

普通高等教育“十一五”规划教材

环境仪器分析

张宝贵 韩长秀 毕成良 等编著



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”规划教材

环境仪器分析

张宝贵 韩长秀 毕成良 等编著



X830.2
261



化学工业出版社

·北京·

本书是普通高等教育“十一五”规划教材。

全书共分 13 章。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。

图书在版编目 (CIP) 数据

环境仪器分析/张宝贵, 韩长秀, 毕成良等编著. —北京:
化学工业出版社, 2008. 5

普通高等教育“十一五”规划教材

ISBN 978-7-122-02813-6

I. 环… II. ①张…②韩…③毕… III. 环境监测-仪器
分析-高等学校-教材 IV. X830.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 064213 号

责任编辑: 满悦芝

文字编辑: 荣世芳

责任校对: 陈 静

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 刷: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 17 字数 456 千字 2008 年 8 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: 29.80 元

版权所有 违者必究

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，尽量避免繁琐的数学推导。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

1 绪论	1	应用	77
1.1 环境仪器分析	1	参考文献	78
1.2 环境分析与仪器分析	1	思考题与习题	78
1.3 仪器分析的分类	2	6 红外吸收光谱分析法	81
1.4 仪器分析发展趋势	4	6.1 概述	81
参考文献	4	6.2 红外吸收光谱分析法的基本原理和特点	81
2 原子发射光谱法	5	6.3 红外光谱定性分析	85
2.1 光学分析法概述	5	6.4 红外光谱定量分析	88
2.2 原子发射光谱法概述	12	6.5 红外吸收光谱仪仪器组成	89
2.3 原子发射光谱法的基本原理	13	6.6 红外吸收光谱仪仪器简介	90
2.4 原子发射光谱仪器的组成及主要类型	15	6.7 红外吸收光谱分析法在环境分析中的应用	92
2.5 原子发射光谱的分析方法	21	参考文献	93
2.6 原子发射光谱法的特点及应用	23	思考题与习题	93
2.7 原子发射光谱法在环境中的应用	25	7 电位分析法和离子选择电极	96
参考文献	27	7.1 概述	96
思考题与习题	27	7.2 水溶液的 pH 值测量	96
3 原子吸收光谱法	30	7.3 水溶液中氟离子 (F ⁻) 测量	101
3.1 原子吸收光谱概述	30	7.4 气敏电极	103
3.2 原子吸收光谱分析的基本原理	31	7.5 离子选择电极的主要性能参数	104
3.3 原子吸收分光光度计	35	7.6 直接电位测量法	105
3.4 干扰及消除	39	7.7 电位分析法在环境分析中的应用	106
3.5 原子吸收光谱分析的实验技术	41	参考文献	106
3.6 灵敏度、特征浓度及检测限	44	思考题与习题	106
3.7 原子吸收光谱分析的应用	45	8 电解和库仑分析法	109
参考文献	48	8.1 概述	109
思考题与习题	48	8.2 电解分析法	109
4 原子荧光光谱法	51	8.3 库仑分析法	112
4.1 概述	51	8.4 环境样品中微量水的测定	115
4.2 原子光源光谱法的基本原理	51	8.5 化学需氧量 (COD) 的测定	116
4.3 原子荧光光谱仪的类型与结构	54	参考文献	116
4.4 原子荧光光谱法在环境中的应用	56	思考题与习题	117
参考文献	58	9 气相色谱法	119
思考题与习题	58	9.1 色谱分析法	119
5 紫外-可见分光光度法	60	9.2 气相色谱分析理论基础	120
5.1 紫外-可见吸收光谱分析法基础	60	9.3 分离条件的选择	130
5.2 化合物的紫外光谱	63	9.4 气相色谱分析法	132
5.3 紫外-可见分光光度计	67	9.5 气相色谱仪仪器简介	133
5.4 紫外-可见分光光度法的应用	70	9.6 气相色谱检测器	135
5.5 紫外-可见分光光度法的实验技术	74	9.7 固定相及其选择	144
5.6 紫外-可见分光光度法在环境中的			

