

荣获中国石油和化学工业优秀教材奖  
普通高等教育“十三五”规划教材

# 环境仪器分析

第二版

韩长秀 毕成良 唐雪娇 主编



化学工业出版社

荣获中国石油和化学工业优秀教材奖  
普通高等教育“十三五”规划教材

# 环境仪器分析

第二版

韩长秀 毕成良 唐雪娇 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《环境仪器分析》共分为13章,主要介绍了目前在环境分析中常用的一些仪器分析方法,包括原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、紫外-可见分光光度法、红外吸收光谱分析法、电位分析法和离子选择电极、电解和库仑分析法、气相色谱法、高效液相色谱法、质谱分析法、核磁共振波谱法以及联用技术的基本知识、方法原理、仪器组成和在环境分析中的应用等内容。

本书可作为高等院校环境仪器分析课程的教材,也可供从事相关专业工作的人员参考使用。

# 环境仪器分析

第二版

## 图书在版编目(CIP)数据

环境仪器分析/韩长秀,毕成良,唐雪娇主编.—2版.—北京:  
化学工业出版社,2018.12  
普通高等教育“十三五”规划教材  
ISBN 978-7-122-33126-7

I. ①环… II. ①韩…②毕…③唐… - 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(2018)第230482号

责任编辑:满悦芝  
责任校对:王素芹

文字编辑:王 琪  
装帧设计:张 辉

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 刷:北京京华铭诚工贸有限公司

装 订:北京瑞隆泰达装订有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张18 $\frac{1}{4}$  字数454千字 2019年2月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888 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:58.00元

版权所有 违者必究

# 前 言

---

《环境仪器分析》第一版自 2008 年出版以来，得到了许多读者的垂青，并被不少学校选作教材，这是对我们最大的鼓励，同时也对我们提出了更高的要求，激励我们在已有的基础上再接再厉。

近几年来，我国环境保护事业取得了长足的进展。环境保护对于环境分析，无论在内容、范围上，还是在仪器、方法上，都提出了更高的要求。因此，2008 年编写的《环境仪器分析》第一版在内容上已略有局限，不能反映当前的学科发展水平。为了更好地适应教学发展的需要，我们决定对《环境仪器分析》第一版做一次修订，为读者提供一部新版教科书。

《环境仪器分析》（第二版）基本上保持了第一版的总体框架和结构，对书中与在环境中应用相关性差的内容进行了删减，更新或增加了一些新知识、新技术，对第一版中比较简略的部分进行了充实，力求能较完整地反映当今仪器分析在环境分析中的应用。但限于我们的水平，不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

此次修订，第 1~6 章由天津工业大学韩长秀执笔，第 7~10 章由南开大学唐雪娇执笔，第 11~13 章由天津理工大学毕成良执笔，并由韩长秀负责全书统稿。在本书的再版修订中张宝贵教授全程给予了很多宝贵的建议和指导，范云双对书稿的修改提出了许多宝贵意见，在此致以谢意。

本书参考了国内外仪器分析及其相关研究领域众多资料及科研成果，在此向有关作者致以诚挚的谢意。

编 者

2018 年 12 月

# 第一版前言

---

环境问题是当今全世界关注的重大问题之一，而大多环境问题都直接或间接与化学物质有关。要想解决环境问题，必须对环境中化学物质的性质、来源、含量及形态进行分析和监测。仪器分析方法具有检出限低、准确度高、操作简便、分析速度快等优点，因而是环境分析与监测中非常重要的手段。环境仪器分析是为解决环境问题提供信息的必要手段之一。为适应环境科学专业开设环境仪器分析课程的需要，我们根据二十多年来开设本课程的实践和经验，编写了《环境仪器分析》一书。

仪器分析包括范围广泛，我们在内容取舍时主要考虑到环境科学专业的特点，对于环境监测中涉及的常用仪器分析方法进行了论述，将仪器分析理论与在环境分析中的实践经验有机结合，尽量避免烦琐的数学推导。全书共分 13 章，分别为绪论、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、紫外-可见分光光度法、红外吸收光谱分析法、电位分析法和离子选择电极、电解和库仑分析法、气相色谱法、高效液相色谱法、质谱分析法、核磁共振波谱法、联用技术。

本书的编写分工：第 1 章～第 5 章由韩长秀、张宝贵编写，第 6 章～第 8 章由闫丽娟、张宝贵编写，第 9 章、第 10 章由任吉丽、张宝贵编写，第 11 章～第 13 章由毕成良、张宝贵编写，全书由张宝贵统稿。本书附有电子教案和习题解答，可发 E-mail 至 [cipedu@163.com](mailto:cipedu@163.com) 免费索取。

