

ENVIRONMENT

现代 环境 测试技术

郑重 编



化学工业出版社

ENVIRONMENT

现代 环境 测试技术

郑重 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书阐述了原子吸收光谱法、原子发射光谱法、原子荧光光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外光谱法、X射线光谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、质谱法、极谱法及伏安法等分析方法的基本原理及应用。在最后一章中则根据国家标准较详细地论述了环境中部分有毒有害物质的检测实验分析方法。本书各章列举了较多的例题，同时还配有大量不同类型的习题，有利于学生更好地掌握巩固所学的理论知识。

本书可作为高等院校环境科学、环境工程专业的教材，也可用于理、工、农、医等相关仪器分析专业作为教材或参考书使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代环境测试技术/郑重编. —北京: 化学工业出版社,
2009. 4

ISBN 978-7-122-04329-0

I. 现… II. 郑… III. 环境监测-测试技术 IV. X830.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 195269 号

责任编辑: 满悦芝
责任校对: 李 林

文字编辑: 刘莉珺
装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京云浩印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 19¼ 字数 500 千字 2009 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

前 言

现代环境测试技术以现代仪器分析为依托，它是环境监测的重要技术手段，其应用已渗透到工业、农业、国防和科学技术各个领域，它是环境科学、环境工程、材料科学、生命科学、食品科学、医学及医药学、商品检验、法庭科学以及航天科学等学科领域的重要研究手段和不可或缺的工具。

现代环境测试技术是一门多学科综合性强的课程，能充分发挥学生运用已学过的化学、物理和数学等课程的知识，是培养学生形成知识链和科学逻辑思维的重要基础课程之一。现代环境测试技术是环境科学、环境工程、材料科学、应用化学和化学工程与工艺专业的专业课之一。

现代环境测试技术以仪器物质的物理或物理化学性质分析方法为基础，系统阐述原子吸收光谱法、原子发射光谱法、原子荧光光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外光谱法、X射线光谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、质谱法、极谱及伏安法等分析方法的基本原理及应用，同时，论述了环境中部分有毒有害物质的检测实验分析方法。本书各章列举了较多的例题，同时还配有大量不同类型的习题，在理论教学的基础上，通过学生理论学习，测试实验教学，理论与实验相结合，培养学生正确应用、综合运用和创新性应用科学知识的能力，保证课堂教学和实验教学的高质量进行，有利于学生更好地掌握巩固所学的理论知识，因此不仅可作为研究生和本科生的教学用书，同时也可以作为环境科学、环境工程、分析化学、应用化学及相关学科专业的参考书。

本书在编写过程中，参考了一些优秀教材、专著和科技文献，在此向有关作者表示衷心的感谢，同时感谢化学工业出版社的支持与帮助。

由于作者水平有限，书中难免存在疏漏及不当之处，敬请读者和同行批评指正。

郑 重

2008 年 12 月于西安科技大学

目 录

第 1 章 原子吸收光谱法	1	3.1 概述	27
1.1 概述	1	3.1.1 原子发射光谱分析的步骤	27
1.1.1 光学分析法	1	3.1.2 原子发射光谱分析的特点及其 应用	28
1.1.2 原子吸收光谱法	2	3.2 原子发射光谱法的基本原理	28
1.2 原子吸收光谱法 (AAS) 测定的项目 ..	2	3.2.1 原子发射光谱的产生	28
1.3 原子吸收光谱法的基本原理	2	3.2.2 谱线的强度	29
1.3.1 基态原子与激发态原子的关系	3	3.2.3 谱线强度与试样中元素浓度的 关系	31
1.3.2 原子吸收线的宽度	3	3.2.4 谱线的自吸与自蚀	31
1.3.3 原子吸收线的测量	5	3.3 原子发射光谱法的仪器	32
1.4 原子吸收分光光度计	6	3.3.1 激发光源	33
1.4.1 光源	7	3.3.2 分光系统	37
1.4.2 原子化器	7	3.3.3 检测器	43
1.4.3 分光系统	10	3.3.4 仪器类型	45
1.4.4 检测系统	11	3.4 原子发射光谱分析方法	47
1.4.5 仪器类型	11	3.4.1 光谱定性分析	47
1.5 分析方法	11	3.4.2 光谱半定量分析	49
1.5.1 标准曲线法	11	3.4.3 光谱定量分析	50
1.5.2 标准加入法	12	习题	52
1.5.3 干扰及消除方法	13	第 4 章 紫外-可见分光光谱法	54
1.5.4 灵敏度和检测限	16	4.1 分子光谱概述	54
习题	17	4.1.1 分子光谱的产生机理	54
第 2 章 原子荧光光谱法	20	4.1.2 分子光谱的主要类型	55
2.1 概述	20	4.1.3 光谱吸收曲线	55
2.2 原子荧光光谱法的基本原理	20	4.2 化合物电子光谱的产生	57
2.2.1 跃迁类型	21	4.2.1 有机化合物的电子光谱	58
2.2.2 荧光强度	22	4.2.2 无机化合物的电子光谱	62
2.2.3 量子效率	22	4.2.3 溶剂对电子光谱的影响	64
2.2.4 荧光猝灭	22	4.3 紫外-可见分光光度计	65
2.3 原子荧光光度计	23	4.3.1 主要组成部件	65
2.3.1 光源	23	4.3.2 分光光度计的类型	65
2.3.2 光路	23	4.4 紫外-可见分光光度法的应用	67
2.4 定量分析方法及应用	24	4.4.1 定性分析	67
2.4.1 定量分析方法	24	4.4.2 有机化合物构型和构象的确定	69
2.4.2 干扰及其消除	24	4.4.3 定量分析	70
2.4.3 氢化法在原子吸收和原子荧光中 的应用	24	4.4.4 其他方面应用	73
2.4.4 原子荧光光谱法应用实例	24	习题	74
习题	25	第 5 章 气相色谱分析	77
第 3 章 原子发射光谱法	27		

