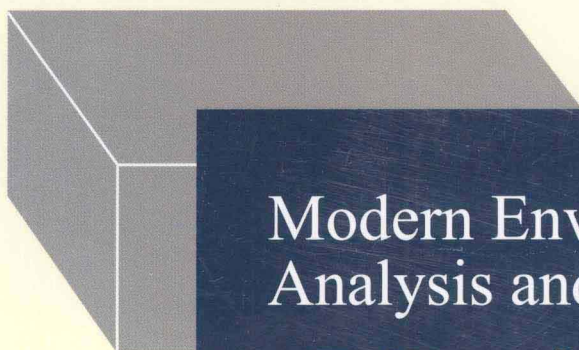
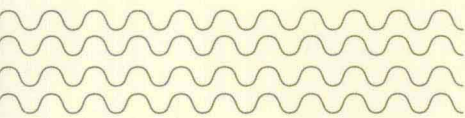




Modern Environmental
Analysis and Technology

现代环境分析技术
(第二版)

陈 玲 郜洪文 主编



科学出版社

现代环境分析技术

(第二版)

陈 玲 郜洪文 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书共 11 章, 内容包括绪论, 元素含量及形态分析技术, 分子光谱分析, 气相色谱分析, 高效液相色谱分析, 质谱分析, 环境样品有机污染物分析的预处理技术, 生物学技术在环境分析中的应用, 材料表征技术, 遥感技术及其应用, 以及环境快速与应急监测技术。

本书注重先进方法的理论性与应用性相结合, 科学性、适用性强, 可作为高等院校环境类专业及其相关专业的高年级本科生、研究生的现代环境分析课程的教材或教学参考书, 也可供从事环境监测、环境分析等工作的研究人员和技术人员使用, 还可作为其他分析领域的技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

、现代环境分析技术/陈玲, 郜洪文主编. —2 版. —北京: 科学出版社, 2013. 6

ISBN 978-7-03-037961-0

I. ①现… II. ①陈… III. ①环境分析化学 IV. ①X132

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 135972 号

责任编辑: 朱 丽 杨新政/责任校对: 李 影

责任印制: 钱玉芬/封面设计: 耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新 科 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 9 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2013 年 6 月第 二 版 印张: 26 3/4

2013 年 6 月第三次印刷 字数: 530 000

定价: 78.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



前 言

随着科学技术的发展,知识更新加速,其中现代分析仪器的更新换代、仪器分析新方法、新技术的不断涌现和广泛应用强力助推着环境科学、环境工程等环境类多学科的发展,包括在环境问题的认识、环境规律的揭示乃至环境污染关键治理技术的研发等方面,现代环境分析技术都起着不可或缺的重要作用。现代环境分析技术是运用现代仪器分析的科学理论和先进的样品预处理技术,鉴别和测定环境介质中化学物质的种类、组成、含量(浓度)以及存在形态的一门新兴技术。伴随着现代分析化学和分析仪器不断完善,多功能和高灵敏度的新型分析仪器不断涌现,相比较而言现代环境分析技术的发展相对还比较缓慢,究其原因在于环境样品(包括气态、液态或固态等环境样品)的复杂性和超低浓度,仪器分析时共存干扰物质多,尤其是在分析环境样品中痕量、超痕量污染物(如 POPs 等)时,高灵敏度的大型分析仪器因样品干扰等难题而不能有效、及时地承担定性与定量分析的重任。

目前,在我国开设有不同层次(本科、硕士、博士)的环境类专业的高等院校有 200 余所,不少高校已将环境仪器分析列为环境类专业学生必修的专业基础课,凸显环境分析技术在环境领域人才培养中所处的重要地位。但在 2008 年之前,我国适合于环境专业学生的环境分析技术类教材几乎没有,而且国内外同类教材一般都是将仪器分析与样品预处理技术分别出书,教师在授课时不得不向学生推荐多本教学参考书、手册等,教学效果受到了限制。2008 年 8 月,在科学出版社和美国哈希公司的鼓励和支持下,我们撰写的《现代环境分析技术》一书正式出版,解决了许多任课同行在教材选用上的难题。经过多年使用,该书成为许多高校环境类专业“仪器分析”、“环境仪器分析”和“环境分析技术”等相关课程的首选教材,在获得同行们认可的同时,也收获了许多宝贵的建议。环境分析技术发展十分迅速,其涉及的学科或交叉领域多,其专业知识被广泛需求,如对环境毒性分析与环境功能材料的表征方法等分析手段的需求日益增多。因此,该书多年课堂教学应用和课堂教学经验的积累,以及环境学科的发展需求为本教材的修订奠定了坚实基础。如环境生物学方法、环境功能材料表征方法以及便携现场原位检测技术等均已编入新版《现代环境分析技术》。

