

电站金属材料 光谱分析

林介东 李正刚 何中吉 杨厚君 胡平 编著



中国电力出版社
www.cepp.com.cn

电站金属材料 光谱分析

林介东 李正刚 何中吉 杨厚君 胡平 编著



中国电力出版社
www.cepp.com.cn

内 容 提 要

光谱分析是利用特征光谱研究物质结构或测定物质化学成分的方法,是一种古老的分析手段,随着仪器和分析方法的完善,其应用越来越广泛。

本书根据电站金属材料及合金的特点,介绍了光谱分析的基本原理和特点、原子发射光谱的形成及分析方法、金属材料的基本知识及锅炉、汽轮机主要部件用钢等,分析了电站金属材料主要合金元素看谱分析图谱与标志,并对电站金属常见钢号的验证方法和注意事项进行了重点阐述,最后所附的光谱彩色图谱可作为光谱检验人员现场分析的重要参考资料。

本书可作为电力工业理化检验人员资格考核的光谱分析培训教材,可供电力行业光谱检验人员和相关管理人员使用,还可供质量监督、机械、石油、化工、冶金、煤炭及其他有关行业技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

电站金属材料光谱分析/林介东等编著. —北京:
中国电力出版社, 2010

ISBN 978-7-5083-9925-6

I. ①电… II. ①林… III. ①电站-金属材料-光谱分析 IV. ①TG115.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 000519 号

中国电力出版社出版、发行

(北京三里河路 6 号 100044 <http://www.cepp.com.cn>)

北京丰源印刷厂印刷

各地新华书店经售

*

2010 年 4 月第一版 2010 年 4 月北京第一次印刷

710 毫米×980 毫米 16 开本 11.75 印张 205 千字

印数 0001—2500 册 定价 32.00 元

敬 告 读 者

本书封面贴有防伪标签,加热后中心图案消失
本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版 权 专 有 翻 印 必 究

「 前 言 」

随着电力工业的发展,高煤耗、高污染、低参数、小容量的发电机组逐渐被淘汰,发电机机组单机容量由 600MW 提高到 900~1000MW,蒸汽参数也由亚临界压力提高到超临界或超超临界压力,制造锅炉、汽轮机承压部件所采用的金属材料等级也越来越高。近年来,因为金属材料“材质错用”现象引起承压部件早期失效的例子屡次发生。为避免“材质错用”现象的出现,保障电力设备的安全运行,国家发展改革委电力行业的相关标准、规程都明确规定了电力设备金属部件在制造、安装、检修及老旧机组更新改造中必须对所用合金材质的零部件进行全面的材质复查,以确保发供电设备金属材料的材质符合设计要求。

光谱分析是电力设备金属材料材质检查不可缺少的重要分析手段。目前,由于电力设备金属材料等级越来越高,材料的合金化元素越来越复杂,相应给光谱分析人员提出了更高的要求。光谱分析人员一方面必须熟练地掌握光谱分析基础理论和技术知识,另一方面还应充分了解现场光谱检验工作常见问题并掌握解决办法。为了对电力设备金属光谱分析方法和过程进行规范化管理,保证光谱分析结果的一致性和可靠性,电力行业光谱分析人员要求做到持证上岗;相应地,全国电力工业理化检验人员资格考核委员会每年都各举办一期光谱检验员(高级)取证班和换证班,各省(市)电力工业理化检验人员资格考核委员会也不定期举办光谱检验员(普通级)取证班和换证班,培训对象包括科研院所、发电厂、电力建设单位、质量监督行业等相关人员。本书是应中国电力行业电力锅炉压力容器安全监督管理委员会文件(锅监委[2005]6号)要求,在电力工

业光谱检验人员资格考核培训教材的基础上编写而成的。本书资料翔实，图文并茂，集启发性、操作性、实用性于一体，无论是对光谱检验人员还是管理人员，都具有重要的指导意义和参考价值。

本书的编写得到了中国电力企业联合会标准化中心杜红纲、朱志强处长的大力支持，全国电力工业理化检验人员资格考核委员会委员兼秘书长李益民教授对本书进行了审核，并提出了很多宝贵意见，在此表示感谢！

