

仪器分析

夏心泉 主编

中央广播电视大学出版社

仪 器 分 析

夏心来 主编

中央广播电视大学出版社

仪 器 分 析

夏心泉 主编

*

中央广播电视大学出版社出版
新华书店总店科技发行所发行
北京顺义北方印刷厂印装

*

开本787×1092 1/16 印张27.75千字638
1992年2月第1版 1992年2月第1次印刷
印数 1—3000

定价 10.45 元

ISBN 7-304-00671-4/TH·22

内 容 提 要

本书是中央广播电视大学化轻工系精细化工、环境工程、食品工程各专业的专业基础课教材。全书包括光学分析法(原子发射、原子吸收、紫外光谱、红外光谱、核磁共振、质谱)、电化学分析法(电位、电解和库仑、极谱、电导)和色谱分析法(气相、高效液相、薄层)三部分。介绍了这些常用结构分析和成分分析的方法原理、有关仪器的构造、特点和应用,同时还有结合教学的实验内容。本书还可供有关专业的大专学生和从事仪器分析的有关科技人员参考。

前 言

本书是根据 1990 年 5 月在天津制定的中央广播电视大学化轻工类《仪器分析》教学大纲编写的,是精细化工、食品工程和环境工程各专业的专业基础课。本书的主要内容是基础的成分分析和结构分析中的仪器分析方法,对光学分析法中的原子发射光谱、原子吸收光谱、紫外和红外光谱;对电化学分析法中的电位分析、电解和库仑分析、极谱分析;对色谱分析中的气相色谱、薄层色谱等部分作了较系统的阐述,而对核磁共振、质谱、高效液相色谱等内容只作了简要介绍。

为便于电大学生的自学,适应远距离和多媒体的教学特点,本书在每章之前有学习要求,每章之后有小结,每章有大量的复习思考题和习题。

本着加强理论联系实际、培养应用型人才的精神,在理论内容之后编写了仪器分析实验,同时在编写实验过程中,考虑到各地方办学条件的不同,实验内容分成必做和选做两部分,对选做的实验内容还拍摄了录相带来配合教学,以达到实验教学的目的。

本书由沈阳化工学院夏心泉主编,中央电大王春风老师参加了第一、二和第十二章的编写,最后由夏心泉整理定稿。

全书由北京大学江子伟老师主审、南开大学魏继中老师、北京化工学院柯以侃老师、北京轻工业学院廖兴兰老师也参与了审阅工作,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限和时间仓促,书中错误和疏漏之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编 者

1991 年 5 月 沈阳

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 原子发射光谱法	(5)
学习要求	(5)
§ 1 原子发射光谱法概述	(5)
§ 2 原子发射光谱分析的基本原理	(6)
§ 3 原子发射光谱分析仪器	(9)
§ 4 光谱定性分析	(20)
§ 5 原子发射光谱定量分析	(26)
§ 6 光谱半定量分析	(41)
§ 7 看谱分析	(42)
§ 8 火焰光度分析法	(44)
本章小结	(45)
思考题及习题	(46)
第三章 原子吸收光谱法	(48)
学习要求	(48)
§ 1 原子吸收光谱法概述	(48)
§ 2 原子吸收光谱分析的基本原理	(49)
§ 3 原子吸收分光光度计	(57)
§ 4 原子吸收的定量分析方法	(66)
§ 5 干扰及其消除	(68)
§ 6 原子吸收测量条件的选择	(74)
§ 7 原子吸收光谱分析的灵敏度和检测极限	(76)
§ 8 原子荧光光谱简介	(79)
本章小结	(80)
思考题及习题	(83)
第四章 紫外分光光度法	(85)
学习要求	(85)
§ 1 光的基本知识	(85)
§ 2 紫外吸收光谱的基本原理	(87)
§ 3 紫外及可见分光光度计	(96)