新版《现代环境分析技术》一书共 11 章:绪论、元素含量及形态分析技术、分子光谱分析、气相色谱分析、高效液相色谱分析、质谱分析、环境样品有机污染物分析的预处理技术、生物学技术在环境分析中的应用、材料表征技术、遥感

技术及其应用、环境快速与应急监测技术。参加本书编写的人员主要有陈玲(第1章)、陈皓、李飞鹏(第2章),黄清辉、柴晓利(第3章),李竺、陈玲(第4章),张超杰(第5、6章),段艳平(第7章),吴玲玲(第8章),周磊(第9章),仇雁翎(第10章),郜洪文、李飞鹏和范亚(第11章)。在内容编写时,作者注重先进方法的理论性与环境应用性相结合,包括仪器原理和特点、仪器结构、分析方法、对分析样品的要求,以及在环境样品分析中的应用;在介绍样品预处理技术时,不仅重视每种方法的原理特点,同时也力求对其操作性、实用性进行更为详细介绍,包括所应用的仪器和试剂、工作条件、方法步骤等。陈玲教授对全书进行了审核与定稿,郜洪文教授对全部书稿进行了文字校对和形式统稿。

本书把微量分析新理论、新技术与现代分析仪器有效使用结合起来,突出环境分析的特点,希望发挥或拓宽“桥梁”作用,实现对实际环境样品高灵敏、高准确的分析。本书专业性和实用性强,可作为高等院校环境类专业及其相关专业的高年级本科生、硕士或博士研究生“环境仪器分析”等类课程的教材或教学参考书,也可供从事环境监测、环境分析、环境检测等工作的研究人员和技术人员用作工具书。本书撰写团队承担了同济大学研究生精品课程——《环境仪器分析》的教学改革和课程建设,构建了《环境仪器分析》教学资源共享平台(<http://sese.tongji.edu.cn:802/index.asp>),希望通过该平台实现与国内外同行师生们的教学资源共享与教学交流互动;同时,还制作了教学课件(PPT),需要的教师可与科学出版社联系共享。

本书出版得到了科学出版社朱丽编辑的大力支持,在此表示深深的谢意。

由于编者水平和经验有限,书中难免存在疏漏和错误之处,敬请同行专家、学者和广大读者指正。

编 者

2013年5月

目 录

前言

第 1 章	绪论	1
第 2 章	元素含量及形态分析技术	6
2.1	元素分析概述	6
2.2	样品前处理	10
2.3	原子光谱技术	16
2.4	原子质谱技术	41
2.5	元素形态及其分析技术	47
第 3 章	分子光谱分析	59
3.1	荧光光谱分析	59
3.2	红外吸收光谱分析	79
第 4 章	气相色谱分析	107
4.1	气相色谱法及其分类	109
4.2	气相色谱仪	110
4.3	气相色谱进样方式	111
4.4	气相色谱的进样口	115
4.5	气相色谱的色谱柱	118
4.6	气相色谱的检测器	126
4.7	气相色谱的定性和定量分析	142
4.8	气相色谱法在环境分析领域的应用	149
第 5 章	高效液相色谱分析	154
5.1	高效液相色谱的发展	154
5.2	高效液相色谱分离原理与分类	157
5.3	高效液相色谱仪	161
5.4	高效液相色谱主要参数及主要影响因素	182
5.5	高效液相色谱分析方法的建立	194
5.6	高效液相色谱定性和定量方法	198
5.7	高效液相色谱在环境分析中的应用	203