5.1 气相色谱法概述	77	6.3.2 固定相和流动相的选择	129
5.2 气相色谱分析理论基础	80	6.3.3 洗脱物的流出顺序	133
5.2.1 色谱分离的基本理论	82	6.3.4 分配色谱的应用	133
5.2.2 塔板理论	82	6.4 液固色谱	134
5.2.3 速率理论 (rate theory)	85	6.4.1 固定相	135
5.3 色谱分离条件的选择	87	6.4.2 保留机制	135
5.3.1 分离度 (resolution)	87	6.4.3 流动相	135
5.3.2 色谱分离的基本方程式	88	6.4.4 应用	136
5.3.3 分离操作条件的选择	90	6.5 离子交换色谱和离子色谱	137
5.4 固定相及其选择	93	6.5.1 离子交换平衡	137
5.4.1 气-固色谱固定相	93	6.5.2 固定相	139
5.4.2 气-液色谱固定相	95	6.5.3 流动相	139
5.5 气相色谱检测器	100	6.5.4 离子色谱法	140
5.5.1 热导池检测器	100	6.5.5 离子排斥色谱法	141
5.5.2 氢火焰离子化检测器	102	6.6 分子排斥色谱	142
5.5.3 电子捕获检测器	104	6.6.1 原理	142
5.5.4 火焰光度检测器	105	6.6.2 色谱柱填料和流动相	143
5.5.5 几种常用检测器的性能	108	6.6.3 应用	143
5.6 气相色谱定性方法	109	习题	144
5.6.1 根据色谱保留值进行定性分析 ..	109	第7章 红外吸收光谱	146
5.6.2 与其他方法结合的分析方法	110	7.1 概述	146
5.6.3 利用检测器的选择性进行定性 分析	111	7.1.1 红外区及红外吸收光谱	146
5.7 气相色谱定量方法	111	7.1.2 红外吸收光谱的特点	147
5.7.1 峰面积测量法	111	7.1.3 红外吸收光谱法在石化工业及环境 监测中的应用	147
5.7.2 定量校正因子	112	7.2 基本理论	149
5.7.3 几种常用的定量计算方法	114	7.2.1 双原子分子的振动光谱	149
5.8 毛细管柱气相色谱法	116	7.2.2 多原子分子的振动形式及数目 ..	154
5.8.1 毛细管色谱柱的种类与制备	116	7.2.3 影响吸收峰峰位的因素	156
5.8.2 毛细管色谱柱的特点	118	7.2.4 吸收峰强度	161
5.8.3 毛细管色谱柱色谱系统	119	7.3 红外光谱仪及制样技术	161
5.9 气相色谱分析的特点及其应用范围 ..	120	7.3.1 红外光谱仪	161
习题	120	7.3.2 制样技术	167
第6章 高效液相色谱法	124	7.4 定量及定性分析	169
6.1 液相色谱的柱效	124	7.4.1 定量分析	169
6.1.1 液相色谱的速率理论	124	7.4.2 定性分析	172
6.1.2 液相色谱的柱外谱带展宽	125	7.5 仪器的维护及实验技术	183
6.2 高效液相色谱仪	126	7.5.1 对红外吸收光谱分析室的要求 ..	183
6.2.1 高压输液系统	126	7.5.2 红外光谱仪的维护	183
6.2.2 进样系统	126	7.5.3 吸收池窗片的抛光	183
6.2.3 色谱柱	127	7.5.4 吸收池厚度的测定	184
6.2.4 检测系统	127	7.5.5 波数校正	185
6.2.5 附属系统	128	习题	185
6.3 分配色谱	128	第8章 极谱法及伏安分析法	188
6.3.1 化学键合固定相	129	8.1 直流极谱法概述	188

8.1.1 极谱分析的一般装置	188	9.5 X射线吸收光谱法	232
8.1.2 极谱波的形成过程	189	9.6 X射线衍射光谱法	232
8.1.3 极谱法的特点	189	9.6.1 多晶粉末法	234
8.2 极谱法的基本原理	190	9.6.2 单晶衍射法	236
8.2.1 工作电极的电位完全受外加 电压的控制	190	习题	237
8.2.2 极谱电流是完全受控制的电解 电流	190	第10章 质谱分析法	240
8.3 扩散电流的理论探讨——尤考维奇 方程式	192	10.1 概述	240
8.3.1 尤考维奇方程的简介	192	10.2 质谱分析原理	241
8.3.2 影响扩散电流的主要因素	195	10.2.1 真空系统	241
8.4 干扰电流及其消除方法	196	10.2.2 进样系统	242
8.4.1 残余电流	196	10.2.3 离子源	242
8.4.2 迁移电流	196	10.2.4 质量分析器	248
8.4.3 极谱极大	197	10.2.5 离子检测器	249
8.4.4 氧波	198	10.3 双聚焦质谱仪	250
8.4.5 氢波、前波和叠波	199	10.4 四极杆质量分析器、离子阱质谱仪及 飞行时间质谱仪	251
8.5 极谱定量分析方法	199	10.4.1 四极杆质量分析器	251
8.5.1 极谱底液的选择	199	10.4.2 离子阱质谱仪	251
8.5.2 极谱波高的测量	199	10.4.3 飞行时间质谱仪	252
8.5.3 定量分析方法	200	10.4.4 四极杆、离子阱、飞行时间 质谱仪等性能比较	253
8.6 极谱波的类型及其特征	201	10.5 离子的类型	254
8.6.1 可逆极谱波	201	10.6 质谱定性分析及图谱解析	257
8.6.2 不可逆极谱波	202	10.6.1 相对分子质量的测定	257
8.6.3 动力波	202	10.6.2 分子式的确定	258
8.7 几种新的极谱和伏安分析法	203	10.6.3 分子结构的确定	261
8.7.1 单扫描极谱法	203	10.7 气相色谱-质谱联用 (GC-MS)	264
8.7.2 循环伏安法	206	10.8 质谱定量分析	266
8.7.3 脉冲极谱法	208	10.9 液相色谱-质谱联用 (LC-MS)	267
8.7.4 溶出伏安法	209	习题	267
习题	212	第11章 现代环境测试技术实验	271
第9章 X射线光谱法	215	11.1 二苯碳酰二肼分光光度法测定 水中铬	271
9.1 概述	215	11.1.1 测定原理	271
9.2 X射线光谱法的基本原理	216	11.1.2 测定仪器	271
9.2.1 X射线的基本知识	216	11.1.3 测定试剂	271
9.2.2 基本原理	216	11.1.4 六价的测定	271
9.3 仪器的基本结构	222	11.1.5 总铬的测定	272
9.3.1 X射线辐射源	222	11.1.6 注意事项	272
9.3.2 入射波长限定装置	223	11.2 废水中酚类物质的测定	273
9.3.3 X射线检测器	225	11.2.1 4-氨基安替比林分光光度法测定 废水中酚类物质的原理	273
9.3.4 信号处理器	227	11.2.2 测定仪器	273
9.4 X射线荧光光谱法	227	11.2.3 测定试剂	273
9.4.1 仪器装置	228	11.2.4 酚类物质的测定	274
9.4.2 X射线荧光分析法及其应用	229		

