



普通高等教育“十一五”规划教材

近代物理实验

高铁军 孟祥省 王书运 主编



科学出版社
www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”规划教材

近代物理实验

高铁军 孟祥省 王书运 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是参照教育部高等院校物理学与天文学教学指导委员会实验物理指导组 1999 年通过的《高等理科物理专业(四年制)近代物理实验教学基本要求》确定的实验内容编写的,内容涉及原子物理、原子核物理、激光与光学、微波技术、磁共振技术、X 射线和结构分析、真空与低温技术、光纤通信技术、微弱信号检测技术等 9 个单元,共 39 个实验项目.详细阐述了每个实验的背景知识、实验原理、实验仪器、实验内容和注意事项.

本书可作为高等院校理工科本科生和研究生的近代物理实验课程的教材或参考书.

图书在版编目(CIP)数据

近代物理实验/高铁军,孟祥省,王书运主编. —北京:科学出版社,2009
普通高等教育“十一五”规划教材
ISBN 978-7-03-024691-2

I. 近… II. ①高…②孟…③王… III. 物理学-实验-高等学校-教材
IV. O41-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 130532 号

责任编辑:昌盛 窦京涛 杨 然 / 责任校对:陈玉凤
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

新 蕾 印 刷 厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 8 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2009 年 8 月第一次印刷 印张:20 1/2

印数:1—3 000

字数:496 000

定价:34.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《近代物理实验》编委会

主 编：高铁军 孟祥省 王书运

副 主 编：李丽华 董 键 张 萍

编委会成员：朱世国 高垣梅 何 源 杨 冰

闫 伟 李爱国 王 涛

前 言

物理学是以实验为本的科学,在物理学的发展过程中,实验起着重要作用.近代物理实验课程是物理及相关专业高年级本科生开设的一门知识性、综合性和技术性较强的实验课程.其内容涉及近代物理学发展中起过重要作用的著名实验以及科学实验中一些不可缺少的现代实验技术.通过对本课程的学习和实验训练,能够使大学生了解物理学发展的历史背景,理解物理实验在物理概念的产生、形成和发展过程中的作用,领会物理学家的物理思想和实验设计方法,进一步巩固理解学过的理论知识,掌握科学实验中一些常用的实验方法、实验技术、实验仪器和相关知识,进一步提高大学生的实验技能,培养良好的实验习惯和严谨的科学作风,对大学生致力于科学研究有着十分重要的作用.

我校高铁军、朱俊孔主编的《近代物理实验》教材于2000年由山东大学出版社出版.该教材出版以来多次再版,被山东省高师院校以及省外部分高校本课程的教学使用,为近代物理实验课程教学和实验室建设起到了积极的作用.近年来,为了适应面向21世纪教学改革和人才培养的需要,我们在近代物理实验教学中,积极开展教学改革研究,建立了近代物理实验课程新体系,在教学中取得了显著成效.2005年,我校近代物理实验课程的教学改革成果获得了山东省省级教学成果一等奖;2006年,近代物理实验课被评为山东省首批省级精品课程.因此,新编《近代物理实验》教材也是近几年来教学改革成果的总结.

2004年4月,依据山东省教育厅关于山东省高等学校立体化新体系实验教材建设的指示,在中国海洋大学召开了“大学物理实验教材建设研讨会”.根据此次会议的精神,我们对山东省部分省属高校的近代物理实验课程教学情况作了调查研究,确定了在已出版的《近代物理实验》教材基础上,集近年来各校实验室建设和教学改革成果,编写一本有特色、有水平,适用于普通高师院校的近代物理实验教材.确立了统一规划、集体创作的原则,因此,本书由山东师范大学、曲阜师范大学、聊城大学、四川大学、大连民族学院等高校的长期工作在实验教学一线、有丰富经验的实验教师共同来编写.

本书在实验选题上参照教育部高等院校物理学与天文学教学指导委员会实验物理指导组1999年通过的《高等理科物理专业(四年制)近代物理实验教学基本要求》确定的实验内容编写.本书内容涉及原子物理、原子核物理、激光与光学、微波技术、磁共振技术、X射线与结构分析、真空与低温技术、光纤通信技术和微弱信号检测技术9个单元39个实验项目.

为了方便学生学习和教师使用,本书在大部分单元的开始编写了实验必备的基础知识,每个实验尽量对实验背景、实验技术应用及发展前景作介绍.提出了实验预习要求,供学生在实验前预习参考.在实验原理部分,尽量避免繁琐的数学推导,力求简明扼要、清晰易懂.在实验操作部分除了个别技术性较强的实验外,一般不给出具体的操作步骤,重点介绍仪器的使用和实验方法,学生在掌握了实验原理和实验方法的基础上,根据实验要求和仪器说明书自行设计实验步骤,以培养学生的实验设计和实际工作能力.