第 6 章 质谱分析	210
6.1 质谱分析概述	210
6.2 质谱仪结构与工作原理	211
6.3 质谱联用技术	224
6.4 有机质谱解析	227
6.5 GC-MS 分析方法.....	236
6.6 LC-MS 分析方法	242
6.7 其他质谱联用技术	251
第 7 章 环境样品有机污染物分析的预处理技术	253
7.1 概述	253
7.2 水样中有机物预处理技术	254
7.3 固体样品中有机物的预处理技术	268
第 8 章 生物学技术在环境分析中的应用	278
8.1 生物学分析	278
8.2 现代生物分析技术在环境微生物学中的应用	291
8.3 环境毒理学研究方法与技术	302
第 9 章 材料表征技术	320
9.1 热重及差热分析	320
9.2 X 射线衍射技术	338
9.3 电子显微镜技术	347
第 10 章 遥感技术及其应用	354
10.1 遥感概述.....	354
10.2 遥感的基本原理.....	357
10.3 遥感图像处理.....	369
10.4 常见遥感平台、遥感器及其应用.....	373
10.5 卫星遥感在我国环境监测中的应用.....	384
第 11 章 环境快速与应急监测技术	391
11.1 实验室快速分析技术.....	391
11.2 现场环境监测.....	396
11.3 实时在线环境监测技术.....	411
参考文献	419

第 1 章 绪 论

人类最初使用的劳动工具很简单，对自然界的作用也很有限。随着生产工具的改进，农业革命兴起，人类改造自然的能力逐步提高，在创造了灿烂文明的同时，对环境的影响也逐渐增大。18 世纪以来，伴随着机器的出现，生产技术的进步，人类生产力突飞猛进地发展，使人们的物质和文化生活水平日益提高，但对环境造成的影响却上升到污染的程度。尤其是随着石油工业的崛起，工业过分集中，城市人口过度密集，环境污染由局部逐步扩大到区域，由单一的大气污染扩展到大气、水域、土壤和食品等多方面的污染，发生了不少震惊世界的污染事件，如举世闻名的“八大公害”事件。20 世纪 80~90 年代，又发生了一些突发性的严重公害事件，如印度博帕尔农药泄漏事件和前苏联切尔诺贝利核电站泄漏事件等。近年来类似事故依旧层出不穷，2000 年后突发性的严重公害事件如表 1-1 所示。此外，人类还面临着臭氧层破坏、温室效应、酸雨、海洋污染、有害废物越境转移、物种减少等全球性环境问题的挑战。当然，人类对环境问题的认识伴随着人类社会的发展进程也在不断地加深。人类在被动地适应环境，被动地解决环境问题的进程中，也在逐步地改善、调节着人类生产生活活动与自然环境的协调。人类从敬畏、漠视自然到善待自然的过程中，逐步认识到了环境问题的实质：人类经济活动索取资源的速度超过了资源本身及其替代品的再生速度，人类向环境排放废弃物的数量超过了环境的自净能力。

表 1-1 突发性的严重公害事件

事件	时间	地点	危害	原因
利比里亚油轮威望号原油泄露	2002. 11	西班牙西北部海域	数千公里海岸受污染，数万只海鸟死亡	至少 6.3 万 t 重油泄漏
松花江重大苯污染事件	2005. 11	中国黑龙江省	造成 5 人死亡、1 人失踪，近 70 人受伤，江水严重污染	100t 苯类物质（苯、硝基苯等）泄漏
俄罗斯油轮伏尔加石油 139 号漏油	2007. 11	刻赤海峡	附件海域遭严重污染	3000 多 t 重油泄漏
墨西哥湾漏油事故	2010. 4	美国墨西哥湾	11 人死亡，17 人受伤、6104 只鸟类、609 只海龟、100 只海豚在内的哺乳动物死亡	每天平均有 12 000 到 100 000 桶原油泄漏

续表

事件	时间	地点	危害	原因
中海油渤海湾漏油事件	2011.6	中国渤海湾	受污染面积超过 5500km ² , 最高石油浓度超标 86 倍	6.5 万 t 石油泄漏

