

高等院校环境科学与工程类“十二五”规划教材



环境分析与实验方法

吴晓芙 主编

中国林业出版社

高等院校环境科学与工程类“十二五”规划教材

环境分析与实验方法

吴晓芙 主编



中国林业出版社

内 容 简 介

本书主要介绍了化学分析法、电化学分析法、紫外—可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、分子发光分析法、气相色谱分析法、高效液相色谱分析法、离子色谱分析法和质谱分析法的基本原理、基本概念及方法要点,每章均安排了相应的分析技术在环境样品分析中的应用实例,章后还有思考题。考虑到样品的采集和预处理是环境分析的一个重要组成部分,本书还专辟一章介绍各种环境样品的采集、保存方法与预处理技术。

本书可作为高等院校环境类专业高年级本科生、研究生的教材或教学参考书,也可供从事环境分析、环境监测等工作的研究人员和技术人员作为参考书。

图书在版编目(CIP)数据

环境分析与实验方法/吴晓芙主编. —北京:中国林业出版社,2012.8

高等院校环境科学与工程类“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5038-6730-9

I. ①环… II. ①吴… III. ①环境监测-分析-实验-高等学校-教材 IV. ①X830.2-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第206583号

中国林业出版社·教材出版中心

策划、责任编辑:肖基浒

电话:83282720 83220109 传真:83220109

出版发行 中国林业出版社(100009 北京市西城区德内大街刘海胡同7号)

E-mail:jiaocaipublic@163.com 电话:(010)83224477

http://lycb.forestry.gov.cn

经 销	新华书店
印 刷	北京市昌平百善印刷厂
版 次	2012年11月第1版
印 次	2012年11月第1次印刷
开 本	850mm×1168mm 1/16
印 张	23.25
字 数	565千字
定 价	38.00元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有 侵权必究

《环境分析与实验方法》编写人员

主 编 吴晓芙

副主编 马祥爱 赵 芳 郭亚平

编写人员 (按姓氏笔画排序)

马祥爱 (山西农业大学)

文瑞芝 (中南林业科技大学)

冯两蕊 (山西农业大学)

吴晓芙 (中南林业科技大学)

赵 芳 (中南林业科技大学)

郭亚平 (中南林业科技大学)

崔 旭 (山西农业大学)

葛元英 (山西农业大学)



前言

PREFACE

环境分析是分析化学的重要分支，也是环境化学的一个重要组成部分，它运用现代科学理论和先进实验技术鉴别和测定环境中化学物质的种类、成分、含量及化学形态，是开展环境科学研究不可缺少的基础和手段。

随着分析化学的不断发展，原有分析仪器不断完善，新型多功能和高灵敏度的分析仪器不断涌现，环境分析技术也在不断更新中。为了帮助高等院校环境类专业高年级本科生、研究生及时全面了解这些分析技术的工作原理、方法、应用范围，更好地为今后的科研实践打下坚实基础，本书编者组织编写了这本教材。

本书共分 13 章，包括绪论、环境样品的采集与预处理技术、化学分析法、电化学分析法、紫外—可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、分子发光分析法、气相色谱分析、高效液相色谱分析、离子色谱分析、质谱分析法。书中注重理论与实践的结合，不仅对每种方法的原理、仪器结构、分析方法进行详细阐述，还对各种方法在环境分析中的应用提供了具体实例，所举实例均为在环境科学领域教学及科研实践中较为常用的分析项目，一般高等院校的实验室基本具备开设这些实验的能力，具有较强的可操作性；对每种方法所适用的范围、所用的仪器与试剂、工作条件、操作步骤、结果计算方法等务求详尽，以方便读者参考。

本书由吴晓芙任主编，马祥爱、赵芳、郭亚平任副主编。参加编写的人员有：吴晓芙（第 1 章）、马祥爱（第 7 章）、赵芳（第 10~12 章）、郭亚平（第 3、第 9 章）、崔旭（第 5、第 6 章）、文瑞芝（第 4、第 13 章）、葛元英（第 8 章）、冯两蕊（第 2 章）。最后由吴晓芙教授对全书进行了审核与定稿。