实验教学是一项集体的事业,从实验室建设、教材编写到每个实验项目的不断完善与改进,都与广大实验教师和实验技术人员的辛勤劳动分不开.本书总结了许多从事实验教学教

师多年来的实验教学经验、科研成果及教学改革的经验,在相互取长补短的基础上集体创作而成.参加编写的人员有山东师范大学高铁军、王书运、高垣梅、何源(第一单元实验 1-2,第二单元实验、第三单元实验 3-4,第四单元、第五单元、第六单元、第七单元、第九单元);曲阜师范大学孟祥省、董键、闫伟、李爱国、王涛(第一单元实验 1-1、1-7,第三单元实验 3-2、3-6、3-7,第五单元实验 5-2);聊城大学李丽华、杨冰(第一单元实验 1-3、1-5,第三单元实验 3-1、3-3、3-5);四川大学朱世国(第八单元实验 8-1、8-2);大连民族学院张萍(第一单元实验 1-4、1-6、1-7,第三单元实验 3-2).全书由高铁军、王书运统稿、定稿,张萍审校.

本书在编写过程中还参考了部分兄弟院校的教材和个人专著(已在每个实验后的参考文献中列出).山东大学夏海瑞教授、中国海洋大学郑荣儿教授、山东师范大学张庆刚教授、王传奎教授、国承山教授审核了部分书稿,对本书的编写给予了大力的支持,在此表示深深的谢意.

在本书付梓之际我们对参与本书编写的诸位教师 and 原教材的所有编者付出的辛勤劳动,表示诚挚的谢意.

由于编者水平有限以及时间紧迫,书中疏漏和不妥之处在所难免,恳请读者批评指正.

编 者

2009 年 3 月

目 录

前言

第一单元 原子物理	1
实验 1-0 光谱分析基础知识	1
实验 1-1 光谱定性与定量分析	4
实验 1-2 氢-氘原子光谱	9
实验 1-3 钠原子光谱	13
实验 1-4 密立根油滴实验	19
实验 1-5 塞曼效应实验	25
实验 1-6 弗兰克-赫兹实验	32
实验 1-7 黑体辐射实验	37
第二单元 原子核物理	43
实验 2-0 核探测技术基础知识	43
实验 2-1 G-M 计数器及核衰变统计规律	52
实验 2-2 闪烁探测器及 γ 能谱测量	56
实验 2-3 用 β 粒子验证相对论动量与动能的关系	62
实验 2-4 γ 射线与物质相互作用的特性及吸收规律	68
第三单元 激光与光学	74
实验 3-1 激光模谱分析	74
实验 3-2 激光拉曼光谱	80
实验 3-3 激光全息	87
实验 3-4 阿贝成像与空间滤波	94
实验 3-5 光拍频法测量光速	98
实验 3-6 法拉第效应实验	103
实验 3-7 色度学实验	106
第四单元 微波技术	111
实验 4-0 微波技术基础知识	111
实验 4-1 微波传输特性与基本测量	121
实验 4-2 微波法电容率与介电损耗角测量	128
实验 4-3 微波光学特性测量	133
第五单元 磁共振技术	139
实验 5-0 磁共振技术基础知识	139
实验 5-1 核磁共振	142
实验 5-2 脉冲核磁共振	149
实验 5-3 电子自旋共振	160

实验 5-4 光泵磁共振	167
实验 5-5 铁磁共振	179
第六单元 X 射线和结构分析	185
实验 6-0 X 射线与晶体结构基础知识	185
实验 6-1 多晶体点阵常数的精确测定	194
实验 6-2 X 射线衍射物相定性分析	206
实验 6-3 扫描隧道显微镜	212
实验 6-4 薄膜的磁电阻测量	219
第七单元 真空与低温技术	226
实验 7-0 真空技术基础知识	226
实验 7-1 真空的获得与测量	232
实验 7-2 真空蒸发镀膜与膜厚测量	239
实验 7-3 离子溅射镀膜	245
实验 7-4 高温超导材料特性测试与低温温度计	253
第八单元 光纤通信技术	264
实验 8-0 光纤通信简介	264
实验 8-1 音频信号光纤传输技术实验	269
实验 8-2 数字信号光纤传输技术实验	278
第九单元 微弱信号检测技术	288
实验 9-1 相关器研究及其主要参数的测量	288
实验 9-2 锁定放大器原理实验	296
实验 9-3 单光子计数	302
附表	313
附表 1 物理常用常数表	313
附表 2 物理常用单位表	314
附表 3 里德伯表 $109737.31/(m+a)^2$	315