9.8 气相色谱定性方法	152	11.6 质谱仪简介	224
9.9 气相色谱定量方法	155	11.7 质谱分析法在环境分析中的应用	225
9.10 毛细管柱气相色谱法	159	参考文献	227
9.11 气相色谱分析在环境分析中的应用	162	思考题与习题	227
参考文献	170	12 核磁共振波谱法	229
思考题与习题	170	12.1 概述	229
10 高效液相色谱法	174	12.2 核磁共振波谱法的基本原理	229
10.1 高效液相色谱法的特点	174	12.3 核磁共振的重要参数	231
10.2 高效液相色谱法的分类及其分离原理	175	12.4 核磁共振波谱仪仪器组成	234
10.3 液相色谱法固定相	181	12.5 核磁共振谱图解析	236
10.4 液相色谱法流动相	186	12.6 核磁共振波谱仪仪器简介	241
10.5 高效液相色谱仪	189	12.7 核磁共振波谱法在环境分析中的应用	242
10.6 高效液相色谱法在环境分析中的应用	195	参考文献	244
参考文献	203	思考题与习题	245
思考题与习题	203	13 联用技术	247
11 质谱分析法	205	13.1 联用技术的定义及原理	247
11.1 概述	205	13.2 联用技术的分类及优点	247
11.2 质谱分析法基本原理	205	13.3 常用的联用技术介绍	249
11.3 质谱仪仪器组成	208	13.4 联用技术在环境分析中的应用	262
11.4 质谱定性分析法	215	参考文献	265
11.5 质谱图分析	216	思考题与习题	265

1 绪论

1.1 环境仪器分析

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，污染生态环境修复、环境质量评价、环境管理、环境监测以及废弃物减量化、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 环境分析与仪器分析

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。为了实现这一目的，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，从而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。

1.2.1 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。

1.2.2 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。

1.2.3 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。

1.2.4 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 μL 、 μg 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，更适合用来进行环境样品的分析测定，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。

1.3 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。

1.3.1 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光分析方法。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。

1.3.2 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。

1.3.3 色谱分析法

色谱分析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、高效液相色谱、离子色谱、超临界流体色谱、高效毛细管电泳等。

1.3.4 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）、相应的仪器分析方法以及方法的检测限。

表 1-1 仪器分析方法的分类、被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	伏安分析	10^{-12}
	电极电位	离子选择电极法	10^{-9}

续表

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

1.4 仪器分析发展趋势

仪器分析正进入一个在新领域中广泛应用的时期,它不但在工业、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、核糖等大分子进行分析,对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,对生物活体进行分析等。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。电化学微型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的扩散过程,进行活体分析。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。

仪器联用技术的发展已成为当今仪器分析的重要发展方向。多种现代分析技术的联用、优化组合,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仪联用(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,开拓了一个又一个研究的新领域,解决了一个又一个技术上的难题,带来了一个又一个令人振奋的喜悦。

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。

光分析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； λ 为波长； ν 为频率； σ 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

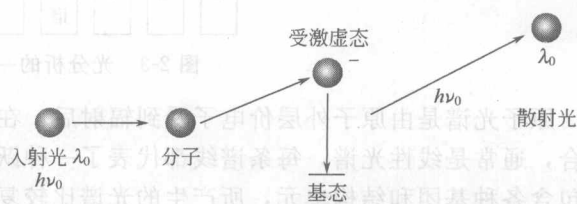


图 2-1 瑞利散射示意图

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。

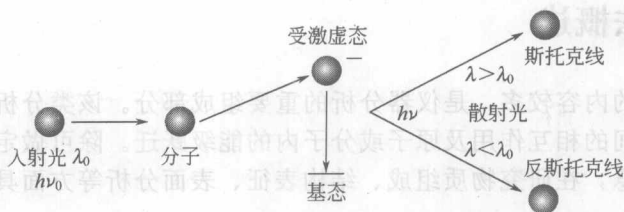


图 2-2 拉曼散射示意图

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能作用时，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。本书主要介绍光谱分析法。

光谱分析法依据作用的对象不同又可分为分子光谱法和原子光谱分析法。在原子光谱分析法中，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，又称为振-转光谱。光分析的一般分类方法如图 2-3 所示。

