目　录

前　言

第一章　原子光谱的理论基础 …… 1～28

一、原子光谱的规律性 …… 1
二、原子的结构与光谱的产生 …… 3
三、原子的能级 …… 6
（一）单电子原子的量子数及其物理意义 …… 6
（二）电子的核外排列 …… 7
（三）多电子原子中的能级及原子的光谱项 …… 7
四、原子的激发与电离 …… 10
（一）等离子体的概念 …… 10
（二）激发过程 …… 11
（三）激发能级的分布 …… 12
（四）谱线强度 …… 13
（五）原子的电离 …… 15
（六）元素激发和电离与周期表的关系 …… 17
五、谱线的强度及其影响因素 …… 18
（一）温度及电离度的影响 …… 18
（二）解离平衡的影响 …… 19
（三）诸影响因素的综合考虑 …… 20
（四）试样组成对谱线强度的影响 …… 21
（五）激发温度的测量 …… 22
（六）电子浓度的测量 …… 24
六、谱线的轮廓与增宽 …… 24
（一）谱线的轮廓 …… 24
（二）谱线的自然宽度 …… 25
（三）Doppler增宽 …… 25
（四）碰撞增宽 …… 26
（五）场致增宽 …… 26
（六）谱线的自吸增宽 …… 27

第二章　激发光源 …… 29～69

一、火焰光源 …… 29
二、火花光源 …… 30
三、电弧光源 …… 33
（一）直流电弧 …… 33

需要全本请访问 www.ertongbook.com

（二）交流电弧……34
（三）多用电弧发生器……35
（四）可控硅电弧光源……36
（五）电弧放电的特性……38
四、等离子体光源……41
（一）直流等离子体光源（DCP）……41
（二）电感耦合等离子体光源（ICP）……43
1.ICP 光源的优缺点……43
2.ICP光源的装置及其形成……44
3.ICP光源的特性……46
4.ICP光源的气流……47
5.ICP光源的重要工作参数……48
6.水平放置的 ICP——端视法……49
7.高频发生器……50
8.ICP 光源的激发机理……58
9.ICP 光谱分析的干扰……61
（三）微波等离子体光源（CMP 与 MIP）……66
五、辉光放电光源……67
第三章 光谱仪器……70～124
一、棱镜摄谱仪……70
（一）棱镜的分光原理……70
（二）棱镜摄谱仪的主要性能……71
1.色散率……71
2.摄谱仪的分辨率……73
3.摄谱仪的集光本领……75
4.波长范围……76
（三）常用棱镜摄谱仪装置……77
1.棱镜种类……77
（1）Cornu 棱镜……77
（2）Littrow 棱镜……77
（3）Rutherford-Browning复合棱镜……77
（4）Abbe式恒偏向棱镜……77
2.典型光路示意图……77
（1）中型水晶摄谱仪……77
（2）大型自准式摄谱仪……77
（3）玻璃棱镜摄谱仪……77
二、光栅摄谱仪……79

（一）光的波动与干涉……79
（二）光的衍射……80
（三）衍射光栅……83
（四）平面反射光栅……84
1.平面反射光栅的光栅方程……84
2.平面反射光栅的特点……85
3.平面反射光栅摄谱仪的主要性能……86
4.“理想”光栅的缺陷……88
5.闪耀光栅……89
6.平面光栅摄谱仪装置……91
（五）阶梯光栅……93
1.阶梯光栅……93
2.谱级分离……94
3.中阶梯光栅……95
4.机刻光栅的缺点——鬼线……97
（六）全息光栅……98
1.原理……98
2.全息光栅的制造……98
3.全息光栅的特点……98
（七）凹面光栅……99
1.凹面光栅及其装置……99
（1）Rowland 圆……99
（2）Rowland圆的聚焦原理与成象条件……99
（3）Paschen-Range 装置……100
（4）Wadsworth 装置……101
2.凹面光栅的主要性能……102
三、照明系统……103
（一）单透镜照明……103
（二）三透镜照明系统……104
（三）交叉圆柱面透镜照明系统……105
四、其他辅助仪器……106
（一）映谱仪……106
（二）测微光度计……106
（三）光电译谱自动测量装置……108
1.光栅定位全光谱扫描……108
2.标志谱线法分段自动扫描……110
（四）比长仪……111