§ 4 有机化合物的吸收光谱·····	(98)
§ 5 无机化合物的电子光谱·····	(106)
§ 6 紫外分光光度法的定量分析·····	(107)
§ 7 紫外吸收光谱法的应用·····	(112)
§ 8 分子荧光光谱法简介·····	(118)
本章小结·····	(119)
思考题及习题·····	(122)
第五章 红外吸收光谱法 ·····	(124)
学习要求·····	(124)
§ 1 红外吸收光谱法概述·····	(124)
§ 2 红外光谱法的基本原理·····	(125)
§ 3 红外光谱的基本区域·····	(133)
§ 4 几类主要有机化合物的红外光谱·····	(135)
§ 5 仪器和红外光谱实验技术·····	(158)
§ 6 红外光谱的解析和应用·····	(162)
§ 7 红外光谱定量分析·····	(169)
本章小结·····	(170)
思考题及习题·····	(173)
第六章 核磁共振波谱法 ·····	(177)
学习要求·····	(177)
§ 1 核磁共振法概述·····	(177)
§ 2 核磁共振法基本原理·····	(177)
§ 3 核磁共振波谱仪·····	(196)
§ 4 核磁共振的实验技术·····	(199)
§ 5 核磁共振法的应用·····	(202)
§ 6 关于 ^{13}C -核磁共振·····	(206)
本章小结·····	(210)
思考题及习题·····	(212)
第七章 质谱法 ·····	(214)
学习要求·····	(214)
§ 1 质谱法基本原理·····	(214)
§ 2 质谱图·····	(217)
§ 3 离子的主要类型·····	(218)
§ 4 质谱定性分析·····	(223)
§ 5 质谱解析程序·····	(227)

§ 6 关于色谱-质谱联用·····	(229)
本章小结·····	(230)
思考题及习题·····	(235)
第八章 电位分析法 ·····	(237)
学习要求·····	(237)
§ 1 电位分析法概要·····	(237)
§ 2 电位分析法测定溶液的 pH 值·····	(246)
§ 3 离子选择性电极·····	(250)
§ 4 电位滴定法·····	(256)
本章小结·····	(262)
思考题及习题·····	(267)
第九章 电解分析法和库仑分析法 ·····	(269)
学习要求·····	(269)
§ 1 电解分析法的基本原理·····	(269)
§ 2 电解分析方法及其应用·····	(274)
§ 3 库仑分析法·····	(276)
本章小结·····	(280)
思考题及习题·····	(281)
第十章 极谱法 ·····	(282)
学习要求·····	(282)
§ 1 极谱分析法的基本原理·····	(282)
§ 2 极谱定量分析·····	(286)
§ 3 极谱定量分析方法和实验技术·····	(290)
§ 4 极谱定性分析·····	(292)
§ 5 极谱分析法的特点·····	(294)
§ 6 单扫描极谱法·····	(294)
§ 7 溶出伏安法·····	(296)
§ 8 极谱催化波·····	(298)
本章小结·····	(299)
思考题及习题·····	(301)
第十一章 电导分析 ·····	(302)
学习要求·····	(302)
§ 1 电导分析的基本原理·····	(302)
§ 2 溶液电导的测定方法·····	(305)
§ 3 电导法·····	(307)

§ 4 电导滴定法	(308)
本章小结	(310)
思考题及习题	(311)
第十二章 色谱法	(312)
学习要求	(312)
§ 1 色谱法概述	(312)
§ 2 气相色谱法	(313)
§ 3 气相色谱法的基本原理和操作条件的选择	(315)
§ 4 固定液及其选择	(328)
§ 5 气相色谱检测器	(335)
§ 6 气相色谱定性分析	(345)
§ 7 气相色谱定量分析	(348)
§ 8 气相色谱法的应用	(355)
§ 9 高效液相色谱法简介	(357)
§ 10 薄层色谱法	(363)
本章小结	(372)
思考题及习题	(375)
实验部分	(377)
第一部分 必做实验	(379)
实验一 有机化合物的紫外吸收光谱定性及定量分析	(379)
实验二 火焰原子吸收光度法测定排放水中的铜和镍	(384)
实验三 电位滴定法连续测定混合液中 I^- 和 Br^-	(388)
实验四 苯系物的气相色谱定性和定量分析	(395)
实验五 薄层层析分析——氨基酸的分离	(398)
第二部分 选做实验	(401)
实验六 原子发射光谱分析法的定性及半定量分析	(401)
实验七 红外光谱法鉴定有机化合物的结构	(408)
实验八 单扫描示波极谱法测定铅和镉	(409)
实验九 库仑滴定法测定痕量砷	(414)
附录	(418)
附录一 各章习题答案	(418)
附录二 原子量表	(422)
附录三 标准电极电位表	(423)
附录四 某些氧化还原电对的克式量电位	(426)
附录五 贝农表(节录部分)	(427)

