

中航工业检测及焊接人员资格鉴定与认证
系列培训教材

原子光谱分析

杨春晟 李国华 徐秋心 主编



化学工业出版社

中国工程教育认证专家委员会成员
中国工程教育认证专家委员会成员

原子光谱分析

张永清 张永清 张永清 张永清

中国工程教育认证专家委员会成员

中航工业检测及焊接人员资格鉴定与认证
系列培训教材

原子光谱分析

杨春晟 李国华 徐秋心 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是航空分析化学检测人员资格鉴定培训教材中的一本。全书针对航空材料的行业应用,重点介绍了原子光谱基础知识、光谱仪器、原子发射光谱分析、原子吸收光谱分析、原子荧光光谱分析、X 射线荧光光谱分析、测量数据统计处理和测量不确定度评定等方面内容。

本书既可作为航空分析化学检测人员资格鉴定培训的教材,还可作为从事材料分析检测的专业人员和科研人员的专业参考书,也可作为大专院校分析专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

原子光谱分析/杨春晟,李国华,徐秋心主编. —北京:
化学工业出版社,2010.2
中航工业检测及焊接人员资格鉴定与认证系列培训教材
ISBN 978-7-122-07481-2

I. 原… II. ①杨…②李…③徐… III. 原子光谱-光谱
分析-技术培训-教材 IV. 0657.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 242504 号

责任编辑:任惠敏 李晓红
责任校对:宋 夏

文字编辑:向 东
装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装 订:三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 18½ 字数 459 千字 2010 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:48.00 元

版权所有 违者必究

编审委员会

主 任 颜 冬

副主任 李 莉 李 伟 陶春虎

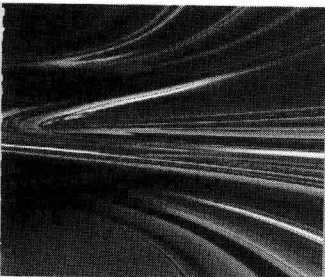
成 员 (以姓氏笔画为序)

于 浩	王 斌	尹泰伟	龙 贛	史亦韦
闫秀芬	吕 健	朱 明	刘 嘉	刘晓燕
许亚平	阮中慈	杨国腾	杨春晟	杨胜春
李 伟	李 泽	李 莉	李秀芬	肖清云
何玉怀	宋晓辉	陆 林	张田仓	张立坤
张学军	苗蓉丽	季 忠	金冬岩	胡成江
耿金凤	徐友良	郭广平	郭子静	陶春虎
黄玉光	章菊华	熊 瑛	熊华平	颜 冬

编审委员会秘书处

主 任 宋晓辉

成 员 马 瑞 任学冬 李 岩 李 彦 范映伟
胡春燕 钟 斌 张文扬 章菊华 缪宏博



序 言

公元前 2025 年的汉谟拉比法典，就提出了对制造有缺陷产品的工匠给予严厉的处罚，当然，在今天的以人为本的文明世界看来是不能予以实施的。即使在当时，汉谟拉比法典在总体上并没有得到真正有效地实施，其主要原因是没有用来评价产品的质量以及责任的归属的理化检测及评定的技术和方法。从公元前 2025 年到世界工业革命前，对产品质量问题处罚的重要特征是以产品质量造成的后果和负责人为对象的，而对产品制造过程和产品质量的辨识只能靠零星、分散、宏观的经验世代相传。由于理化检测和评估技术的极度落后，汉谟拉比法典并没有解决如何判别造成质量问题和失效的具体原因的问题。

近代工业革命给人类带来了巨大物质文明，也不可避免地给人类带来了前所未有的灾难。约在 160 多年前，人们首先遇到了越来越多的蒸汽锅炉爆炸事件。在分析这些失效事故的经验教训中，英国于 1862 年建立了世界上第一个蒸汽锅炉监察局，把理化检测和失效分析作为仲裁事故的法律手段和提高产品质量的技术手段。随后在工业化国家中，对产品进行检测和分析的机构相继出现。而材料和结构的检测受到重视则是近半个世纪的事情。第二次世界大战及后来的大量事故与故障，推动了力学、无损、物理、化学和失效分析的快速发展，如断裂力学、损伤力学等新兴学科的诞生以及扫描电镜、透射电镜、无损检测、化学分析等大量的先进分析设备等的的应用。