环境分析学是当今极其活跃的一门学科,是研究环境污染物质的组成、结构、状态以及含量的分析化学学科的一个新分支,而环境分析理论与技术则是开展环境科学研究不可缺少的定性分析和定量分析的基础。当某一区域环境受到化学物质污染,首先要探明危害是由何种化学污染物引起的,为此就需要鉴别污染物,也就是进行定性分析;其次,为了说明污染的程度,还需要测定污染物的含量,即进行定量分析。如果污染物进入环境后发生了迁移、转化,为掌握其迁移、转化机制则需要进行污染物的跟踪、追踪的定性及定量分析。例如,20 世纪 50 年代日本发生的公害病——骨痛病,曾惊动了全世界。为了寻找骨痛病的病因,耗费了 11 年之久。后来环境分析学工作者用光谱法检测出患病区的河水中含有铅、镉、砷等有害元素,继而采用元素追踪的手段,分析患病区域的土壤和粮食,发现铅、镉等含量偏高,之后进一步对骨痛病患者的尸骨进行光谱定量分析,发现骨灰中的锌、铅、镉含量高得惊人。为了确定致病因子,又以锌、铅、镉分别掺入饲料喂养动物,借助动物实验进行元素追踪分析,配合病理解剖,证实了镉对骨质的严重危害性,揭开了骨痛病的病因。又如,1999 年比利时布鲁塞尔发生的二噁英污染中毒事件引起全球消费者的恐慌,导致比利时内阁被迫集体辞职。当时正是分析化学家及时揭示了原因,为污染防治措施的实施提供了可靠的理论和技术保证。2002~2004 年度获得诺贝尔化学奖、医学奖的科学家大都是因为率先建立了新的测定生物大分子的方法而获此殊荣。目前,化学和物理学等诺贝尔奖的得主,约有 $1/4 \sim 1/3$ 是提出创新测试方法的科学家。因此,在一定意义上讲,分析方法与技术在人类科学技术和社会发展中具有重要意义,而环境科学的发展也特别依赖于环境分析理论与技术的发展。

环境分析领域的研究对象具有以下特点:① 涉及范围广:包括大气、溪流、湖泊、江河、海洋、土壤陆地系统乃至整个生物圈等;② 对象复杂:CA (Chemical Abstracts) 登录的化学品种目已超过 1800 万种,预计进入环境的已有 10 万种,同时还需要对这些物质进行价态、形态分析,结构分析,系统分析,同类物、异构体分析等;③ 变异性:环境为多层次、多介质、多元动态的系统,分析研究对象易迁移变化,增加了分析的难度;④ 痕量分析:环境样品中的待测污染元素或化合物的含量很低,特别是在开放环境,植物、野生动物和人体组织中的含量极微,其绝对含量往往在 $10^{-6} \sim 10^{-12}$ g 水平。后两者在我国当今的环

境问题研究中显得越来越重要。自 2008 年起,我国逐步拓展新领域的试点监测,环境监测部门逐步开展了持久性有机污染物 (POPs)、挥发性有机物 (VOCs)、痕量和超痕量污染物、臭氧和 $\text{PM}_{2.5}$ 监测,2009 年重点开展了农村集中式水源地、土壤和畜禽养殖污染的监测。基于以上原因,环境分析理论与技术作为研究如何运用现代仪器分析的科学理论和先进样品预处理技术来鉴别和测定环境介质中化学物质的种类、成分、含量以及化学形态的科学技术,显得尤为重要。

在现代分析化学不断发展、分析仪器及其功能不断完善、高灵敏度的新型分析仪器不断出现的今天,环境分析技术发展相对缓慢,许多大型分析仪器在环境样品(气态、液态或固态等环境样品)面前显得无能为力。究其原因,主要还是缘于环境样品的复杂性,存在的干扰物质多,尤其是在分析环境样品中存在痕量级 POPs 和内分泌干扰素等“三致物质”时这种现象尤为严重,致使高灵敏度的大型分析仪器不能承担起定性、定量分析的重任。因此,在大型分析仪器与环境样品之间需要架设一座“桥”,这座“桥”即为环境样品预处理技术。通过这座“桥”,环境样品中的目标污染物能够借助现代大型仪器实现定性与定量分析。这座“桥”因污染物所处的环境介质的不同而需要进行具有针对性的“搭建”,“桥”的各异性特征比较显著,因此近年来也一直是国内外环境分析领域的研究热点和技术难点,值得深入研究和探讨。