11.3 高效液相色谱法测定水中多环芳烃	275	11.7.6 测定的精密度和准确度	287
11.3.1 方法原理	275	11.7.7 注意事项	287
11.3.2 适用范围	275	11.8 盐酸副玫瑰苯胺分光光度法测定大气中的 SO ₂	287
11.3.3 测定仪器	275	11.8.1 测定原理	287
11.3.4 测定试剂及材料	276	11.8.2 测定仪器	288
11.3.5 样品的采集	276	11.8.3 测定试剂	288
11.3.6 测定步骤	276	11.8.4 测定方法	289
11.3.7 结果计算	278	11.8.5 注意事项	290
11.3.8 精密度和准确度	278	11.9 非色散红外吸收法测定空气中的	
11.3.9 质量控制和质量保证	278	一氧化碳	290
11.4 萃取火焰原子吸收分光光度法测定微量铅(镉)	278	11.9.1 非色散红外吸收法测定空气中	
11.4.1 测定原理	278	一氧化碳的原理	290
11.4.2 干扰及消除	279	11.9.2 测定仪器	291
11.4.3 测定仪器	279	11.9.3 测定试剂	291
11.4.4 测定试剂	279	11.9.4 测定步骤	291
11.4.5 测定步骤	279	11.9.5 注意事项	291
11.4.6 结果计算	280	11.10 盐酸萘乙二胺分光光度法测定大气中的 NO _x	291
11.4.7 准确度与精密度	280	11.10.1 测定原理	291
11.4.8 注意事项	280	11.10.2 测定仪器	292
11.5 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定水体中的总氮	281	11.10.3 测定试剂	292
11.5.1 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定水体中的总氮的原理	281	11.10.4 测定步骤	292
11.5.2 测定方法的干扰及消除	281	11.10.5 注意事项	293
11.5.3 测定仪器	281	11.11 气相色谱法测定居住区空气中苯、甲苯和二甲苯	293
11.5.4 测定试剂	281	11.11.1 测定原理	293
11.5.5 测定方法	282	11.11.2 测定仪器和设备	294
11.5.6 测定的精密度和准确度	282	11.11.3 测定试剂和材料	294
11.5.7 质量控制和质量保证	282	11.11.4 测定步骤与分析	294
11.6 冷原子荧光法测定水体中的汞	283	11.12 原子吸收分光光度法测定土壤中的镉	296
11.6.1 冷原子荧光法测汞的原理	283	11.12.1 测定原理	296
11.6.2 测定方法的干扰及消除	283	11.12.2 测定仪器	296
11.6.3 测定仪器	283	11.12.3 测定试剂	296
11.6.4 测定试剂	283	11.12.4 测定步骤	296
11.6.5 测定步骤	284	11.12.5 注意事项	297
11.6.6 测定的精密度和准确度	285	附录	298
11.6.7 注意事项	285	附表1 相对原子质量表	298
11.7 火焰发射光谱法测定钾、钠	285	附表2 国际单位制的基本单位	299
11.7.1 测定原理	285	附表3 基本物理常数	299
11.7.2 方法的干扰及消除	285	附表4 国际单位制的导出单位和我国的法定计量单位	299
11.7.3 测定仪器	286	附表5 原子吸收光谱法中常用的分析线	300
11.7.4 测定试剂	286		
11.7.5 测定步骤	286		

附表 6	UV 法中常用有机溶剂及其 使用波长极限范围	300	相对分子质量	302
附表 7	原子发射光谱法中各种重要元素的 分析线	301	附表 9	常用气-液色谱担体..... 303
附表 8	某些化合物的物理常数及		附表 10	常用的固定液
			参考文献	 305

第 1 章 原子吸收光谱法

1.1 概述

1.1.1 光学分析法

光学分析方法是根据物质发射电磁辐射或电磁辐射与物质相互作用而建立起来的分析化学方法。这类电磁辐射包括从 γ 射线到无线电波的所有电磁波谱范围，而不只局限于光学光谱区。电磁辐射与物质相互作用的方式有发射、吸收、反射、折射、散射、干涉、衍射和偏振等。电磁辐射（电磁波）按其波长可分为不同区域。表 1-1 不同区域电磁辐射（电磁波）的相关参数。