勿容置疑，产品的质量可靠性要从设计入手。但就设计而言，损伤容限设计思想的实施就需要由无损检测和设计用力学性能作为保证，产品从设计开始就应考虑结构和产品的可检性，需要大量的材料性能数据作为设计输入的重要依据。

就材料的研制而言，首先要检测材料的化学成分和微观组织是否符合材料的设计要求，性能是否达到最初的基本设想。而化学成分、组织结构与性能之间的协调关系更是研制高性能材料的基础。对于材料中可能存在的缺陷更需要无损检测的识别并通过力学损伤的研究提供判别标准。

就构件制造而言，一个复杂或大型结构需要通过焊接来实现；要求在结构设计时就对材料可焊性和工艺可实施性进行评估，使选材具有可焊性、焊接结构具有可实施性、焊接接头缺陷具有可检测性，焊接操作者具有相应的技能水平。这样才能获得性能可靠的构件。

检测和焊接技术在材料的工程应用中的作用更加重要。失效分析作为服役行为和对材料研制的反馈作用已被广泛认识，材料成熟度中也已经考虑了材料失效模式是否明确；完善的力学性能是损伤容限设计的基础，材料的可焊性、无损检测和失效模式不仅是损伤容限设计的保证，也是产品安全和可靠使用的保证。

因此，理化检测作为对材料的物理化学特性进行测量和表征的科学，焊接作为构件制造的重要方法，在现代军工产品质量控制中具有非常重要的地位和作用，是武器装备发展的重要基础技术。理化检测和焊接技术涉及的范围极其广泛，理论性与实践性并重，在军工产品

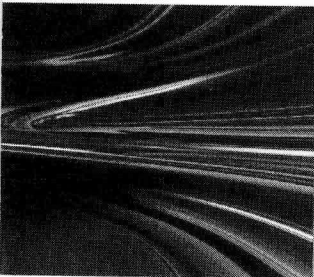
制造和质量控制中发挥着越来越重要的作用。近年来，随着国防工业的快速发展，材料和产品的复杂程度日益提高，对产品安全性的保证要求越来越严格。同时，理化检测和焊接新技术日新月异，先进的检测和焊接设备大量应用，对理化检测和焊接从业人员的知识、技能水平和实践经验都提出了更高的要求。

为贯彻《军工产品质量管理条例》和 GJB《理化试验质量控制规范》，提高理化检测及焊接人员的技术水平，加强理化实验室的科学管理和航空产品及科研质量控制，中国航空工业集团公司成立了“中国航空工业集团公司检测及焊接人员资格认证管理中心”。中心下设物理冶金、分析化学、材料力学性能、非金属材料性能、无损检测、失效分析和焊工七个专业人员资格鉴定委员会，负责组织中航工业理化检测和焊接人员的专业培训、考核与资格证的发放工作。为指导培训和考核工作的开展，中国航空工业集团公司检测及焊接人员资格认证管理中心组织有关专家编写了中航工业检测及焊接人员资格鉴定与认证系列培训教材。

这套教材由长期从事该项工作的专家结合航空工业的理化检测和焊接技术的需求和特点精心编写而成，包括了上述七个专业的培训内容。教材全面系统地体现了航空工业对各级理化检测和焊接人员的要求，力求重点突出，强调实用性而又注意保持其系统性。