第一单元 原子物理

实验 1-0 光谱分析基础知识

光是电磁辐射,人们按电磁辐射的波长把它分为射频波谱、微波波谱、光学光谱等几个部分。所谓“光学光谱”是指从一端是远红外光谱扩展到另一端是紫外光谱的范围。在自然界中,能发射光辐射的物体所发出的光都是含有多种波长的复色光。可以利用棱镜或光栅把复色光分解为单色光,并且把这单色光按波长规律排列起来而成为光谱。获得和分析光谱的实验方法称为光谱技术。

1666 年牛顿用三棱镜观察太阳光谱,揭开了光谱学的序幕。到 19 世纪初,沃拉斯顿(Wollaston)采用狭缝分光装置获得了清晰的光谱线。随后,夫琅禾费(Fraunhofer)设计制造了分光镜,发现了太阳光谱中的吸收暗线,19 世纪 20 年代,塔尔博特(Talbot)先后研究了钠、锂、铷的谱线和铜、银、金的谱线,提出了元素特征光谱的概念。基尔霍夫(Kirchhoff)和本生(Bunsen)改善了分光装置,并把它应用于化学分析,发现了光谱与物质组成之间的关系,确认和证实了各种物质都具有自己的特征光谱,从而建立了光谱定性分析的基础。此后,许多分析工作者利用光谱分析,先后确认了在太阳大气中存在着钠、铁、镁、铜、锌、钡、镍等元素,鉴定了一些超铀元素。光谱分析方法已在生产上广泛地应用于对各种金属、合金及其原材料、中间产品的分析。现代科学技术和现代生产实践的不断发展,对光谱分析提出了更高的要求,因此新的方法层出不穷。发射光谱分析这一现代技术发展的关键,在很大程度上取决于激发光源的发展。20 世纪 60 年代初,布里奇(Brech)等第一次把激光应用于发射光谱分析,制造了激光显微光谱分析仪,促进了微区分析的迅速发展;接着,格林菲尔德(Gruenfeld)和法赛尔(Fassel)等先后把感耦高频等离子体光源用于发射光谱分析,使发射光谱技术发生了新的变革。在这一时期,火花和弧光光源也在不断改进,使光源的可控性和稳定性都得到了提高。

光谱技术是人们认识原子、分子结构的重要手段之一,它在现代科学技术的各个领域和国民经济的许多部门获得了广泛应用。

物质的发射光谱有三种:线状光谱、带状光谱及连续光谱,线状光谱由原子或离子被激发而发射;带状光谱由分子被激发而发射;连续光谱由炽热的固体或液体所发射。

一、发射光谱分析的内容和特点

光谱分析的过程分为三步:激发、分光和检测。第一步是利用激发光源使试样蒸发,然后解离成原子,或进一步电离成离子,最后使原子或离子得到激发、辐射;第二步是利用光谱仪器,把光源所发出的光按波长展开,获得光谱;第三步是利用检测计算机系统记录光谱、测量谱线波长、强度或宽度,根据各种元素的光谱特征找出属于某一元素的谱线(灵敏线),确认试样中的元素成分,或分析试样中元素的含量。

发射光谱分析的基本特点是：

(1) 元素检出限低. 光谱分析的元素检出限指的是元素被检出的最低含量. 它不仅由元素的性质决定, 而且受试样性质、仪器性能和分析条件的影响. 当以弧光或火花作为光源时, 大多数元素的相对检出限为 $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ g}$, 绝对检出限为 $10^{-7} \sim 10^{-9} \text{ g}$. 对于激光显微发射光谱分析来说, 大多数元素的绝对检出限为 $10^{-6} \sim 10^{-12} \text{ g}$, 所以光谱分析所取样品很少, 每次分析用量至多几十毫克, 少则十分之几毫克, 采用激光显微光源和微火花光源甚至仅需几微克. 而化学分析法每次试样用量则需几百毫克.

(2) 快速、简便. 光谱分析所需试样一般不需要预先进行化学处理, 可以直接对粉末、块状固体、液体等试样进行分析, 并且可以同时分析出样品中的几十个元素. 光电技术和计算机技术应用于光谱分析更进一步提高了分析效率, 可以在 $1 \sim 2 \text{ min}$ 内给出试样中几十个元素的含量结果.

(3) 资料保存方便. 光谱分析的全部数据均已记录在谱板上, 谱板可以长期保存, 以备检验或复查.

二、光谱激发过程及影响谱线强度的因素

光谱研究感兴趣的内容有：一是谱线的波长；二是谱线的强度. 波长规律反映了原子能级结构, 而谱线强度是光谱定量分析的依据. 因此必须了解影响谱线强度的各种因素. 此外, 谱线的自吸收现象对谱线的强度、宽度以至整个轮廓都有影响, 从而给分析引进误差, 因此也应对它充分注意.