五、光电直读光谱仪 …… 111
（一）光电记录的原理 …… 111
1.光电检测器 …… 111
2.光电倍增管的基本特性 …… 111
3.光电检测原理 …… 114
4.电子计算机的应用 …… 116
（1）确定校正曲线……116
（2）校正曲线偏移的校准……116
（3）光谱背景和空白值的扣除……117
（4）元素间干扰的校正……117
（5）机电控制……117
（6）数据的统计和存储、打印……117
（7）仪器操作的自动化……117
（8）资料贮存……117
（二）光电直读光谱仪的类型 …… 118
1.多道光量计 …… 118
2.单道扫描光量计 …… 120
3.分光系统 …… 122
（1）典型的Czerny-Turner 平面光栅单色器 …… 122
（2）复式单色器……122
（3）中阶梯光栅分光装置……122
（4）凹面光栅分光装置……122
4.单道扫描光量计的功能 …… 122
（三）联合型光量计 …… 123

第 四 章 相板的性质及其处理……125～141

一、相板的一般性质 …… 125
（一）乳剂及卤化银的感光原理 …… 125
（二）相板的灵敏度 …… 125
（三）相板的分类 …… 128
（四）黑度与曝光量的关系——乳剂特性曲线 …… 128
（五）互易律失效和断续照明效应 …… 130
二、乳剂特性曲线 …… 130
（一）乳剂特性曲线的绘制 …… 130
（二）特线曲线的应用 …… 132
三、暗室处理 …… 133
（一）显影 …… 134

（二）显影的抑止 …… 138
（三）定影 …… 138
（四）水洗及干燥 …… 139
四、谱线的测量 …… 140
（一）测微光度计的读数标尺 …… 140
（二）测光注意事项 …… 141

第五章 发射光谱定量分析基础 ……142～173

一、基本原理 …… 142
二、基体干扰与内标原理 …… 143
（一）基体干扰影响 …… 143
1.元素的蒸发行为 …… 144
2.对谱线激发的影响 …… 144
（二）内标原理和内标元素的选择 …… 145
1.内标原理 …… 145
2.内标的选择 …… 146
3.用背景作内标 …… 149
三、缓冲剂及载体 …… 150
（一）缓冲剂和载体的作用 …… 150
1.控制及稳定电弧温度 …… 150
2.改善弧烧状况及消除试样的喷溅 …… 151
3.控制元素的蒸发行为 …… 151
4.增加弧焰中的原子浓度，降低元素的检出限 …… 152
5.控制光谱背景的发射 …… 152
6.稀释分析样品 …… 152
（二）缓冲剂及载体的选择 …… 153
四、定量分析方法 …… 153
（一）三标准试样法 …… 153
（二）增量法 …… 154
1.直线外推法 …… 154
2.曲线逼近法 …… 156
五、背景的来源、影响及扣除 …… 156
（一）背景的来源 …… 156
（二）背景对测定的影响 …… 157
（三）扣除背景的方法 …… 158
（四）氰带的消除 …… 159
六、元素的干扰影响及分析数据的校正 …… 160

需要全本请访问 www.ertongbook.com

（一）干扰元素对分析通道的干扰情况 …… 161
1.谱线重叠干扰 …… 161
2.干扰元素产生的“背景”干扰 …… 162
（二）校正因数 K 值和分析数据的校正 …… 163
1.校正因数 K 值的测算 …… 163
2.分析数据的校正 …… 164
七、标准试样的制备 …… 167
（一）粉末标准试样的制备 …… 167
（二）标准溶液的制备 …… 168
八、发射光谱分析的误差及统计方法 …… 168
（一）光谱定量分析误差的来源 …… 168

第六章 岩石矿物的光谱半定量分析 …… 174～186

一、概述 …… 174
二、标准的配制 …… 175
三、元素含量的判别——谱线黑度的估计方法 …… 177
（一）黑度比较法 …… 177
（二）谱线呈现法 …… 178
（三）匀称线组法（看谱镜法） …… 178
（四）阶梯减光器法 …… 179
（五）标准黑度纸法 …… 179
（六）黑度测量法——光电译谱、计算机联机的近似定量方法 …… 180
四、译谱 …… 180
（一）译谱的基本技术 …… 180
（二）鉴别谱线干扰的经验 …… 181
五、摄谱 …… 181
（一）岩石、矿石的半定量全分析 …… 182
（二）化探样品的半定量分析 …… 182
（三）水样的半定量分析 …… 182
（四）单矿物的半定量分析 …… 183
（五）水平电极撒样法或吹样法半定量分析 …… 183
六、元素的地球化学性质和蒸发、激发特性 …… 184