对于环境分析理论与技术,其基本特征及其发展趋势归纳如下。

1) 基本要求

目前环境分析已由元素和组分的定性、定量分析,发展到对复杂对象的组分进行价态、状态和结构分析,系统分析,微区和薄层分析。鉴于研究对象繁多且复杂,污染物含量低,所以环境分析手段必须灵敏而准确。这要求环境样品预处理方法和分析方法具有良好的选择性,分析速度快,自动化程度高。为了解决环境分析所面临的“瓶颈”,不但要应用现代分析化学中的各项新成就(新理论、新方法、新技术),而且也应注重引进近代化学、物理、数学、电子学、生物学、生命科学等其他领域的最新成就来解决环境污染分析问题。

2) 基本任务

研究新方法,特别是发展准确、可靠、灵敏、选择性强、快速、简便的环境污染分析技术和新型污染物的分析测定方法,为环境领域开展目标物质在环境中的形态分布、迁移转化、循环归属的研究提供可靠的分析手段。研究发展适用于环境污染分析的新型仪器,特别是自动化仪器和实时监测技术,为国家的环境分析与监测提供技术与装备,为突发性环境污染灾害成因的快速判断提供技术支撑。通过对环境中有害物质的组成、种类、成分、含量以及形态及其分布进行有效识别和分离测定,为分析方法的标准化和研制环境标准物质奠定理论基础。

3) 发展趋势

(1) 分析方法标准化。这是环境分析的基础和中心环节。环境质量评价和环境保护规划的制定和执行,都要以环境分析数据作为依据,因而需要研究制定一整套的标准分析方法,以保证分析数据的可靠性和准确性。

(2) 分析技术连续自动化。环境分析学逐渐由经典的化学分析过渡到仪器分析,由手工操作过渡到连续自动化的操作。20世纪70年代以来,已出现每小时可连续测定数十个试样的自动分析仪器,并已正式定为标准分析方法。目前已采用的有比色分析、离子选择性电极、X射线荧光光谱、原子吸收光谱、极谱、气相色谱、液相色谱、流动注射分析等自动分析方法及相应的仪器。

(3) 多种方法和仪器的联合使用。各种分析仪器与分析方法,在环境样品分析中都具有自身优势,同样也存在一定的局限性,将不同类型的仪器进行联用,可以有效地发挥各种技术的特长,解决一些复杂的环境分析难题,并可大大提高分析效率,及时获取更多的分析信息。例如,将色谱仪与质谱仪联用可大大解决色谱定性工作对标准样品的强依赖性。又如,将吹扫捕集—气相色谱—质谱联用,能快速测定环境样品中挥发性或半挥发性有机物,如饮用水中卤代烃的分析,可检测几十种以上的氯代污染物。在环境污染分析中还常采用气相色谱—微波等离子体发射光谱联用、色谱—原子吸收光谱仪联用等。

(4) 新型分析仪器的研发。科学仪器不仅影响分析化学基础研究的发展,更影响国家的安全和经济发展。因此,世界各国都鼓励新的科学仪器的研发与产业化。既注重开发高层次、多功能、集成化的先进仪器,又注重开发小型化、微型化、便携式的专用仪器,以方便野外分析和应急分析工作的需求。

(5) 痕量和超痕量分析方法的研究。环境科学研究发展很快,对环境分析提出的新要求之一就是须检测含量低达 $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ g}$ (痕量级) 和 $10^{-9} \sim 10^{-12} \text{ g}$ (超痕量级) 的污染物,以及研究制订出一系列适用于测定存在于大气、水体、土壤、生物体和食品中的痕量和超痕量的污染物的分析方法。例如,已测定太平洋中心上空空气中铅的含量为 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$,南北极则低于 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 南极洲冰块中的二氯二苯基三氯乙烷 (DDT) 含量为 $0.04 \mu\text{g}/\text{L}$; 雨水中汞的平均含量为 $0.2 \mu\text{g}/\text{L}$; 人体中铀的平均含量为 $1 \text{ ng}/\text{g}$ 。这些成果是依靠痕量或超痕量分析技术取得的。加强对新的灵敏度高、选择性好而又快速的痕量和超痕量分析方法的研究,成为今后环境分析学的发展方向之一。

