

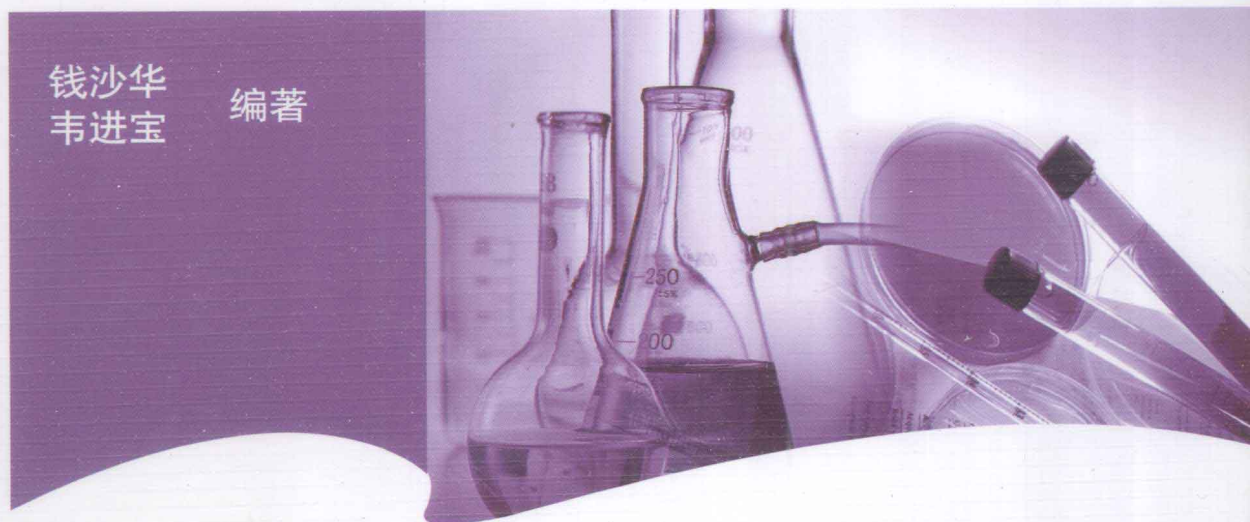
高等院校环境类系列教材



普通高等教育  
【十一五】国家级规划教材

# 环境仪器分析 (第二版)

钱沙华 编著  
韦进宝



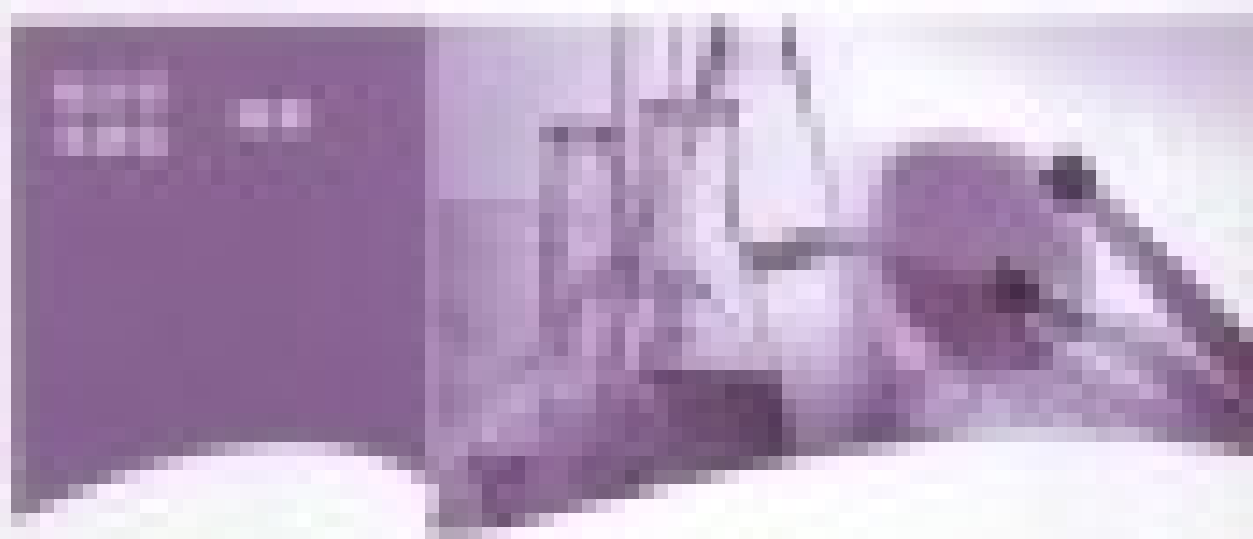
**ENVIRONMENTAL INSTRUMENT  
ANALYSIS**

中国环境科学出版社



行政院  
環境保護署

# 環境保護分析



行政院環境保護署

環境保護分析

普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
高等院校环境类系列教材

# 环境仪器分析

(第二版)

钱沙华 韦进宝 编著

中国环境科学出版社·北京

## 图书在版编目 (CIP) 数据

环境仪器分析/钱沙华, 韦进宝编著. —2 版. —北京: 中国环境科学出版社, 2011

(高等院校环境类系列教材)

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-5111-0648-3

I. ①环… II. ①钱…②韦… III. ①环境监测—仪器分析—高等学校—教材 IV. ①X830.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 133889 号

责任编辑 陈金华 沈 建

责任校对 尹 芳

封面设计 玄石至上

---

出版发行 中国环境科学出版社  
(100062 北京东城区广渠门内大街 16 号)  
网 址: <http://www.cesp.com.cn>  
联系电话: 010-67112765 (总编室)  
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京市联华印刷厂  
经 销 各地新华书店  
版 次 2004 年 11 月第 1 版, 2011 年 6 月第 2 版  
印 次 2011 年 6 月第 2 次印刷  
开 本 787×1092 1/16  
印 张 28.25  
字 数 500 千字  
定 价 45.00 元

---

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载, 侵权必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