第七章 地质样品的电弧光谱分析方法 …… 187～231

一、试样从电极孔穴中蒸发的方法 …… 187
（一）电极形状的选择 …… 187
（二）电极孔穴中元素的蒸发特性 …… 188

（三）电极孔穴中元素的蒸发顺序 …… 189
（四）电极孔穴中原子蒸气的扩散作用 …… 190
（五）蒸发速度与谱线强度 …… 190
二、水平电弧撒样法和吹样法 …… 191
（一）水平电弧的一般性质 …… 191
（二）水平电弧撒样法的特点及应用 …… 191
（三）水平电弧吹样法的特点及应用 …… 192
三、转盘法、纸条法和压饼法 …… 193
（一）转盘法 …… 193
（二）纸条法 …… 193
（三）压饼法 …… 194
四、溶液法 …… 194
（一）将溶液直接引入电弧的方法 …… 194
（二）溶液转化为固体状态引入电弧的方法 …… 195
（三）溶液成分对谱线强度的影响 …… 196
五、地质样品的电弧光谱分析法 …… 196
（一）中等挥发及难挥发元素的直接燃烧法 …… 196
1.硼、铜等19个元素的同时测定 …… 196
2.硼、铍等17个元素的同时测定 …… 197
3.铌、锆、铬、钒、镧、钇、钪、铝、镱及钛的测定 …… 199
4.铍的测定 …… 201
5.钡和锶的测定 …… 202
（二）痕量易挥发元素的载体蒸馏法 …… 202
1.银、砷、铋、镉、铟、锗、铅、锑、锡、铊和锌的测定 …… 203
2.砷、金、铋、镉、镓、锗、铟、铅、锑、锡、铊和锌的测定 …… 204
3.银和锡的测定 …… 206
4.硼和锡的测定 …… 206
5.镓的测定 …… 207
6.铟和锗的测定 …… 208
7.锗的测定 …… 209
（三）痕量难挥发元素的电弧浓缩法 …… 210
1.铌、钽、锆、铪、钨和钼的测定 …… 210
2.稀土元素及钪、钍的测定 …… 213
（四）痕量多元素的加罩电极法 …… 215
（五）化学光谱法测定金、银和铋 …… 220
1.金的测定 …… 220
2.银和铋的测定 …… 224

（六）某些单矿物分析法 …… 225
1.铌钽矿物中铌、钽的测定 …… 225
2.锆和铪的测定 …… 227
3.锆铪比值的测定——匀称线对法 …… 227
4.稀土矿物中稀土元素及钍的测定 …… 228

第八章 ICP光谱分析方法 …… 232～273

一、ICP光源的试样引入方法 …… 232
（一）气动雾化器 …… 232
（二）超声波雾化器 …… 234
（三）去溶装置 …… 237
（四）氢化物发生法 …… 238
（五）微量溶液进样法 …… 238
（六）粉末样品直接进样 …… 240
（七）固体样品间接进样 …… 241
二、地质样品的ICP光谱分析方法 …… 242
（一）化探样品中多元素ICP多道光电直读光谱分析方法 …… 242
1.ICP多道光电直读光谱法测定钡等37个元素 …… 242
2.化探样品中钡等28个元素的ICP光电直读光谱法测定 …… 243
3.PAN沉淀富集—ICP摄谱法测定镉等31个元素 …… 246
4.端视ICP摄谱法测定化探样品中钡等20个元素 …… 249
5.砷、锑、铋、镉、锡、锗的碘化铵挥发—ICP光谱分析测定 …… 252
6.阳离子交换树脂分离富集—ICP光谱分析测定铌和钽 …… 253
7.阴离子交换富集—ICP光谱分析法测定铀和镉 …… 254
（二）硅酸盐等样品及单矿物分析 …… 255
1.硅酸盐样品中二氧化硅等10个项目的ICP光谱法测定 …… 255
2.石灰岩中三氧化二铝等7个项目的ICP光谱法测定 …… 256
3.天青石中氧化钡和氧化锶的测定 …… 257
4.黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等硫化矿单矿物的ICP光谱分析 …… 258
5.方钍石和晶质铀矿的ICP光谱分析 …… 261
（三）水样中痕量多元素的ICP光谱法测定 …… 262
（四）稀土元素分量及钪的ICP光谱法测定 …… 263
1.超痕量稀土元素分量及钪的测定方法（A） …… 263
2.超痕量稀土元素的测定（B） …… 267
3.超痕量稀土元素的测定（C） …… 269
4.ICP多道直读光谱仪测定稀土元素 …… 270