(6) 新技术、新方法研究。分析测试与表征所面对的体系,已从简单体系发展至复杂体系;复杂体系中的物质种类繁多、形态复杂、性质各异、含量极微且这些物质的相互作用错综复杂,既有线性变化,也有非线性变化或介于线性与非线性之间的变化;既有化学、物理变化,也有生物变化。要对这些微乎其微物质的组成和含量进行分析和检测,还需要对其复杂的结构或形态、生物活性及其

动态变化过程等进行有效和灵敏的追踪、监测与时空分辨。这就需要系统开发现代分析方法和检测技术,以满足环境科学、生命科学、材料科学等学科及其交叉学科对高灵敏度、高选择性、在线、原位、高通量分析检测技术的紧迫要求。多维高通量分析方法、简化的高灵敏度高选择性方法、原位在线检测方法以及遥感遥测技术等都是研发的热点和重点。

(7) 与生物技术的结合多方面促进环境分析的发展。随着现代生物学技术的日臻完善,分子生物学技术越来越多地被引入到环境分析的领域中,这些新的技术能对环境状况作出快速、有效和全面的回答,逐渐成为环境监测和分析的重要手段。生物学技术在优先检测污染物的筛选、生物实验指导的分离分析和生物监测—免疫分析等方面极大地促进了环境分析技术的发展。如利用核酸探针杂交技术可对环境生物进行检测,定性、定量分析它们的存在、分布、丰度和适应性等,检测水环境中的致病菌及微生物病毒。酶联免疫吸附测定技术特异性强、灵敏度高,对发展无污染农产品、保障人体健康起到积极作用。生物分析技术应该发展更快、更简单和更可靠并能够实现实时、在线的、同时监测数种指标的生物监测系统和新污染物的生物监测方法。

环境分析涉及的分析仪器种类多,面对的环境样品也十分繁杂。本书将根据我国环境领域的实际需求和应用现状,重点围绕环境领域应用范围广、理论与技术相对成熟的方法,具体讲述以下4个方面的内容:

- (1) 环境样品分析中常用的大型分析仪器的基本原理及其应用;
- (2) 环境样品预处理技术的基本原理及其应用,如高效富集、分离方法;
- (3) 多种仪器和方法的联合技术;
- (4) 环境领域中的新技术、新方法理论与技术。

第 2 章 元素含量及形态分析技术

2.1 元素分析概述

2.1.1 元素分析的目的和意义

人们对元素分析重要性的认识始于重大污染事件。众所周知，“水俣病”、“骨痛病”等环境污染事件对人体健康和生态环境造成了极大的伤害。在这些事件的处理过程中，金属元素分析技术起到了关键作用。人们意识到，只有对污染物的元素组成有正确的认知，才可能有效防止环境的进一步恶化，元素分析技术从此得到了广泛关注和深入研究。

随着元素分析技术的发展，人们对不同元素生化性质的认知也越来越深入。环境中存在各种不同的元素，有些是人体所必需的常量和微量元素，如铁、锰、铜、锌等；有些是对人体健康有害的，如汞、镉、铅、六价铬等。元素，特别是金属元素及其化合物的毒性大小与其元素的种类、理化性质、浓度及存在的价态和形态都有关系。即使是人体所必需的那些金属元素，当含量超过一定范围时，也会对人体和自然系统造成危害。同时，元素在自然环境中的迁移转化过程也可以改变其生化效应，如可溶性金属比悬浮态的金属更易被生物体吸收，因而毒性更大；汞、铅等金属无机化合物被生物体吸收后转化成有机态后毒性可大大增加；六价铬若被还原成三价铬则毒性降低等。因此，确定元素的种类、总量和形态是元素分析最主要的目的。通过对元素种类、总量和形态的认知，帮助评价或预测样品的环境效应、生态效应则是元素分析在环境样品分析中所起的重要作用。