全国电力工业理化检验人员
资格考核委员会副主任

林介东

2009年12月

目 录

前言

第一章 光谱分析概论	1
第一节 光谱分析的基本原理	1
第二节 光谱分析分类及特点	23
第三节 光谱分析简史	28
第二章 原子发射光谱分析	32
第一节 原子发射光谱的形成	32
第二节 激发光源	33
第三节 光谱仪	46
第四节 光谱分析方法	65
第三章 金属材料基本知识	76
第一节 合金元素在钢中的作用	76
第二节 合金钢的分类与编号	79
第三节 耐热钢的强化原理与分类	81
第四章 锅炉与汽轮机主要部件用钢	88
第一节 锅炉用钢	88
第二节 汽轮机主要部件用钢	98
第五章 电站金属看谱分析图谱与标志	109
第一节 铬、钼、钒的分析	109
第二节 钨、镍、钛、锰的分析	118
第三节 铜、硅的分析	128
第六章 电站金属常见钢号的验证	131
第一节 电站金属看谱分析的范围	131
第二节 电站金属的看谱分析及注意事项	135

附录 A	常用钢材的使用参数	140
附录 B	常用中外标准钢材对照表	141
附录 C	热力设备常用金属材料化学成分	142
附录 D	火力发电厂常用钢材的化学成分和力学性能	160
附录 E	常用焊条熔敷金属的化学成分和常温力学性能	171
附录 F	常用焊丝的化学成分	175
附录 G	Cr、Mo、V、W、Ni、Ti、Mn 光谱彩色图谱	177
参考文献		181

「光谱分析概论」

第一节 光谱分析的基本原理

一、光谱与光谱分析

光波是一种电磁波，具有波粒二象性。它们以横波形式向空间传播；在真空中，无论什么光都具有相同的传播速度，光速等于频率与波长的乘积。按照光的性质，可将光分为自然光、偏振光、单色光、复合光、相干光和散射光。

(一) 光与光谱

1. 自然光与偏振光

光是一种电磁波，而电磁波又是一种横波，即振动方向和传播方向相互垂直的波。光波是用相互垂直的电场强度 E 和磁场强度 H 来表征的。在光源中，大量原子或分子发光是无规则的，其电矢量 E 或磁矢量 H 在振动平面内以一切可能的方向、相同的振幅振动，这种光称为自然光。自然光是具有一切可能振动方向的许多光波的总和，这些振动方向是同时存在或迅速无规则地互相代替的，这一总和在统计上对于光线是对称的，它的特点是振动方向的无规则性，在各个方向观察效果都一样。自然光是非偏振光。非偏振光可以描述为两个正交的、振幅相同但相差随时间变化的平面偏振波重叠的结果。

如果电矢量 E 在振动平面内只沿一个方向振动，则这种光称为偏振光。振动方向 E 与传播方向 v 所组成的平面称为振动面；磁矢量振动方向 H 与传播方向 v 所组成的平面称为偏振面。这种偏振光也叫平面偏振光或称线偏振光。

由非偏振光得到偏振光的装置称为起偏镜，用线性起偏镜可得到平面偏振光。起偏镜的原理基于下列四种现象之一：吸收、反射、散射和线性双折射。常用的 Polaroid 片含有可吸收垂直于偏振方向的非偏振光组分的二色性物质，透过的光就是平面偏振光。

2. 单色光与复合光

具有确定频率（或波长）的光称为单色光。在光源中，大量原子或分子发光是具有各种频率和相位的，这种具有各种频率的光称为复合光。复合光可以

通过色散元件获得具有一定频带宽度的单色光。理想的单色光是一条几何线，但理想的单色光实际上是不存在的。通常所说的单色光是指频率范围很窄的单色光，如激光就是一种纯度较高的单色光。

3. 相干光与散射光

光波是具有可叠加性的。具有相同频率、相同振动方向、相等相位或相位差保持不变的两列光波称为相干光。相干光在某处相遇就会产生干涉现象而出现干涉花纹，干涉花纹是相干光在相遇处电矢量 E 的叠加结果。显然，同一光源两个不同部位产生的光不是相干光，只有利用同一光源、同一部位发出的光，并通过某些装置后才能获得相干光。光波通过非均匀介质传播时，其传播方向发生了改变，在光波传播方向的旁侧可以观察到的光称为散射光。介质均匀性越差，光散射越严重；波长越短，散射光越强。