由于编者本身的知识与实践经验，恳请广大读者对书中存在的疏漏与错误提出批评指正。

编 者

2012 年 2 月



目 录

CONTENTS

前言

1 绪 论	1
1.1 环境分析的任务特点	2
1.2 环境分析方法和技术	3
1.2.1 选择分析方法的原则	3
1.2.2 环境分析方法和技术分类	3
1.3 环境分析技术的发展趋势与方向	5
思考题	6
参考文献	7
2 环境样品的采集与预处理技术	8
2.1 水样的采集	9
2.1.1 水样的类型	9
2.1.2 各类水样的采集	9
2.1.3 水样的运输与保存	15
2.2 大气样品的采集	16
2.2.1 直接采样法	16
2.2.2 富集（浓缩）采样法	17
2.3 土壤样品的采集	21
2.3.1 土壤样品的采集	21
2.3.2 土壤样品的加工	23
2.3.3 土壤样品的保存	24
2.4 生物样品的采集和制备	25
2.4.1 植物样品的采集和制备	25
2.4.2 动物样品的采集和制备	26
2.5 环境样品的预处理	27
2.5.1 消解法	27

2.5.2	沉淀分离法	31
2.5.3	气提、顶空和蒸馏法	32
2.5.4	液—液萃取法	33
2.5.5	索氏提取法	34
2.5.6	微波辅助萃取	35
2.5.7	加速溶剂萃取法	35
2.5.8	固相萃取法	36
2.5.9	固相微萃取 (SPME)	39
2.5.10	超临界流体萃取 (SFE)	39
	思考题	40
	参考文献	41
3	化学分析法	42
3.1	滴定分析法	43
3.1.1	概述	43
3.1.2	滴定分析法分类	43
3.1.3	标准溶液	44
3.1.4	滴定分析方法	45
3.2	重量分析法	63
3.2.1	重量分析法的分类	63
3.2.2	沉淀分离法	63
3.2.3	重量分析法对沉淀的要求	64
3.2.4	沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧	64
3.3	化学分析法在环境分析中的应用	65
3.3.1	酸度的测定 (酸碱滴定法)	65
3.3.2	碱度的测定 (酸碱滴定法)	66
3.3.3	溶解氧 (DO) 的测定 (碘量法)	68
3.3.4	总硬度的测定 (配位滴定法)	70
3.3.5	氯离子的测定 (沉淀滴定法)	72
3.3.6	化学需氧量 (COD) 的测定 (重铬酸钾法)	74
3.3.7	五日生化需氧量 (BOD ₅) 的测定 (稀释—接种法)	75
3.3.8	高锰酸盐指数的测定 (高锰酸钾法)	78
3.3.9	硫化物的测定 (碘量法)	79
3.3.10	悬浮物 (SS) 的测定 (重量法)	80
3.3.11	石油类的测定 (重量法)	81

3.3.12	硫酸盐的测定(质量法)	82
3.3.13	总悬浮颗粒物(TSP)的测定(重量法)	84
	思考题	85
	参考文献	85
4	电化学分析法	86
4.1	电化学分析基本原理	87
4.2	电位分析法	87
4.2.1	电位分析法概述	87
4.2.2	电位法测定溶液的 pH 值	88
4.3	离子选择性电极	89
4.3.1	离子选择性电极概述	89
4.3.2	离子选择性电极的选择性	90
4.3.3	几种离子选择电极	90
4.4	电位滴定法	94
4.4.1	电位滴定法的应用方向	94
4.4.2	电位滴定法原理	95
4.4.3	终点的确定	95
4.5	溶出伏安法	95
4.5.1	阳极溶出伏安法	96
4.5.2	阴极溶出伏安法	96
4.5.3	变价离子溶出伏安法	96
4.6	电化学分析法在环境分析中的应用	97
4.6.1	离子选择性电极法测定水中的氟化物	97
4.6.2	玻璃电极法测定水体 pH 值	99
4.6.3	阳极溶出伏安法测定水中的 Pb、Cd、Cu、Zn	100
4.6.4	电位滴定法测定水中阴离子洗涤剂	101
4.6.5	离子选择电极法测定空气中氨	102
	思考题	104
	参考文献	104
5	紫外—可见吸收光谱法	105
5.1	概述	106
5.1.1	紫外—可见吸收光谱分析法的分类	106
5.1.2	紫外—可见吸收光谱分析法的特点	106
5.2	光吸收定律	106