本书参考了国内外仪器分析及其相关领域众多资料及科研成果，在此向有关作者致以诚挚的谢意。

由于编者的水平所限，疏漏之处在所难免，敬请广大读者给予批评指正。

张宝贵

2008 年 6 月于南开园

# 目 录

|                                |    |                                     |     |
|--------------------------------|----|-------------------------------------|-----|
| <b>1 绪论</b> .....              | 1  | 5.3 紫外-可见分光光度计.....                 | 64  |
| 1.1 环境分析、仪器分析与环境仪器分析.....      | 1  | 5.4 紫外-可见分光光度法的应用.....              | 67  |
| 1.2 仪器分析的分类.....               | 2  | 5.5 紫外-可见分光光度法的实验技术.....            | 71  |
| 1.3 仪器分析发展趋势.....              | 4  | 5.6 紫外-可见分光光度法在环境分析中的<br>应用.....    | 73  |
| 参考文献.....                      | 4  | 参考文献.....                           | 74  |
| <b>2 原子发射光谱法</b> .....         | 5  | 思考题与习题.....                         | 75  |
| 2.1 光学分析法概述.....               | 5  | <b>6 红外吸收光谱法</b> .....              | 77  |
| 2.2 原子发射光谱法概述.....             | 10 | 6.1 概述.....                         | 77  |
| 2.3 原子发射光谱法的基本原理.....          | 11 | 6.2 红外光谱吸收原理.....                   | 78  |
| 2.4 原子发射光谱仪的仪器组成及主要<br>类型..... | 13 | 6.3 红外光谱仪.....                      | 85  |
| 2.5 原子发射光谱的分析方法.....           | 18 | 6.4 样品制备.....                       | 87  |
| 2.6 原子发射光谱法的应用.....            | 21 | 6.5 定性和定量分析.....                    | 88  |
| 2.7 原子发射光谱法在环境分析中的<br>应用.....  | 21 | 6.6 红外光谱技术在环境分析中的<br>应用.....        | 91  |
| 参考文献.....                      | 23 | 参考文献.....                           | 91  |
| 思考题与习题.....                    | 23 | 思考题与习题.....                         | 91  |
| <b>3 原子吸收光谱法</b> .....         | 25 | <b>7 电位分析法和离子选择电极</b> .....         | 93  |
| 3.1 原子吸收光谱概述.....              | 25 | 7.1 概述.....                         | 93  |
| 3.2 原子吸收光谱分析的基本原理.....         | 26 | 7.2 水溶液的 pH 值测量.....                | 94  |
| 3.3 原子吸收分光光度计.....             | 30 | 7.3 水溶液中氟离子(F <sup>-</sup> )测量..... | 99  |
| 3.4 干扰及消除.....                 | 35 | 7.4 气敏电极.....                       | 101 |
| 3.5 原子吸收光谱分析的实验技术.....         | 37 | 7.5 离子选择电极的主要性能参数.....              | 102 |
| 3.6 灵敏度、特征浓度及检出限.....          | 40 | 7.6 直接电位测量法.....                    | 103 |
| 3.7 原子吸收光谱分析的应用.....           | 41 | 7.7 电位分析法在环境分析中的应用.....             | 104 |
| 参考文献.....                      | 43 | 参考文献.....                           | 106 |
| 思考题与习题.....                    | 43 | 思考题与习题.....                         | 106 |
| <b>4 原子荧光光谱法</b> .....         | 46 | <b>8 电解和库仑分析法</b> .....             | 108 |
| 4.1 概述.....                    | 46 | 8.1 概述.....                         | 108 |
| 4.2 原子荧光光谱法的基本原理.....          | 47 | 8.2 电解分析法.....                      | 108 |
| 4.3 原子荧光光谱仪的类型与结构.....         | 49 | 8.3 电解分析法在环境分析中的应用.....             | 112 |
| 4.4 原子荧光光谱法在环境分析中的<br>应用.....  | 51 | 8.4 库仑分析法.....                      | 113 |
| 参考文献.....                      | 53 | 8.5 库仑分析法在环境分析中的应用.....             | 116 |
| 思考题与习题.....                    | 53 | 参考文献.....                           | 118 |
| <b>5 紫外-可见分光光度法</b> .....      | 55 | 思考题与习题.....                         | 118 |
| 5.1 分子光谱概述.....                | 55 | <b>9 气相色谱法</b> .....                | 120 |
| 5.2 化合物的紫外光谱.....              | 58 | 9.1 色谱分析法.....                      | 120 |
|                                |    | 9.2 气相色谱分析理论基础.....                 | 121 |
|                                |    | 9.3 分离条件的选择.....                    | 131 |

|                   |                      |      |                      |                      |     |
|-------------------|----------------------|------|----------------------|----------------------|-----|
| 9.4               | 气相色谱分析法              | 133  | 11.4                 | 质谱定性分析法              | 213 |
| 9.5               | 气相色谱仪仪器简介            | 134  | 11.5                 | 质谱图分析                | 214 |
| 9.6               | 气相色谱检测器              | 136  | 11.6                 | 质谱仪仪器简介              | 222 |
| 9.7               | 固定相及其选择              | 144  | 11.7                 | 质谱分析法在环境分析中的应用       | 223 |
| 9.8               | 气相色谱定性方法             | 151  | 参考文献                 | 225                  |     |
| 9.9               | 气相色谱定量方法             | 154  | 思考题与习题               | 225                  |     |
| 9.10              | 毛细管柱气相色谱法            | 158  | <b>12 核磁共振波谱法</b>    | 227                  |     |
| 9.11              | 气相色谱分析在环境分析中的<br>应用  | 159  | 12.1                 | 概述                   | 227 |
| 参考文献              | 165                  | 12.2 | 核磁共振波谱法的基本原理         | 227                  |     |
| 思考题与习题            | 165                  | 12.3 | 核磁共振的重要参数            | 229                  |     |
| <b>10 高效液相色谱法</b> | 170                  | 12.4 | 核磁共振波谱仪仪器组成          | 233                  |     |
| 10.1              | 高效液相色谱法的特点           | 170  | 12.5                 | 核磁共振谱图解析             | 235 |
| 10.2              | 高效液相色谱法的分类及其分离<br>原理 | 171  | 12.6                 | 核磁共振波谱仪仪器简介          | 241 |
| 10.3              | 液相色谱法固定相             | 178  | 12.7                 | 核磁共振波谱法在环境分析中的<br>应用 | 242 |
| 10.4              | 液相色谱法流动相             | 183  | 参考文献                 | 244                  |     |
| 10.5              | 高效液相色谱仪              | 186  | 思考题与习题               | 244                  |     |
| 10.6              | 高效液相色谱法在环境分析中的<br>应用 | 192  | <b>13 联用技术</b>       | 247                  |     |
| 参考文献              | 198                  | 13.1 | 联用技术的定义及原理           | 247                  |     |
| 思考题与习题            | 199                  | 13.2 | 联用技术的分类及优点           | 247                  |     |
| <b>11 质谱分析法</b>   | 201                  | 13.3 | 常用的联用技术介绍            | 249                  |     |
| 11.1              | 概述                   | 201  | 13.4                 | 联用技术在环境分析中的应用        | 264 |
| 11.2              | 质谱分析法基本原理            | 201  | 参考文献                 | 267                  |     |
| 11.3              | 质谱仪仪器组成              | 205  | 思考题与习题               | 267                  |     |
|                   |                      |      | <b>附录 国家环境监测检测标准</b> | 269                  |     |