2.1.2 环境领域中元素分析的内容

元素分析作为环境样品分析的重要组成部分，包含的内容也相当丰富：根据分析元素的种类不同，可分为金属元素分析和非金属元素分析；根据分析目的的差异，又可分为总量分析、种类分析和形态分析；根据样品的来源、性质不同，还可分为常量分析、微量分析甚至痕量分析；由于环境研究的特殊性，还常常需要根据元素理化性质差异考察元素含量的分布，通常会进行可溶含量、可浸出含量、吸附含量、沉积物元素含量分析等。由于环境样品来源广泛、性质各异，致使样品中元素种类繁多、组成复杂。不同的分析内容和要求往往需要不同的预处理方法和分析技术手段来实现。

Li 670.8 1,2	Be 234.9 1+3																						
Na 589.0 589.6 1,2	Mg 285.2 1+																						
K 766.5 1+2	Ca 422.7 1	Sc 391.2 3	Ti 364.3 3	V 318.4 3	Cr 357.9 1+	Mn 279.5 1,2	Fe 248.3 1	Co 240.7 1	Ni 232.0 1,2	Cu 324.8 1,2	Zn 213.9 2	Ca 287.4 1	Gc 265.2 3	As 193.7 1	Sc 196.0 1								
Rb 780.0 1,2	Sr 460.7 1+	Y 407.7 3	Zr 360.1 3	Nb 405.9 3	Mo 313.3 1+		Ru 349.9 1	Rh 343.5 1,2	Pd 244.8 247.6 1,2	Ag 328.1 2	Cd 228.8 2	In 303.9 1,2	Sn 286.3 2,4,6 1	Sb 217.6 1,2	Te 214.3 1								
Ca 852.1 1	Ba 553.6 1+3	La 392.8 3	Hf 307.2 3	Ta 271.5 3	W 400.8 3	Re 316.0 3		Ir 264.0 1	Pt 265.9 1,2	Au 242.8 1+2	Hg 185.0 253.7 0,1,2	Tl 377.6 276.8 1,2	Pb 217.0 283.3 1,2	Bi 223.1 1,2									
												Pr 495.1 3	Nd 463.4 3	Sm 429.7 3	Eu 459.4 3	Gd 368.4 3	Tb 432.0 3	Dy 421.2 3	Ho 410.3 3	Er 400.8 3	Tm 410.6 3	Yb 398.8 3	Lu 331.2 3

图 2-1 元素周期表中能用原子吸收光谱法和原子荧光光谱法分析的元素

元素符号下面的数字为原子吸收光谱法分析线的波长(nm), 最下面一排数字表示火焰的类别: 0. 冷原子化法;

1. 空气、乙炔火焰; 1+、复燃空气、乙炔火焰; 2. 空气-丙烷, 或空气-天然气; 3. 氧化亚氮-乙炔火焰。大部分元素均可用石墨炉原子化法进行分析。其中粗线框标志的元素可采用原子荧光光谱法分析

图 2-2 电感耦合等离子体发射光谱法测定元素范围

从元素周期表中可以看到,金属元素占据了大多数位置。此外,由于金属离子既可以单独形成无机离子,也可以与其他基团结合形成络合物或有机态离子,在环境中迁移转化的过程中表现出独特的化学生物性质。因此,和非金属元素的分析相比,金属元素的分析技术在元素分析中起步早、技术发展成熟、应用也更为广泛,是本章介绍的重点。

2.1.3 常用的元素分析技术及比较

元素分析技术主要是指利用现有的化学分析、仪器分析等分析测试手段和技术对待测样品中的元素种类、含量及形态进行分析。从现代仪器的角度分析,常用的元素分析方法包括原子光谱法、色谱法、质谱法、电化学分析法等。

金属元素的定量分析主要采用原子光谱法。原子光谱指原子在基态和激发态之间迁移时引起能量变化从而导致的光谱变化。原子光谱包括原子吸收光谱(atomic absorption spectrometry, AAS)、原子发射光谱(atomic emission spectrometry, AES)和原子荧光光谱(atomic fluorescence spectrometry, AFS)等。根据原子光谱的特征谱线及其强度变化可以对金属元素的含量进行测定。