附录六 部分元素的光谱灵敏线表.....	(428)
参考书目.....	(433)

第一章 绪 论

分析化学中常将分析方法分成化学分析法和仪器分析法两大类。

化学分析法是以化学反应为基础的一种分析方法,如重量分析法、滴定分析法等。化学分析法作为一种经典的分析方法,具有准确度高,适于高含量或中等含量组成的测定,并不需要特殊、复杂的仪器设备,因而应用十分广泛,是分析化学的基础。如分析铁矿石中铁的含量,用简单的滴定分析就能准确、快速的得到分析结果,而不必动用大型、精密的仪器设备。但随着科学技术的不断发展,人们要求的不仅仅是常量组分的分析结果,有时要求分析工作者提供物质的结构、价态、状态等各种重要的化学信息和微量、痕量杂质的分析测定,这时用经典的化学分析方法往往是爱莫能助、已远不能满足这些要求了。因此,相对于化学分析而言,仪器分析就形成了一个相对独立的学科,并不断得到发展。

仪器分析方法是采用比较复杂或特殊的仪器设备,通过测量物质的某些物理、物理化学性质及其变化来确定物质的组成、含量及化学结构等的一类分析方法。特别是近年来电子技术、计算技术等先进科学技术的广泛应用,物理学、数学和生物学等学科新成就的不断引入,使分析化学在方法和实验技术方面都发生了深刻的变化,并使仪器分析在分析化学中所占的比重不断增加,成为现代实验化学的重要支柱。

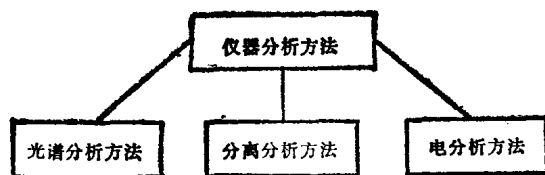
仪器分析方法的特点所在是它具有高的灵敏度、操作简便快速、易于实现自动化及与计算机相连接,特别适用于痕量和超微量杂质的分析测定,并能进行物质的结构、价态……的分析。如在半导体材料、冶金、催化剂等基础理论的研究及应用上,要求分析试样中的痕量、甚至超痕量的杂质(0.001~0.0001%),这时化学分析已无能为力,而用仪器分析法——原子吸收光谱法、原子发射光谱法等则是轻而易举的事。如果同时还要求元素在微区样品中的空间分布状态,就可采用电子探针方法等等。又如由于石油化学工业和高分子化工的发展,大大促进了有机分析的发展。当前色谱分析法,包括气相色谱法、高效液相色谱法、薄层色谱法已成为有机分析的有力工具。石油气中几百个性质十分相近的组分,自从出现了选择性好、灵敏度高的气相色谱分析方法后,用几小时就可以得到过去投入成千上万工时所得到的同样的分析结果。与色谱分析法一样,波谱分析法——紫外、红外、核磁共振及质谱,已成为有机结构分析中最常使用的有效手段。而且从发展的趋向看,色谱分析法和波谱分析法已成为现代有机分析的两大支柱,是今后发展的主流。由于色谱分析法具有高效的分离能力,可把组成复杂的有机混合物分离成单一的纯组分,从而为波谱分析法提供纯样品,这就解决了在有机结构分析中需要纯样品的难题。在应用紫外、红外、核磁共振、质谱进行结构分析时,由于实现了样品的微量化,测定速度快,谱图解析的结果准确,重复性好,从而使有机化合物的结构鉴定工作达到了新水平,这也是经典的有机定性分析所不能比拟的。