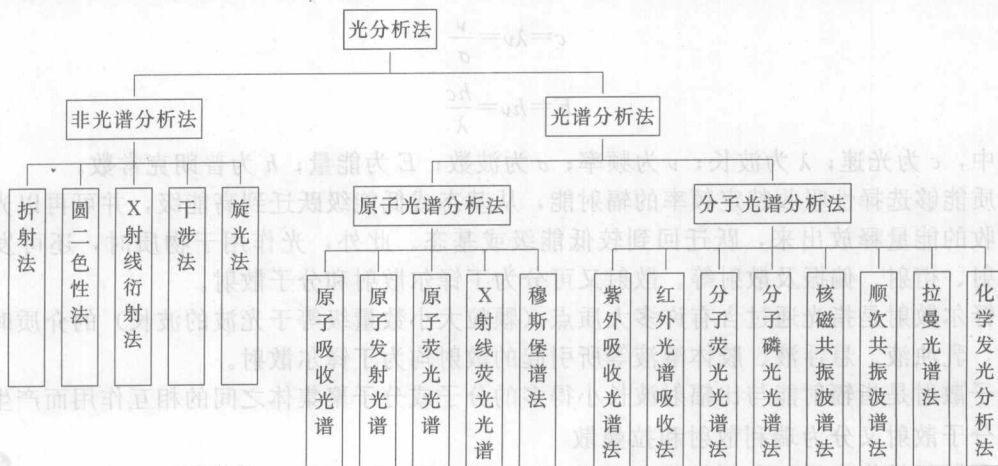


图 2-3 光分析的一般分类方法

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光谱线的集合，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和波长关系的仪器叫做光谱仪或分光光度计，一般由 5 个基本单元组成：光源、单色器、样品池、检测器和信息处理与显示装置。如图 2-4 所示。

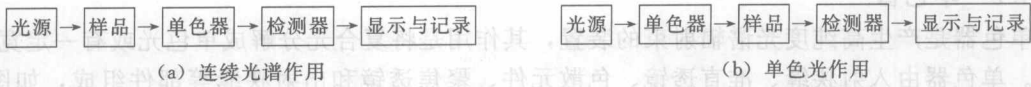


图 2-4 光谱仪基本结构流程示意图

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 Raman 光谱法。

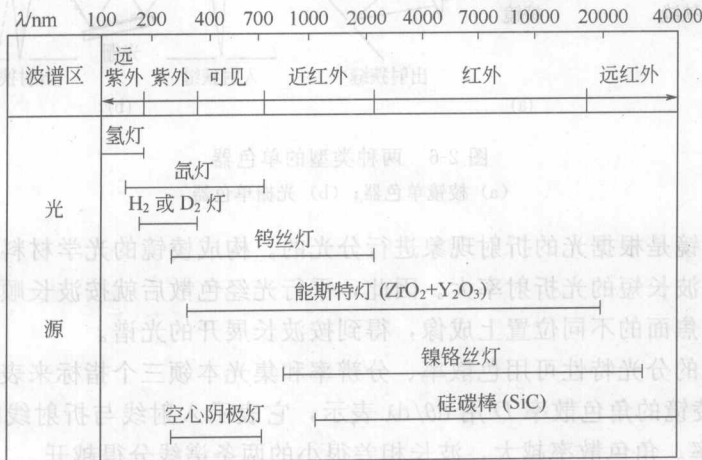


图 2-5 不同波谱区所用的光源

(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 160~375nm。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灯，其光谱波长范围是 320~2500nm。氘灯也可用作可见光源，当电流通过氘气时，可产生强辐射，它辐射的连续光谱分布在 250~700nm。常用的红外光源是一种用电加热到 1500~2000K 的惰性固体，光强最大的区域在 5000~6000 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 254~734nm，钠灯主要是 589.0nm 和 589.6nm 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 Raman 光谱、荧光光谱、发射光谱、Fourier 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。常见的有强发射线为 693.4nm 的红宝石 (Al_2O_3 中掺入约 0.05% 的 Cr_2O_3) 激光器，发射线为 1 064nm 的掺铷钇铝石榴石激光器，发射线为 632.8nm 的 He-Ne 激光器和发射线为 514.5nm、488.0nm 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。