5.2.1	朗伯—比耳定律	106
5.2.2	偏离朗伯—比耳定律的原因	107
5.3	化合物的电子光谱	108
5.3.1	有机化合物的电子跃迁类型	108
5.3.2	常用术语	109
5.3.3	有机化合物的紫外—可见吸收带	109
5.4	紫外—可见分光光度计	110
5.4.1	紫外—可见分光光度计的主要部件	110
5.4.2	分光光度计的类型	111
5.4.3	紫外—可见分光光度法的应用	112
5.5	紫外—可见吸收光谱法在环境分析中的应用	115
5.5.1	在水质分析中的应用	115
5.5.2	在气体分析中的应用	134
5.5.3	在土壤分析中的应用	150
	思考题	153
	参考文献	153
6	红外吸收光谱法	155
6.1	概述	156
6.1.1	红外光区的划分	156
6.1.2	红外吸收光谱的表示方法	156
6.1.3	红外吸收光谱法的特点	157
6.2	红外吸收光谱法的基本原理	157
6.2.1	红外光谱产生的条件	157
6.2.2	分子振动的类型	158
6.2.3	红外吸收峰的强度	161
6.3	红外吸收光谱与分子结构的关系	161
6.3.1	红外吸收光谱特征吸收频率	161
6.3.2	官能团区	162
6.3.3	指纹区	163
6.3.4	常见化合物主要基团的特征吸收频率	163
6.3.5	引起基团吸收频率位移的因素	165
6.3.6	红外吸收光谱法的应用	167
6.4	红外吸收光谱仪	168
6.4.1	仪器的构造	168

6.4.2	色散型红外光谱仪	170
6.4.3	傅里叶变换红外光谱仪	170
6.5	红外吸收光谱法在环境分析中的应用	171
6.5.1	水中石油的非分散红外光度法的测定	171
6.5.2	空气质量 一氧化碳的测定——非分散红外法	172
6.5.3	环境空气 二氧化碳的测定——红外分光光度法	173
6.5.4	水质 总有机碳的测定——燃烧氧化—非分散红外吸收法	174
	思考题	177
	参考文献	177
7	原子吸收光谱法	178
7.1	原子吸收光谱分析法概述	179
7.2	原子吸收光谱分析基本原理	179
7.2.1	原子吸收光谱的产生	179
7.2.2	谱线轮廓与谱线变宽	180
7.2.3	原子吸收光谱测量方法	181
7.3	原子吸收分光光度计的结构	182
7.3.1	光源	182
7.3.2	原子化系统	184
7.3.3	光学系统	188
7.3.4	检测系统	189
7.4	原子吸收光谱分析条件选择	190
7.4.1	分析波长选择	190
7.4.2	狭缝宽度选择	191
7.4.3	灯电流选择	191
7.4.4	原子化条件的选择	191
7.5	原子吸收光谱法定量方法	193
7.5.1	标准曲线法	193
7.5.2	标准加入法	193
7.6	原子吸收光谱分析中的干扰及消除	194
7.6.1	化学干扰与消除	194
7.6.2	电离干扰与消除	195
7.6.3	物理干扰与消除	195
7.6.4	光谱干扰及消除	196
7.7	原子荧光光谱法	199

7.7.1	原子荧光光谱法的基本原理	199
7.7.2	原子荧光光度计	200
7.7.3	干扰及消除	201
7.8	原子吸收和原子荧光光谱法在环境分析中的应用	201
7.8.1	原子吸收和原子荧光光谱法在水和废水分析中的应用	201
7.8.2	原子吸收和原子荧光光谱法在土壤分析中的应用	205
7.8.3	原子吸收和原子荧光光谱法在食品分析中的应用	219
7.8.4	火焰原子吸收分光光度法测定环境空气中颗粒 Pb	222
	思考题	224
	参考文献	225
8	原子发射光谱法	226
8.1	概述	227
8.1.1	发射光谱分析法基本原理	227
8.1.2	原子发射光谱法的特点	228
8.2	原子发射光谱仪器	228
8.2.1	光源	228
8.2.2	光谱仪	229
8.2.3	检测装置	231
8.3	原子发射光谱分析方法	232
8.3.1	光谱定性分析	232
8.3.2	光谱半定量分析	234
8.3.3	光谱定量分析	235
8.4	原子发射光谱法在环境监测中的应用	240
8.4.1	电感耦合等离子体发射光谱法测定生活饮用水及其水源水中 Al、Sb、As、 Ba、Be、B、Cd、Ca、Cr、Co、Cu、Fe、Pb、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、 K、Se、Si、Ag、Na、Sr、Tl、V 和 Zn	240
8.4.2	电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、 Ni、Mo 和 Cr	243
	思考题	245
	参考文献	245
9	分子发光分析法	247
9.1	荧光分析法	248
9.1.1	基本原理	248
9.1.2	荧光分析仪器	251

