

费学宁 主编
贾堤 池勇志 黄永春 副主编

现代水质监测 分析技术



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

现代水质监测分析技术

费学宁 主编

贾 堤 池勇志 黄永春 副主编



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

现代水质监测分析技术/费学宁主编. —北京:
化学工业出版社, 2004. 12
ISBN 7-5025-6367-9

I. 现… II. 费… III. ①水质监测②水质分析
IV. X832

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 123568 号

现代水质监测分析技术

费学宁 主编

贾 堤 池勇志 黄永春 副主编

责任编辑: 路金辉 梁 虹

文字编辑: 荣世芳 刘莉珺

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话 (010)64982530

http: www.cip.com.cn

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 28 1/4 字数 707 千字

2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6367-9/O · 81

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

随着近年来水工程事业的飞速发展以及人们对可持续发展理念的理解和认同，人们的环境意识及对水质的要求不断提高，对水质监测及分析的准确性、快速性以及在线监测分析的要求也愈来愈高。同时，水质分析技术在仪器的自动化和痕量有机污染物的分析方面也有了长足进步，生物技术的渗入也为水质监测分析技术拓展了新的发展空间。为了适应水质监测及分析技术发展的客观要求，特编写本书，为从事水质监测及分析的科技工作者提供参考。

本书由原子光谱技术、分子光谱技术、电化学分析技术、色谱分离技术、流动注射分析法、生物传感器、生物指示器以及生物标识器在水质分析中的应用共7章组成。本书注重理论与实际的结合，针对每种分析方法，以应用为重点，在简要介绍其基本原理的基础上，注重实用性的介绍。重点介绍了近年来仪器分析方法在水质监测及分析中应用的最新进展情况，特别注重仪器联用技术以及在线监测技术的介绍，从而使本书尽可能满足水质监测及分析技术最新发展的需要。本书可供从事水质监测及分析的工作者使用，也可作为环境科学等相关专业师生的参考书和工具书。

参加本书编写工作的人员有刘玉茹（第1章第1~2节）、赵秀杰（第1章第3节和第7章第3~4节）、王银叶（第2章第1节）、周传健（第2章第2~3节）、费学宁（第2章第4节）、赵珊（第3章和第7章第1~2节）、池勇志（第4章第1节）、刘雅巍（第4章第2~3节）、贾堤（第4章第4节）、刘丽娟（第4章第5~6节）、杨少斌（第5章）、王广庆（第6章第1~2节）、黄永春（第6章第3节）、陈强和史海滨（第6章第4节）。全书由费学宁、贾堤和池勇志统稿并定稿。

在本书的编写过程中参考了大量有关专家的论文和专著，其中第7章（生物指示器和生物标识器）由于中文资料较少，编写人员主要参考了国外近期出版的有关论文和专著，在此对专家、学者们的卓越贡献表示钦佩和深深的谢意。在编写中还得到了化学工业出版社的大力支持和帮助，并得到了其他同仁的关心和帮助，在此一并向他们表示深切的谢意。本书的出版得到了天津市高等学校科技发展基金资助项目（项目编号：20030401和20031003）的资助。

由于作者水平和能力有限，加之时间紧迫，书中的不妥之处，敬请专家和读者批评指正。

编者

2005年1月

内 容 提 要

本书总结、归纳和整理了国内外关于仪器分析在水质监测应用的新技术、新方法，并结合作者工作中积累的经验，深入浅出地介绍了原子光谱技术、分子光谱技术、电化学分析技术、色谱分离技术、流动注射分析法、生物传感器、生物指示器及生物标识器的基本原理及应用技术，特别是多种仪器的联用技术及相关问题。简要介绍了与各种技术相关的分析仪器，着重向读者介绍了各种仪器分析分离技术在水质监测及分析领域的应用情况，并附以实例。

本书注重实用性和先进性相结合，可供从事水质监测及分析工作的人员使用，还可作为环境科学等相关专业师生的参考书和工具书。

目 录

1 原子光谱技术及其在水质分析中的应用	1
1.1 原子吸收法及其在水质检测中的应用	1
1.1.1 原子吸收法的基本原理	2
1.1.2 火焰原子化原子吸收法和无火焰原子化原子吸收法	5
1.1.3 原子吸收分光光度计的构成和使用	6
1.1.4 原子吸收的水质检测方法	11
1.1.5 原子吸收法用于水质分析过程应当注意的几个问题	17
1.1.6 原子吸收法在水质监测中的应用	21
1.2 电感耦合等离子体-原子发射光谱法及其在水质检测中的应用	39
1.2.1 概述	39
1.2.2 ICP-AES 的基本原理	41
1.2.3 发射光谱定性分析法和定量分析法	44
1.2.4 ICP-AES 的仪器装置	45
1.2.5 标准的制备及干扰校正系数的求法	48
1.2.6 ICP-AES 在水质检测中的应用	49
1.3 ICP-MS 及其在水质检测中的应用	61
1.3.1 概述	61
1.3.2 基本原理	61
1.3.3 ICP-MS 分析仪	65
1.3.4 ICP-MS 联用技术在水质分析中的应用	66
1.3.5 ICP-MS 在水质分析中的应用实例	73
1.3.6 ICP-MS 的新进展及发展趋势	84
参考文献	85
2 分子光谱技术及其在水质分析中的应用	88
2.1 紫外-可见光吸收法及其在水质分析中的应用	89
2.1.1 概述	89
2.1.2 紫外-可见吸光光度法的原理	90
2.1.3 紫外-可见吸光光度法的分析测定方法	90
2.1.4 紫外-可见分光光度计的组成	92
2.1.5 紫外-可见分光光度法在水质检测中的应用	94
2.1.6 紫外-可见分光光度法的发展趋势	107
2.2 荧光光谱法及其在水质分析中的应用	108
2.2.1 概述	108
2.2.2 荧光光谱分析法的原理	108