3种原子光谱分析方法在金属元素的定量分析中各有优势。从适宜测量的元素范围来看,AAS和AES适用分析的元素范围较广(图2-1、图2-2);从分析的灵敏度来看,AFS对于分析线波长小于300nm的元素有更低的检测限,对于分析线波长大于400nm的元素,AES的检测限最低,而对于分析线波长为300~400nm的元素,3种方法的检测限基本接近(常见原子光谱分析技术的检测限范围参见图2-3);从分析特性来看,AAS和AFS测定的精密度优于AES,且在测定过程中基本不存在光谱的干扰;从标准曲线的动态范围来看,AAS通常小于2个数量级,而电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)和AFS的曲线范围可达4~5个数量级;此外,从分析仪器的操作应用来看,AAS和AFS的仪器设备相对简单,易于操作,运行成本较低。本章将着重对这3种原子光谱分析方法的原理、仪器结构、分析技术进行介绍。

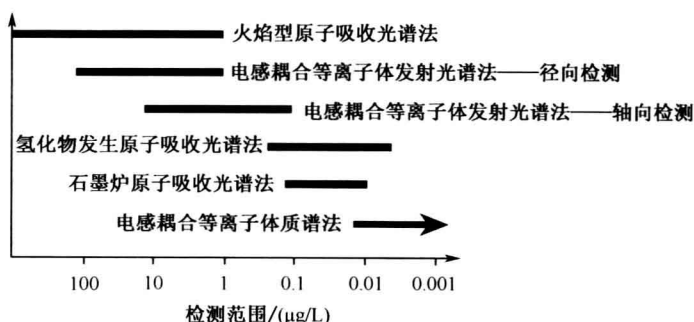


图 2-3 常用原子光谱分析技术检测限比较

2.2 样品前处理

环境样品有气态、固态、液态三种状态。气态样品主要是指采集到的室内、室外空气样品；固态样品主要有风干的土壤、垃圾、沉积物、底泥、污泥以及植物样品等；液态样品包括的范围则很广，笼统地说有饮用水、地表水、雨水、污水废水以及各种处理设施净化后的水等。虽然针对不同状态的样品有众多不同的进样方法可选择，但目前大多数仪器对气态或固态等特殊样品的直接进样分析还存在局限性。将液体引入分析仪器（溶液雾化法）仍是最广泛、最优先考虑的方法。实践也表明，溶液雾化法相对来讲有较好的稳定性，能获得良好的分析准确度和精密度，操作相对简单。因此，目前仪器法分析金属元素含量主要适用于清澈的液体样品。混浊的水样和固体样品则需事先进行预处理，将待测元素转移到水相后再进行检测。水样主要采用酸消解法，固体样品可采用酸碱消解法、微波消解法、浸提法（酸性、碱性、中性）等方法进行预处理。由于需要将金属元素从固体中溶解出来，固体样品的预处理过程较为复杂，是本节介绍的重点。空气中的金属元素主要附着在颗粒物上，测定含量时须先采集颗粒物及尘埃（采样时通常用滤片收集颗粒物，以约 25L/min 速率抽气过滤 24h）。采集到的样品连同滤片一起处理，可参考固体样品的方法进行消解处理后再进行仪器分析。

2.2.1 样品的采集与保存

样品采集和保存必须具有足够的代表性且在分析前不受任何意外的污染。对于元素分析而言，主要是从保存的容器和方法两方面避免样品中待测元素的污染和损失。保存容器方面，以塑料容器为首选。当被测物是痕量金属或是玻璃的主要成分，如钠、钾、硼、硅等时，特别要避免使用玻璃容器。水样可存放在塑料瓶中，固体样品可保存在洁净的样品袋中。塑料器皿价格相对较低，有条件可考虑一次性使用。对于样品处理过程中需重复使用的器皿则应该用稀酸和去离子水充分清洁后再使用，以免引起交叉污染。常用塑料器皿相关术语如下：

PE: polyethylene 聚乙烯

HDPE: high density polyethylene 高密度聚乙烯

LDPE: low density polyethylene 低密度聚乙烯

PP: polypropylene 聚丙烯

PET: polyethylene terephthalate 聚对苯二甲酸乙二醇酯

PVC: polyvinyl chlorid 聚氯乙烯

PFA: perfluoroalkoxy 全氟代烷氧乙烯

PTFE: polytetrafluoroethylene 特富龙型氟代聚合物，聚四氟乙烯