# 1 绪论

## 1.1 环境分析、仪器分析与环境仪器分析

人们为了认识、评价、改造和控制环境，必须了解引起环境质量变化的原因，这就要对环境各组成部分，特别是对危害大的污染物的性质、来源、含量及其分布状态进行细致的调查和分析。应用分析化学的方法和技术研究环境中污染物的种类和成分，并对它们进行定性和定量分析，逐步形成了一门新的分支学科——环境分析化学，或简称环境分析。

环境分析研究的对象是环境中的化学物质，它们具有以下特点。

(1) 种类繁多 这是由于污染物化学物种的多样化，样品来源广泛，有空气、水（包括地表水、地下水、海水、排放废水）、沉淀物、土壤、固体废渣、生物体及其代谢物。

(2) 样品的组分复杂 人类生产与社会活动和自然的生物代谢过程不断向周围环境排放各种有害化合物，环境样品中往往含有数十种至数百种不同化合物。因此环境分析的样品，不论是取自大气、水体、土壤和生物，还是来自工农业和生活排放的污染物，大多是组分复杂的体系。例如一个水样往往同时含有无机物、有机物和生物体。一般被认为“清洁”的自来水，仅因为用氯消毒而产生的有机氯化物，目前已鉴定出约 300 种之多。

环境污染物的复杂性，还表现在它存在的价态和形态也是多种多样的。例如汞在水中可以呈单质汞或汞离子，还有无机汞经微生物转化的有机汞，如甲基汞。

(3) 样品组分的稳定性较差、变异性较大 环境样品的很多组分往往是不稳定的。除了与污染物固有的物理、化学和生物化学的特性有关外，还由于样品组分复杂，各污染物间会发生相互作用以及污染物在各环境介质中不断发生迁移和转化，加上样品采集、转移、储存和分离过程中试剂、容器的沾污，都可能使样品组分的含量发生变化。

(4) 含量低 环境分析化学所研究的对象含量低是由于以下两个方面的原因：①大气、水、土壤及生物体中化学物质的本底水平（背景值）含量极微，一般都属于痕量（ $10^{-9} \sim 10^{-6} \text{g}$ ）和超痕量（ $10^{-12} \sim 10^{-9} \text{g}$ ）分析，而了解化学物质对环境的污染程度必须对其本底值有所了解；②某些污染元素和化合物产生毒效应的浓度范围低，而且化学污染物的性质不同，其毒性特性和化学行为就不同，环境分析不仅要测定化学污染物的总量，还要测定其不同的形态。显然，化学物质形态的含量比其总量更低。

环境分析的一项重要任务就是对污染物的状态或结构进行分析。结构分析研究污染物的形成过程、反应机制、污染效应。事实表明，化学污染物的状态、结构决定它在环境中的特性，不同状态和结构的污染物对动植物和人体毒性也不同。这对制定环境保护标准、规定治理措施、监测污染状况均有重要的理论和实际意义。

环境分析的任务是复杂物质的分析，要求连续的快速分析，又是痕量、超痕量的分析，这要求分析方法和监测仪器具有高灵敏度、高准确度、高选择性和高分辨率等性能，并达到标准化、自动化和计算机化的目标。

但是，环境分析多局限于化学分析方法，对于微量、常量及高含量组分的测定，化学分



析具有准确度高、相对误差小的优点，但对痕量组分的测定，其灵敏度、检出限等都很难达到要求，而且一般的化学分析都比较费时，也难以满足大批量样品的分析。研究环境污染物的性质、来源、含量、分布状态和环境背景值，方法应有灵敏度高、准确、精密、选择性好、操作简便和连续自动的特点，单纯的化学分析难以满足这些要求，为了弥补环境分析中化学分析的不足，分析化学家和环境科学工作者进一步研究和发展的许多物理和物理化学的测定方法和仪器，即仪器分析。

仪器分析是以物质的物理或物理化学性质为基础，探求这些性质在分析过程中所产生分析信号与被分析物质组成的内在关系和规律，进而对其进行定性、定量、形态和结构分析的一类测定方法。由于这类方法通常需要使用较特殊的分析仪器，故习惯上称为仪器分析。仪器分析是现代分析化学的重要组成部分，其应用已渗透到工业、农业、国防等各个领域，是生命科学、环境科学、材料科学、食品科学等学科领域的重要研究手段。与化学分析相比，仪器分析具有如下特点。

- ① 灵敏度高，检测下限低，试样用量少。如样品用量由化学分析的 mL、mg 级降低到  $\mu\text{L}$ 、 $\mu\text{g}$  级，甚至更低，它比较适用于微量、痕量和超痕量成分的测定。
- ② 选择性好。很多仪器方法可以通过选择和调整测定条件，使共存的组分测定时，相互不产生干扰，简化了分离过程。
- ③ 操作简单，分析速度快，易于实现自动化。
- ④ 相对误差高。

