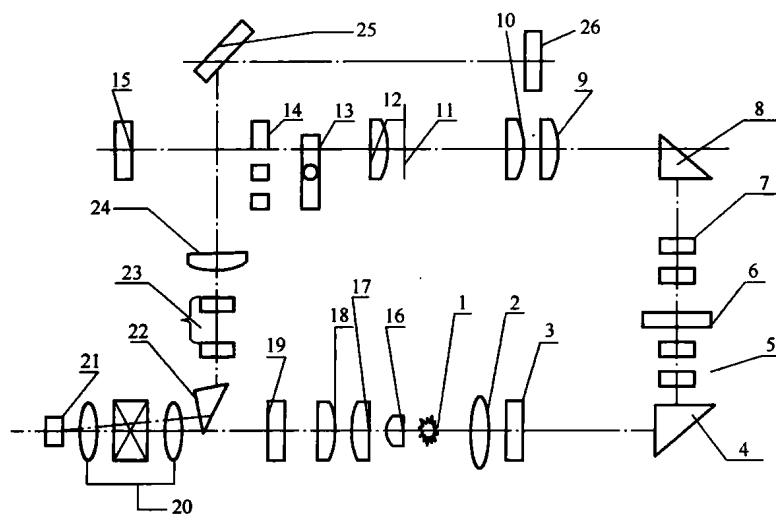


图 2-3 9W 型测微光度计光路系统

光源 1 分别进入投影系统和测量系统. 进入投影系统的光经过聚光镜 2、绿色光缝 3、转向棱镜 4、聚光物镜组 5 后均匀照明谱片面 6, 谱片上的光谱图像经投影物镜组 7、转向棱镜 8、辅助透镜头 9、10 成像在测量狭缝 11 前的投影屏上, 进入狭缝的光经中间透镜 12 投射在连续减光器 13、断续减光器 14, 最后照在硒光电池 15 上, 其电流由测量系统的标尺读出. 进入测量系统的光经聚光镜组成 16、17、18 照在标尺刻度板 19 上, 标尺像经物镜组 20 照在检流计反射镜 21 上, 反射光经物镜组再由直角棱镜 22 转向, 将标尺成像于物镜组 23, 后经零位校正透镜 24、平面反射镜 25, 最后到达毛玻璃屏 26 上.

电弧/火花发生器. 火花发生器的最基本工作原理是使高压电对电容器充电, 在达到一定电压后放电, 这一过程重复不断达到维持火花放电的目的.