9.1.3	荧光的常规测定方法	253
9.1.4	荧光分析新技术简介	253
9.2	荧光分析法在环境分析中的应用	254
9.2.1	荧光分光光度法测定水中/食品中苯并 [a] 芘	254
9.2.2	紫外荧光法测定空气中的 SO ₂	256
9.3	化学发光分析法	257
9.3.1	概述	257
9.3.2	基本原理	258
9.3.3	化学发光分析的仪器	259
9.4	化学发光分析法在环境分析中的应用	260
9.4.1	化学发光分析法测定空气中的氮氧化物 (NO _x)	260
9.4.2	化学发光分析法测定空气中的 O ₃	261
	思考题	263
	参考文献	263
10	气相色谱分析	264
10.1	概述	265
10.1.1	色谱法分类	265
10.1.2	气象色谱仪	265
10.1.3	色谱流出曲线和有关术语	266
10.2	气相色谱分析理论基础	268
10.2.1	气相色谱的基本原理	268
10.2.2	色谱分离的基本理论	269
10.3	气相色谱固定相	270
10.3.1	气—固色谱固定相	270
10.3.2	气—液色谱固定相	270
10.4	气相色谱检测器	273
10.4.1	热导检测器	273
10.4.2	氢火焰离子化检测器	274
10.4.3	电子俘获检测器	275
10.4.4	火焰光度检测器	276
10.4.5	检测器的性能指标	277
10.5	气相色谱定性方法	279
10.5.1	根据色谱保留值进行定性分析	279
10.5.2	与其他方法结合的定性分析法	281

10.5.3	利用检测器的选择性进行定性分析	281
10.6	气相色谱定量方法	281
10.6.1	定量校正因子	282
10.6.2	几种常用的定量计算方法	282
10.7	气相色谱在环境分析中的应用	284
10.7.1	气相色谱法测定水中苯系物	284
10.7.2	二硫化碳萃取气相色谱法测定水中氯苯	285
10.7.3	气相色谱法测定水中五氯酚	287
10.7.4	气相色谱法测定水中有机磷农药	288
10.7.5	气相色谱法测定土壤中多氯联苯	290
10.7.6	气相色谱法测定土壤和底泥中有机氯农药	291
10.7.7	气相色谱法测定空气中的苯系物	293
	思考题	295
	参考文献	296
11	高效液相色谱分析	297
11.1	概述	298
11.2	高效液相色谱法的基本原理	298
11.2.1	液相色谱的速率方程	298
11.2.2	柱外效应	299
11.3	高效液相色谱法的主要类型及其分离原理	300
11.3.1	液液分配色谱法	300
11.3.2	液固吸附色谱法	301
11.3.3	空间排阻色谱法	301
11.4	高效液相色谱仪	302
11.4.1	高压输液系统	303
11.4.2	梯度洗提装置	303
11.4.3	进样系统	303
11.4.4	色谱柱	304
11.4.5	检测器	305
11.5	高效液相色谱分离类型的选择	306
11.6	液相色谱在环境分析中的应用	307
11.6.1	液相色谱法测定水中阿特拉津	307
11.6.2	液相色谱法测定水中6种特定多环芳烃	308
11.6.3	液相色谱法测定水中苯胺类化合物	311

11.6.4	液相色谱法测定水中邻苯二甲酸酯类化合物	313
11.6.5	液相色谱法测定大气颗粒物中的苯并[a]芘	314
思考题		316
参考文献		316
12	离子色谱分析	317
12.1	概述	318
12.2	离子色谱法的主要类型及其分离原理	318
12.2.1	离子交换色谱法	318
12.2.2	离子排斥色谱法	319
12.2.3	离子对色谱法	319
12.3	离子色谱仪	320
12.3.1	输液系统	320
12.3.2	进样系统	320
12.3.3	分离系统	321
12.3.4	抑制系统	321
12.3.5	检测系统	323
12.3.6	数据处理系统	324
12.4	离子色谱在环境分析中的应用	324
12.4.1	离子色谱法测定水样中的 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 F^- 、 Cl^-	325
12.4.2	离子色谱法测定空气中的氨	327
12.4.3	离子色谱法测定空气中的氯化氢	328
思考题		330
参考文献		330
13	质谱分析法	331
13.1	质谱分析概述	332
13.2	质谱分析原理和仪器	332
13.2.1	真空系统	333
13.2.2	进样系统	333
13.2.3	离子源	333
13.2.4	质量分析器	336
13.2.5	离子检测器和记录系统	340
13.3	质谱峰和主要离子峰	340
13.3.1	质谱图和质谱表	340