1. 谱线产生的过程

当试样在光源中蒸发为气体时, 蒸气云中的原子或离子受到高速运动的粒子(主要是电子)的碰撞而激发, 这些被激发的原子中的电子按照一定的规律由高能级跃迁回低能级时就产生一定波长的光辐射. 可见, 谱线的产生可分为蒸发、激发和跃迁三个过程, 每个过程对谱线的强度都有影响.

2. 影响谱线强度的因素

谱线强度指的是对于许多原子或离子的某一波长的光辐射的统计结果.

设 j 为高能级, m 为低能级, 电子由 j 能级跃迁到 m 能级时, 辐射的谱线强度一般可表示为

$$I_{jm} = N_j A_{jm} h\nu_{jm} \quad (1-0-1)$$

式中, N_j 是处在 j 能级的原子数, A_{jm} 是电子由 j 能级到 m 能级的跃迁概率, $h\nu_{jm}$ 为光子的能量, 即 j 能级与 m 能级的能量差.

假定光源等离子体处于热平衡状态, 那么各个能级的原子分布遵循统计力学中的麦克斯韦-玻尔兹曼(Maxwell-Boltzmann)定律

$$N_j = \frac{g_j}{g_0} N_0 e^{-E_j/KT} \quad (1-0-2)$$

式中, g_j 、 g_0 分别为能级 E_j 、 E_0 的统计权重, N_0 为处于基态的总原子数, K 为玻尔兹曼常量, 其值为 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, T 为等离子体的绝对激发温度.

把 N_j 代入式(1-0-1)中得

$$I_{jm} = \frac{g_j}{g_0} A_{jm} h \nu_{jm} N_0 e^{-E_j/KT} = A_{jm} h \nu_{jm} N \frac{g_j}{G} e^{-E_j/KT} \quad (1-0-3)$$

式中, N 为处于各种状态的原子总数, G 为配分函数(原子所有各能级的统计权重与玻尔兹曼因子的乘积之总和)。由此可见, 在一定的实验条件下, 原子谱线的强度与光源等离子体中处于各个能级的该原子总数成正比。

在光谱分析中, 通常将式(1-0-3)简写为

$$I = \alpha \beta C \quad (1-0-4)$$

式中, C 为试样中某元素的含量, $\alpha = N/C$, 称为蒸发系数, 其数值将决定于试样的性质, 而

$$\beta = A_{jm} h \nu_{jm} (g_j/G) e^{-E_j/KT}$$

经过上述变换可以看出, 谱线强度与试样中元素的含量有直接关系。式(1-0-4)是试样中元素的含量较低时(谱线无自吸收时)光谱定量分析的基本关系式。

当试样中元素含量较低时(谱线无自吸收), 可以从两方面考虑影响谱线强度的因素。一方面是试样的蒸发特性, 它由试样中元素的含量与该元素进入光源等离子体的原子数目决定, 而进入等离子体的原子数目受到试样类型的光源温度的影响; 另一方面是谱线的激发特性, 它是由光源温度、激发电势、统计权重、跃迁概率、辐射频率(或光子能量)、配分函数等因素决定, 配分函数又受到统计权重和光源温度的影响。所以, 对于某一试样中的确定的谱线来说, 光源温度是影响谱线强度的一个极其重要的因素。

以上讨论仅限于光线通过蒸气时无自吸收的情况。事实上, 在电弧光源中, 弧焰的中心温度高, 而外围的温度较低。当原子蒸气浓度较大时, 弧焰中心原子所辐射的谱线, 会被外围处于基态的同类原子所吸收, 这种现象称为自吸, 严重的自吸称为“自蚀”, 自吸和自蚀都会影响谱线强度, 使之减弱。

考虑蒸发特性和自吸现象, 谱线强度 I 和元素的含量 C 之间的函数关系可用如下经验公式表示:

$$I = a e^{-E/KT} C^b \quad (1-0-5)$$

式中, a 与 b 是与蒸发条件、自吸有关的常数, E 为谱线的激发势能。式(1-0-5)是光谱定量分析的依据。

三、激发光源的选择

在光谱分析中, 为使试样中各种元素的原子发生辐射, 必须使用光源。光源的作用首先是使物质从试样中蒸发出来, 解离成原子, 然后继续使原子电离并得到激发, 从而发生辐射。因此, 光谱分析的光源通常被称为激发光源。

发射光谱分析对激发光源有严格的要求, 一般在选择光源时应考虑下面几个问题:

(1) 待分析元素的特性。根据被测元素的电离电势和激发电势的高低选用电源。对于碱金属和碱土金属等易激发元素, 最好采用火焰或电弧激发; 对于碳、硫、磷、卤素等难激发的元素最好采用火花激发。

(2) 待分析元素的含量。对于低含量元素的分析, 要有较低的绝对检出限。电弧能使大量的试样蒸发, 从而增加放电间隙中试样粒子的数量, 因此, 除了难激发的元素外, 一般采用

电弧光源. 对于高含量的元素的测定, 则要求对成分变化的灵敏度要高, 因此宜采用火花光源.