# 第一版前言

环境问题是当今全球关注的重大问题之一。由于大量的环境问题都直接或间接与化学物质有关，因此，认识与解决环境问题必须弄清环境中的化学问题，必须对环境中化学物质的性质、来源、含量及其形态进行细致的分析和监测。

仪器分析方法具有检出限低、准确度高、选择性好、操作简便、分析速度快、易于实现自动化等优点，因而是环境分析和监测中不可缺少的重要手段。

从化学物质的成分、含量到结构分析，从总体到表面、微区分析，从总量到形态分析，均涉及相当多的仪器分析方法。在国家环境保护局颁布的大气、水质监测项目 150 多种标准方法中，主要是仪器分析方法。仪器分析所提供的环境中化学物质的信息为评价环境质量、污染控制和治理的成效，制定环境保护政策以及解决环境问题等提供了科学依据。随着现代科学技术的发展，相邻学科之间的相互渗透，仪器分析的新方法、新技术不断出现，这必将有力地推动环境科学的发展。

在《环境仪器分析》这本书中，我们系统地介绍了环境分析及监测中常用的一些仪器分析方法的基本原理、技术、特点及应用（尤其是在环境分析和监测中的应用）。该书既可作为大专院校的教材或参考书，也可作为各级环境科学研究机构和环境监测站的科技工作者和监测人员学习与培训的教材或参考书。

本书在编写、出版过程中，陈金华编辑对此书的编写给予大力支持并对全书的质量进行了认真把关；齐文启教授花费了大量时间对本书进行了细致的审阅，并提出许多宝贵意见；吴再思编审对部分计量单位的换算、标准的更替提出了建设性的意见；肖玫、张琳、胡超珍、吴峰、陈洁端、顾春盛等教师参与了本书的打印与校对工作，在此一并表示诚挚的谢意。

由于编者水平有限，书中难免存在缺点和错误，欢迎读者批评指正。

编者

2003 年 12 月于武昌珞珈山

## 第二版前言

《环境仪器分析》第二版为普通高等教育“十一五”国家级规划教材，是2004年出版的《环境仪器分析》第一版的修订版。

《环境仪器分析》第一版总共13章，分别介绍了环境分析与监测中应用较多的13种仪器分析方法。这次修订，根据仪器分析技术进展情况，对原有章节的内容进行了调整和更新。例如，删除了原子发射光谱法中陈旧的内容，并对结构进行了大的调整；在原子荧光光谱法中增加了技术已成熟、对于砷、锑、硒等元素的测量具有明显优势的非色散型氢化物原子荧光光谱仪的结构、工作原理和特点；在介绍各种仪器分析方法在环境分析与监测的应用中，引用了一些新的国家或环境保护部标准方法作为应用实例。