表 1-1 不同区域电磁辐射（电磁波）的相关参数

电 磁 波	波 长 λ	E/eV	ν/Hz
γ 射线	$<0.005\text{nm}$	$>2.5 \times 10^5$	$>6.0 \times 10^{19}$
X 射线	$0.005 \sim 10\text{nm}$	$2.5 \times 10^5 \sim 1.2 \times 10^2$	$6.0 \times 10^{19} \sim 3.0 \times 10^{15}$
真空紫外区	$10 \sim 200\text{nm}$	$1.2 \times 10^2 \sim 6.2$	$3.0 \times 10^{16} \sim 1.5 \times 10^{15}$
近紫外光区	$200 \sim 400\text{nm}$	$6.2 \sim 3.1$	$1.5 \times 10^{15} \sim 7.5 \times 10^{14}$
可见光区	$400 \sim 800\text{nm}$	$3.1 \sim 1.6$	$7.5 \times 10^{14} \sim 3.8 \times 10^{14}$
近红外光区	$0.8 \sim 2.5\mu\text{m}$	$1.6 \sim 0.50$	$3.8 \times 10^{14} \sim 1.2 \times 10^{14}$
中红外光区	$2.5 \sim 50\mu\text{m}$	$0.50 \sim 2.5 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{14} \sim 6.0 \times 10^{12}$
远红外光区	$50 \sim 1000\mu\text{m}$	$2.5 \times 10^{-2} \sim 1.2 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{12} \sim 3.0 \times 10^{11}$
微波区	$1 \sim 3\text{mm}$	$1.2 \times 10^{-3} \sim 4.1 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{11} \sim 1.0 \times 10^9$
无线电波区	$>300\text{mm}$	$<4.1 \times 10^{-6}$	$<1.0 \times 10^9$

所有这些波长区域，在光学中都可以涉及到，因而光学分析的方法是很多的，但通常可分为两大类。分析方法可以分为光谱法和非光谱法。

光谱法是基于物质与辐射作用时，测量由物质内部发生量子化的跃迁而产生的发射、吸收或散射的波长和强度进行分析的方法。

光谱法根据光辐射的本质可分为原子光谱和分子光谱。原子光谱由外层或内层电子能级的变化产生，它的表现形式为线光谱。属于这类分析方法的有原子发射光谱法（AES）、原子吸收光谱法（AAS）、原子荧光光谱法（AFS）以及 X 射线荧光光谱法（XFS）等。

分子光谱是由分子中电子能级、振动和转动能级的变化产生的，表现形式为带光谱。属于这类分析方法的有紫外-可见分光光度法（UV-VIS）、红外光谱法（IR）、分子荧光光谱法（MFS）和磷光光谱法（MPS）等。

从广义的光谱概念来说，质谱法及其他表面分析有关的各种光谱法都属于光谱分析的范畴。

非光谱法是基于物质与辐射作用时，测量辐射的某些物质，如折射、散射、干涉、衍射和偏振等变化的分析方法。非光谱法不涉及物质内部能级跃迁，电磁辐射只改变传播方向、速度或某些物理性质。属于这类分析方法的有折射法、偏振法、干涉法、衍射法、旋光法等。

我们主要论述光谱法，即电磁辐射与物质相互作用产生的发射、吸收和散射类型的光谱。本章讨论原子吸收光谱法，以后各章节分别讨论其他光谱分析方法。

1.1.2 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法或原子吸收分光光度法 (atomic absorption spectrometry, AAS) 是 20 世纪 50 年代中期出现并在以后发展起来的一种现代仪器分析方法，是基于蒸气项中被测元素的基态原子对其原子共振辐射的吸收强度来测定试样中被测元素含量的一种方法。

早在 1802 年 W. H. Wollaston 在观察太阳连续光谱时，首次发现了太阳连续光谱中的黑线。在 1817 年，J. Fraunhofer 在观察太阳连续光谱时，再次发现了这些黑线，由于当时尚不了解产生这些黑线的原因，于是就将这些黑线称为 Fraunhofer 线。到 1859 年，G. Kirchhoff 与 R. Bunson 在研究碱金属和碱土金属的火焰时，发现钠蒸气发出光通过温度较低的钠蒸气时，会引起钠光的吸收，并且根据钠发射线与黑线在光谱中的位置相同这一事实，断定太阳连续光谱中的黑线，正是太阳外围大气圈中的钠原子对太阳光谱中的钠辐射吸收的结果。

但是，原子吸收光谱作为分析方法 (AAS) 却比较晚，一直到 1955 年澳大利亚物理学家 A. Walsh 发表了著名论文“原子吸收光谱法在分析化学中的应用”后，才为原子吸收光谱法实际应用的快速发展奠定了基础。20 世纪 50 年代末和 60 年代初，由 Filger, Varian Techtron 及 Perkin-Elmer 公司先后推出了原子吸收光谱商品化仪器，发展了 A. Walsh 的设计理念。随之，原子吸收光谱进入了一个全新的高速发展时期。AAS 方法的建立，由于其高灵敏度而发展迅速，应用领域不断扩大，成为金属元素分析的一种重要的分析手段，成为环境监测不可缺少的分析方法。

1.2 原子吸收光谱法 (AAS) 测定的项目

原子吸收分光光度法分析的灵敏度高，干扰少而且易于调试测定方法简单快速与其他某些现代仪器分析方法相比较，其设备费用较低。所以，目前应用的范围非常广泛，可测定的元素达到 60~70 余种。

对于被测试样中被测组分含量低于检测限，或者基体干扰较大的试样，采用国家标准方法规定的 KI-MINBK、APDC-MIBK、DDTC-MIBK 等体系萃取，然后用火焰原子吸收测定的方法。目前一般原子吸收分光光度法分析直接测定的方法的检测限可达 10^{-6} ，如果安装石墨炉，测定方法的检测限可达 $10^{-9} \sim 10^{-11}$ ，不过石墨炉原子吸收分光光度法一般只能用于试样的定性分析。

目前环境监测分析中，在水和废水中以及固体废物测定的主要金属元素有 Ag、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Sb、Zn、Be、K、Na、Ca、Mg 等。对于污水综合排放标准中规定的一类污染物可以检测的有害重金属元素主要为 Cd、Cr、Pb、Be 等。