光的辐射实际上是电磁辐射，光谱或波谱是按照频率或波长顺序排列的电磁辐射。电磁辐射包括无线电波（或射频波）、微波、红外线、可见光、紫外线、X 射线、 γ 射线和宇宙射线，这些统称为电磁波。由电磁波按频率或波长有序排列的光带（图谱）称为光谱，光谱实际上是电磁波谱。电磁波谱可以按波长分为射频波谱、微波波谱、光学光谱、X 射线光谱和 γ 射线光谱等。光学光谱又可分为紫外光谱、近紫外光谱、可见光谱、近红外光谱、红外光谱区和远红外光谱等。

（二）光谱分析及其种类

各种物质的辐射都直接反映物质的结构，也即是说，各种结构的物质都有自己的特征光谱。因此，根据物质的特征光谱，可以研究物质的结构和测定物质的化学成分。这种利用特征光谱研究物质结构和测定化学成分的方法，统称为光谱分析。因此，光谱分析是指应用光谱学的原理和实验方法分析物质的化学成分。

基于测量物质的光谱而建立的分析方法称为光谱分析法。根据获得光谱的方式，光谱分析方法一般可分为发射光谱法、荧光光谱法、吸收光谱法和拉曼散射光谱法等基本类型。

发射光谱是物质的分子或原子在外能（热能、电能、光能、化学能或生物能）作用下，由低能态过渡到高能态（即激发），然后自发跃迁到低能态时辐射（辐射跃迁）所得到的光谱。如果物质的激发是由于吸收光子引起的，那么所得到的光谱即为荧光光谱，荧光光谱是分子或原子的光致发光。吸收光谱则是由于物质的分子或原子吸收辐射能，由低能态过渡到高能态，使入射辐射能减小所得到的光谱。拉曼光谱基于分子对入射光的散射，是物质对辐射能选择

性地散射得到的，它与一般散射（只改变方向）不同，拉曼散射不仅改变辐射传播方向，而且还使辐射波长（或频率）发生变化。

二、电磁波与电磁波谱

光波是一种电磁波，因此光具有波动性（干涉、衍射、偏振显示）和粒子性（光电效应、康普顿效应）。

1. 光的波动性

光的波动性常用三个基本参量来描述，即波长（ λ ）、频率（ ν ）、光速（ c ），三者之间的关系为

$$\lambda = c/\nu \quad (1-1)$$

光在真空中的传播速度为 $3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ 。由于 c 一般是常数，因此光的波长越短，频率越高；反之，光的波长越长，频率越低。

在光谱分析中，波长单位过去常用 $\text{\AA}$ （读作埃），现国际计量波长的单位为 nm （纳米），在红外光谱区常以 μm （微米）为单位。各种波长计量单位之间的换算关系为

$$1\text{m}=1000\text{mm}=10^6\mu\text{m}=10^9\text{nm}=10^{10}\text{\AA}$$

$$\text{所以, } 1\text{nm}=10^{-9}\text{m}=10\text{\AA}, 1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}.$$

光的传播速度极快、频率极高，所以又有用波数（ $\bar{\nu}$ ）表示的。频率（ ν ）的单位是 Hz （ $1/\text{s}$ ），表示在给定时间内通过空间某一点波的数目；波数（ $\bar{\nu}$ ）表示单位长度内所含波的数目，单位是 $1/\text{cm}$ ；波长（ λ ）表示相邻两波峰之间的长度，单位是 cm ，由定义可知，波数应为波长的倒数。频率、波长和波数三者之间具有下列关系

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c_m} \quad (1-2)$$

式中 c_m ——光在介质中的传播速度。

2. 光具有粒子性

光是一种不连续的粒子流，这种粒子流称为光子。不同频率（ ν ）的光子具有不同的能量（ E ），其关系为

$$E = h\nu \quad (1-3)$$

式中 h ——普朗克常数，其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ （焦耳·秒）。

能量的单位有电子伏特（ eV ）、焦耳（ J ）和卡（ cal ）等。电子伏特（ eV ）表示一个电子在真空中通过 1V 电位差所获得的动能。

因为电子电荷 $e=1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ，所以 $1\text{eV}=1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \quad (1-4)$$