并且，鉴于近年来X射线荧光光谱分析仪器、分析技术和应用软件的显著进步，在固体环境试样（土壤、沉积物等）分析中的应用越来越广泛，以及仪器分析联用技术在解决复杂环境分析问题（如复杂体系中痕量有机污染物分析、超痕量元素分析和形态分析）中发挥的有效作用，在第二版中新增了X射线荧光光谱法和仪器分析的联用技术两章内容。

此外，对第一版中的打印错误和笔误进行了更正。

张旭博士参加了本书部分内容的编写，肖玫、张琳、胡超珍等教师参与了校对工作，在此一并表示诚挚的谢意。

特别感谢中国环境科学出版社和陈金华编辑对该书编写、出版和申报普通高等教育“十一五”国家级规划教材给予的大力支持，吴再思编审对于全书质量的严格把关，以及教育部对于本书的资助。

编者

2010年7月于武昌珞珈山

# 目 录

## 光学分析法概述

<b>第一章 原子发射光谱分析</b> .....	5
第一节 基本原理 .....	5
第二节 原子发射光谱仪 .....	11
第三节 原子发射光谱分析方法 .....	23
第四节 原子发射光谱法在环境分析中的应用 .....	30
<b>第二章 原子吸收光谱分析</b> .....	35
第一节 概 述 .....	35
第二节 基本原理 .....	36
第三节 原子吸收分光光度计 .....	42
第四节 原子吸收光谱分析中的干扰及其消除 .....	54
第五节 原子吸收光谱分析方法 .....	62
第六节 原子吸收光谱法在环境分析中的应用 .....	68
<b>第三章 原子荧光光谱法</b> .....	75
第一节 基本原理 .....	75
第二节 原子荧光分析技术 .....	78
第三节 原子荧光光谱法在环境分析中的应用 .....	82
<b>第四章 X 射线荧光光谱法</b> .....	87
第一节 概 述 .....	87
第二节 基本原理 .....	88
第三节 X 射线荧光光谱仪 .....	95
第四节 X 射线荧光光谱分析方法 .....	100
第五节 X 射线荧光光谱在环境分析中的应用 .....	105
<b>第五章 紫外-可见吸收光谱法</b> .....	113
第一节 分子吸收光谱概述 .....	113
第二节 金属配合物的紫外-可见吸收光谱 .....	118
第三节 有机化合物的紫外-可见吸收光谱 .....	119
第四节 紫外-可见吸收光谱分析方法 .....	121
第五节 紫外-可见分光光度计 .....	130
第六节 双波长及导数吸收光谱法的应用 .....	132
第七节 紫外-可见吸收光谱法在环境分析中的应用 .....	138
<b>第六章 红外吸收光谱法</b> .....	147
第一节 基本原理 .....	147

第二节	红外吸收光谱法的应用	155
第三节	红外光谱仪	159
第四节	试样的制备	164
第五节	红外吸收光谱法在环境分析中的应用	165
<b>第七章</b>	<b>核磁共振波谱法</b>	<b>174</b>
第一节	核磁共振波谱基本原理	174
第二节	核磁共振波谱仪	179
第三节	核磁共振氢谱	183
第四节	核磁共振波谱的应用	190
<b>第八章</b>	<b>质谱分析法</b>	<b>199</b>
第一节	质谱仪器	199
第二节	质谱分析的应用	208