这套教材的编写得到了中航工业质量安全部领导的大力支持和帮助，也得到了行业内多家单位的支持和协助，在此一并表示感谢。

**中国航空工业集团公司检测及焊接人员
资格认证管理中心**



目 录

第1章 原子光谱分析基础知识	1
1.1 原子结构与原子光谱	1
1.1.1 原子结构与能态	1
1.1.2 激发与自发跃迁	2
1.2 原子光谱的激发	3
1.2.1 激发方法	3
1.2.2 激发机构	3
1.2.3 热激发	5
1.3 谱线的特性	6
1.3.1 谱线强度	6
1.3.2 谱线宽度	9
1.3.3 谱线的自吸与自蚀	11
1.4 原子光谱分析	13
1.4.1 原子光谱分析定义	13
1.4.2 原子光谱分析基本原理	13
1.5 原子光谱分析在工厂中的应用	17
1.5.1 原子光谱分析技术的应用	17
1.5.2 原子光谱分析技术的分类	17
参考文献	17
 第2章 光谱仪	 19
2.1 概述	19
2.1.1 光谱仪一般结构原理	19
2.1.2 光谱仪的分类	19
2.1.3 光谱仪主要性能指标	20
2.2 棱镜光谱仪	21
2.2.1 棱镜	21
2.2.2 棱镜色散作用原理	22
2.2.3 棱镜光谱仪的线色散率及分辨率	23
2.2.4 棱镜光谱仪谱线弯曲	24
2.2.5 几种常见棱镜光谱仪	25

2.3 光栅光谱仪	26
2.3.1 衍射光栅、光强度分布及光栅方程式	26
2.3.2 平面光栅及其闪耀作用	27
2.3.3 凹面光栅	28
2.3.4 光栅色散作用	29
2.3.5 中阶梯光栅	33
2.3.6 光栅光谱仪	34
2.4 狭缝及其照明	38
2.4.1 狭缝	38
2.4.2 狭缝照明	39
2.4.3 狭缝宽度与光谱仪的光强	42
2.5 摄谱分析的辅助设备	43
2.5.1 光谱投影仪	43
2.5.2 测微密度计	44
参考文献	45

第3章 原子发射光谱分析激发光源 46

3.1 激发光源概述	46
3.1.1 激发光源的作用	46
3.1.2 对光源的要求	46
3.1.3 光源的类型	47
3.2 电激发光源	48
3.2.1 交流电弧	48
3.2.2 低压火花	50
3.2.3 高压火花	54
3.2.4 光电光谱分析用光源简介	56
3.3 低气压放电光源	58
3.3.1 低气压放电基本原理	58
3.3.2 辉光放电装置	61
3.3.3 应用	65
3.4 电感耦合等离子体光源	67
3.4.1 ICP 炬的形成	67
3.4.2 ICP 炬的物理特性	71
3.4.3 ICP 光源的光谱	75
3.4.4 ICP 光源的光谱分析特点	77
3.4.5 进样系统	79
3.4.6 高频 (RF) 发生器	82
参考文献	83

第4章 原子发射光谱分析 84

4.1 原子发射光谱分析的基本原理	84
--------------------------	----

4.1.1	定性分析基本原理	84
4.1.2	定量分析基本原理	84
4.1.3	定量分析的检出限、灵敏度和分析动态范围	86
4.2	摄谱分析	88
4.2.1	光谱的记录及观测	88
4.2.2	摄谱定性分析	97
4.2.3	摄谱定量分析	103
4.2.4	合金基体波动对光谱分析的影响	111
4.2.5	光谱背景的影响	114
4.2.6	摄谱分析方法的编制	116
4.3	光电光谱分析	123
4.3.1	检测器——光电转换器件	123
4.3.2	光电光谱仪的类型	128
4.3.3	光电直读光谱分析	129
4.3.4	辉光放电原子发射光谱分析 (GD-AES)	137
4.3.5	电感耦合等离子体原子发射光谱分析 (ICP-AES)	142
	参考文献	159
第5章	原子吸收光谱分析	160
5.1	概述	160
5.1.1	原子吸收光谱分析的分类	160
5.1.2	原子吸收光谱分析的特点	161
5.2	原子吸收光谱分析基础知识	161
5.2.1	原子吸收光谱分析的分析过程	161
5.2.2	基态原子及原子吸收光谱的产生	161
5.2.3	基态原子与激发态原子的分配	162
5.2.4	原子吸收光谱	163
5.2.5	原子吸收光谱分析的基本关系式	164
5.2.6	原子吸收光谱分析的实用关系式	165
5.3	原子吸收光谱仪	166
5.3.1	原子吸收光谱仪的基本结构及工作原理	166
5.3.2	光源	167
5.3.3	原子化系统	168
5.3.4	分光系统	170
5.3.5	检测和显示系统	171
5.4	原子吸收光谱分析技术	171
5.4.1	溶液制备	171
5.4.2	干扰及其校正	172
5.4.3	背景校正方法	174
5.4.4	原子吸收光谱分析的测量方法	176