由于环境样品与仪器分析的上述特点以及环境分析任务的复杂性和特殊性，与化学分析相比，仪器分析更能满足环境分析的要求，是环境分析化学的主要发展方向。特别是新的仪器分析方法不断出现，其应用也日益广泛，使仪器分析在环境分析化学中所起的作用不断增大，并成为现代环境分析的重要支柱。在环境分析中，仪器分析已成为研究污染物的组成、结构、形态、分布、含量及其迁移转化规律等所必需的手段。

环境仪器分析是环境科学中的仪器分析，是环境化学与分析化学的重要分支，是仪器分析与化学相交叉的一门边缘学科，即利用仪器分析的手段对环境样品进行分析的学科。环境仪器分析是开展环境污染物环境行为、归宿、生态效应和污染生态环境修复、环境质量评价、环境管理、环境监测以及废物减量化、资源化、清洁生产等环境科学研究不可缺少的基础和手段。

## 1.2 仪器分析的分类

仪器分析现已发展为一门多学科汇集的综合性应用科学，分类的方法很多，若根据分析的基本原理分类，主要有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法。

### 1.2.1 光学分析法

光学分析法是基于光作用于物质后所产生的辐射信号或所引起的变化来进行分析的方法，可分为光谱法和非光谱法两类。

光谱法是基于物质对光的吸收、发射和拉曼散射等作用，通过检测相互作用后的光谱波长和强度变化而建立的分析方法。光谱法又可分为原子光谱法和分子光谱法两大类，主要包括原子发射光谱法、原子吸收光谱法、X 射线光谱法、分子荧光和磷光法、

化学发光法、紫外-可见光谱法、红外光谱法、拉曼光谱法、核磁共振波谱法等。其中的红外光谱法、拉曼光谱法、核磁共振波谱法常用于化合物结构分析，其他多用于定量分析。

非光谱法是指通过测量光的反射、折射、干涉、衍射和偏振等变化所建立的分析方法，包括折射法、干涉法、旋光法、X射线衍射法等。

### 1.2.2 电化学分析法

电化学分析（也称电分析化学）法是依据物质在溶液中的电化学性质及其变化来进行分析的方法。根据所测定的电参数的不同可分为电位分析、电导分析、库仑分析、极谱分析及伏安分析等。新型电极与微电极、原位及活体分析都是电化学分析十分活跃的研究领域，循环伏安法已成为研究电极反应、吸附过程、电化学与化学偶联反应的重要手段。

### 1.2.3 色谱分析法

色谱分析法是利用混合物中各组分在互不相溶的两相（固定相和流动相）中吸附能力、分配系数或其他亲和作用的差异而建立的分离、测定方法。包括气相色谱法、高效液相色谱法、离子色谱法、超临界流体色谱法、高效毛细管电泳法等。

### 1.2.4 其他分析法

质谱法是将待测物质置于离子源中被电离而形成带电离子，让离子加速并通过磁场后，离子将按质荷比（ $m/z$ ）大小被分离，形成质谱图，依据质谱线的位置和质谱线的相对强度建立的分析方法。质谱法可以单独使用，也可以和其他分析技术联合使用，如常和气相色谱法或液相色谱法联用。

表 1-1 列出了仪器分析的类型、测量参数（或有关性质）以及相应分析方法的检测限。

表 1-1 仪器分析方法的分类、所测物理性质以及方法的检测限

| 方法的分类  | 被测物理性质  | 分析方法             | 检测限        |
|--------|---------|------------------|------------|
| 光学分析法  | 辐射的发射   | 荧光光谱法            | $10^{-12}$ |
|        |         | X 射线荧光光谱法        | $10^{-9}$  |
|        |         | 火焰光度法            | $10^{-10}$ |
|        |         | 放射性同位素分析法        | $10^{-16}$ |
|        |         | 原子发射光谱法          | $10^{-10}$ |
|        |         | 化学发光法            | $10^{-12}$ |
| 光学分析法  | 辐射的吸收   | 分光光度法(VIS、UV、IR) | $10^{-9}$  |
|        |         | 火焰原子吸收法          | $10^{-10}$ |
|        |         | 石墨炉原子吸收法         | $10^{-14}$ |
| 电化学分析法 | 电量      | 库仑法(恒电位、恒电流)     | $10^{-9}$  |
|        | 电流-电压特性 | 极谱法              | $10^{-9}$  |
|        | 电流与电位变化 | 伏安法              | $10^{-12}$ |
|        | 电极电位    | 离子选择电极法          | $10^{-9}$  |
| 色谱分析法  | 两相间的分配  | 气相色谱法            | $10^{-12}$ |
|        |         | 液相色谱法            | $10^{-10}$ |
|        |         | 离子色谱法            | $10^{-9}$  |
|        |         | 薄层色谱法            | $10^{-9}$  |

续表

| 方法的分类 | 被测物理性质 | 分析方法          | 检测限                      |
|-------|--------|---------------|--------------------------|
| 其他分析法 | 质荷比    | 质谱法<br>火花源质谱法 | $10^{-15}$<br>$10^{-14}$ |
|       | 核性质    | 中子活化分析法       | $10^{-14}$               |