## 电化学分析法概述

<b>第九章</b>	<b>电导分析法</b>	<b>220</b>
第一节	电导分析的基本原理	220
第二节	电导分析	224
<b>第十章</b>	<b>电位分析法</b>	<b>227</b>
第一节	电位分析概述	227
第二节	电位法测量溶液的 pH 值	234
第三节	离子选择性电极 (Ion Selective Electrode, ISE)	240
第四节	电位滴定法	262
<b>第十一章</b>	<b>库仑分析法</b>	<b>269</b>
第一节	电解的基本原理	269
第二节	库仑分析	278
<b>第十二章</b>	<b>极谱分析与溶出伏安法</b>	<b>285</b>
第一节	极谱分析的基本原理	285
第二节	极谱定量分析	290
第三节	极谱波的半波电位及影响因素	304
第四节	极谱催化波	312
第五节	溶出伏安法	319
第六节	单扫描极谱	327
第七节	交流极谱、方波极谱和脉冲极谱	331
第八节	有机化合物的极谱分析	339
第九节	化学修饰电极	346

## 色谱分析法概述

<b>第十三章</b>	<b>气相色谱分析</b>	<b>357</b>
第一节	概 述	357



第二节	气相色谱的基本理论.....	358
第三节	气相色谱仪.....	364
第四节	气相色谱固定相.....	375
第五节	定性分析.....	383
第六节	定量分析.....	385
<b>第十四章</b>	<b>高效液相色谱</b> .....	<b>392</b>
第一节	概 述.....	392
第二节	高效液相色谱的基本理论.....	393
第三节	高效液相色谱分离类型的选择.....	395
第四节	高效液相色谱流动相.....	396
第五节	高效液相色谱固定相.....	397
第六节	高效液相色谱仪.....	399
第七节	离子色谱法.....	402
第八节	毛细管电泳.....	410
第九节	毛细管电色谱.....	413
<b>第十五章</b>	<b>仪器分析的联用技术</b> .....	<b>416</b>
第一节	光谱电化学.....	416
第二节	色谱电化学.....	419
第三节	气相色谱-质谱联用.....	420
第四节	气相色谱-傅里叶红外光谱联用.....	424
第五节	高效液相色谱-质谱联用技术.....	425
第六节	液相色谱-傅里叶红外光谱联用.....	427
第七节	色谱-ICP/MS 联用.....	428
附录一	常用名词的中英文对照.....	431
附录二	部分物理常数.....	440
附录三	元素的第一电离势.....	441
附录四	几种原子光谱分析法检出限的比较.....	442
附录五	元素标准溶液的配制.....	443

# 光学分析法概述

仪器分析是依据物质的某些物理或物理化学性质，应用电子学、微电子学、计算机科学等不断发展的高新技术设计和制造的各种分析仪器来研究物质的化学组成、含量、形态和结构等，具有检出限低、准确度高、选择性好、操作简便、分析速度快，易于实现自动化等优点，是环境分析和监测的主要手段。

本书介绍的仪器分析方法除了质谱分析法（第八章）和仪器分析的联用技术（第十五章）外，分为光学分析法、电化学分析法和色谱分析法三大部分，第1章~第7章为光学分析法部分。

## 一、光的基本性质

光是一种辐射能，也称电磁辐射，近代物理学的研究表明：光既具有波动性又具有微粒性即波粒二象性。

### （一）光的波动性

光以波的形式进行传播，可发生干涉、衍射等现象，其波动性可用下列参数来描述。

#### 1. 波长 $\lambda$

波的相邻极大或两极小间的直线距离称为波长。所用单位随着不同的波谱区而不同，最常用的单位有厘米（cm）、微米（ $\mu\text{m}$ ）、纳米（nm）和埃（ $\text{\AA}$ ）。

#### 2. 波数 $\tilde{\nu}$

波长的倒数，即每厘米长度中包含波动的数目称为波数，单位为  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 3. 周期 $T$

完成一次振动所需要的时间为一个周期，单位为 s。

#### 4. 频率 $\nu$

每秒钟振动的次数称为频率，它等于周期  $T$  的倒数。单位为  $\text{s}^{-1}$ ，这一量值称为赫兹，用符号 Hz 表示。

#### 5. 传播速度 $v$

将频率 $\nu$ 乘以波长，就得到辐射的速度，即 $v=\nu\lambda$ ，单位为  $\text{cm/s}$ 。

辐射的频率只决定于辐射源，而与介质无关。无论辐射通过什么介质，它的频率保持不变。与此相反，传播速度 $v$ 和波长 $\lambda$ 则与介质有关，随着辐射通过不同的介质而不同。