5.5 火焰原子吸收光谱分析	177
5.5.1 火焰原子化	177
5.5.2 分析测量条件的选择与优化	181
5.6 火焰原子吸收光谱仪性能判断及运用实例	185
5.6.1 火焰原子吸收光谱仪性能的判断标准	185
5.6.2 火焰原子吸收法运用实例	185
5.7 无火焰原子吸收光谱分析	188
5.7.1 石墨炉原子吸收特性	188
5.7.2 测量条件的选择和优化	188
5.7.3 恒温平台炉 (STPF) 技术	191
5.7.4 石墨炉改进技术	191
5.8 无火焰原子吸收法适用实例	192
5.8.1 无火焰原子吸收测定高纯铅中杂质元素	192
5.8.2 GFAAS 测定新型高温合金中痕量铅、铈、铋、锡、铊和碲	193
参考文献	195
第6章 原子荧光光谱分析	196
6.1 概述	196
6.2 原子荧光光谱分析基本原理	197
6.2.1 原子荧光光谱的产生	197
6.2.2 原子荧光的类型	197
6.2.3 荧光猝灭	198
6.2.4 原子荧光光谱分析的定量关系式	199
6.3 原子荧光光谱仪器装置	199
6.4 氢化物发生-原子荧光光谱分析	200
6.4.1 氢化物发生法概述	200
6.4.2 氢化物的物理化学性质	201
6.4.3 氢化物的发生方法	202
6.4.4 氢化物发生的实现方法	203
6.4.5 氢化物发生法中的干扰	204
6.5 原子荧光光谱分析的应用	206
6.5.1 样品前处理方法概述	206
6.5.2 应用示例	207
参考文献	208
第7章 X射线荧光光谱分析	209
7.1 概述	209
7.1.1 X射线荧光光谱分析发展简史	209
7.1.2 X射线荧光光谱分析的特点	209
7.2 X射线荧光光谱分析的物理基础	210

7.2.1	X 射线光谱	210
7.2.2	X 射线的散射、衍射与吸收	212
7.3	X 射线荧光光谱仪	214
7.3.1	X 射线荧光光谱仪的分类	214
7.3.2	X 射线荧光光谱仪的结构与原理	214
7.4	X 射线荧光光谱分析的原理和方法	220
7.4.1	X 射线荧光光谱分析的原理	220
7.4.2	X 射线荧光光谱分析方法	221
7.5	样品的制备	228
7.5.1	金属样品的制备	228
7.5.2	粉末样品的制备	229
7.5.3	液体样品的制备	229
7.5.4	其他样品的制备	229
	参考文献	230
第 8 章	测量数据统计处理和测量不确定度评定	231
8.1	测量数据处理	231
8.1.1	测量数据的有效数字	231
8.1.2	有效数字的位数	232
8.1.3	测量值的有效数字取舍法则	232
8.1.4	计算值的数值修约规则	232
8.1.5	极限数值的修约	233
8.1.6	有效数字的四则运算	234
8.1.7	测量结果的数据修约处理	234
8.2	统计分析	235
8.2.1	基本概念及术语	235
8.2.2	测量值的数字特征	238
8.2.3	测量误差	241
8.2.4	准确度和精密度	242
8.2.5	测量结果的重复性限 r	242
8.2.6	测量结果的再现性限 R	243
8.2.7	系统误差的检查和提高测量准确度的方法	243
8.2.8	线性相关及相关系数的计算	244
8.3	假设检验 (显著性检验)	246
8.3.1	基本术语及概念	246
8.3.2	几种常用的假设检验	247
8.3.3	异常值检验	255
8.4	不确定度的评定和表示	258
8.4.1	测量不确定度的基本概念	259
8.4.2	测量不确定度与测量误差的区别与联系	260

8.4.3	不确定度的各种来源	261
8.4.4	不确定度的评定步骤	262
8.4.5	不确定度评定应用实例	264
参考文献		268
附录 A 相关数据表		269
附录 B 符号及缩略语		277