(3) 试样的形状及性质. 块状试样, 既可采用电弧光源, 也可以采用火花光源. 对于粉末试样, 采用火花光源时首先将粉末压成饼状, 以避免火花形成的空气流将粉末从电极内溅出而导致严重的分析误差.

(4) 定性分析还是定量分析. 定性分析要求绝对检出限低, 以便使微量杂质都能析出, 因此一般采用直流电弧光源, 也可以采用交流电弧或激光光源等. 火花光源和交流电弧光源的重现性较好, 一般用于定量分析.

从以上讨论中可以看出, 选择光源要考虑一系列问题, 有时这些问题甚至是相互矛盾的. 例如, 要降低分析的检出限, 就应选用直流电弧光源或激光光源, 但用这样的光源进行分析又降低了准确度. 这就要看哪种要求最重要, 然后以满足最重要的要求去考虑如何选择光源. 表 1-0-1 列出了各种光源在光谱分析中的应用范围, 以供参考.

表 1-0-1 光源在光谱分析中的应用范围

光 源	应用范围
火焰	测定碱金属和碱土金属
低压火花	测定难激发元素
高压火花	金属和合金及其他高含量分析; 难激发元素的分析
直流电弧	矿物、矿石的半定量及定量的分析; 纯物质的分析
交流电弧	除难激发元素外, 可对所有元素进行定性及定量分析; 对金属和合金的低含量定量分析; 矿石的定量及半定量分析
激光	金属夹杂质、单矿物、生物试样分析

实验 1-1 光谱定性定量分析

由于各种元素的原子结构不同, 在光源的激发下, 可以产生各自的特征谱线, 其波长是由每种元素的原子性质决定的, 具有特征性和唯一性, 因此可以通过检查谱片上有无特征谱线的出现来确定该元素是否存在, 这就是光谱定性分析的基础. 由于光谱定性分析方法与化学定性分析方法相比具有灵敏、快速、简单以及所需样品少等优点, 所以被广泛地应用.

各种元素谱线的强度与在光源中进行激发时所形成的蒸气云中该元素的原子浓度间存在的固定关系, 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. 由谱线强度来判断杂质浓度的方法叫光谱定量分析. 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精确度.

【实验预习】

- (1) 光谱定性分析的依据是什么?
- (2) 怎样选择激发光源? 选择激发光源应注意什么?
- (3) 了解光谱定性、定量分析的原理.
- (4) 何为三标准样品法?

【实验目的】

- (1) 掌握定性分析的方法及仪器使用,定性分析黄铜中所含的杂质。
- (2) 掌握对金属(及合金)定量分析的原理和方法,用三标准试样方法分析铸铁中镁的含量。

【实验原理】

1. 定性分析

将少量的分析样品放在火焰、电弧或电火花等光源中激发,从而发射出代表每一元素的辐射,用摄谱仪拍摄光谱,从光谱底片中查找某元素所产生的特征谱线,来识别该元素的有无,这就是光谱定性分析。

定性分析一般可分为两类:一类是检查样品中是否含有某一种或某几种元素的分析,叫指定分析;另一类是检查全部所有组成元素的分析,叫全分析。

原则上讲,元素周期表中的 90 余种元素都能利用其特有的光谱来进行定性分析,但实际上,有些气体元素的原子很难激发,故一般能分析的元素有 70 几种。碱金属和碱土金属等一些激发势能较低的元素,用火焰光源便能激发,多数元素可用直流电弧、交流电弧及高压火花等光源进行激发,这些光源有两个职能:①提供足够的能量,使样品转化为蒸气状态而进入放电间隙中;②提供高速运动的粒子,用以碰撞蒸发出来的原子,使其获得足够的能量而受激。实际上蒸发和激发这两个过程是不能截然分开的。一般采用交流电弧光源的定性分析最为方便,而且它具有与直流电弧相近的灵敏度,在我们的实验室中,就采用交流电弧作为激发光源。

光谱定性分析的关键在于认识元素的光谱线,每一种元素都有很多光谱线,在进行定性分析时,要选择所谓“灵敏线”,这些线也就是“最后线”,就是当样品中某元素的含量逐渐减少而最后消失的几条谱线(灵敏线不一定是这个元素的最强线)。定性分析就是利用灵敏线来进行分析的。