5.ICP 单道扫描光电直读光谱分析测定稀土元素 …… 271

第 九 章　X-射线的物理基础 …… 274～286

一、X-射线的基本性质 ……274
（一）概况 …… 274
（二）X-射线的性质 …… 275
（三）连续光谱与特征光谱 …… 275
（四）Auger效应 …… 278
（五）荧光产额 …… 279
（六）X-射线的吸收与散射 …… 280
（七）X-射线的衍射 …… 282
二、X-射线的产生 …… 283
（一）X-射线的激发 …… 283
（二）质子激发X-射线光谱分析 …… 283
三、X-射线荧光光谱的激发 …… 284
（一）一次、二次、三次荧光的含义 …… 284
（二）一次荧光强度的一般表达式 …… 285
（三）厚试样荧光强度的表达式 …… 286
（四）薄试样荧光强度的表达式 …… 286

第 十 章　仪器装置 ……287～298

一、X-射线发生器 …… 287
（一）X-射线发生器 …… 287
（二）高压发生器的技术要求 …… 287
（三）高压发生器的安全保护电路 …… 288
二、X-射线管 …… 288
（一）结构特点和类型 …… 288
（二）侧窗型X-射线管 …… 288
（三）端窗型X-射线管 …… 289
（四）靶元素与分析元素的关系 …… 289
（五）使用X-射线管注意事项 …… 290
三、分光计 …… 290
（一）准直器 …… 290
（二）分析晶体 …… 291
（三）探测器 …… 294
（四）测角器 …… 296
（五）分光计的其他装置 …… 296

四、测量记录仪器 …… 296
五、常用波长色散X-射线荧光光谱仪 …… 297
（一）单道自动光谱仪 …… 297
（二）多道自动光谱仪 …… 297

第十一章 定量分析基础 ……299～316

一、基体效应 …… 299
（一）吸收效应 …… 299
（二）增强效应 …… 300
（三）物理效应 …… 300
二、定量分析方法 …… 301
（一）外标法 …… 301
（二）内标法 …… 301
（三）散射线内标法 …… 302
（四）峰背比法 …… 303
（五）可变内标法 …… 304
（六）稀释法 …… 305
（七）增量法 …… 306
（八）薄样法 …… 306
（九）化学预富集法 …… 307
三、基体效应的数学校正法 …… 307
（一）经验系数法 …… 307
（二）基本参数法 …… 309
（三）基本参数法与经验系数法相结合的方法 …… 310
（四）等效波长法 …… 311
四、X-射线光谱分析的误差统计 …… 313
（一）累加计数的计数误差 …… 313
（二）强度计数误差 …… 314

第十二章 XRFA 法在地质工作中的应用 …… 317～370

一、硅酸盐分析和其他岩石分析 …… 317
（一）概述 …… 317
（二）仪器设备和试剂 …… 317
（三）制样方法 …… 317
（四）操作手续 …… 320
（五）α系数 …… 325
1.理论 α 系数的计算 …… 325

2.不同稀释比的α系数表 …… 327
3.α系数的转换公式 …… 327
二、化探样品中多元素的分析 …… 338
（一）仪器设备 …… 338
（二）试样的制备 …… 338
（三）试样的分析 …… 340
1.仪器条件 …… 340
2.仪器漂移的校正 …… 341
3.背景校正 …… 342
4.谱线重叠的校正 …… 345
5.吸收-增强效应的校正 …… 345
6.检出限 …… 349
7.分析精密度 …… 350
8.准确度 …… 350
9.分析步骤 …… 351
三、稀有和稀土元素的分析 …… 352
（一）稀土氧化物中15个稀土元素的测定 …… 352
（二）地质样品中15个痕量稀土元素的测定 …… 355
（三）高含量铌、钽、锆和铪的测定 …… 358
（四）硅酸盐中低含量铌、钽、铷、锶、镓、钍、铀、钇、锆和铪等元素的测定 …… 360
四、单矿物分析 …… 360
（一）硅酸盐矿物分析 …… 360
（二）锆英石单矿物分析（A） …… 362
（三）锆英石单矿物分析（B） …… 364
（四）钨单矿物中主要组分的测定 …… 365
（五）铌铁矿和钽铁矿单矿物中Nb、Ta、Fe、Mn、Ti的测定 …… 366
五、氟、氯、溴、碘的分析 …… 367
（一）磷矿中碘的测定 …… 368
（二）岩盐中氯和溴的测定 …… 369
（三）磷矿石中氟的测定 …… 370