第 1 章

原子光谱分析 基础知识

1.1 原子结构与原子光谱

原子光谱是由原子体系受激发后自发跃迁发射的特定波长范围内的电磁辐射形成的。原子光谱与原子结构紧密相关，不同元素的原子结构不同，因此不同元素的原子光谱在谱线的数量、波长和强度上均是不同的，即不同的元素各有其自身的特征光谱。

1.1.1 原子结构与能态

原子是由原子核和核外围绕原子核运动的电子所组成的稳定体系。围绕原子核运动的电子按照特有规律在核外特定的空间轨道上运动，并产生相互作用。电子除围绕原子核作轨道运动外，还具有自旋运动，轨道运动和自旋运动之间还会产生相互作用。不论是轨道运动的空间取向还是电子自旋运动的取向都不是随意的，只能取一些不连续的方位和特定的指向，即所谓空间量子化，见图 1.1。

按照原子结构量子论，在一定轨道上运动的电子具有确定的能量 E ，表征原子所处的能量状态，称为能态或能级。能态是不连续的，即量子化的，可用图 1.2 所示的能级图来表示。在正常状态下，原子处于最低能量状态 E_0 ，称为基态， E_1 、 E_2 ……称为激发态。最高的激发态为电离能，记为 ϵ ，最低的激发态 E_1 又称为共振态。当原子被电离后，脱离原子

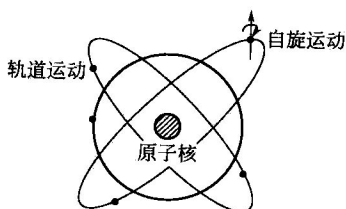


图 1.1 电子轨道运动及自旋运动

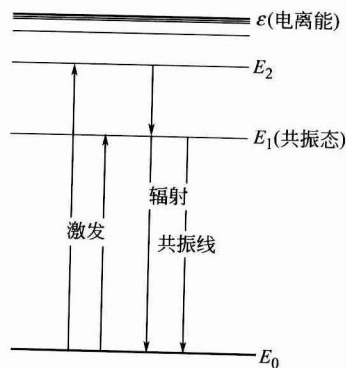


图 1.2 原子能级示意图

核束缚的自由电子的能量不再是量子化的而是连续的。

各能量状态也可用一个能量状态符号——光谱项或项符 $n^{2S+1}L_J$ 来表示，其中： n 称为主量子数，表示电子所处的壳层，取 1、2、 $\dots$ 、 n 的整数，其值与原子核外的总电子数有关，例如氢原子，只有一个价电子， $n=1$ ；而钠原子核外有 11 个电子，所以 $n=1、2、3$ 。

S 称为电子自旋量子数，与价电子总自旋运动有关，决定谱线的多重性（特征结构），取值为半整数或整数。

L 称为角量子数，表示在同一 n 壳层的电子空间运动不同取向， $L=0、1、\dots、(n-1)$ ，分别用大写字母 S、P、D、F $\dots$ 表示，同一 L 值的电子构成一个子壳层，各子壳层分布的电子数分别为 2、6、10、14 $\dots$

J 称为内量子数，表示电子轨道运动与自旋运动的相互作用（耦合），其值决定价电子数，可取整数和半整数。

一条谱线是由原子两个能级间自发跃迁产生的，可用一连线连接前后两个项符来表示（低能级在前，高能级在后），例如钠原子最强的两条谱线可表示为：

$$\text{Na } 588.996\text{nm} \Rightarrow 3^2\text{S}_{1/2}-3^2\text{P}_{3/2}$$

$$\text{Na } 589.593\text{nm} \Rightarrow 3^2\text{S}_{1/2}-3^2\text{P}_{1/2}$$

1.1.2 激发与自发跃迁

正常情况下，原子处于最低的能量状态 E_0 （见图 1.2）， E_0 称为基态，当原子接收外界能量后，原子可能处于较高的能量状态（激发态） $E_1、E_2、\dots、E_n$ ，这个过程称为原子的激发。

处于高能态 E_n 的原子是不稳定的，它将自动回复到较低能量状态或基态并向外发射相同能量的光子，这个过程称为自发跃迁辐射。

最低激发态称为共振态，所需激发能量最低，易于激发，从共振态到基态自发跃迁辐射的谱线强度最强，称为共振线、灵敏线或最后线。

(1) 辐射频率 原子从一个能量为 E_n 的状态过渡到能量为 E_m 的状态时，发射或吸收的单色辐射的频率：

$$\nu_{nm} = (E_n - E_m) / h = \Delta E_{nm} / h \quad (1.1)$$

式中 h ——普朗克常数，其值为 $(6.626176 \pm 0.000036) \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。