真空中所有电磁辐射传播速度相同，是它们的极大值，这一速度用符号  $c$  表示，其数值为  $2.998 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ 。

## (二) 光的微粒性

1900年普朗克在关于黑体辐射的假设中提出光子概念。认为光是由一粒粒运动着的粒子流(称光子)组成,光的能量不是连续分布在波面上,而是集中于一个个的光子上,每个光子都具有一份能量 $E$ (光能的最小单位)。因此,光能是不连续的,即量子化的。此外,1923年,康普顿发现:光子不但具有能量 $E$ ,还具有动量 $P$ 。

## (三) 波粒二象性的联系

单个光子的行径是无规则的,间或落在这一点,间或落在那一点,测不准。但用统计的方法可找到大量光子在空间的几率分布(运动的轨迹)。也就是说,光的波动性是微粒性的统计性表现。更重要的是,光的这两种性质可以通过普朗克常数 $h$ 定量地联系起来,即

$$E=h\nu$$

式中: $E$ ——光量子能量;

$\nu$ ——光子的频率;

$h$ ——普朗克常量,它的数值为 $6.626\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ 。

## 二、电磁波谱

按波长次序排列的系列电磁波称为电磁波谱,各种波谱的特性见表1。

表1 各种波谱的特性

$\lambda$	电磁波	跃迁类型
<0.01 nm	$\gamma$ 射线区	核能级
0.01~10 nm	X射线区	内层电子能级
10~200 nm	真空紫外光区	外层电子能级
200~400 nm	近紫外光区	
400~750 nm	可见光区	
0.75~2.5 $\mu\text{m}$	近红外光区	分子振动能级
2.5~25 $\mu\text{m}$	中红外光区	
25~1 000 $\mu\text{m}$	远红外光区	分子转动能级
1~300 mm	微波区	
>300 mm	无线电波区	电子和核的自旋

## 三、光学分析法

利用待测物质发射电磁辐射以及与电磁辐射的相互作用而建立的分析方法称为光学

分析法。

### (一) 物质发射电磁辐射

当外界能量(除光能外的其他能量,如电能、热能)作用于物质时,物质可以以光的形式释放所得到的能量,产生发射光谱。利用物质发射光谱建立的分析方法有原子发射光谱法、火焰光度法等。

### (二) 物质与电磁辐射相互作用产生的效应

#### 1. 吸收效应

光作用于物质时,物质选择性地吸收某些频率的光的现象称为吸收效应。如钙原子吸收波长为 422.7 nm 的光,汞原子吸收波长为 253.7 nm 的光。原子吸收、分子吸收光谱法就是利用吸收效应建立的分析方法。

#### 2. 散射效应

光通过某种介质时,引起介质内带电粒子受迫振动,使光向四周辐射形成散射光的现象称为散射效应。利用散射效应建立的分析方法有比浊法、拉曼光谱法。

#### 3. 折射效应

光从一种介质斜射进入另一种介质中时传播方向发生改变的现象称为折射效应。利用折射效应建立的分析方法有折射法。

#### 4. 衍射效应

光在传播途中遇到微小障碍物时传播方向发生改变。X 射线衍射法是利用 X 射线与晶体作用产生的衍射效应建立的分析方法。

#### 5. 偏振效应

天然光是向各个方向振动的非偏振光,但它通过某些物质后可使某一方向的振动保留,而另一方向的振动消除。利用偏振效应建立的分析方法有偏振法。

#### 6. 荧光、磷光效应

当电磁波(一次光)作用于物质时,物质可发射出电磁波(二次光)。发光时间很短的( $10^{-8}\sim 10^{-6}$  s)的二次光称为荧光;发光时间较长的( $10^{-2}\sim 10^2$  s)称为磷光。利用荧光、磷光效应建立的分析方法有原子荧光法、分子荧光法、分子磷光法。