紫外吸收光谱是分子中最外层价电子在不同能级轨道上跃迁而产生的,它反映了分子中价电子跃迁的能量变化与化合物所含发色团之间的关系。紫外吸收光谱图它主要提供了分子内共轭体系的结构信息。红外吸收光谱是一种分子的振动-转动光谱,它是由分子的振动-转动能级间的跃迁而产生的,对每种化合物都有其反映自身特征的红外吸收光谱图,因此,就象辨认人的指纹一样,可由红外谱图中显示的特征吸收谱带的位置,来鉴别分子中所含有的特征官能团和化学键的类型,进而确认化合物分子的结构。核磁共振谱是分子中具有核磁矩的原子核 ^1H 、 ^{13}C (或 ^{15}N 、 ^{19}F 等)在外加磁场中,通过射频电磁波的照射,吸收一定频率的电磁波能量,由低能级跃迁到高能级而产生的核磁共振信号。由 ^1H 核的化学位移,可以看出不同官能团产生核磁共振的相对位置,由偶合常数可提供产生相互作用的磁性核数目、类型等,因此,核磁共振比红外在有机结构分析中发挥了更大的作用。而质谱分析中由碎片离子的质荷比和相对丰度,结合分子断裂过程的机理,可推断被测物的分子结构,并确定其分子量、构成元素的种类和分子式。总之通过紫外、红外、核磁共振及质谱这四大谱的分析,相互参照,相互补充,更有效地、准确地确定了未知物的分子结构。

因此,仪器分析的基本原理和实验技术,不仅是主要的分析测试方法,而且是化学工作者必须掌握的基础知识和基本技能,是强有力的科学研究手段。

仪器分析的发展经历了从简单到复杂、从低级到高精尖的不同阶段。如:红外分光光度计是随着光学技术、电子技术的迅速发展和应用而不断革新和日趋完善的。最初的红外分光光度计是采用棱镜作为色散元件,到六十年代改进为光栅分光,其色散能力、分辨本领、波长范围都大大超过了棱镜红外分光光度计,以至在近红外和远红外都可以应用。而七十年代付立叶变换红外分光光度的出现,是红外光谱仪的第三代产品,它在灵敏度、分辨率、自动化程度上大大提高,为红外吸收光谱法的应用开辟了更多的新领域,特别适用于弱信号、微小样品的测定,跟踪化学反应过程,并能有效地对表面吸附态分子构型、络合状态等表面化学性质进行研究。

仪器分析的方法种类繁多,根据本课程的实际情况和教学大纲的要求,本书将讨论常规的划分方法,即根据待测物质在分析过程中被测量的或用到的性质,将仪器分析方法分成以下三类:



一、光谱分析方法

光谱分析法是利用仪器测量被样品吸收、发射或散射、辐射的能量。本课程将介绍光谱分析法中的原子吸收光谱法、原子发射光谱法、紫外分光光度法、红外光谱法和核磁共振波谱法。

1. 原子吸收光谱法: 是基于物质所产生的基态原子蒸气对待测元素的特征谱线的吸收作用来进行定性、定量测定的。

2. 原子发射光谱法: 处于激发态的原子跃迁回到基态或较低的能级上时,是以一定波长的

电磁波形式释放出多余的能量,从而产生一系列不同波长的特征谱线,由这种光谱的特征性及强度来进行分析测定的方法,即为原子发射光谱分析法。

3. 紫外分光光度法: 是根据物质原子的核外价电子在电子能级间的跃迁而形成的紫外吸收光谱来进行成分分析和结构分析的一种光谱分析法。

4. 红外光谱法: 由分子的振动-转动能级的跃迁而产生的吸收光谱为红外吸收光谱。由红外吸收光谱中的吸收峰位置、形状和强度来进行物质的结构分析和组成含量的测定的方法。

5. 核磁共振波谱分析: 将具有磁矩的核置于磁场中,用适宜频率的电磁波照射时,核会吸收能量,发生原子核能级的跃迁,同时产生核磁共振信号,得到核磁共振波谱。利用核磁共振波谱来进行结构分析和定量测定的方法即为核磁共振波谱法。

二、电分析方法

电分析方法是根据物质在溶液中的电化学性质及其变化来进行分析测定的一类分析方法。按所作电测量的类型及施加的电信号的类型,电分析方法包括电位法、电导法、电解和库仑分析法、极谱和伏安法等。

1. 电位分析法: 当一个指示电极和一个参比电极与试液组成化学电池时,由电池电动势的变化可用来进行分析测定即为电位分析法。它又可分为直接电位法和电位滴定法。

2. 电导分析法: 是根据电解质溶液的电导性质来进行分析的,它有直接电导法和电导滴定法之分。

3. 电解和库仑分析: 由电解时在电极上析出的被测物质的质量来进行分析的方法为电解分析;如果是由电解时消耗的电量来进行测定,就是库仑分析法。前者如电重量分析、电解分离;后者如库仑滴定、控制电位库仑分析等。