13.3.2	质谱中主要离子峰	340
13.4	质谱定性分析及图谱解析	343
13.4.1	相对分子质量的测定	343
13.4.2	分子式的确定	344
13.4.3	分子结构的确定	345
13.5	质谱定量分析	345
13.6	联用技术	346
13.6.1	气相色谱—质谱 (GC-MS) 联用技术	346
13.6.2	液相色谱—质谱 (LC-MS) 联用技术	347
13.6.3	电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	347
13.7	质谱分析在环境分析中的应用	347
13.7.1	气相色谱—质谱法测定水中多氯联苯 (PCBs)	348
13.7.2	毛细管柱气相色谱—质谱法测定水中有机氯农药	349
13.7.3	气相色谱—质谱法测定水中有机锡化合物	349
13.7.4	气相色谱—质谱法测定水中挥发性有机物 (VOCs)	350
13.7.5	电感耦合等离子体质谱法测定水中的金属元素	351
13.7.6	电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的 Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、Ni、 Mo、As 和 Cr	353
思考题		353
参考文献		354
附：元素周期表		356



绪 论



本章提要

环境分析既是分析化学的重要分支，又是环境化学的一个重要组成部分，它运用分析化学的理论和实验技术来鉴别和测定环境中化学物质的种类、成分、含量及化学形态，为环境科学各分支学科的研究提供科学依据。本章主要介绍了环境分析的任务及特点、选择分析方法的原则，对不同种类的环境分析方法及技术进行分类介绍，并阐述了环境分析技术的发展趋势与方向。



1.1 环境分析的任务特点

环境分析是分析化学的重要分支,是运用现代科学理论和先进实验技术来鉴别和测定环境中化学物质的种类、成分、含量及化学形态的科学。环境分析又是环境化学的一个重要组成部分,是开展环境科学研究不可缺少的基础和手段,它所提供的环境中化学物质种类、含量、形态等信息为环境质量评价、环境工程学、环境化学、环境管理学、环境经济学、环境法学等环境学分支学科的研究提供了科学的依据。

与分析化学的其他领域相比,环境分析的研究对象是环境中的各种化学物质,这些物质所具有的特点对环境分析技术提出了较高的要求:

① 环境中的化学物质存在于大气、水(包括环境水体和污水)、土壤、固废和生物体中,来源非常广泛,不同来源的环境样品成分往往十分复杂,需采取不同的预处理方式及选择合适的分析方法。

② 环境中的化学物质种类繁多,且形态各异,为了测定其性质、含量、分布状态以及环境背景值,需要使用现代分析化学各个领域的测试技术和手段。目前进入环境的化学物质已达10万多种。在环境中难以降解、有一定残留水平、出现频率高、具有生物积累性、“三致”作用、毒性较大的污染物的分析和控制是环境分析的重点,即优先污染物优先监测。美国是最早开展优先监测的国家,早在20世纪70年代中期,就在“清洁水法”中规定了129种优先污染物,其后又提出了43种空气优先污染物名单。我国也提出了“中国环境优先污染物黑名单”,包括14种化学类别,68种有毒化学物质,见表1-1。

表 1-1 中国环境优先污染物黑名单

化学类别	名 称
卤代(烷、烯)烃类	二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷
苯系物	苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯
氯代苯类	氯苯、邻二氯苯、对二氯苯、六氯苯
多氯联苯类	多氯联苯
酚类	苯酚、间甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚、对硝基酚
硝基苯类	硝基苯、对硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯、三硝基甲苯、对硝基氯苯、2,4-二硝基氯苯
苯胺类	苯胺、二硝基苯胺、对硝基苯胺、2,6-二氯硝基苯胺
多环芳烃	萘、荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘 B(a)P、茚并[1,2,3-c,d]芘、苯并[g,h,i]芘
酞酸酯类	酞酸二甲酯、酞酸二丁酯、酞酸二辛酯
农药	六六六、滴滴涕(DDT)、敌敌畏、乐果、对硫磷、甲基对硫磷、除草醚、敌百虫
丙烯腈	丙烯腈
亚硝胺类	N-亚硝基二丙胺、N-亚硝基二正丙胺
氰化物	氰化物
重金属及其化合物	砷及其化合物、铍及其化合物、镉及其化合物、铬及其化合物、铜及其化合物、铅及其化合物、汞及其化合物、镍及其化合物、铊及其化合物