第十三章　化学预富集的XRFA …… 371～383

一、概述 …… 371
二、仪器设备及制样装置 …… 371
（一）仪器设备 …… 371
（二）制样装置 …… 371

需要全本请访问 www.ertongbook.com

三、富集方法 …… 372
（一）有机物沉淀与共沉淀预富集法 …… 372
1.水杨基萤光酮沉淀、活性炭吸附XRF 测定矿石中的铌、钽……373
2.对溴苦杏仁酸沉淀 X-射线荧光光谱法测定矿石中的锆和铪……373
3.碲共沉淀X-射线荧光光谱法测定矿石选冶样品中的金、银、
铂、钯 …… 374
4.碲共沉淀 X-射线荧光光谱法测定矿石及天然水中的砷……374
5.砷共沉淀XRF 法测定矿石中低含量的硒和碲……375
（二）活性炭吸附预富集法 …… 376
1.活性炭静态吸附 XRFA 法测定矿石及选冶样品中的金……376
2.辉钼矿中铼的XRF 测定……376
（三）离子交换分离富集法 …… 377
1. 742树脂粉静态吸附 XRFA 法测定矿石及选冶样品中的铀 ……377
2. 743树脂粉静态吸附 XRFA 法测定矿石及选冶样品中的钍 ……378
（四）反相色谱萃取富集法 …… 378
1.P_{204}硅胶萃取色谱富集XRFA法测定矿石中低含量的铀、钍、铕…… 379
2.P_{507} 萃取色谱富集 XRFA法测定矿石中低含量的钇…… 379
（五）离子交换树脂纸分离富集法 …… 380
1.离子交换纸富集 XRFA 法测定岩石中痕量稀土元素及铕……380
2.阳离子交换纸静态吸附 XRFA 法测定矿石及选冶样品中的钍……381
3.阳离子交换树脂纸静态吸附XRFA法测定矿石中低含量的钇 …… 382
（六）萃取膜富集法 …… 382
（七）其他方法 …… 383
四、分析结果的计算 …… 383
第十四章 XRFA仪器的日常保养和安全防护 …… 384～388
一、日常保养 …… 384
（一）仪器环境条件的监查 …… 384
（二）仪器启动和关闭时应注意事项 …… 384
（三）仪器设备定期保养和调试 …… 385
二、安全保护 …… 386
附录
一、元素的原子及其离子的电离能（eV） …… 389
二、元素及其化合物的熔点和沸点 …… 391
三、化学元素在地壳内的含量 …… 393
四、稀有和分散元素在最常见矿物中的含量 …… 396

五、加罩电极法、直接燃烧法和电弧浓缩法光谱定量分析的检出限比较表 …… 399
六、光谱半定量分析常用分析线与检出限 …… 401
七、光谱半定量分析元素检出限比较表 …… 410
八、ICP 光谱分析的元素检出限与线性范围 …… 413
九、ICP 光谱分析主要分析谱线表 …… 414
十、黑度换值P …… 437
十一、光谱背景的校正值D …… 440
十二、标准储备液制备（配制1 L 溶液的称量重） …… 443

第一章　原子光谱的理论基础

一、原子光谱的规律性

早在19世纪中，人们已积累了一些原子光谱的实践知识。Bunsen及Kirchhoff最先将分光镜应用于元素的鉴别及分析，并将元素与其特征谱线相联系，认识到线光谱是原子发射的。1885年，Balmer根据氢光谱在可见光区域的一组特征谱线的波长数据进行研究，发现这一组谱线的波长（λ）具有一定的规律性，可用下式表示：

$$\lambda = B\frac{n^2}{n^2-4} \qquad (1\text{-}1)$$

式中，B为经验常数，$n=3$，4，5，……等正整数。在光谱学中常用波数$\tilde{\nu}$表示谱线的频率，则上式可改写为：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B}\left(\frac{1}{4}-\frac{1}{n^2}\right) = \tilde{R}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right) \qquad (1\text{-}2)$$

式中，$\tilde{R}$称为Rydberg常数，经实验确定$\tilde{R}$的值为$1.096\,776\times10^7\,cm^{-1}$。通常将这一组氢光谱（见图1—1）称为**Balmer系**。当$n=3$时，即为Balmer系第一条谱线的波数；$n=4$时，即