#### 7. 光电效应

物体受光照射后,可将接受到的部分光能转化为电子的动能。光电子能谱是建立在光电效应基础上的分析方法。

## 四、光学分析法的分类

光学分析法包括的方法很多,它们可分为两大类。

### (一) 光谱分析法

这类方法是通过测量物质产生的特征光谱的波长、强度进行物质的定性、定量或结构分析。根据所检测的电磁辐射的基本性质,又可将光谱分析法分为吸收、发射、散射

光谱 3 类。

光谱分析法灵敏度较高、选择性较好、所涉及的方法多、应用广泛，本书中介绍的原子发射、原子吸收、原子荧光、X 射线荧光、紫外-可见以及红外光谱等几种光学分析法均为光谱分析法。

## (二) 非光谱分析法

这类方法不涉及特征光谱的测定，而是利用光的传播方向和其他物理量的变化对物质进行分析。例如，X 射线衍射法进行晶体结构分析，测量的是 X 射线通过晶体后衍射峰的  $2\theta$  角；光电子能谱法是通过测量试样元素的电子结合能获取试样的信息。由于非光谱分析法具有较大的局限性，应用不及光谱分析法广泛。

各种光学分析法归纳于表 2。

表 2 光学分析法

光谱分析法			非光谱分析法
发射光谱法	吸收光谱法	散射光谱法	
原子发射光谱法	原子吸收光谱法	拉曼光谱法	折射法
火焰光度法	紫外-可见吸收光谱法		比浊法
分子荧光光度法	红外吸收光谱法		干涉法
原子荧光光谱法	X 射线吸收光谱法		偏振法
分子磷光光谱法	核磁共振波谱法		旋光法
X 射线荧光光谱法	顺磁共振波谱法		圆二向色性法
化学发光分析法	电子自旋共振波谱法		X 射线衍射法
$\gamma$ 射线光谱法	穆斯堡尔谱法		光电子能谱法
	激光吸收光谱法		
	激光光声光谱法		
	激光热透镜光谱法		

# 第一章 原子发射光谱分析

## 第一节 基本原理

原子发射光谱分析法是利用原子受电能或热能激发，外层电子跃迁所发射的特征光谱来研究物质的组成及含量的方法。

### 一、原子发射光谱的产生

#### (一) 原子的运动状态

原子由原子核和核外电子组成，电子绕原子核作高速运动。在量子力学中原子中每一个电子的运动状态可用四个量子数来描述。

##### 1. 主量子数 $n$

表示电子在哪一个电子主层上运动，是决定电子能量高低的主要因素。 $n$  是一个整数，它的值可以是 1, 2, 3, ... 正整数。 $n$  值越大，电子的能量越高。对于不同的  $n$  值，相应的表示符号为：

$$n=1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

相应的符号：K, L, M, N, O, ...

##### 2. 轨道角动量量子数 $l$

它决定体系的角动量，也就是电子云的形状，其值为 0, 1, 2, 3, ...,  $n-1$  之间的正整数。对于不同的  $l$  值，相应的表示符号为：

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

相应的符号：s, p, d, f, g, ...

在  $n$  相同的同一电子层中， $l$  不同（电子云的形状不同），能量也有差别，其能量的高低顺序为：s < p < d < f < g < ...

##### 3. 磁量子数 $m$

它决定角动量沿磁场方向的分量，也就是电子云在空间的伸展方向，它的数值是在  $-l$  和  $+l$  之间的整数。例如对于  $l=0$  的电子云， $m=0$ ，这表明 S 电子云是球形对称的，不存在空间的伸展方向问题。对于  $l=1$  的 P 电子云，它的  $m$  可以是 0、+1 和 -1，这表明 P 电子云在空间可以有三个不同的伸展方向。当存在外磁场时， $n$  和  $l$  相同而  $m$  不同的轨道具有不同的能量。而没有外磁场时不同的  $m$  值具有相同的能量，这种情况称为简并。

#### 4. 自旋角动量量子数 $m_s$

电子除了绕核运动外，还有自旋运动。自旋角动量量子数  $m_s$  决定自旋角动量沿磁场方向的分量。电子的自旋运动只有顺时针和反时针两种不同的方向，所以  $m_s$  的数值只有两个，即  $+\frac{1}{2}$  或  $-\frac{1}{2}$ 。