式中 h ——普朗克常数；

ν ——频率；

$\bar{\nu}$ ——波数；

c ——光速。

3. 电磁波谱

电磁波按波长或频率的有序排列，称为电磁波谱。不同波长的电磁波谱具有不同的能量，它由原子或分子内部的运动所产生。常用光谱分析法电磁波波长见表 1-1。

表 1-1 常用光谱分析法电磁波波长

波谱区名称		波长范围	跃迁能级类型	分析方法
γ 射线		0.000 5~0.14nm	原子核能级	放射化学分析法
X 射线		0.01~10nm	内层电子能级	X 射线光谱法
远紫外光		10~200nm	价电子或成键电子	真空紫外光度法
光学光谱区	近紫外光	200~400nm	价电子或成键电子能级	紫外分光光度法
	可见光	400~756nm	价电子或成键电子	比色法、可见分光光度法
	近红外光	0.756~2.5mm	分子振动能级	近红外光谱法
	中红外光	2.5~50mm	原子振动/分子转动能级跃迁	中红外光谱法
	远红外光	50~1000mm	分子转动、晶格振动能级跃迁	远红外光谱法
微波		0.03~100cm	电子自旋、分子转动能级跃迁	微波光谱法
射频 (无线电波)		1~1000m	磁场中核自旋能级跃迁	核磁共振光谱法

电磁波产生的机理不同，与物质的相互作用也有显著差别。电磁波谱按照能量高低可分为以下三个部分。

(1) 短波部分：包括 γ 射线和 X 射线。 γ 射线的能量最高，它产生于核反应；X 射线产生于原子内层电子能级跃迁。

(2) 中间部分：包括紫外线、可见光和红外线，统称为光学光谱。它们与原子和分子的外层电子的能级跃迁，以及分子的振动和转动能级跃迁相对应。一般所说的“光谱”仅指光学光谱。由于波长小于 200nm 的光线被空气吸收，因此有时称真空紫外光谱，而原子和分子能级跃迁得到的光谱，分别称为原子光谱和分子光谱。

(3) 长波部分：包括微波和射频波，习惯称为波谱。它能量低，适用于研究间隔很小的能级跃迁，如电子和原子核自旋分裂能级跃迁（顺磁共振和核磁



共振)。

电磁波的不同分类方法如下:

(1) 按波长区域不同分为远红外光谱、红外光谱、可见光谱、紫外光谱、远紫外光谱。

(2) 按光谱的形态或强度随波长(或频率)分布轮廓不同可分为线状光谱、带状光谱、连续光谱。线状光谱是原子发射或吸收的波长间隔较大的不连续的辐射;带状光谱是分子发射或吸收的波长间隔较小的不连续的辐射;连续光谱没有锐线或分立的谱带,它是由炽热的固体和液体、高压气体、电子离子复合或激发态分子解离等发射或吸收的一定波长范围内的连续的辐射。线状光谱和带状光谱是物质的特征光谱,分别由一些分立的谱线和多条波长(或频率)相接近的谱线形成的谱带组成;连续光谱没有分立的谱线或谱带,是非特征光谱。

(3) 按产生光谱的物质类型不同分为原子光谱、分子光谱、固体光谱。

(4) 按产生光谱的方式不同分为发射光谱、吸收光谱、散射光谱。

(5) 按激发光源的不同分为火焰光谱、弧光光谱、激光光谱、等离子体光谱等。

根据原子或分子的特征发射光谱来研究物质的结构和测定物质的化学成分的方法,称为发射光谱分析。发射光谱通常用火焰、火花、弧光、辉光、激光或等离子体光源激发而获得。发射光谱的波长与原子或分子的能级有关,在发射光谱分析中应用最广的是原子发射光谱分析。看谱镜分析、火焰光度分析都是原子发射光谱分析;等离子体发射光谱分析和激光显微光谱分析的出现,使原子发射光谱分析获得了新的发展。

三、原子光谱与原子光谱分析

1. 原子光谱分析的种类

原子光谱可分为原子发射光谱、原子吸收光谱和原子荧光光谱。这三种光谱均是线光谱,是基于原子外层电子的跃迁,其波长涉及真空紫外、紫外、可见和近红外光区。原子光谱分析(Atomic Spectrometry)有原子发射光谱分析(Atomic Emission Spectrometry, AES)、原子吸收光谱分析(Atomic Absorption Spectrometry, AAS)和原子荧光光谱分析(Atomic Fluorescence Spectrometry, AFS)三个分支。原子发射光谱分析是基于光谱的发射现象;原子吸收光谱分析是基于对发射光谱的吸收现象;原子荧光光谱分析是基于被光致激发的原子的再发射现象。