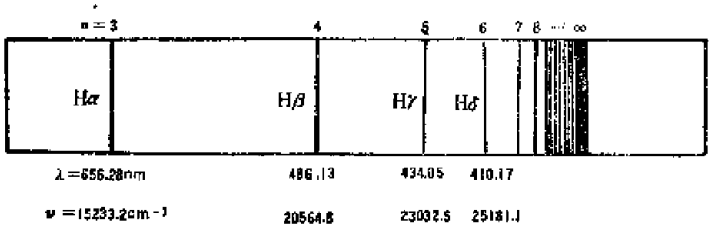


图 1—1　氢原子光谱的Balmer系

为第二条光谱线的波数；余类推。$n=\infty$时，$\tilde{\nu}=\frac{\tilde{R}}{2^2}$，即为该线系的极限波数。

根据公式（1-2）计算出的Balmer系几条谱线的波数与用实验测得的数值极为相符，见表1—1。

表 1—1　Balmer系谱线计算值与实测值的比较

谱　线	计算值 (nm)	实验值 (nm)	差　值 (nm)
H_α ($n=3$)	656.208	656.210	+0.002
H_β ($n=4$)	486.080	486.074	−0.006
H_γ ($n=5$)	434.000	434.010	+0.010
H_δ ($n=6$)	410.130	410.120	−0.010

后来，Lyman于1906年在远紫外区发现了另一个氢线系。

Paschen（1908年），Brackett（1922年），Pfund（1924年）等分别于红外区域找到了氢光谱的其他几个线系。这些线系的氢光谱的所有谱线都可用一个通式来描述：

$$\tilde{\nu} = \tilde{R}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (1\text{-}3)$$

式中 $n_1=1, 2, 3, 4, 5, \cdots\cdots$。当 n_1 取某整数值后，n_2 可取 n_1+1，n_1+2，$n_1+3\cdots\cdots$。公式（1-3）表明，氢谱线的波数只与 n_1 及 n_2 的取值有关，n_1、n_2 只取一些正整数。如果将公式（1-3）中的 $\frac{\tilde{R}}{n_1^2}$ 及 $\frac{\tilde{R}}{n_2^2}$ 写成 $T(n_1)$ 及 $T(n_2)$，则公式(1-3)可写成两项之差的形式，即

$$\tilde{\nu} = T(n_1) - T(n_2) \qquad (1\text{-}4)$$

$T(n_1)$、$T(n_2)$ 称为光谱项。由此可见，每一条谱线都是与两个不同的光谱项相联系的，其波数由两个光谱项之差决定。当已知一个或两个谱线系中某些谱线的波数时，根据公式(1-4)即可求出另一些谱线系或其中一些谱线的波数。这就是光谱学中著名的 Ritz 并合原则。例如，已知 Lyman 系的两条谱线波数分别为：

$$\tilde{\nu}_1 = T(n_1) - T(n_2) = 82\ 258.31\ \mathrm{cm^{-1}}$$

$$\tilde{\nu}_2 = T(n_1) - T(n_3) = 97\ 491.39\ \mathrm{cm^{-1}}$$

那么，另一条谱线的波数为：

$$\tilde{\nu} = T(n_2) - T(n_3) = 15\ 233.08\ \mathrm{cm^{-1}}$$

该谱线为 Balmer 系中的第一条谱线，实验值为 $\tilde{\nu} = 15\ 233.216\ \mathrm{cm^{-1}}$，与计算值一致。

氢光谱的各线系与其组合而得的全光谱图的谱图如图 1—2 所示。

后来，Rydberg（1890 年）及 Schuster（1896 年）等的研究发现，碱金属元素的光谱规律性不能直接用 Balmer 通式（1-3）来描述，必须加以修正。图 1—3 是锂原子的部分谱线图。由图可知，在复杂的谱线中，根据谱线的分布及强度分成三个线系，其中一个线系由一些明亮的谱线组成，称为主线系；一组谱线显得弥散，称为漫线系（或第一辅线系）；还有一组谱线较明锐，称为锐线系（或第二辅线系）。

这些线系可分别以下列公式表示：

主线系 $$\tilde{\nu} = \tilde{R}\left[\frac{1}{(2+\Delta s)^2} - \frac{1}{(n+\Delta p)^2}\right],\quad n=2, 3, 4\ \cdots\cdots。$$