仅在底片上找几条灵敏线,还不能肯定该元素的存在,因为可能在灵敏线位置上(或附近)有其他元素的谱线发生重叠干扰,故选择分析线时,要注意两个原则:①灵敏;②不重叠。

2. 定量分析

由于受激发原子的数目与激发能量和在分析试样中该元素的含量有关,被分析杂质元素在试样中的含量越大,则它在受激发后所产生的辐射线的强度也越大。因此,可以按照杂质的谱线强度来判断杂质的含量,即定量分析。

元素的谱线强度 I 和元素的含量 C (即含量百分数)之间存在着函数关系,它们用经验公式表示为

$$I = aC^b$$

式中, a 和 b 在一定实验条件下为常数。

由于谱线的强度不仅与试样中杂质的含量有关,而且也与光谱的激发条件、电流强度、曝光时间、电极距离、感光板的灵敏度和光谱仪器的参数等有关,所以,若要根据杂质谱线的

绝对强度来测定试样中各种元素的含量,仅在激发条件和摄谱条件完全保持不变时才有可能,实际上这是很难办到的.因此,光谱定量分析不采用测量谱线的绝对强度,而是采用测量谱线的相对强度的“内标法”.

所谓“内标法”就是在样品中选择具有固定含量的基本元素的某一条谱线,作为内部的标准谱线(简称内标线),用其与被分析元素的谱线(简称分析线的相对强度)之间的关系去测定含量.

以 I_1 表示分析线的绝对强度, I_2 表示内标线的绝对强度,则其相对强度为

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{a_1 C_1^{b_1}}{a_2 C_2^{b_2}} \quad (1-1-1)$$

由此可见,如果采用激发电势相近的两条谱线时,若两元素蒸发条件保持一定,则 a_1/a_2 值保持不变,并且内标元素总是以同一含量处于试样中,因此,内标元素的含量 $C_2^{b_2}$ 也是常数,这时式(1-1-1)变为

$$\frac{I_1}{I_2} = BC_1^{b_1} \quad (1-1-2)$$

式中, B 为常数,当分析元素含量不太高时, $b_1=1$. 由式(1-1-2)可知,相对强度 I_1/I_2 与被分析元素的含量 C_1 成正比,由于分析线和内标线(合称为分析线对)的相对强度只能通过比较感光板记录的黑度值获得,因此,我们必须了解光谱中某波长光的强度和它所产生的谱线黑度间的关系.

曝光量 H 与黑度 S 之间有如下关系:

$$S = \gamma \lg H + K \quad (1-1-3)$$

式中, γ 为乳剂的反衬度, K 为常数. 已知曝光量 H 为乳剂上照度 W 与受照时间 t 的乘积 ($H=W \cdot t$),而且照度 W 与谱线强度 I 成正比,即 $W=A \cdot I$,其中 A 为常数,将上式代入式(1-1-3)得

$$S = \gamma \lg AIt + K = \gamma \lg I + \gamma \lg At + K = \gamma \lg I + k \quad (1-1-4)$$

对同一乳剂,在一定的波长范围内 γ 、 At 以及 K 皆为常数,用常数 k 代表后两项.

该分析线和内标线的黑度各为

$$S_1 = \gamma_1 \lg I_1 + k_1$$

$$S_2 = \gamma_2 \lg I_2 + k_2$$

若两条谱线的曝光量皆落在乳剂特性曲线的直线部分,而且波长接近则 $\gamma_1 = \gamma_2$ 、 $k_1 = k_2$,上两式相减得

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma \lg \frac{I_1}{I_2} \quad (1-1-5)$$

将式(1-1-2)代入式(1-1-5)得

$$\Delta S = \gamma \lg BC_1^{b_1} = \gamma b_1 \lg C_1 + A \quad (1-1-6)$$

这就是黑度差 ΔS 与含量 C_1 之间的关系.

【实验装置】

本实验仪器由平面光栅摄谱仪、测微光度计、光谱映谱仪组成.