对于原子发射光谱分析,物质原子化和激发过程通常是在同一光源中进行

的,例如一些热激发光源(电弧、火花、ICP光源等),在高温作用下物质解离形成的原子在其各能级间有不同的分布,此时可由于自发跃迁而产生光辐射,形成原子发射光谱。

通常,原子发射出大量的原子及离子光谱,包括自远紫外至可见、近红外很广的光谱域,并有元素灵敏线可选作分析线。原子发射光谱分析法可同时作多元素测定,它几乎可以测定元素周期表中的全部元素,并且是一种灵敏、快速的分析方法。它应用范围十分广泛,不论是固态、液态还是气态样品都可以直接分析,是元素检测的一种重要手段。

原子吸收光谱分析,是利用物质的基态原子可以吸收特定波长单色辐射的光子,其吸收量的大小与物质原子浓度成比例的关系为基础的,采用的光源多是稳定的元素空心阴极灯或者无极放电灯。它们的光谱简单,一般可采用低色散率的光谱仪器。

原子荧光光谱分析,是基于自由原子吸收特定波长光子后激发至高能态,然后再跃迁返回至基态或低能态而发出的光辐射,这样的辐射称为荧光辐射。荧光辐射的强度除与自由原子的浓度成比例外,还随激发光强度的增大而增强。这种荧光强度很弱,但它没有一般热激发光源强的背景辐射,因而可以得到很低的检出限。原子荧光辐射谱线很少,可采用低色散率光谱仪器分出荧光谱线,甚至采用简单滤光片即可。原子荧光辐射对激发光波长的选择性很强,通常是逐个元素进行分析。原子荧光辐射有饱和效应,即当激发光强增大到一定的高值时,荧光辐射不再增强。

2. 原子发射光谱分析过程

原子发射光谱分析是根据自由原子(或离子)外层电子辐射跃迁得到的发射光谱研究物质的组成和含量,亦称发射光谱分析(过去常简称光谱分析)。一般包括两个过程,即光谱的获得过程和光谱的分析过程。为了得到光谱,须经过下列步骤:

(1) 蒸发。把分析物转变为气态,并使其原子化(或离子化)及激发发光即为蒸发。蒸发需借助于光源(如火焰、电弧和火花等)来实现。

(2) 分光。把发射的各种波长的辐射分散开成为光谱即为分光。分光由光谱仪的分光系统(如棱镜和衍射光栅等)实行。

(3) 检测。对分光后得到的不同波长的辐射进行检测。这一步骤用检测器(如眼睛、相板及光电器件等)来完成。

由所得特征谱线的波长便可进行物质的定性分析;由所得光谱线的强度,便可进行物质的定量分析。

物质光谱的获得过程和分析过程可以分别进行,也可同时进行。前者属于摄谱分析法,即把物质的光谱预先记录在相板(感光板)上,然后在特定的仪器上测定光谱的波长和强度,以进行定性和定量光谱分析;后者属于目视及光电直读分析法,即直接用眼睛、光电管或 CCD (Charge Coupled Device, 全称为电荷耦合器件。它主要由一种高感光度的半导体材料制成,能把光线转变成电荷,然后通过模数转换器芯片将电信号转换成数字信号,数字信号经过压缩处理传到电脑上就形成所采集的图像)作为检测器,直接进行波长的观察及强度的测量,以进行定性和定量分析。

发射光谱仪器一般均包括光源、分光系统和检测系统三部分。发射光谱分析的过程及所用的主要仪器框图如图 1-1 所示。

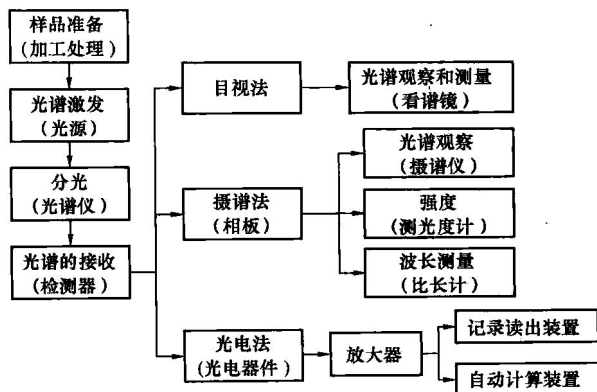


图 1-1 发射光谱分析的过程及所用的主要仪器框图

四、原子结构与原子光谱

物质是由原子或分子组成,原子和分子是产生光谱的基本粒子。原子光谱是由于原子核外电子在不同能级间跃迁而产生的光谱;分子光谱是在辐射能的作用下,分子内能级间的跃迁产生的光谱。