漫线系 $$\tilde{\nu} = \tilde{R}\left[\frac{1}{(2+\Delta p)^2} - \frac{1}{(n+\Delta d)^2}\right],\quad n=3, 4, 5\ \cdots\cdots。$$

锐线系 $$\tilde{\nu} = \tilde{R}\left[\frac{1}{(2+\Delta p)^2} - \frac{1}{(n+\Delta s)^2}\right],\quad n=3, 4, 5\ \cdots\cdots。$$

其中，Δs、Δp、Δd 是近似的常数，分别为 -0.41，-0.04，-0.001。于是锂原子光谱线系也可以用一个普遍公式来表示

$$\tilde{\nu} = \tilde{R}\left[\frac{1}{(n_1+\alpha_1)^2} - \frac{1}{(n_2+\alpha_2)^2}\right] \qquad (1\text{-}5)$$

同样，其它碱金属元素、碱土金属元素等都以类似形式的线系公式来描述其原子光谱的规律性。虽然那时对于这种规律性的本质以及只取正整数的 n 值和取小数的校正值的意义还无确切的概念，但是丰富的谱线却显示了原子光谱的任一条谱线的波数，都可用两个函数项即光谱项之差来表示。谱线是不连续的，它反映了原子的能量状态的不连续性。

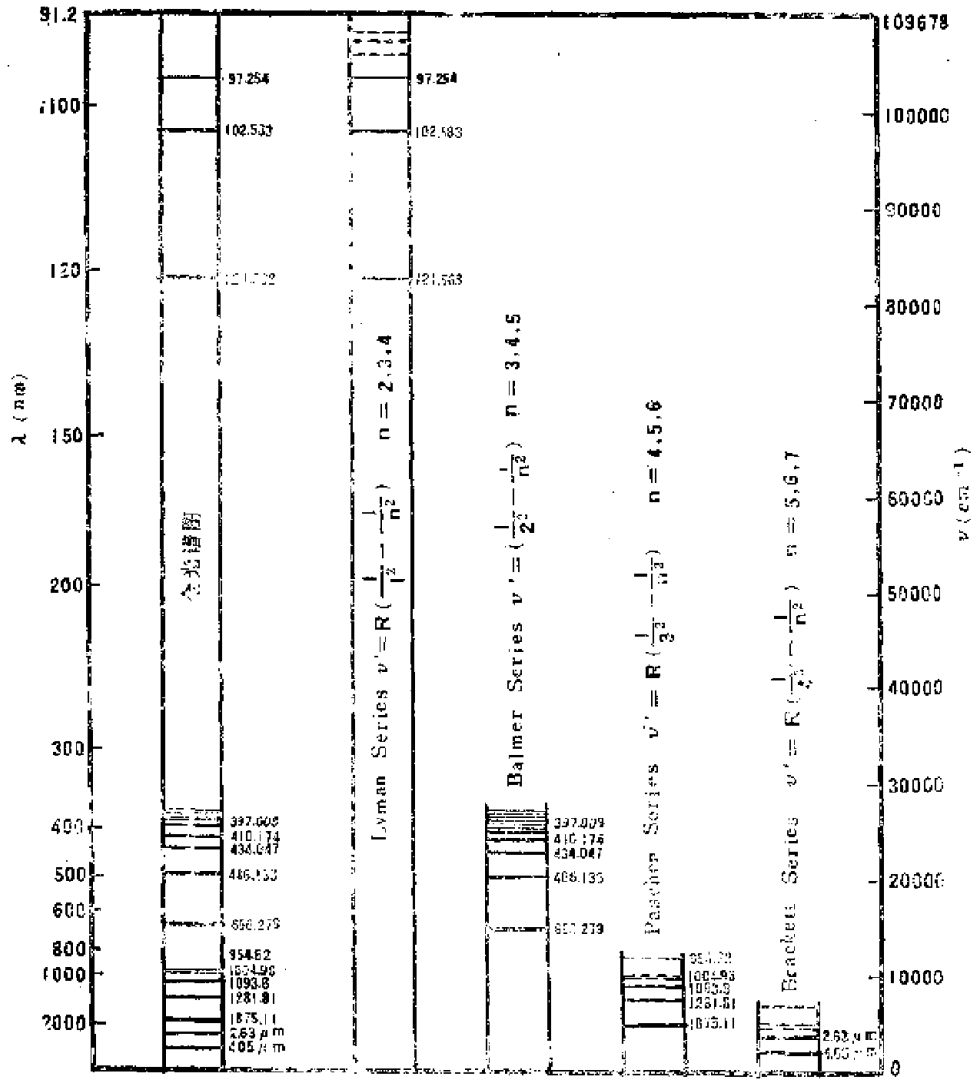


图 1—2　氢的各线系与其组合而成的全光谱图图谱

（图中虚线表示省略了其它谱线）

二、原子的结构与光谱的产生

Rutherford（1911 年）根据 α 粒子散射实验的结果提出了原子结构的行星式模型，即原子是由带正电荷的原子核和围绕核旋转的带负电荷的电子所组成。原子核集中了原子的绝大部分质量，而只占整个原子体积的极小部分。核的正电荷数与核外电子数相等。这种理论能完满地说明 α 散射的实验结果。但根据经典的电动力学理论，这个结构模型是不稳定的。因为电子绕原子核库仑力场中的运动是加速运动，是要辐射能量的。这样电子绕核运动的轨道半径必将连续缩小，最后电子坠落到核中，原子结构就不再是行星式了。而且随着电子运