平面光栅摄谱仪的光路如图 1-1-1 所示。图中 M_1 、 M_2 是同一凹球面反射镜的下、上两个不同框形部分。光源 A 发出的光，经三透镜照明系统 L_1 、 L_2 、 L_3 后均匀照亮狭缝 S ，通过 S 的光经小平面反射镜 N 反射转向 $\pi/2$ 后射向 M_1 ，因 S 由 N 所成的虚像正好处在 M_1 的焦面上，所以狭缝上一点 S 发出的光经 M_1 反射后成了微微向上射出的平行光，并正好射到 N 后上方的平面反射光栅 G 上， G 把入射光向 M_2 方向衍射。 M_2 把来自不同刻纹的同一波长的平行衍射光会聚成一点 S'_λ ， S'_λ 正好落在照相胶版 B 上。 G 相邻刻纹的衍射光传播到 S'_λ 的程差为

$$\delta = d(\sin i + \sin \theta)$$

式中， d 是光栅常数， i 、 θ 分别是入射光、衍射光相对于 G 的法线的夹角， $\sin \theta$ 取 + 号是因为 θ 和 i 在法线的同侧。显然， S'_λ 要是个亮点，必须 $\delta = k\lambda$ ，于是得光栅方程

$$d(\sin i + \sin \theta) = k\lambda$$

式中， λ 是光波波长， $k=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 叫衍射级。除 0 外，对同一 k ，因 i 相同而 λ 不同则 θ 将不同，也就是不同波长的像点 S'_λ 将落在 B 的左右不同位置，成为一个单色像 S'_λ 。狭缝 S 是连续的点的集合，所以 S'_λ 是一条亮线。对同一 k ， A 发出的所有波长所形成的所有单色像构成 A 的光谱，用胶版 B 就可以把它们拍摄下来。

【实验内容】

1. 定性分析

在定性分析时，将铜棒表面用砂纸摩擦干净后，直接作为上下电极进行激发。为了减少谱线间的干扰，要提高仪器的分辨率并且降低背景，摄谱仪多采用较窄的狭缝，但过窄时谱线强度减弱较多，因此不要小于正常狭缝宽度（一般约为 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ ）。

光谱定性分析有三种方法，依据分析任务和具体的实验条件而定：

- (1) 标准样品比较法。
- (2) 测定波长法。
- (3) 光谱图法比较法。

本实验采用“光谱图法比较法”进行分析，故前两种方法就不再详细介绍。

所谓的“光谱图”就是把标准样品光谱事先按一定的比例制成光谱图片。全部的光谱图共有 87 张，波长范围为 $200 \sim 1000 \text{nm}$ 。该图由以下四部分组成：从下往上依次为：第一排是波长尺子，通过它可以直接读出某条谱线的波长值来；第二排是标准纯铁光谱；第三排是各元素的灵敏线；第四部分是在各灵敏线的上方所标出的各灵敏线的元素符号。如图 1-1-2 所示。

首先，拍摄被分析样品（黄铜）与铁的并排光谱（采用哈特曼光阑），将拍摄后获得的底片置于放大 20 倍的光谱投影仪上，使映射出的铁光谱和“光谱图”上的铁光谱线相重合，然后根据样品光谱线和“光谱图”上标出的某元素谱线位置是否重合，判断是否存在这种元素。

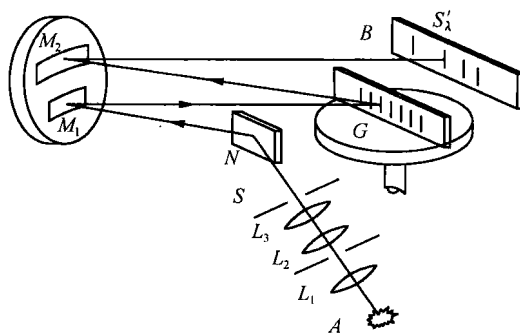


图 1-1-1 平面光栅摄谱仪光路图

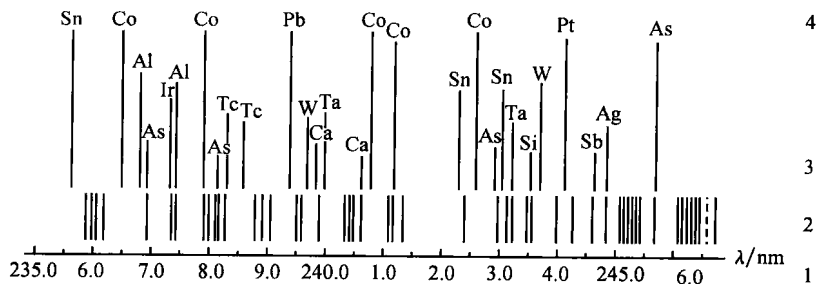


图 1-1-2 某波长范围的元素光谱图

1. 标尺; 2. 铁光谱; 3. 元素灵敏线; 4. 元素符号

由于元素谱线之间常常相重叠干扰,当观察到有某元素的一条谱线时,尚不能完全确信该元素的存在,还必须继续进行验证,继续查找该元素的其他灵敏线和特征谱线是否出现,一般有两条以上的灵敏线出现时,才能确认该元素的存在.

本实验的内容是分析指定的黄铜中是否含有锌元素.