4. 极谱和伏安法: 用滴汞电极电解被测物质的溶液,由所得到的电流-电压极化曲线来进行分析的方法,称为极谱分析法。若用固定或固态电极作工作电极时(如悬汞电极、石墨和铂电极),则称为伏安法。

三、分离分析方法

分离分析方法是利用被分析的混合物中有关组分的物理或化学性质上的差异将它们分离,然后再逐一进行定性或定量测定。最常用的如色谱法(包括气相色谱、高效液相色谱、薄层层析)和质谱法。

1. 色谱分析法: 是利用被分析物质在流动相和固定相中的相对能力的差异,从混合物中分离出各组的方法。若流动相是气体时,则为气相色谱法;若流动相是液体,则为液相色谱法。

2. 质谱法: 主要基于样品离子的气态混合物组分在一个电场或磁场中相对运动的差异,每一种离子的相对运动由该离子的质量和电荷比(称为质荷比)决定。质谱法就是利用不同离子的质荷比关系来进行定性、定量和结构测定的方法。

将色谱和质谱仪联用,是目前解决复杂物质分离和分析问题的最有效的手段。

仪器分析在今天虽然其重要性已显而易见,但也有其局限性。如仪器分析方法主要适用于微量组分的测定,而对于常量或大量组分,仪器分析的准确度显得差了些(一般仪器分析的准确

度为百分之几),因此在选择分析方法时必须予以考虑。其二是仪器分析是在化学分析的基础上进行的,即必须与试样处理、分离及干扰的掩蔽等化学分析手段相结合,才能完成分析全过程;仪器分析还需要用标准物质来进行校准,而标准物质大多需要用化学方法标定,如此等等,所以仪器分析与化学分析既有区别而又相辅相成。其三是仪器分析大多需要复杂精密的仪器设备,有的仪器还要苛刻的外部条件,有的价格昂贵,不能普及应用。当然,现代仪器分析的发展,为分析化学的内容带来了革命性的变化,使过去以化学分析为主、以单纯的分析方法研究为主、以无机分析为主和以成分分析为主的状态,转变成今天的化学分析和仪器分析并重,且仪器分析越来越显示出重要性;研究各种新技术、新学科;更注重有机及生物物质的分析,同时兼顾结构分析、状态和价态分析等。总之,当前分析化学所面临的任务是极其艰巨的,而要完成这些任务,必须进一步提高分析方法的灵敏度、准确度和选择性,发展快速、自动和遥测分析方法,广泛应用电子计算机科学和其它新技术,充分运用数学和统计学方法来处理分析化学信息,深入开展各种分析方法(化学的和仪器的)和分离技术的基础理论研究,可以预见今后在完成这些新任务的过程中,仪器分析将会得到更加迅速的发展,并将在各个领域发挥更重要的作用。

仪器分析是化学化工专业的一门必修基础课。学生通过仪器分析的学习,可以把所学过的理论(无机、物化、物理的等)进一步运用到课程中,使理论更好地联系实际。学好这门课程对今后的工作和科学研究有很大的帮助。为此,在学习时首先应掌握各种仪器分析方法的基本原理。仪器分析方法种类繁多,每一种方法都有其自己的原理和特点,只有掌握了和熟悉了各种方法的基本原理和各自的特点,才能有针对性地去运用它,才能知道每种方法能解决什么样的问题。其次是每种仪器分析方法都是通过特定的仪器设备来实现的,因此,必须了解各种仪器的结构原理、操作方法、应用范围,这是学好这门课所不可缺少的环节。第三仪器分析是一门实践性很强的学科,必须通过实验,培养实际动手能力和解决问题的能力,加深对理论知识的理解。这样也为后续课程和参加工作打下良好的基础。

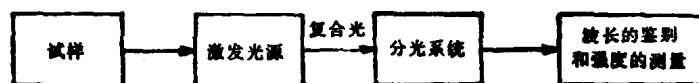
第二章 原子发射光谱法

学习要求

1. 掌握原子发射光谱法 (Atomic emission spectroscopy) 的基本原理和定性、定量分析方法。
2. 了解发射光谱仪器的原理、组成及功能。
3. 通过实验初步掌握发射光谱仪的使用和工作程序。