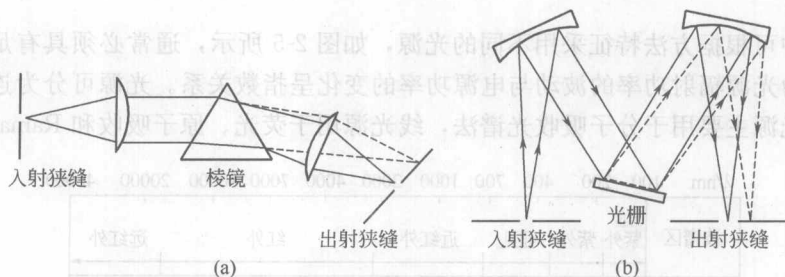


图 2-6 两种类型的单色器
(a) 棱镜单色器；(b) 光栅单色器

(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。

棱镜分光系统的分光特性可用色散率、分辨率和集光本领三个指标来表征。

① 色散率。棱镜的角色散率 D 用 $d\theta/d\lambda$ 表示，它表示入射线与折射线夹角（即偏向角 θ ）对波长的变化率。角色散率越大，波长相差很小的两条谱线分得越开。

棱镜的色散能力也可用线色散率 $dl/d\lambda$ 表示，是指波长相差 $d\lambda$ 的两条谱线在焦面上被分开的距离 dl 。

$$D_1 = \frac{f}{\sin \epsilon} D = \frac{f}{\sin \epsilon} \times \frac{d\theta}{d\lambda} \quad (2-3)$$

式中， f 是照相物镜 L_2 的焦距； ϵ 是焦面对波长为 λ 的主光线的倾斜角。实际工作中常用倒色散率 $d\lambda/dl$ 表示，其意义是焦面上单位长度内容纳的波长数，单位是 $\text{nm} \cdot \text{mm}^{-1}$ 。 $d\lambda/dl$ 越大，色散率越小。棱镜的线色散率随波长增加而减小。

② 分辨率。棱镜的分辨率 R 是指将两条靠得很近的谱线分开的能力。在最小偏向角的条件下， R 可表示为：

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} \quad (2-4)$$

式中， $\bar{\lambda}$ 是两条谱线的平均波长； $\Delta\lambda$ 是根据瑞利准则恰能分辨的两条谱线的波长差。根据瑞利准则，恰能分辨是指等强度的两条谱线间，一条谱线的衍射最大强度落在另一条谱线的第一最小强度上。分辨率与棱镜底边的有效长度和棱镜材料的色散率 $dn/d\lambda$ 成正比

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = b \frac{dn}{d\lambda}$$

(8-5)

$$R = m' b \frac{dn}{d\lambda} \quad (2-5)$$

式中， b 是棱镜底边长； m' 是棱镜的数目； $dn/d\lambda$ 是棱镜材料的色散率。与线色散率不同，理论分辨率与物镜的焦距无关。

从上式可知，分辨率随波长而变化，在短波部分分辨率较大。棱镜的顶角较大和棱镜材料的色散率较大时，棱镜的分辨率较高。但棱镜顶角增大时，反射损失也增大，因此通常选择棱镜顶角为 60° 。对紫外光区，常使用对紫外光有较大色散率的石英玻璃；而对可见光区，最好的是玻璃棱镜。由于介质材料的折射率与入射光的波长有关，因此棱镜给出的光谱与波长有关，是“非匀排光谱”。

③ 集光本领。集光本领表示光谱仪光学系统传递辐射的能力。常用当入射于狭缝的光源亮度为一单位时，在感光板焦面上单位面积内所得到的辐射通量表示，集光本领与物镜相对孔径的平方 $(d/f)^2$ 成正比，而与狭缝宽度无关。因为狭缝增宽，像也增宽，单位焦面上能量不变。增大物镜焦距，可增大线色散率，但要减弱集光本领。

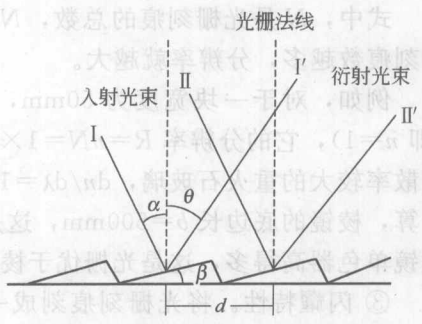


图 2-7 反射平面光栅

(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。含有 $300 \sim 2000$ 条 $\cdot \text{mm}^{-1}$ 的光栅可用于紫外和可见光区；对于中红外光区，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。多狭缝干涉决定光谱线出现的位置，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，它的色散作用可用光栅公式表示