(2) 能级跃迁选择定则 原子能级间跃迁发射或吸收相应的电磁辐射。但是，不是任意能级之间均可以跃迁的，原子能级间的跃迁必须满足各量子数改变的规则——选择定则。对 LS 组合有：

$$\left. \begin{aligned} \Delta n &= 0, 1, 2, \dots \\ \Delta S &= 0 \\ \Delta L &= 0, \pm 1; \text{但是 } L_2=0 \text{ 到 } L_1=0 \text{ 的跃迁不存在} \\ \Delta J &= 0, \pm 1; \text{但是 } J_2=0 \text{ 到 } J_1=0 \text{ 的跃迁不存在} \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

例如，前述两条钠原子谱线：

$$\text{Na } 588.996\text{nm} \Rightarrow 3^2\text{S}_{1/2}-3^2\text{P}_{3/2}$$

$$\text{Na } 589.593\text{nm} \Rightarrow 3^2\text{S}_{1/2}-3^2\text{P}_{1/2}$$

第一条谱线各量子数的改变为：

$$\Delta n = 3 - 3 = 0$$

$$\Delta S = (1/2) - (1/2) = 0$$

$$\Delta L = 1 - 0 = 1$$

$$\Delta J = (3/2) - (1/2) = 1$$

第二条谱线各量子数的改变, Δn 、 ΔS 、 ΔL 与第一条的相同, 而 $\Delta J = (1/2) - (1/2) = 0$, 均满足能级跃迁选择定则。

由于自发跃迁受选择定则的限制, 所以, 原子光谱线的数目少于能级差 ΔE_m 的组合数。

1.2 原子光谱的激发

原子光谱是原子从高能态向低能态自发跃迁所辐射的多种频率的电磁辐射, 经光谱仪的作用在光谱仪的焦面上按波长顺序排列组成的线状光谱。要获得原子光谱, 首先要使原子体系从低能态向高能态过渡, 即使原子体系得到激发。

1.2.1 激发方法

要使原子激发, 必须从外部把足够的能量给予被激发原子, 使原子从低能态向高能态过渡。

原子体系获取能量的方法大致有如下三种:

① 热激发——快速无规则热运动中的粒子(电子、原子、离子和分子)相互碰撞, 使粒子的动能转化为原子的激发能;

② 场致激发——在电场的作用下, 电子或离子加速运动与原子碰撞产生的激发;

③ 光致激发——利用光辐射照射原子体系, 使原子体系吸收光量子而获得激发能量。

在原子光谱分析所用的火焰、电弧、火花及 ICP 等光源中, 快速无规则热运动的粒子间(特别是电子与原子间)相互碰撞对原子的激发起主要作用; 场致激发在 HCD、GD 等低压气体放电光源中对原子体系的激发起决定作用; 光致激发是原子荧光和 X 射线荧光光谱分析采用的激发方法。

1.2.2 激发机构

快速运动的粒子与原子间互相碰撞发生能量的转换对原子的激发起决定作用, 但能否使原子激发, 有两种主要情况需要加以区别。

(1) 弹性碰撞 粒子间相互碰撞发生能量的传递, 但不一定使原子激发。众多光源中快速电子对原子的冲击是使原子激发的决定因素, 但若电子的能量(动能):

$$K_e < (E_1 - E_0) = E_1 \quad (\text{设 } E_0 = 0) \quad (1.3)$$

则原子是不可能得到激发的, 此时, 电子和原子间只有动能的重新分配, 这样的碰撞叫做弹性碰撞。

(2) 非弹性碰撞 若 $K_e > E_i$ ($i=1, 2, \dots$), 原子有可能被激发, 若设电子和原子碰撞前后的动能分别为 K_e 、 K'_e 和 K_a 、 K'_a , 则有:

$$K_e + K_a = K'_e + K'_a + E_i \quad (i=1, 2, \dots) \quad (1.4)$$

即被碰撞之原子(或离子), 除了动能的变化外, 还从快速电子(通过碰撞)获得了激发能量 E_i 。 E_i 的大小视电子的能量而定, 若 $K_e \geq E_1$, 则可能有 $E_i = E_1$; 若 $K_e \geq E_2$, 则可能有 $E_i = E_2$, ... 以此类推。显然这类碰撞对光谱的激发起积极的作用, 这一类碰撞称为第一类非弹性碰撞。