原子光谱是物质原子外层电子被激发而辐射的光辐射所组成的原子发射光谱。原子光谱与原子结构有着密切的联系。要掌握光谱分析的基本理论,就必须研究原子、分子的结构和内部运动状态。

(一) 原子结构与运动状态

1. 原子结构层次

原子由带正电的原子核和围绕原子核旋转的带负电的电子组成。原子核又由中子和质子组成。一般情况下,原子中的质子数和电子数相等,故原子呈中性。

不同元素的原子核，核内质子数不同，所以各元素之间性质不同。

核外电子的运动并不是自由的，原子中每个电子都具有一定的能量，并且电子在原子核外是按能量的高低分布的。

2. 每个电子的运动状态

电子能量的高低与电子在核外的运动状态有关。

核外电子是由许多电子层（或主能层）组成的，每个电子层包含许多亚层或能级，而每个亚层又包含许多原子轨道，每个原子轨道又由两个分轨道组成，对每个电子在核外的运动状态，可用量子理论的四个量子数（ n 、 l 、 m_l 、 m_s ）来描述，分别称为主量子数、轨运动角量子数（或简称角量子数）、轨运动磁量子数（或简称磁量子数）及旋运动磁量子数（或简称自旋量子数），并分别用以标记电子层、能级（亚层）、原子轨道和分轨道。

（1）主量子数 n 。描述电子在哪一个电子层上运动，即电子云的层次。因核外电子在空间排布是由近到远分成几个层的，或者说具有壳层结构。离核最近、能量最低的电子层叫第一层，用 $n=1$ 表示，再远分别用 $n=2, 3, \dots$ 表示第二，第三， $\dots$ 电子层。习惯上，K, L, M, N, O, P, Q 表示主量子数 $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ 。不同层次的电子，与原子核的距离不同，也就是电子轨道的半径不同，因而原子的能量也不同。主量子数同电子与原子核之间的作用相关联，决定电子运动状态的主要能量，即

$$E = -\frac{Z^2}{n^2}R \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1-5)$$

式中 Z ——原子序数；

R ——里德伯（Rydberg）常数， $R=2.2 \times 10^{-18} \text{ J}$ 或 13.6 eV ；

n ——可取任意正整数，其值越大，能量越高。

对于氢原子来说，原子序数 $Z=1$ ，由式（1-5）可见， n 越小，原子的能量越小，即原子所处的能级越低； n 越大，原子的能量越大，原子所处的能级越高，而且，能量越高，能级越密。当能量足够高时，能级几乎连成一片，并趋向一个固定的极限。超过了这个极限，电子就脱离原子体系，成为自由电子而出现连续能级。

（2）角量子数 l 。描述电子云的形状，在同一电子层中运动的电子其能量也有一定差别，这种差别与电子云的形状有关，因此在同一电子层中又有可按能量高低划分成不同的能级或亚层， l 的取值为 $0, 1, 2, 3, \dots$ ，与其相对应的电子云符号为 s, p, d, f, $\dots$ ，同一电子层中电子的能量顺序一般为 $s < p < d < f < \dots$ 。同一壳层中不同形状的轨道上的电子具有不同的角动量，因而原子

的能量状态也不同。角量子数反映了同一壳层中的电子还可能存在不同的电子云（轨道）形状，它同电子云的形状相关联，决定了电子在轨道上运动的角动量，即

$$P_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (l = 0, 1, 2, \dots, n-1) \quad (1-6)$$

式中 h ——普朗克（Planck）常数， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ；

l ——从 0 到 $n-1$ 的正整数，共 n 项，就是说，每个 n 相同的电子层最多可有 n 个 l 不同的亚层或能级， l 值越大，能量越高。

(3) 磁量子数 m_l 。描述电子云在空间的伸展方向， m_l 的取值为 0, ± 1 , $\pm 2, \dots, \pm l$ ，可见，对同一个 l 值有 $2l+1$ 个不同的 m_l 值。磁量子数同电子云伸展方向相关联，决定轨运动角动量 P_l 在外磁场方向的分量，即

$$P_{m_l} = m_l \frac{h}{2\pi} \quad (m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l) \quad (1-7)$$