§1 原子发射光谱法概述

原子发射光谱分析是一种重要的分析方法。其分析的基本过程如图 2-1 所示:



即首先将被分析试样引入激发光源中,使试样原子化并使其激发;将激发态原子所发射的复合光进入分光系统分解为单色光并形成光谱;最后通过鉴别被分析元素的波长进行定性分析,通过测量特征谱线的强度进行定量分析。

根据接收光谱方式的不同,原子发射光谱分析可有三种分析方法,即摄谱法,看谱法和光电直读分析法。摄谱法是将待测元素的光谱直接记录在感光板上,然后在特定的仪器上进行光谱的定性、定量分析。看谱法和光电直读分析法是用眼睛和光电管(或光电倍增管)来代替感光板,直接进行波长的观察和谱线强度的比较与测量以进行定性、定量分析。

与其它仪器分析方法相比,原子发射光谱分析具有如下几个特点:

1. 操作简单,分析速度快。对于岩石、矿物试样,可以不经任何处理就能同时对几百个样品中几十种元素进行全分析,并可以给出半定量结果。因此,此法特别适用于地质找矿、环境保护和钢铁合金等试样的分析。
2. 分析灵敏度高。用摄谱法测定,一般相对灵敏度可达ppm级,绝对灵敏度可达 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 克。如果摄谱前对试样中的被测组分进行富集处理,相对灵敏度可达 ppb 级,绝对灵敏度可达 10^{-11} 克。当采用激光显微光源,对试样进行微区分析时,绝对灵敏度可达 10^{-12} 克。
3. 选择性好。光谱分析是根据各种元素激发后所产生的特征谱线及其强度来进行定性和定量分析的,所以只要选择合适的工作条件,减少光谱的重叠干扰,就能同时测定几十种元素而不需进行化学分离。对于一些化学性质相近的元素,如铈和钡、锆和钍、铷和铯,特别是稀土元素之间,可用发射光谱分析较容易地进行各元素的单独测定。

4. 样品消耗量少, 只需几毫克至几十毫克的试样就可进行光谱全分析。周期表上70多种元素都可以用发射光谱的方法较容易地进行定性检验。

5. 检出能力好。检出能力高低主要取决于仪器设备条件、元素性质及样品的组成, 对于多数元素, 以溶液表示的检出限可达 $10^{-9}\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 以固体表示可达 0.1 ppm。

发射光谱分析虽然具有如上诸方面优点, 但也有它的局限性。例如在进行定量分析时, 需配制一套标准样品, 给定量分析造成一定的困难。对于高含量元素的测定准确度还较差, 对于一些非金属元素, 光谱分析的灵敏度也还很低。目前主要用于金属和少数非金属的分析。

§ 2 原子发射光谱分析的基本原理

一、原子能级与光谱

任何元素的原子都是由带一定数目的正电荷的原子核和带相同数目负电荷的电子所组成。原子中的每一个电子都具有一定的能量, 而且按能量高低分布在不同的能级上。在通常的情况下, 原子处在稳定状态, 此时的能量最低, 我们把这种状态的原子称为基态。当原子受到外界能量作用时, 其外层电子吸收一定的能量就要由基态跃迁到能量较高的能级, 处在这种状态的原子称为激发态。处于激发态的原子是很不稳定的, 一般约经过 10^{-8} 秒, 就要从能量较高的激发态跃迁回到稳定的基态或能量较低的激发态, 同时释放出吸收的能量, 这种能量以一定波长的电磁波形式辐射出去, 从而产生光谱。原子中的各个能级是不连续的, 因而电子的跃迁也是不连续的, 而且原子中无转动能级和振动能级, 所以得到的是线状光谱。谱线的波长、频率与辐射能量之间的关系可用下式表示:

$$\Delta E = h \frac{C}{\lambda} = h\nu \quad (2-1)$$

式中 ΔE 为原子的激发能, 其值等于 $E_2 - E_1$ (E_1 为原子在低能级时的能量, E_2 为原子在较高能级时的能量), 通常以电子伏特(eV)为单位; h 为普朗克常数 ($h = 6.6256 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$); C 为光速 ($C = 3.0 \times 10^{10}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$); λ 及 ν 分别为辐射光的波长和频率, λ 的单位为纳米(nm)或埃(Å); ν 的单位是赫兹(Hz)。