但是, 也有这种情况, 即已经激发的原子在与电子碰撞时, 将激发能量传递给电子, 变

为电子的动能，而回复到较低激发态，甚至基态，但不发生光辐射。对于光谱的激发而言，这一类碰撞是一消极因素，这一类碰撞称为第二类非弹性碰撞。

若当电子的动能 $K_e \geq \epsilon$ ，原子还可能被电离。所谓电离即原子中电子脱离原子的束缚成为自由电子，使原子变为带正电的离子，原子失去一个电子称为一次电离，失去两个电子称为二次电离，……以此类推。在火花光源中可以观察到这种现象所产生的离子光谱线（旧称为火花线）；而在弧温稍低的电弧光源中，电离度低，原子光谱线丰富，所以旧时又称原子光谱线为电弧线。

电子与原子相互碰撞，可以使原子激发或电离；也可以产生相反的过程，即去激发（如第二类非弹性碰撞）或电子与离子复合而成为原子。对光谱辐射起积极作用的是激发原子的自发跃迁，即处于激发态的原子自动回复到较低激发态或基态而辐射。

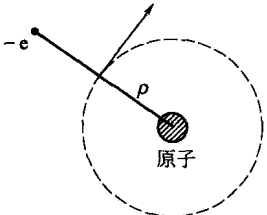


图 1.3 电子和原子的碰撞

(3) 激发函数 电子和原子以及原子和原子、离子和原子等之间的碰撞，不像宏观物体那样接触时才发生，而是在原子或离子外某一距离就产生，如图 1.3 所示。这是因为原子是个复杂实体，它有原子核，核外有各式各样的电子壳层。因此，电子对原子的碰撞作用不仅与电子的动能有关，而且和原子壳层的结构有关。

如果引入一个物理量 ρ 代表电子和原子间能发生相互作用的最大距离，则 $Q = \pi\rho^2$ 的面积，叫做该原子有效截面。如上所述，原子的有效截面和电子的速度与原子光谱项有密切的关系，见图 1.4。Q 对于电子速度的相关性，用 $Q(v)$ 或 $Q(K_e)$ 表示，称为某原子光谱项的激发函数。图 1.4 是几条 Cd 谱线的激发函数。从图 1.4 知，当电子的动能：

$$K_e = \frac{m_e v^2}{2} < E_m \tag{1.5}$$

E_m 为 m 项的激发能量，Q 为零。

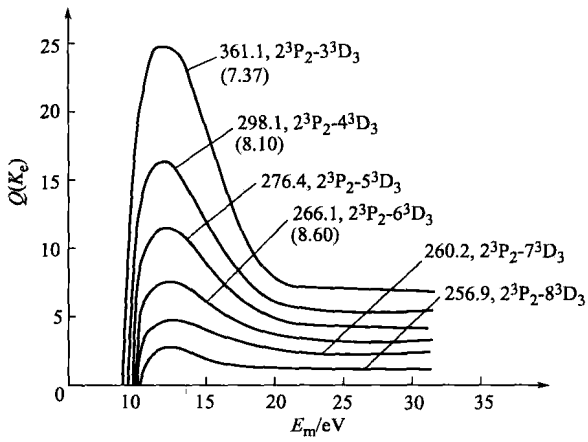


图 1.4 几条 Cd 谱线的激发函数

以 2^3P_2 为基础项，数字（如 361.1、298.1 等）表示相应跃迁谱线的波长，括号内的数字为该谱线的激发电位，即 E_m （单位：eV）

当 $K_e > E_m$ 时， $Q(K_e)$ 增加极快并迅速到极大值，但当 K_e 再大时， $Q(K_e)$ 又逐渐减少，这是因为电子的速度越快，在原子附近停留的时间就越短，对原子的激发作用就越小