### 1.3 仪器分析发展趋势

仪器分析不但在工业、农业、轻工业等领域的应用越来越广泛，而且现代生命科学、环境科学等学科的飞速发展也越来越离不开仪器分析。仪器分析不但为它们提供了物质的组成，而且还提供了精细结构与功能之间的关系，探索了现象的本质。如在遗传研究中，只有用仪器分析确定了双螺旋结构后，才能对其本质有更透彻的了解。仪器分析正越来越受到重视，并向微观状态分析、痕量无损分析、活体动态分析、微分子水平分析、远程遥测分析、综合技术联用分析、自动化高速分析的方向发展。

生命科学研究的进展，需要对多肽、核糖等大分子微量的生物活性物质如单个细胞内神经传递物质进行分析。而质谱在扩展质量范围、提高灵敏度、软电离技术方面的发展，更加适用于生物分子及热不稳定化合物的测定。电化学微电极的出现产生了电化学探针，可用来检测细胞内的物质，如动物神经传递物质扩散过程活体分析。高效液相色谱和毛细管电泳的发展，为多肽、蛋白质、核酸等生物大分子的分离制备、提纯提供了可能。

红外遥感技术在大气污染、烟尘排放的测定方面有独到之处。

仪器联用技术已成为当今仪器分析的重要发展方向。多种分析技术的联用，使各种仪器的优点得到充分发挥，缺点得到克服，展现了仪器分析在各领域的巨大生命力。目前，已经实现了气相色谱-火焰原子吸收光谱 (GC-FAAS)、气相色谱-电感耦合等离子体-原子发射光谱联用 (GC-ICP-AES)、气相色谱-质谱 (GC-MS)、液相色谱-质谱 (LC-MS)、气相色谱-傅里叶变换红外光谱-质谱 (GC-FTIR-MS)、液相色谱-傅里叶变换红外光谱-质谱 (LC-FTIR-MS)、气相色谱-电感耦合等离子体-质谱联用 (GC-ICP-MS)、液相色谱-电感耦合等离子体-质谱联用 (LC-ICP-MS)、高效液相色谱-核磁共振联用 (HPLC-NMR)、流动注射-高效毛细管电泳-化学发光 (FIA-HPCE-CL) 等联用技术。尤其是现代计算机智能化技术与上述体系的有机融合，实现了人机对话，使仪器分析联用技术得到飞速发展。

随着科学技术的发展，各学科的相互渗透，仪器分析中新方法、新技术将会不断出现，在环境中的应用范围也会不断扩大，使人们更好地认识、评价、改造和控制环境，为人类认识自然、利用自然、更好地与自然和睦相处做出更大贡献。

### 参 考 文 献

- [1] 朱明华. 仪器分析. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [2] 刘志广. 仪器分析. 大连: 大连理工大学出版社, 2004.
- [3] 韦进宝, 钱沙华. 环境分析化学. 北京: 化学工业出版社, 2003.

# 2 原子发射光谱法

## 2.1 光学分析法概述

光学分析法包含的内容较多，是仪器分析的重要组成部分。该类分析方法的重要特征是涉及辐射能与待测物之间的相互作用及原子或分子内的能级跃迁。除可做定量分析外，还能提供化合物的大量结构信息，在研究物质组成、结构表征、表面分析等方面具有重要的作用。

### 2.1.1 光学分析法及其基本特征

光学分析法是基于电磁辐射能量与待测物质相互作用，由产生的辐射信号来确定物质组成或结构的分析方法。光学分析法所涉及的电磁辐射覆盖了由射线到无线电波的所有波长范围，相互作用的方式则包括了发射、吸收、反射、折射、散射、干涉、衍射等，并通过波长、频率、波数、强度等参数来进行表征。物质吸收或发射不同范围的能量（波长），引起相应的原子或分子内能级跃迁，据此建立了各种光波谱分析方法，如紫外-可见光谱分析、红外光谱分析、核磁共振波谱分析、X射线光谱分析等。

光学分析的方法虽然很多，原理各异，但均涉及以下三个过程：提供能量的能源（光源、辐射源）及辐射控制；能量与被测物之间的相互作用；信号产生过程。

光学分析法与电化学分析法和色谱分析法的区别之一是不涉及化合物的分离，可进行选择性测量，具有灵敏度高、化学选择性好、用途广泛等特点。

### 2.1.2 电磁辐射的基本性质

电磁辐射（电磁波）是以接近光速（真空中光速为  $c$ ）传播的能量。电磁辐射具有波粒二象性。

$$c = \lambda\nu = \frac{\nu}{\sigma} \quad (2-1)$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2-2)$$

式中， $c$  为光速； $\lambda$  为波长； $\nu$  为频率； $\sigma$  为波数； $E$  为能量； $h$  为普朗克常数。物质能够选择性吸收特定频率的辐射能，从基态或低能级跃迁到高能级，并可再以光的形式将吸收的能量释放出来，跃迁回到较低能级或基态。此外，光作用于物质时，还可发生折射、反射、衍射、偏振及散射等。散射又可分为丁铎尔散射和分子散射。

丁铎尔散射是指光通过含有许多大质点（颗粒大小数量级等于光波的波长）的介质时产生的散射，乳浊液、悬浮液、胶体溶液等所引起的散射均为丁铎尔散射。

分子散射是指辐射能与比辐射波长小得多的分子或分子聚集体之间的相互作用而产生的散射光。分子散射又分为瑞利散射和拉曼散射。瑞利散射是指光子与分子间发生“弹性碰撞”时产生的散射光现象。散射光的波长与入射光的波长相同，只是改变了运动方向，如