$$d(\sin\alpha \pm \sin\theta) = n\lambda \quad (2-6)$$

式中， α 和 θ 分别为入射角和衍射角；整数 n 为光谱级次； d 为光栅常数； α 角规定为正值，如果 θ 角与 α 角在光栅法线同侧，则 θ 角取正值，异侧则取负值。当一束谱线的复合光以一定的入射角照射光栅平行面时，对于给定的光谱级次，衍射角 θ 随波长的增大而增大，即产生光的色散。当 $n=0$ 时， $\alpha = -\theta$ ，即零级光谱无色散作用，其衍射光与波长无关，为白光。当 $n > 0$ 时，衍射角随波长变化，即不同波长的多色混合光经光栅衍射后将成为单色光，一级、二级……均匀排列在零级光谱两侧。当 $n_1\lambda_1 = n_2\lambda_2$ 时，不同级次的光谱线会出现重叠现象，如波长为 600nm 的一级光谱，将与波长为 300nm 的二级光谱以及波长为 200nm 的三级光谱相互重叠，产生干扰，在实际应用中可采用滤光片或棱镜来消除干扰。一般说来，色散后一级谱线的强度最大。

光栅的特性可用色散率、分辨率和闪耀特性三个指标来表征。

① 色散率。当入射角 α 不变时，可对公式(2-6) 求导得光栅的角色散率：

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{d \cos\theta} \quad (2-7)$$

衍射角对波长的变化率 $d\theta/d\lambda$ ，即为光栅的角色散率。当 θ 很小且变化不大时，可认为 $\cos\theta \approx 1$ ，因此，光栅的角色散率只取决于光栅常数和光谱级次，在同一级光谱中，色散率基本不随波长改变，是均匀色散，得到的光谱为“匀排光谱”。这是光栅优于棱镜的一个方面。

在实际工作中，经常使用线色散率：

(2-8)

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{d\theta}{d\lambda} f = \frac{nf}{d \cos\theta} \quad (2-8)$$

式中, f 为会聚透镜的焦距。由于 $\cos\theta \approx 1$ ($\theta \approx 6^\circ$), 则

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{nf}{d} \quad (2-9)$$

对于凹面光栅, 线色散率为

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{nr}{d} \quad (2-10)$$

式中, r 为凹面光栅的曲率半径。

② 分辨率。光栅的分辨率 R 等于光谱级次 n 与光栅刻痕总数 N 的乘积, 即

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN \quad (2-11)$$

式中, N 是光栅刻痕的总数, $N = W/d$; W 为总刻线宽度。光栅的宽度越大, 单位宽度的刻痕数越多, 分辨率就越大。

例如, 对于一块宽度为 50mm, 刻痕数 N 为 1200 条 \cdot mm⁻¹ 的光栅, 在第一级光谱中 (即 $n=1$), 它的分辨率 $R = nN = 1 \times 50\text{mm} \times 1200 \text{条} \cdot \text{mm}^{-1} = 6 \times 10^4$ 。若用棱镜, 即使是色散率较大的重火石玻璃, $dn/d\lambda = 120 \text{条} \cdot \text{mm}^{-1}$, 要达到与光栅同样的分辨率, 按式(2-5)计算, 棱镜的底边长 $b = 500\text{mm}$, 这是多大的一块棱镜! 由此可见, 光栅单色器的分辨率要比棱镜单色器高得多, 这是光栅优于棱镜的又一方面。

③ 闪耀特性。将光栅刻痕刻成一定的形状 (通常是三角形的槽线), 使衍射的能量集中到某个衍射角附近, 这种现象称为闪耀, 辐射能量最大的波长称为闪耀波长 λ_β 。每一个小反射面与光栅平面的夹角 β 保持一致, 以控制每一个小反射面对光的反射方向, 使光能集中在所需要的一级光谱上, 这种光栅称为闪耀光栅。当 $\alpha = \theta = \beta$