1.3 原子吸收光谱法的基本原理

原子吸收光谱法或原子吸收分光光度法 (atomic absorption spectrometry, AAS) 是以测量气态基态原子外层电子对共振线的吸收为基础的分析方法。原子吸收光谱法是一种成分分析方法，可对 60 多种金属元素及某些非金属元素进行定量测定，其检测限可达到 ng/

mL, 相对标准偏差约为 1%~2%, 这种方法目前广泛用于低含量元素的定量测定。

1.3.1 基态原子与激发态原子的关系

在原子吸收光谱法中, 使试样原子化的原子化器大都采用火焰作为能源。火焰中气态原子处于热激发状态, 其中激发态原子数 N_j 与基态原子数 N_0 之间的关系可用玻耳兹曼 (Boltzmann) 方程表示:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (1-1)$$

式中, g_j 、 g_0 分别为激发态和基态的统计权重; E_j 为激发能, k 为玻耳兹曼常数, T 为热力学温度。此式表明, 随着温度的增加, N_j/N_0 之比将按指数关系增加。又因共振线的波长与它的激发能成反比, 所以随着共振线波长的增大, 被激发的原子数目按指数关系增加 (见图 1-1)。

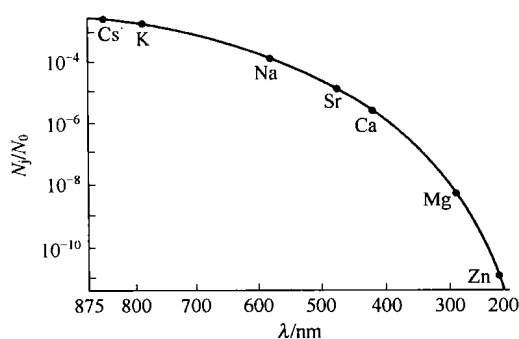


图 1-1 2500K 下, 不同波长的共振线与激发态原子数 N_j 的关系曲线 (计算值)

在原子光谱中, 对于一定波长的谱线, g_j 、 g_0 和 E_j 都是已知的值, 因此可以计算一定温度下的 N_j/N_0 值, 表 1-2 是一些元素在不同温度下的 N_j/N_0 值。

表 1-2 一些元素在不同温度下的 N_j/N_0 值

元 素	共振线波长 /nm	g_j/g_0	激发能 /eV	N_j/N_0		
				2000K	2500K	3000K
Cs	852.11	2	1.455	4.44×10^{-4}	2.33×10^{-4}	7.24×10^{-3}
Na	589.00	2	2.104	0.99×10^{-5}	1.14×10^{-4}	5.83×10^{-4}
Ba	553.56	3	2.239	6.83×10^{-6}	3.19×10^{-5}	5.19×10^{-4}
Sr	460.73	3	2.690	4.99×10^{-7}	1.132×10^{-6}	9.07×10^{-5}
Ca	422.67	3	2.932	1.22×10^{-7}	3.67×10^{-6}	3.55×10^{-6}
Ag	328.07	2	3.778	6.03×10^{-10}	4.84×10^{-9}	8.99×10^{-7}
Cu	324.75	2	3.817	4.82×10^{-11}	4.04×10^{-8}	6.65×10^{-7}
Mg	285.21	3	4.346	3.35×10^{-11}	5.20×10^{-9}	1.50×10^{-7}
Pb	283.31	3	4.375	2.83×10^{-11}	4.55×10^{-9}	1.34×10^{-7}
Au	267.59	1	4.632	2.12×10^{-12}	4.66×10^{-10}	1.65×10^{-8}
Zn	213.86	3	5.795	7.45×10^{-15}	6.22×10^{-12}	5.50×10^{-10}

从式(1-1)、表 1-2 和图 1-1 综合分析, 温度愈高, N_j/N_0 值愈大, 即激发态原子数随温度升高而增加, 而且按指数关系变化; 在同一温度下, 激发能 (电子跃迁能级之差) 愈小, 吸收线波长愈长, N_j/N_0 值愈大。尽管有如此变化, 但在原子吸收光谱中, 原子化温度一般低于 3000K, 大多数元素的最强共振线的波长都小于 600nm, 因此对大多数元素来说, N_j/N_0 值均小于 10^{-3} , 激发态和基态原子数之比小于千分之一, N_j 与 N_0 相比总是很小的, 就是说, 处于激发态的原子数与处于基态的原子数相比, 可以忽略不计。所以, 对于原子吸收来说, 可以认为处于基态的原子数, 近似地等于所生成的总原子数 N 。

1.3.2 原子吸收线的宽度

实验证明, 原子吸收线往往不是一条线, 而是具有一定宽度的谱线 (或频率间距), 其

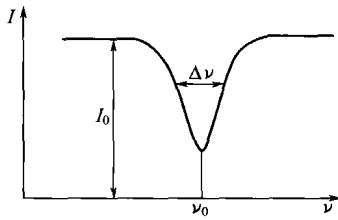


图 1-2 吸收线

形状如图 1-2 所示。图中 ν_0 为吸收线的中心频率， I_0 为入射光强。

谱线的宽度常用半宽度来表示。谱线的半宽度是指最大吸收值的一半处的频率宽度，用 $\Delta\nu$ 表示，简称谱线宽度。

谱线宽度产生的原因如下：

(1) 谱线的自然变宽 自然宽度是原子处在激发态时有限寿命的结果，根据海森堡 (Heisenberg W) 测不准原理，粒子的能量和时间之间存在测不准关系。谱线的自然宽度 $\Delta\lambda$ 约为 10^{-5} nm。由于自然宽度比其他原因所引起的谱线宽度小得多，所以在大多数情况下可以忽略。

(2) 多普勒 (Doppler) 变宽 多普勒变宽又称热变宽，它是发射原子热运动的结果。

由于辐射原子处于无规则的热运动状态，因此，辐射原子可以看作运动着的波源，这一不规则的热运动与观测器两者间形成相对位移运动。从一个运动着的原子发出的光，如果原子的运动方向离开观察者（仪器的检测器如光电倍增管），在观察者看来，其频率较静止原子所发出的光的频率低，即发生红移，相当于 λ_0 被拉长；反之，若原子向着观察者运动，则其发出的光的频率较静止原子发出的光的频率高，即发生紫移，相当于 λ_0 被压缩。这种现象在物理学上称为多普勒效应。在原子吸收光谱中，对于火焰和石墨炉原子吸收池，气态原子处于无规则的热运动，相对于检测器而言，各发光原子有着不同的运动速度分量，即使每个原子发出的光都是频率为 ν 的单色光，但检测器接收到的频率则是 $(\nu + d\nu)$ 和 $(\nu - d\nu)$ 之间的各种频率，于是发生多普勒效应，谱线变宽。