图 2-1 所示。拉曼散射则是指光子与分子间发生“非弹性碰撞”，两者之间发生了能量交换，产生了与入射光波长不同的散射光，即拉曼散射光。波长短于入射光的称为反斯托克线，反之称为斯托克线，如图 2-2 所示。拉曼散射光与瑞利散射光的频率差，称为拉曼位移，其大小与物质分子的振动和转动能级有关。不同分子具有不同的拉曼位移值。拉曼位移是表征物质分子振动、转动能级特性的一个物理量，反映了分子极化率的变化，可用于物质分子的结构分析。

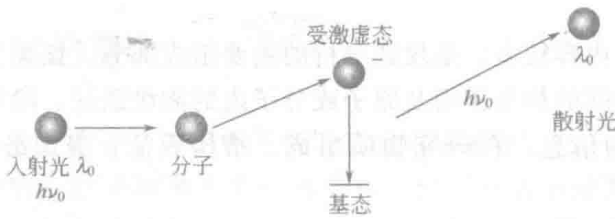


图 2-1 瑞利散射示意图

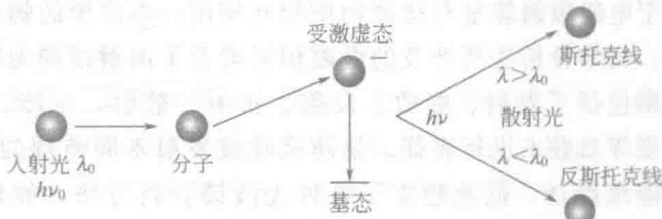


图 2-2 拉曼散射示意图

### 2.1.3 光学分析法分类

依据物质与辐射作用的方式不同，光学分析法可分为光谱法和非光谱法两大类。光谱法是基于物质与辐射作用时，分子发生能级跃迁而产生发射、吸收或散射的波长或强度等信号变化进行分析的方法。非光谱法则不涉及能级跃迁，物质与辐射作用时，仅改变传播方向等物理参数，如偏振、干涉、旋光等方法。本书主要介绍光谱法。

光谱法依据作用的对象不同又可分为分子光谱法和原子光谱法。在原子光谱中，基于原子外层电子跃迁的有原子吸收光谱 (AAS)、原子发射光谱 (AES) 和原子荧光光谱 (AFS)，基于原子内层跃迁的有 X 射线荧光光谱 (XFS)，基于原子核与射线作用的有穆斯堡尔谱。在分子光谱中，紫外-可见光谱、荧光光谱、磷光光谱都是基于分子外层电子的跃迁，称为电子光谱。红外光谱则是基于分子内部振动和转动能级的跃迁，又称振-转光谱。光学分析的一般分类方法如图 2-3 所示。

原子光谱是由原子外层价电子受到辐射后，在不同能级之间的跃迁所产生的各种谱线的集合，通常是线性光谱，每条谱线都代表了一种跃迁。分子中不仅有更多的原子个数和种类，还包含各种基团和结构单元，所产生的光谱比较复杂，是带状光谱，同时提供了更丰富的结构信息。所以分子光谱不仅在定量分析中应用广泛，在复杂化合物结构分析领域更是其他方法无法比拟的。

### 2.1.4 光谱法仪器

用来研究吸收、发射或荧光的电磁辐射强度与波长关系的仪器称为光谱仪或分光光度

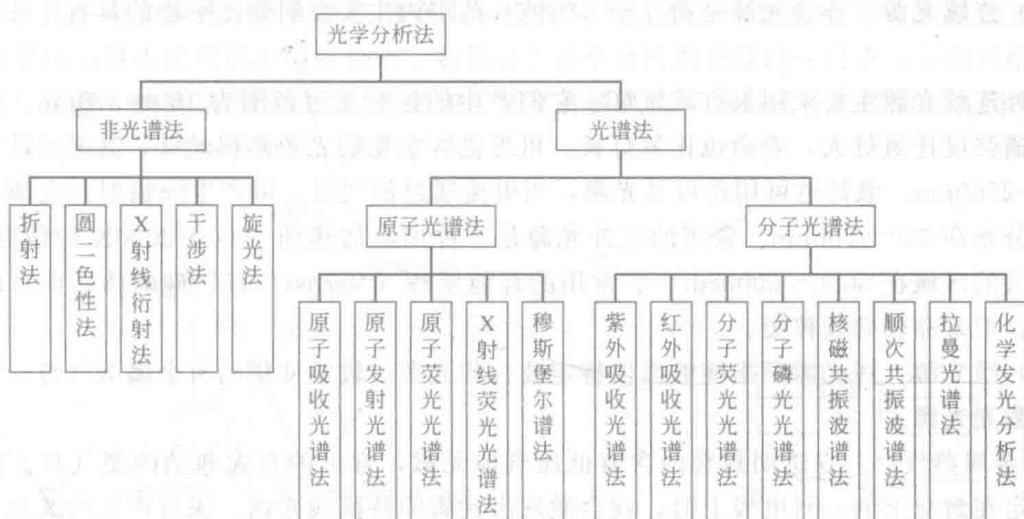


图 2-3 光学分析的一般分类方法

计，一般由光源、单色器、样品池、检测器和信息处理与显示装置五个基本单元组成，如图 2-4 所示。



图 2-4 光谱仪基本结构流程

### 2.1.4.1 光源

光谱分析中可根据方法特征采用不同的光源，如图 2-5 所示，通常必须具有足够的输出功率和稳定性，因为光源辐射功率的波动与电源功率的变化呈指数关系。光源可分为连续光源和线光源，一般连续光源主要用于分子吸收光谱法，线光源用于荧光、原子吸收和拉曼光谱法。