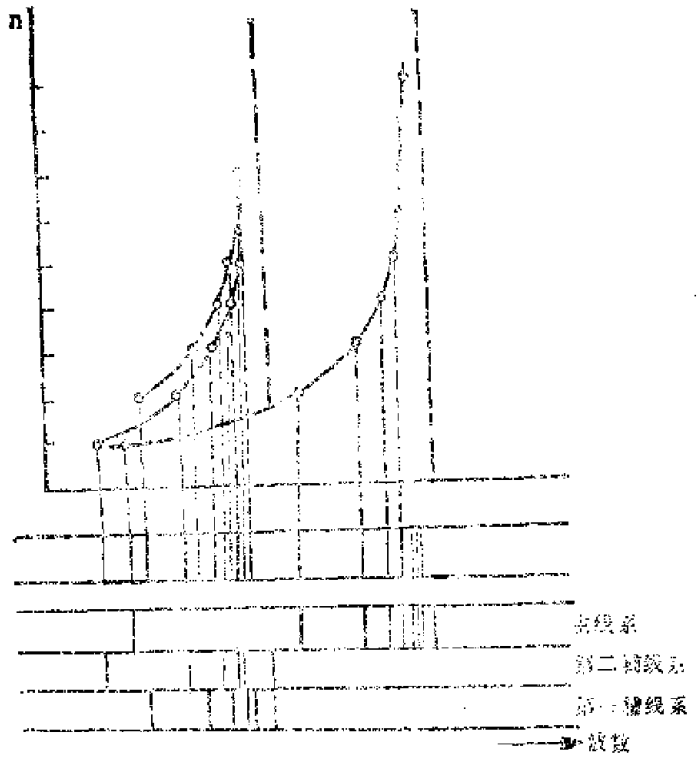


图 1—3 铯原子的部分谱线图及其分系

动半径连续缩小，轨道运动的频率就连续增大，这种变化应该是连续的，这就与光谱线的不连续性的事实矛盾了。

Bohr（1913年）综合了 Planck（1900年）的量子论、Einstein 的光子学说和上述的 Rutherford 原子模型之后，提出了原子结构的 Bohr 假说，其要点如下。

1.电子绕核作圆周运动，可以有若干个分立的圆形轨道。在不同轨道上运动的电子处于不同的能量状态。在这些轨道上运动的电子不辐射能量，即处于定态。在多个可能的定态中，能量最低的态叫基态，其它称为激发态。

2.原子可以由某一定态跃迁至另一定态。在此过程中发射或吸收能量，两态之间的能量差等于发射或吸收一个光子所具有的能量，即

$$h\nu = E_2 - E_1 \qquad (1\text{-}6)$$

上式称为 Bohr 频率条件。式中，$E_2 > E_1$。如 E_2 为起始态能量，则发射辐射；如 E_2 为终止态能量，则吸收辐射。h 为Planck 常数（$6.6262 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$）。

3.原子可能存在的定态只能取一些不连续的状态，即电子只能沿着特定的轨道绕核旋转。在这些轨道上，电子的轨道运动角动量 P_ϕ 必须等于$\frac{h}{2\pi}$的正整数倍，即

$$P_\phi = n\frac{h}{2\pi} \qquad (n = 1, 2, 3\cdots\cdots) \qquad (1\text{-}7)$$

此式称为 Bohr 量子化规则，n 称为主量子数。

需要全本请访问 www.ertongbook.com