多普勒效应随温度升高、谱线中心波长增长和原子量减小而增宽（见表 1-3）。在一般温度下，多普勒变宽 $\Delta\lambda_D$ 可达 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ nm 左右，是制约谱线变宽的主要因素。

(3) 压力变宽 由于辐射原子与其他粒子（分子、原子、离子、电子等）间的相互作用而产生的谱线变宽，统称为压力变宽，压力变宽通常是随压力的增加而增大，压力变宽又称为碰撞变宽。

在压力变宽中，凡是同种粒子碰撞引起的变宽叫赫尔兹马克 (Holtzmark) 变宽，凡是由异种粒子引起的则叫罗伦兹 (Lorentz) 变宽。在原子光谱分析中，罗伦兹 (Lorentz) 变宽比赫尔兹马克 (Holtzmark) 变宽严重得多。

罗伦兹变宽随原子区内原子蒸气压力增大和温度升高而增大。在一个大气压下，在常用火焰温度下，大多数元素共振线的罗伦兹 $\Delta\lambda_L$ 与多普勒变宽具有相同的数量级，如表 1-3 所示。

(4) 自吸变宽 在原子化过程中，处于高、低能级的粒子比例与原子化器的温度等因素有关。处于高能级的粒子可以发射光子，处于低能级的粒子可以吸收光子，辐射能被发射原子自身吸收而使谱线发射强度减弱的现象称为自吸。自吸严重的谱线，其辐射强度明显减弱，谱线轮廓中心下陷，甚至中心频率 ν_0 处的辐射几乎能被完全吸收，这种现象称为“自蚀”。谱线自吸引起的变宽称为自吸变宽。

除此之外，还有一些其他因素也会导致谱线变宽，如当有较强的电场和磁场存在时，将引起能级的分裂，从而导致谱线的分裂，即所谓斯塔克效应 (Stark) 和塞满效应 (Zeeman) 等，但这种变宽效应一般也不大。

综上所述，在通常的原子吸收分析的实验条件下，在一般情况下，谱线的宽度可以认为主要是由于多普勒效应与压力变宽两个因素引起的。

表 1-3 某些元素的多普勒变宽 ($\Delta\lambda_D$) 与罗伦兹 ($\Delta\lambda_L$)

元 素	λ/nm	2000K		2500K		3000K	
		$\Delta\lambda_D/\text{nm}$	$\Delta\lambda_L/\text{nm}$	$\Delta\lambda_D/\text{nm}$	$\Delta\lambda_L/\text{nm}$	$\Delta\lambda_D/\text{nm}$	$\Delta\lambda_L/\text{nm}$
Na	589.0	0.0039	0.0032	0.0044	0.0029	0.0048	0.0027
Ba	553.56	0.0015	0.0032	0.0017	0.0028	0.0018	0.0026
Sr	460.73	0.0016	0.0026	0.0017	0.0023	0.0019	0.0021
V	437.92	0.0020		0.0022		0.0024	
Ca	422.67	0.0021	0.0015	0.0024	0.0013	0.0026	0.0012
Fe	371.99	0.0016	0.0013	0.0018	0.0011	0.0019	0.0010
Co	352.69	0.0013	0.0016	0.0015	0.0014	0.0016	0.0013
Ag	338.29	0.0010	0.0015	0.0011	0.0013	0.0013	0.0012
	328.07	0.0010	0.0015	0.0011	0.0014	0.0016	0.0013
Cu	324.76	0.0013	0.0009	0.0014	0.0008	0.0016	0.0007
Mg	285.21	0.0018		0.0021		0.0023	
Pb	283.31	0.0006		0.0007		0.0008	
Au	267.59	0.0006		0.0007		0.0008	
Zn	213.86	0.0008		0.0010		0.0010	

1.3.3 原子吸收线的测量

为了测定原子线中吸收原子的浓度，提出了以下方法。

(1) 积分吸收 原子吸收是由基态原子对共振线的吸收而得到的。对于一条原子吸收线，由于谱线有一定的宽度，所以可以看成是由极为精细的许多频率相差甚小的光波组成的。若按吸收定律，可得各相应的吸收系数 K_{ν_1} 、 K_{ν_2} 、 K_{ν_3} 等，并可绘制出吸收曲线，见图 1-3。图中整条曲线表示这条吸收谱线的轮廓，将这条曲线进行积分，即 $\int K_{\nu} d\nu$ ，就代表整个原子线的吸收，称为积分吸收。

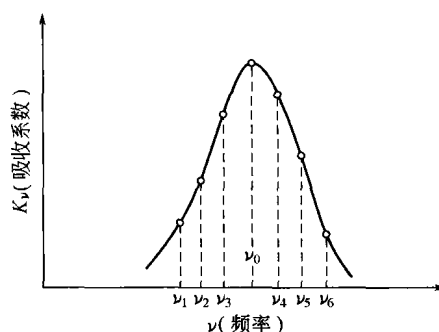


图 1-3 积分吸收曲线

积分吸收与火焰中基态原子数的关系，由下列方程式表示：

$$\int K_{\nu} d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N f \quad (1-2)$$

式中， N 为单位体积内自由原子数； e 为电子电荷； m 为一个电子的质量； c 为光速； f 为振子强度（无量纲因子），它表示被入射光 ν 激发的每个原子的平均电子数，用以估计谱线的强度。表 1-4 中列出了某些元素的振子强度。有关积分吸收系数的公式推导，参考相关文献。