图 2-5 不同波谱区所用的光源

(1) 连续光源 连续光源是指在很大的波长范围内主要发射强度平稳的具有连续光谱的光源。

紫外连续光源主要采用氢灯或氘灯。它们产生的连续光谱范围为  $160\sim 375\text{nm}$ 。氘灯产生的光谱强度比氢灯大,寿命也比氢灯长。可见光区常见的光源是钨丝灯,其光谱波长范围是  $320\sim 2500\text{nm}$ 。氙灯也可用作可见光源,当电流通过氙气时,可产生强辐射,它辐射的连续光谱分布在  $250\sim 700\text{nm}$ 。常用的红外光源是一种用电加热到  $1500\sim 2000\text{K}$  的惰性固体,光强最大的区域在  $5000\sim 6000\text{cm}^{-1}$ 。常用的有能斯特(Nernst)灯、硅碳棒,前者的发光强度大,但寿命较硅碳棒短。

(2) 线光源 线光源是指能够提供特定波长的光源。较常使用的有金属蒸气灯、空心阴极灯和激光光源。

① 金属蒸气灯。在透明封套内含有低压气体元素,常见的有汞和钠的蒸气灯。把电压加到固定在封套上的一对电极上时,就会激发出元素的特征线光谱。汞灯产生的线光谱的波长范围为  $254\sim 734\text{nm}$ ,钠灯主要是  $589.0\text{nm}$  和  $589.6\text{nm}$  处的一对谱线。

② 空心阴极灯。主要用于原子吸收光谱中,每种灯提供特定金属的发射光谱。

③ 激光。激光的强度非常高,方向性和单向性好,使光谱分析的灵敏度和分辨率大大改善,它作为一种新型光源在拉曼光谱、荧光光谱、发射光谱、傅里叶变换红外光谱等领域极受重视。激光光源有气体激光器、固体激光器、染料激光器和半导体激光器等。常见的有发射线为  $693.4\text{nm}$  的红宝石( $\text{Al}_2\text{O}_3$  中掺入约  $0.05\%$  的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 激光器,发射线为  $1064\text{nm}$  的掺铷钇铝石榴石激光器,发射线为  $632.8\text{nm}$  的 He-Ne 激光器,发射线为  $514.5\text{nm}$ 、 $488.0\text{nm}$  的 Ar 离子激光器。

#### 2.1.4.2 单色器

单色器是产生高纯度光谱辐射束的装置,其作用是将复合光分解成单色光或有一定宽度的谱带。单色器由入射狭缝、准直透镜、色散元件、聚焦透镜和出射狭缝等部件组成,如图 2-6 所示。色散元件(光栅和棱镜)是其核心部分,其性能决定了光谱仪器的分辨率。

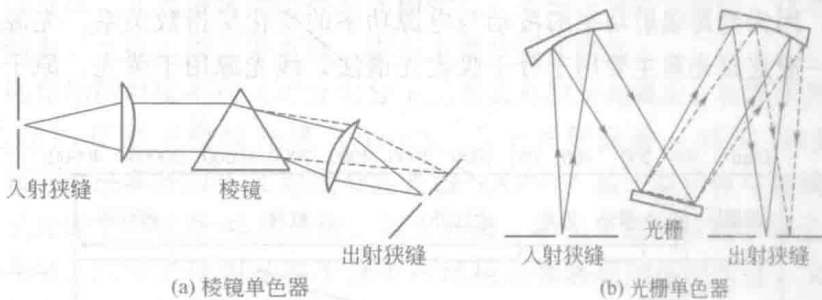


图 2-6 两种类型的单色器

(1) 棱镜 棱镜是根据光的折射现象进行分光的。构成棱镜的光学材料对不同波长的光具有不同的折射率,波长短的光折射率大。因此,平行光经色散后就按波长顺序分解为不同波长的光,经聚焦后在焦面的不同位置上成像,得到按波长展开的光谱。

(2) 光栅 光栅分为透射光栅和反射光栅,用得较多的是反射光栅。它又可分为平面反射光栅(闪耀光栅)和凹面反射光栅。光栅是在真空中蒸发金属铝,将它镀在玻璃平面上,然后在铝层上刻制许多等间隔、等宽的平行刻纹。 $300\sim 2000$  条 $\cdot\text{mm}^{-1}$  的光栅可用于紫外区和可见光区;对于中红外区,用  $100$  条 $\cdot\text{mm}^{-1}$  的光栅即可。光栅是一种多狭缝部件,光

栅光谱的产生是多狭缝干涉和单狭缝衍射联合作用的结果。多狭缝干涉决定谱线出现的位置，单狭缝衍射决定谱线的强度分布。如图 2-7 是平面反射光栅的一段垂直于刻线的截面。

(3) 狭缝 狭缝是由两片经过精细加工且具有锐利边缘的金属片组成的，其两边必须保持互相平行且处于同一平面上，如图 2-8 所示。

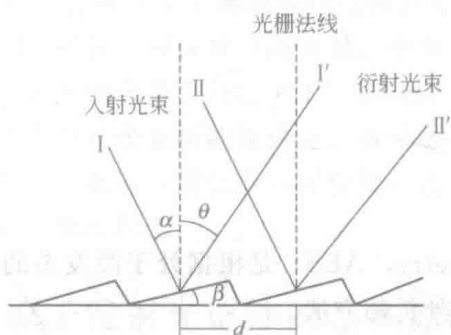


图 2-7 平面反射光栅

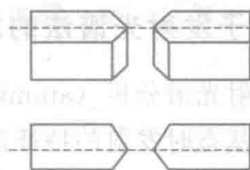


图 2-8 狭缝示意图

单色器的入射狭缝起着光学系统虚光源的作用。光源发出的光照射并通过狭缝，经色散元件分解成不同波长的单色平行光束，经物镜聚集后，在焦面上形成一系列狭缝的像，即所谓光谱。因此，狭缝的任何缺陷都直接影响谱线轮廓与强度的均匀性，所以对狭缝要仔细保护。