$l=0$ 的 s 电子云，球形， $m_l=0$ ；

$l=1$ 的 p 电子云，三个不同相互垂直的伸展方向， $m_l=3$ ；

$l=2$ 的 d 电子云，有五个伸展方向， $m_l=5$ ；

$l=3$ 的 f 电子云，有七个伸展方向， $m_l=7$ 。

(4) 自旋量子数 m_s 。描述电子的自旋， m_s 的取值为 $\pm \frac{1}{2}$ ，即每个电子的原子轨道只可能有两个分轨道，或者说电子自旋只有顺时针和逆时针两个方向。同一壳层、同一轨道，由于电子自旋的动量的方向不同，原子的能量也有较小的差别，这种较小的差别，使原子的能级具有精细结构。

决定电子自旋运动角动量 P_{ms} 在外磁场方向上的分量，即

$$\left. \begin{aligned} P_{ms} &= m_s \frac{h}{2\pi} \\ m_s &= \pm S = \pm \frac{1}{2} \end{aligned} \right\} \quad (1-8)$$

实验证明，同一原子中不可能有两个电子具有完全相同的四个量子数，或者说同一原子中不可能同时存在两个运动状态完全相同的电子，亦即每个分轨道只能容纳一个电子。这就是著名的泡利（Pauli）不相容原理。根据这个原理，可以方便地推算出电子的每个原子轨道、每个能级（亚层）及每个电子层最多能够容纳的电子数目。每个轨道只能容纳 2 个电子，s 能级只有一个轨道，故只能容纳 2 个电子；p 能级有 3 个轨道，故可容纳 6 个电子；d 能级和 f 能级分别有 5 个和 7 个轨道，故最多可分别容纳 10 个和 14 个电子。例如，钠

原子核有 11 个正电荷，核外有 11 个电子，其核外电子分布为： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。

3. 多电子原子的量子数

以上只是原子核外每个电子的运动状态，对于多电子原子而言，情况就要复杂得多。所有价电子的轨道角动量之间存在着耦合作用，因此多电子原子的量子数与单电子的量子数（除主量子数外）在物理意义上有所不同。

(1) 总角量子数 L 。总角量子数 L 等于每个电子的角量子数 l 的矢量和。

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (1-9)$$

对于外层有两个电子的情况，总角量子数 L 的取值为： $(l_1 - l_2) \leq L \leq (l_1 + l_2)$ 。

(2) 总自旋量子数 S 。每个电子的自旋量子数 $S = \frac{1}{2}$ ，在一个原子内，外层各个电子的自旋方向或者相互平行，或者相互反平行，这样，总自旋量子数 S 的取值为：

$S = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ （价电子为偶数）；

$S = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2, \dots$ （价电子为奇数）。

(3) 总内量子数 J 。总内量子数 J 表示整个原子的总轨道角动量 L 和总自旋角动量 S 耦合，即矢量和。总内量子数取值为：当 $L > S$ 时， $(L - S) \leq J \leq (L + S)$ ，共 $2S + 1$ 个值；当 $S > L$ 时， $(S - L) \leq J \leq (S + L)$ ，共 $2L + 1$ 个值。

显然，用四个量子数 n 、 L 、 S 、 J 可以推断原子中可能存在的电子组态。需要强调的是，除了价电子外，内层电子的总角动量和总磁矩都为零，因此原子可能存在的电子组态，只需考虑价电子即可。另外，两个或多个价电子原子可能形成的能级中，除基态能级外，通常都是先考虑一个价电子被激发到上能级。两个（或多个）价电子同时被激发也有可能，但由于需要更大的能量，它们所形成的光谱一般不容易被观察到。例如，Ca 原子能级图就是一个价电子留在 4S 态，另一个价电子可能被激发到 3P、3D、4S 等态。

4. 价电子

在最外层轨道上运动的电子叫价电子。它们与原子核的结合力最不牢固，故极易受到外来作用的影响。对发射光谱来说，感兴趣的常是最外层电子，也称为光学电子。因为在进行光谱分析时，一般在激发光源的作用下，只是使组成样品原子中最外层电子受激发而发射光谱。

上面指出的几个量子数所规定的电子的运动状态，实际上也是电子的能量状态。因为电子的运动状态决定了它的能量状态，也代表了原子处于一定状态