电子的能量取决于它的运动状态，不同运动状态下所具有的能量称作能级。

#### (二) 光谱项

在光谱学上，原子中电子所处的能级用光谱项来表示，光谱项符号为：

$$n^M L_J$$

其中： $n$ ——主量子数；

$L$ ——总角量子数，用符号 S, P, D, F, …依次表示  $L=0, 1, 2, 3, \dots$ ；

$M$ ——谱线的多重性，表示由于总自旋量子数不同原子的一个能级分裂成多个能量差别很小能级的数目。由于价电子以外的内部电子的自旋都互相抵消了，所以， $M$  只与价电子的总自旋量子数  $S$  有关，其值为  $2S+1$ 。例如钠，只有一个价电子， $S=\frac{1}{2}$ ，因此  $M=2(\frac{1}{2})+1=2$ 。若为碱土金属，有两个价电子，两个电子若向同一个方向自旋， $S=1$ ， $M=3$ ；如果两个电子向相反方向自旋，则  $S=0$ ， $M=1$ ；

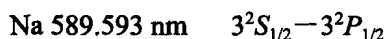
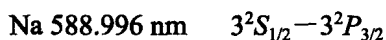
$J$ ——内量子数，它是总角量子数与总自旋量子数  $S$  的矢量和。如  $L \geq S$ ，则其取值从  $J=L+S$  到  $L-S$ ，共  $(2S+1)$  个数值；如  $L < S$  则其取值从  $J=S+L$  到  $S-L$ ，共  $(2L+1)$  个数值。例如  $L=2$ ， $S=1$ ，则  $J$  可取 3, 2, 1 三个数值。又如  $L=0$ ， $S=\frac{1}{2}$ ，则  $J$  仅可取  $\frac{1}{2}$  一个数值。

用光谱项符号  $3^2S_{1/2}$  表示钠原子电子的某一能级时，即可知道该电子处于  $n=3$ ， $L=0$ ， $M=2(S=\frac{1}{2})$ ， $J=\frac{1}{2}$  的运动状态。

#### (三) 原子发射光谱的产生

在无外界能量作用时，原子中的电子按一定的规律排布在各自的轨道中，作绕核和自旋运动，此时，原子处于最低能量状态（基态）。但当原子获得一定能量后，原子中的外层电子就从它原来运动的能级被激发到能量较高的能级（这种状态称激发态）。原子处于激发态时是很不稳定的，约停留  $10^{-8}$ s，被激发到高能级的电子又返回到（跃迁）原来的能级，与此同时，以光子的形式释放出多余的能量——产生发射光谱。

一条谱线是原子的价电子在两个能级之间跃迁而产生的，因此，也可以两个光谱项符号来表示，例如，钠的双线：



根据量子力学的推导，跃迁并不能在任意两个能级间进行，只有遵循“选择定则”时才能产生跃迁，这些定则是：

- (1) 主量子数的变化， $\Delta n$  是一整数。
- (2) 角量子数的变化  $\Delta L = \pm 1$  (如有多个价电子时  $\Delta L$  可以为 0)。
- (3) 内量子数的变化  $\Delta J = 0, \pm 1$ ，但当  $J=0$  时， $\Delta J=0$  的跃迁是不允许的。
- (4)  $\Delta S=0$ ，即不同多重性状态之间的跃迁是禁止的。
- (5) 只允许单个电子的跃迁，而不允许多个电子的跃迁。

符合选择定则的谱线，可以从光谱实验中得到。

原子所发射的光波波长取决于发生跃迁的两个能级之间的能量差  $\Delta E$ ，可通过下式计算：

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

式中： $h$  ——普朗克常量， $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ；

$c$  ——光速， $2.998 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ ；

$\Delta E$  ——发生跃迁的两个能级间的能量差；

$\lambda$  ——波长。

原子的核外层，存在若干能量不同的能级，当原子获得能量后，这些能级之间若符合选择定则，电子均可产生跃迁，从而发射多条谱线。由于电子的轨道是不连续的，即量化的，因此原子所发射的谱线也是不连续的，称作线光谱。