由式(2-1)可见, 每一条谱线的波长取决于跃迁前后两个能级的能量差。每一条谱线代表原子中的电子在一定能级上跃迁时所释放的光能。原子的能级很多, 在光谱学上, 一般常用符号 $n^M L_j$ 来表示原子所处的能级, 此符号称为光谱项。电子在两个能级之间的跃迁可以用两个光谱项符号来表示, 在 $n^M L_j$ 中, n 表示价电子的主量子数, L 表示该原子的总角量子数, 它是该原子所有外层电子角量子数 l_i 的矢量和, 即 $L = \sum l_i$ (l_i 为某一个外层电子的角量子数), 不同的 L 值可以分别用大写字母来表示。

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$\text{符号 } S, P, D, F, G, \dots$$

M 是表示光谱多重性的符号, $M = 2S + 1$, S 是外层电子的总自旋量子数, 它等于外层的各个电

子自旋量子数 m_s 的矢量和, 即 $S = \sum_i m_{s_i}$, J 称为内量子数, 通常把 J 注在光谱项的右下角。 J 是总角量子数 L 和总自旋量子数 S 的矢量和 ($J = L + S$)。每一个光谱项可以有 $(2S + 1)$ 个不同的 J 值。 n 和 L 相同而 J 值不同的能级称为光谱支项, 这些光谱支项的能量很接近。因而由它们所产生的谱线, 波长靠得很近, 称为多重线系。例如 $2S + 1 = 2$ 称为双重线, $2S + 1 = 3$ 称为三重线。表 2-1 为价电子数目和可能产生的多重性之间的关系。

表 2-1 价电子数目和多重性之间的关系

价电子数目	可能产生的多重性	元 素
1	双线	Li, Na.....
2	单线, 三重线	Be, Mg.....
3	双线, 四重线	Sc, Y.....
4	单线, 三重线, 五重线	Ti, Zr.....
5	双线, 四重线, 六重线	V, Nb.....

以上讨论的是 $L > S$ 的情况。若 $L < S$, 则每一个光谱项只有 $2L + 1$ 个光谱支项。所以多重性并不一定代表光谱支项的数目。每一个光谱支项在磁场中还可以分裂为 $2J + 1$ 个能量不同的状态。当无磁场时, 这些状态对应于同一支能级的能量, 因此每一个光谱支项的能级是 $(2J + 1)$ 个简并的, 通常用 $g = 2J + 1$ 表示支能级的简并度, g 叫做统计权重。

根据光谱项的概念, 对于钠原子的基态, $n = 3, L = 0, S = \frac{1}{2}$, 因而 $M = 2S + 1 = 2, J = L + S = \frac{1}{2}$, 光谱项符号为 $3^2S_{1/2}$ 。对于钠原子的第一激发态 ($3P$ 轨道), 则有两种情况: 一种是 $n = 3, L = 1, M = 2S + 1 = 2, J = \frac{1}{2}$, 光谱项符号为 $3^2P_{1/2}$; 另一种是 $n = 3, L = 1, M = 2, J = \frac{3}{2}$, 光谱项符号为 $3^2P_{3/2}$ 。由此可见, 电子从第一激发态 $3p$ 回到基态 ($3s$) 有两种跃迁, 产生两条谱线。每条钠谱线所对应的两个能级的光谱项符号为:

$$\text{Na } 5889.96 \text{ \AA} \quad 3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$$

$$\text{Na } 5895.93 \text{ \AA} \quad 3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$$

通常都是将低能级的光谱项符号写在前面, 高能级的光谱项符号写在后面。

碱土金属元素的最外层有两个电子, 总自旋量子数 $S = 0$ 或 1 , 多重性 $M = 1$ 或 3 。因而碱土金属的光谱包含有一个单重项和一个三重项系统。

电子在各个能级之间的跃迁不是任意的, 必须满足一定的条件, 即当 $\Delta S = 0, \Delta L = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$ 时, 跃迁才能发生 (跃迁前后 J 都为零的情况除外)。这个条件叫做光谱选择定则。由于电子的跃迁受到选择定则的限制, 所以对特定元素的原子可产生一系列不同波长的特征光谱线, 而且这些谱线按一定顺序排列, 并保持一定的强度比例。又由于每一种元素的原子都有它自