表 1-4 振子强度

共振线 /nm	其他方法求得 之值	原子吸收测得 之值	共振线 /nm	其他方法求得 之值	原子吸收测得 之值
Hg184.9	1.19	—	Ni341.5	0.02	0.04
Zn213.8	—	1.9	Fe372.0	0.013	0.01
Cd228.8	1.20	2.8	Ca422.7	2.28	—
Be234.9	1.82	—	Cr425.4	0.08	0.01
Au242.8	—	0.8	Ba553.5	2.10	—
Ti276.9	0.20	—	Na589.0	0.70	1.0
Mg285.2	1.74	1.8	Li670.3	0.50	—
Cu324.7	0.62	0.62	K766.5	0.64	0.5
Ag328.0		1.3	Cs852.1	0.66	

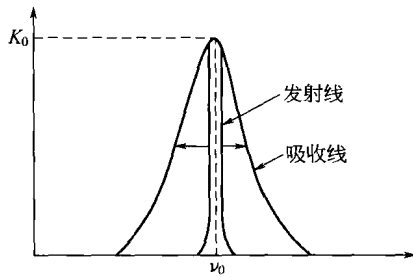


图 1-4 发射线与吸收线

如果能测定积分吸收 $\int K_\nu d\nu$, 则可从式求得原子浓度。但是, 测定谱线宽度为 10^{-3} nm 的积分吸收, 波长为 500 nm 的谱线, 根据计算需要分辨率达到 50 万的单色器, 也就是说需要用高分辨率的分光光度仪器, 这是目前难以达到的, 也是原子吸收光谱现象早在一百多年前已被发现, 但一直未能用于化学分析的原因。

(2) 峰值吸收 目前, 一般采用测量峰值吸收系数的方法来代替测量积分吸收系数的方法。如果采用发射线半宽度比吸收线半宽度小得多的锐线光源, 并且发射线的中心与吸收线中心一致, 如图 1-4 所示, 这样就不需要用高分辨率的单色器, 而只要将其与其他谱线分离, 就能测出峰值吸收系数。

目前原子吸收采用空心阴极灯等光源来产生锐线发射, 解决了部分化学元素分析问题。当仅考虑原子的热运动时, 吸收系数为:

$$K_\nu = K_0 e^{\left[-\frac{2(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_D^2} \sqrt{\ln 2} \right]^2}$$

式中, K_0 为峰值吸收系数, 代入积分吸收系数关系式中进行积分, 得到

$$\int K_\nu d\nu = \frac{1}{2} \times \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right)^{1/2} K_0 \Delta\nu_0$$

将式(1-2)代入, 得到:

$$K_0 = \frac{2}{\Delta\nu_0} \times \frac{\ln 2}{\pi} \Delta\nu_0 \frac{\pi e^2}{mc} N f \quad (1-3)$$

从式(1-3)中可以看出, 若能测出峰值吸收系数 K_0 , 即可求得 N 值。

根据这种推导, 提出了锐线光源用于原子吸收光谱分析的必要性。但在实际工作中, 测量单位体积内光的吸收仍很困难, 如果将一般光度法中测量吸收值的方法用于原子吸收, 则较为简便。

(3) 实际测量方法 在实际工作中, 对于原子吸收值的测量, 是以一定光强的单色光 I_0 、通过原子蒸气, 然后测出被吸收后的光强 I , 此一吸收过程符合朗伯-比尔定律, 即

$$I = I_0 \cdot e^{-KNL}$$

式中, K 为吸收系数; N 为自由原子总数 (近似于基态原子数); L 为吸收层厚度。

吸光度 A 可用下式表示:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = 2.303KNL \quad (1-4)$$

此式表明, A 与 N 成正比。

在实际分析过程中, 当实验条件一定时, N 正比于待测元素的浓度 c 。因此, 以标准系列作出工作曲线后, 即可从吸光度的大小, 求得待测元素的含量。

1.4 原子吸收分光光度仪

原子吸收分光光度计由光源、原子化器、单色器、检测器四个主要部分组成, 如图 1-5 所示。

由光源发射的待测元素的锐线光束 (共振线), 通过原子化器, 被原子化器中的基态原

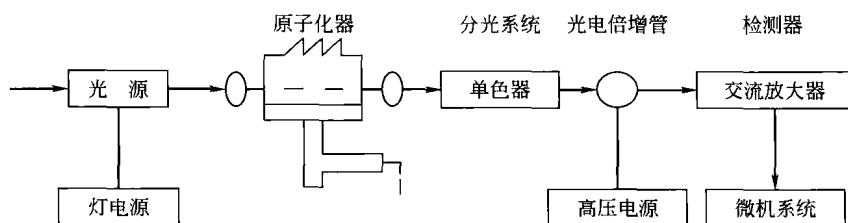


图 1-5 单光束原子吸收分光光度计基本构造示意图

子吸收，再射入单色器中进行分光后，被检测器接收，即可测得其吸收信号。

应该指出，在原子化器中同时存在着被测原子的吸收和发射，此发射信号干扰检测。为了消除待测原子的发射信号，可在光源后面加一切光器，将光源发射的光束调制成一定频率的光。另外，放大器的电子系统也被调制到相同频率（选频放大器）。在这种系统里，只有来自光源的具有调制频率的光才被控收和放大。而从原子化器中发射的未经调制的光则不被放大，从而消除了发射信号的干扰。显然，这种装置中需采用交流放大器。

下面进一步对各主要部件进行讨论。

1.4.1 光源

原子吸收线的半宽度很窄，因此，要求光源发射出比吸收线半宽度更窄的、强度大而稳定的锐线光谱，才能得到准确的结果，空心阴极灯、蒸气放电灯和低频无极放电灯等光源，均具备上述条件，但目前广泛使用的是空心阴极灯。

空心阴极灯是一种阴极呈空心圆柱形的气体放电管。图 1-6 是封闭型空心阴极灯。根据工作时的波长范围，可选用石英玻璃或普通玻璃作窗口。阴极内壁可用待测元素或含待测元素的合金制作。一般高纯金属可直接作为阴极。但对低熔点金属、难加工金属及活性强的金属等，则采用合金。