狭缝宽度对分析有重要意义。单色器的分辨能力表示能分开最小波长间隔的能力。波长间隔的大小取决于分辨率、狭缝宽度和光学材料的性质等，它用有效带宽  $S$  (nm) 表示：

$$S = DW \times 10^{-3} \quad (2-3)$$

式中， $D$  为线色散率倒数， $\text{nm} \cdot \text{mm}^{-1}$ ； $W$  为狭缝宽度， $\mu\text{m}$ 。当仪器的色散率固定时， $S$  将随  $W$  而变化。对原子发射光谱，在定性分析时一般使用较窄的狭缝，这样可以提高分辨率，使邻近的谱线清晰分开。在定量分析时则采用较宽的狭缝，以得到较大的谱线强度。对原子吸收光谱来说，由于吸收线的数目比发射线数目少得多，谱线重叠的概率小，因此常采用较宽的狭缝，以得到较大的光强。当然，如果背景发射太强，则要适当减小狭缝宽度。一般原则是，在不引起吸光度减小的情况下，采用尽可能大的狭缝宽度。

#### 2.1.4.3 吸收池

盛放试液的吸收池由透明的材料制成。紫外区采用石英材料；可见光区采用硅酸盐玻璃；红外区则可根据不同的波长范围选用不同材料的晶体制成吸收池的窗口，如 NaCl、KBr 等。

#### 2.1.4.4 检测器

光谱仪器多采用光检测器和热检测器两种，都是将光信号转变为易检测的电信号的装置。光检测器又可分为单道型和阵列型（多道型）。单道型有光电池、光电管和光电倍增管等，阵列型有光电二极管阵列（PDAs）检测器和电荷转移元件阵列（CTDs）检测器等。热检测器有真空热电偶检测器和热电检测器。真空热电偶检测器是利用两种金属导体构成回路时的温差现象，使温差转变为电位差的装置，是红外分光光度计中常用的检测器。热电检测器是利用热电材料的热敏极化性质，将光辐射的热能转变为电信号的装置。如将氘代硫酸三苷肽晶体置于两支电极之间（一支为光透电极），形成一个随温度变化的电容器，当红外线辐射到晶体上时，晶体温度发生变化，改变了晶体两面的电荷分布，在外部电路中产生电



流。该类检测器响应速度快，在傅里叶变换红外光谱仪中有较多应用。

#### 2.1.4.5 信息处理与显示装置

现代仪器基本上都配置了计算机，可将检测器检测的信号通过模-数转换器输入到计算机，配合专用的工作站（软件系统）进行数据处理并显示在计算机屏幕上，有的还具有显示三维图像的能力。

## 2.2 原子发射光谱法概述

### 2.2.1 原子发射光谱法的发展

原子发射光谱分析（atomic emission spectrometry, AES）是根据处于激发态的待测元素原子回到基态时发射的特征谱线对待测元素进行分析的方法。

原子发射光谱法是光学分析法中产生与发展最早的一种方法。早在19世纪初，Brewster等就从酒精灯的火焰中观察到了原子发射光谱现象，并认识到原子发射光谱可以替代“烦琐的化学分析方法”。1859年，德国学者G. R. Kirchhoff（基尔霍夫）和R. W. Bunsen（本生）合作，制造了第一台用于光谱分析的分光镜，从而使光谱检测法得以实现。1877年，Gouy证实了原子发射强度正比于样品量。1928年，Lundegardh应用气动喷雾器和空气-乙炔火焰建立了定量分析的线性关系，出现了火焰光度分析法。20世纪40年代以电火花和电弧为光源的光电直读发射光谱仪的出现，克服了火焰发射光谱法只能用于少数几种元素溶液分析的局限性，使发射光谱法可用于周期表中大多数元素的固体样品分析。随着20世纪60年代原子吸收光谱法的建立，发射光谱法在分析化学中的作用下降。20世纪70年代采用等离子体光源的发射光谱仪的出现使原子发射光谱法不但具有多元素同时分析的能力，也适用于液体样品分析，性能也大大提高，使其应用范围迅速扩大。

原子发射光谱法对科学的发展起过重要的作用。在建立原子结构理论的过程中，提供了大量最直接的实验数据。科学家们通过观察和分析物质的发射光谱，逐渐认识了组成物质的原子结构。在元素周期表中，有不少元素是利用发射光谱发现或通过光谱法鉴定而被确认的。例如，碱金属中的铷、铯，稀散元素中的镓、铟、铊，惰性气体中的氦、氖、氩、氪、氙，以及一部分稀土元素等。

在近代各种材料的定性、定量分析中，原子发射光谱法发挥了重要作用，成为仪器分析中重要的方法之一。

### 2.2.2 原子发射光谱法的特点

原子发射光谱分析的优点如下。

① 多元素同时检测能力。可同时测定一个样品中多种元素的特征光谱，这样就可同时测定多种元素。

② 分析速度快。若利用光电直读光谱仪，可在几分钟内同时对几十种元素进行定量分析。分析试样不经化学处理，固体、液体样品都可直接测定。

③ 选择性好。每种元素因原子结构不同，发射各自不同的特征光谱，对于一些化学性质极相似的元素具有特别重要的意义。例如，铈和钽、锆和铪、十几种稀土元素用其他方法分析都很困难，而发射光谱分析可以毫无困难地将它们区分开来，并分别加以测定。