2. 定量分析

1) 实验内容

(1) 实验操作与做发射光谱定性分析相同. 下电极为圆柱形铸铁,上电极为圆锥形分析纯碳棒,用测微光度计的 S 标尺测量有关谱线黑度.

(2) 选择分析线对,绘制工作曲线,求出样品中镁的百分含量.

具体操作步骤:

① 根据分析试样所需,选取一组不同含量的三个标准样品,并用砂纸处理干净,准备摄谱.

② 在保持光源条件、摄谱条件完全相同的情况下,将标准样品和分析试样摄于同一块感光板上.

③ 按照所选定的显影条件处理底片,用吹风机吹干后,测量谱片上分析线对黑度值,并求出其平均黑度差. 要严格控制摄谱条件与显影条件,使待测谱线的黑度值处于乳剂特性曲线的直线部分,一般数值在 60~120 为宜.

④ 以横坐标表示标准样品的浓度,以纵坐标表示其对应的黑度差,绘制工作曲线,此曲线仅能用于分析与标准样品摄于同一块感光板上的分析试样.

⑤ 取被分析试样中的平均黑度差值,从工作曲线上求出被分析试样中镁的含量.

2) 数据处理

(1) 选择分析线对. 我们选择 Fe 的 280.698nm 作为内标线, Mg 的 280.270nm 作为分析线. 分析线对确定后,利用映谱仪在谱板上打标记,以便测量时识别(内标线与分析线应具有相近的激发电势,两条谱线的波长应该尽可能靠近,强度也不应相差太大,内标元素及分析元素在被激发时的挥发率必须非常相近).

(2) 利用黑度差和对数浓度绘制工作曲线. 将一套不同浓度的标准样品与分析试样在同一条件下激发,摄谱在同一块感光板上.(请同学们自己思考为什么.)

由于至少必须有三个点才能确定其工作曲线的直线性,故标准样品的数目不能少于三个

浓度,这种方法,我们称之为“三标准试样法”。因为一条光谱线上所得黑度差会包含各种不同的偶然误差,仅用测量一条谱线所得到的数值来作工作曲线,是不准确的,所以在绘制工作曲线时必须将每一个标准样品和分析试样同时在一块感光板上摄取三列谱,而取三次黑度差的平均值,然后以标准样品中分析线对平均黑度差 ΔS 与其相对应的含量对数 $\lg C$ 制作工作曲线(图 1-1-3),再根据分析试样中两谱线的黑度差平均值从工作曲线上找出被分析杂质的含量,用三标准试样法进行分析。把黑度测量结果填入表 1-1-1 中:

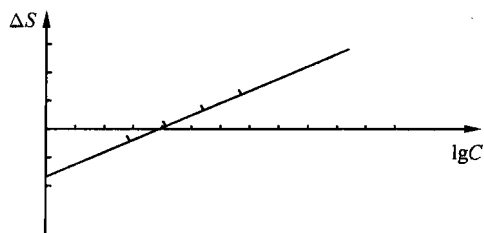
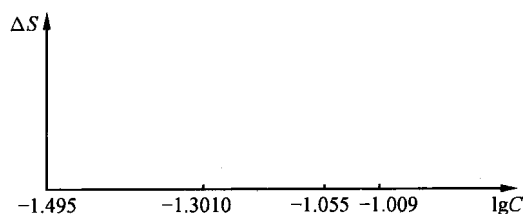
图 1-1-3 ΔS 和 $\lg C$ 的关系曲线

表 1-1-1 黑度测量数据表

号	次	$S_{\text{镁}}$	$S_{\text{铁}}$	ΔS	$\overline{\Delta S}$	$C/\%$	$\lg C$	横坐标
1						0.032	-1.495	0
2						0.050	-1.3010	97
3						C_x	$\lg C_x$	
4						0.088	-1.0555	220
5						0.098	-1.009	243

作图:



(3) 找出 ΔS 对应的 $\lg C_x$ 值,求出 3 号样品中镁的百分比含量。

【问题思考】

- (1) 如何保持摄谱过程工作条件的稳定性?
- (2) 如何选择内标线? 如何用内标线来进行光谱定量分析?
- (3) 当有背景存在时,所测得杂质谱线黑度含有怎样的变化?
- (4) 分析误差的来源及其计算。

【参考文献】

高铁军,朱俊孔. 2000. 近代物理实验. 济南:山东大学出版社
 天津电子材料试验厂. 1975. 光谱技术及超纯分析. 北京:国防出版社
 吴咏华等. 1987. 近代物理实验. 合肥:安徽教育出版社

实验 1-2 氢-氘原子光谱

研究元素的原子光谱,可以了解原子的内部结构,认识原子内部电子的运动,并导致了