阳极通常为钨棒，上面装有钽片或钛丝作为吸气剂，阴极和阳极固定在硬质玻璃管中，管内充入几百帕压力的惰性气体（氖或氩）。在阴极和阳极间加上 100~400V 的直流电压，即可产生放电。阴极发出的电子在电场作用下，高速射向阳极，电子与惰性气体碰撞，使气体原子电离。在电场的作用下，惰性气体的离子（正离子）向阴极运动。由于阴极附近的电位梯度很大，正离子被大大加速而具有很大的能量，当正离子轰击阴极表面时，阴极表面的金属原子从晶格中溅射出来，大量聚集在空心阴极中，再与电子、惰性气体的原子、离子等碰撞而被激发，从而产生阴极物质的线光谱。由于大部分发射光处于圆筒内部，所以光束强度大。

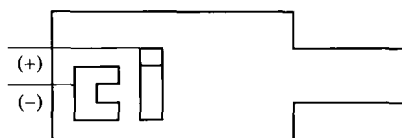


图 1-6 空心阴极灯示意图

空心阴极灯的主要指标是谱线的宽度、强度、稳定性和背景等。这些指标与充入惰性气体的种类、压力、阴极材料以及放电条件等有关。

空心阴极灯要求稳流电源，灯电流的稳定度在 0.1%~0.5%，输出电流为 0.5~50mA，输出电压约 450~500V。

1.4.2 原子化器

原子化器的主要作用是使试样中待测元素转变成处于基态的气态原子。入射光束在这里被基态原子吸收。因此，它可视为“吸收池”。原子化器主要有两大类：火焰原子化器和非火焰原子化器。

(1) 火焰原子化器 用火焰使试样原子化是目前广泛应用的一种方式。它是将液体试样经喷雾器形成雾粒；这些雾粒在雾化室中与气体（燃气和助燃气）均匀混合，除去大液滴后，再进入燃烧器形成火焰。此时，试液便在火焰中产生原子蒸气。由此可见，火焰原子化器实际上是由喷雾器、雾化室和燃烧器三部分组成的。

① 喷雾器 喷雾器是火焰原子化器中的重要部件。它的作用是将试液变成细雾，雾粒越细、越多，在火焰中生成的基态自由原子就越多。目前，应用最广的是气动同心型喷雾器，其构造见图 1-7。喷雾器喷出的雾滴碰到玻璃球上，可产生进一步细化的作用，生成的雾滴粒度和试液的吸入率，对测定的精密度和化学干扰的大小有一定影响。目前，喷雾器多采用不锈钢、聚四氟乙烯或玻璃等制成。

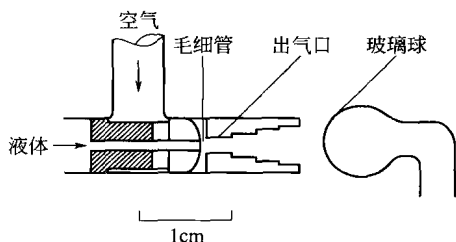


图 1-7 喷雾器

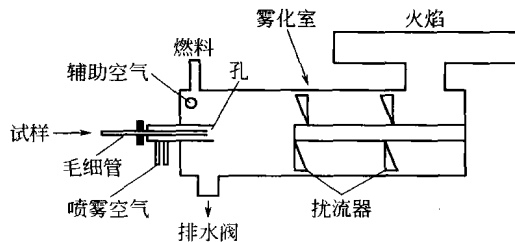


图 1-8 雾化室

② 雾化室 雾化室的作用主要是除去大雾滴，并使燃气和助燃气充分混合，以便在燃烧时得到稳定的火焰，雾化室的结构见图 1-8。其中的扰流器可使雾粒变细，同时阻挡大的雾滴进入火焰。一般喷雾装置的雾化效率为 5%~15%。

③ 燃烧器 试液的细雾滴进入燃烧器，在火焰中经过干燥、熔化、蒸发和离解等过程后，产生大量的基态自由原子及少量的激发态原子、离子和分子。通常，要求燃烧器的原子化程度高、火焰稳定、吸收光程长、噪声小等。常用的预混合型燃烧器，一般可达到上述要求。

燃烧器的缝宽和缝长，应根据所用燃料来确定。目前，单缝燃烧器应用较广，但产生的火焰很窄，使部分光束在火焰周围通过而未能被吸收，从而使测量灵敏度降低。采用三缝燃烧器，由于缝宽较大，产生的原子蒸气能将光源发出的光束完全包围，外侧缝隙还可起到屏蔽火焰的作用，并避免来自大气的污染物。因此，三缝燃烧器比单缝燃烧器稳定。燃烧器多采用不锈钢制作，燃烧器的高度应能上下调节，以便选取适宜的火焰部位测量。为了改变吸收光程，扩大测量浓度范围，燃烧器可旋转一定角度。

燃烧器中火焰的作用，是使待测物质分解形成基态自由原子，按照燃料气体与助燃气体的不同比例，可将火焰分为三类。

a. 中性火焰 这种火焰的燃气与助燃气的比例与它们之间化学反应计量关系相近。它具有温度高、干扰小、背景低及稳定等特点，适用于许多元素的测定。

b. 富燃火焰 即燃气与助燃气比例大于化学计量。这种火焰燃烧不完全、温度低，火焰呈黄色。富燃火焰的特点是还原性强、背景高、干扰较多、不如中性火焰稳定，但适用于易形成难离解氧化物元素的测定。

c. 贫燃火焰 燃气与助燃比例小于化学计量。这种火焰的氧化性较强，温度较低，有利于测定易解离、易电离的元素，如碱金属等。

表 1-5 中列出了某些燃气与助燃气火焰温度。火焰原子吸收中所选用的火焰温度，应使待测元素恰能离解成基态自由原子，温度过高时，会使基态原子减少，激发态原子增加，电