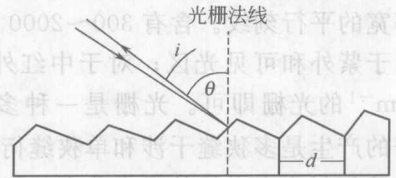


图 2-8 中阶梯光栅

时, 在衍射角 θ 的方向上得到最大的相对光强, β 角称为闪耀角。此时

$$2d \sin\beta = n\lambda_\beta \quad (2-12)$$

(3) 中阶梯光栅 中阶梯光栅是目前使用较多的一种光栅。与普通光栅相比, 它是一种刻槽密度低 (8~80 条 \cdot mm⁻¹)、刻槽深度大 (μm 级)、分辨率极高的衍射光栅。其每一个阶梯状刻槽的宽度是其高度的几倍, 阶梯之间的距离是欲色散波长的 10~200 倍, 闪耀角大, 如图 2-8 所示。一般来讲, 中阶梯光栅多在 $\alpha = \theta$ 时使用, 故光栅方程式(2-6)变为

$$\begin{aligned} n\lambda &= 2d \sin\theta \\ n &= \frac{2d \sin\theta}{\lambda} \end{aligned} \quad (2-13)$$

则中阶梯光栅的分辨率为

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN = \frac{2W}{\lambda} \sin\theta \quad (2-14)$$

即用高的光谱级 ($n=40\sim 120$, 即衍射角 θ 大, 闪耀角 β 也大) 和大的光栅宽度 W , 也可以达到很高的分辨率, 如 254mm 宽的中阶梯光栅, 在紫外区的分辨率可达到 10^6 以上, 而普通光栅则在 10^5 以下。

将中阶梯光栅与低色散率的棱镜配合使用, 可使 200~800nm 的光谱形成光谱级-波长的二维光谱, 全部谱集中在 40mm² 的聚焦面上, 特别适合多道检测器同时检测, 如图 2-9 所示。

下面举一个关于单色器分辨率的例子。

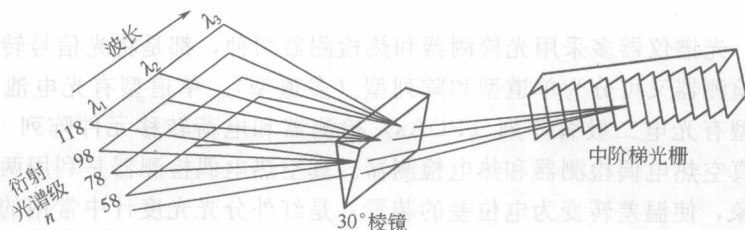


图 2-9 中阶梯光栅+棱镜获取二维色散光谱装置

【例 2-1】 用 $dn/d\lambda = 1.3 \times 10^{-4} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的熔融石英棱镜和刻有 $2000 \text{ 条} \cdot \text{mm}^{-1}$ 的光栅来色散 Li 的 460.20 nm 和 460.30 nm 两条谱线。试计算：(1) 分辨率；(2) 棱镜和光栅的大小。

解：(1) 棱镜和光栅的分辨率

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = \frac{(460.30 \text{ nm} + 460.20 \text{ nm})/2}{460.30 \text{ nm} - 460.20 \text{ nm}} = 4.6 \times 10^3$$

(2) 由式(2-5)求得棱镜的大小, 即底边长

$$b = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} \times \frac{1}{dn/d\lambda} = 4.6 \times 10^3 \times \frac{1}{1.3 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-1}} \times 10^{-7} = 3.5 \text{ cm}$$

由式(2-11) 求出光栅的总刻痕数

$$N = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} \times \frac{1}{n}$$

对于一级光谱, $n=1$

$$N = 4.6 \times 10^3 \times \frac{1}{1} = 4.6 \times 10^3$$

光栅的大小即宽度 W 为

$$W = Nd = 4.6 \times 10^3 \times \frac{1}{2000 \text{ 条} \cdot \text{mm}^{-1}} \times 0.1 = 0.23 \text{ cm}$$

(4) 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, 其两边必须保持互相平行且处于同一平面上, 如图 2-10 所示。

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。

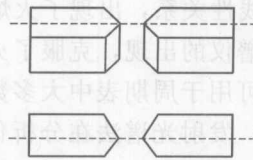


图 2-10 狭缝示意图

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 表示

$$S = DW \times 10^{-3} \text{ nm} \quad (2-15)$$

式中, D 为色散率倒数 ($\text{nm} \cdot \text{mm}^{-1}$); W 为狭缝宽度, μm 。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, 在不引起吸光度较小的情况下, 采用尽可能大的狭缝宽度。

(5) 吸收池 盛放试液的吸收池由透明的材料制成。在紫外区采用石英材料; 可见光区采用硅酸盐玻璃; 红外光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