$\Delta E$  的大小与原子结构有关，不同元素的原子，由于原子结构不同，能级之间的  $\Delta E$  便不同，因而，不同的原子具有不同的特征光谱线及谱线组。

原子的外层电子由基态激发到激发态所需要的能量称激发电位，其单位以电子伏特表示。原子的每条光谱线都有其相应的激发电位。

同一元素的原子有多种激发态，激发电位各不相同，原子的最低激发电位称为共振电位（由基态激发到第一激发态所需要的能量）。

由激发态直接跃迁到基态所辐射的谱线称为共振线。每个元素有多条共振线，由第一激发态跃迁至基态所辐射的谱线，称为第一共振线。

原子的外层电子获得足够能量后有可能脱离原子而形成自由电子，失去电子的原子即成为离子。使原子电离所需要的电离能要比使原子激发的能量大，这个使原子变为离子所需的最低能量称为电离电位。在中性原子的外层电子中，失去一个电子，称为一次电离；一次电离的原子，再失去一个电子，就称为二次电离，依此类推。

离子亦可被激发而产生光谱，离子外层电子跃迁发射的谱线称为离子线。每条离子线也有其相应的激发电位。原子发射的谱线用罗马字 I 表示，一次电离离子发射的谱线用 II 表示，二次电离离子所发射的谱线用 III 表示。例如：Na I 589.593 nm 表示 Na 原子线的波长，Mg II 280.270 nm 表示 Mg 一次电离离子线的波长。

元素的一次电离离子光谱与原子序数比该元素少 1 的元素的原子光谱相似；元素的二次电离离子光谱与原子序数比该元素少 2 的元素的原子光谱相似。例如 Na I、Mg II、Al III 的光谱都很相似。



## 二、能级图

把一种元素的各种光谱项及光谱项的能量和可能产生的光谱线用图解的形式表示出来称为能级图。图 1-1 是锂原子的能级图，水平线代表能级或光谱项，它们之间的距离从下至上逐渐减小；纵坐标表示能量，能量的单位是电子伏 (eV) 或波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )，它们之间的换算关系为： $1\text{eV} \approx 1.602 \times 10^{-19}\text{J} = 8\,065\text{cm}^{-1}$ 。

原子的外层电子在两个能级之间跃迁时发射出的谱线用两横线间的连线表示，原子由各种不同的高能级跃迁到同一个低能级时发射的一系列谱线称为线系。

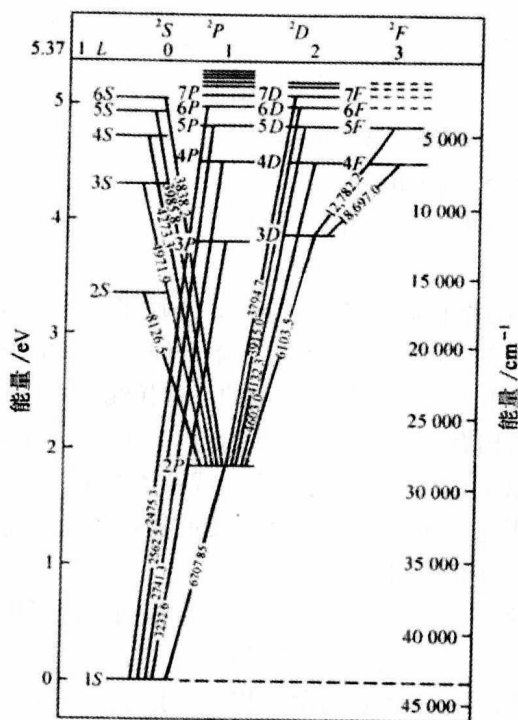


图 1-1 锂原子能级图

## 三、谱线强度

原子发射线是原子的外层电子在符合选择定则的两个能级之间跃迁产生的。若高能级以  $i$  表示，低能级以  $j$  表示， $i$  与  $j$  两能级间的能量差为：

$$E_i - E_j = h\nu_{ij}$$

则  $i$  与  $j$  两能级间跃迁产生的谱线强度 ( $I_{ij}$ ) 为：

$$I_{ij} = N_i A_{ij} h\nu_{ij} \quad (1.1)$$