2.2.3	荧光产生的条件和过程	109
2.2.4	荧光分析方法	110
2.2.5	荧光光谱法的优缺点	111
2.2.6	荧光光谱法在水质分析中的应用	112
2.2.7	荧光光谱法发展趋势	126
2.3	红外吸收光谱法及其在水质分析中的应用	127
2.3.1	红外吸收光谱概述	127
2.3.2	红外吸收光谱仪器分析	129
2.3.3	红外光度法在不同水质检测中的应用	130
2.4	分子质谱法及其在水质分析中的应用	144
2.4.1	概述	144
2.4.2	分子质谱法	145
2.4.3	分子质谱仪	146
2.4.4	分子质谱图的分析	148
2.4.5	分子质谱在水质检测中的应用	148
	参考文献	167
3	电化学分析技术及其在水质分析中的应用	171
3.1	离子选择电极法及其在水质分析中的应用	171
3.1.1	离子选择性电极	172
3.1.2	用离子选择性电极测定溶液中离子活度的方法	175
3.1.3	离子选择电极在水质分析中的应用	177
3.2	溶出伏安法及其在水质分析中的应用	199
3.2.1	溶出伏安法	199
3.2.2	应用溶出伏安法对元素进行定量分析	200
3.2.3	溶出伏安法在水质分析中的应用	204
	参考文献	220
4	色谱分离技术及其在水质分析中的应用	223
4.1	概论	223
4.1.1	色谱法简介	223
4.1.2	色谱联用技术	223
4.1.3	色谱法分类	224
4.1.4	色谱法的特点	225
4.1.5	色谱仪流程	225
4.2	气相色谱法及其在水质分析中的应用	226
4.2.1	气相色谱法分离的基本原理	226
4.2.2	色谱流出曲线图	227
4.2.3	气相色谱仪的组成	228
4.2.4	气相色谱分析方法	231
4.2.5	气相色谱分析法在环境监测中的应用	236
4.3	高效液相色谱法及其在水质分析中的应用	244

4.3.1	高效液相色谱法的特点	244
4.3.2	高效液相色谱和经典液相色谱的区别	245
4.3.3	高效液相色谱和气相色谱的区别	245
4.3.4	高效液相色谱仪的工作流程和仪器组件	246
4.3.5	高效液相色谱法的分类	248
4.3.6	高效液相色谱法在水质分析中的应用	249
4.4	毛细管气相色谱法及其在水分析中的应用	253
4.4.1	毛细管气相色谱的发展历史	253
4.4.2	毛细管气相色谱柱的类型	254
4.4.3	毛细管气相色谱的特点	255
4.4.4	毛细管气相色谱的应用	256
4.4.5	毛细管气相色谱法及其在水分析中的应用举例	257
4.5	毛细管电泳法及其在水分析中的应用	286
4.5.1	毛细管电泳法简介	286
4.5.2	毛细管电泳法的原理	287
4.5.3	毛细管电泳的模式及分类	288
4.5.4	毛细管电泳的特点	290
4.5.5	毛细管电泳仪	290
4.5.6	毛细管电泳法的应用概述	292
4.5.7	毛细管电泳法及其在水分析中的应用举例	294
4.5.8	小结	316
4.6	超临界流体色谱法及其在水分析中的应用	316
4.6.1	超临界流体色谱法及其产生的背景与发展	316
4.6.2	超临界流体色谱的特点	317
4.6.3	超临界流体色谱原理及仪器	318
4.6.4	超临界流体色谱的色谱柱	319
4.6.5	毛细管超临界流体色谱	320
4.6.6	超临界流体色谱法的应用	321
4.6.7	超临界流体色谱及其在水分析中的应用举例	323
4.6.8	小结	330
	参考文献	330
5	流动注射分析法及其在水分析中的应用	333
5.1	流动注射分析法概述	333
5.2	流动注射分析法的原理	334
5.2.1	流动注射分析法的基本原理	334
5.2.2	与 FIA 相关的分散理论	336
5.2.3	流动注射分析法的分散系数	337
5.3	流动注射分析法的基本装置及流路	338
5.3.1	流动注射分析法的基本装置	338
5.3.2	流动注射分析法的流路	340

5.4	流动注射分析法的应用现状	342
5.5	流动注射分析法在水分析中的应用	342
5.5.1	水中无机物的流动分析法测定	343
5.5.2	流动注射分析法测定水中的有机物	348
5.5.3	流动注射分析方法测定水中的金属离子	353
5.5.4	流动注射分析法测定水中的其他污染物	359
5.6	流动注射分析技术的进展	363
	参考文献	365
6	生物传感器及其在水质分析中的应用	367
6.1	生物传感器测定法概述	367
6.1.1	生物传感器的定义	372
6.1.2	用于水质分析的生物传感器	372
6.2	微生物传感器工作原理及其在水质分析中的应用	377
6.2.1	微型全细胞 (microscale whole cell) 生物传感器工作原理	377
6.2.2	微型 BOD 生物传感器	378
6.2.3	微型 NO_3^- -N 生物传感器	381
6.2.4	甲烷微型生物传感器	381
6.2.5	微型硫化物传感器	382
6.2.6	微型酚类生物传感器	383
6.2.7	微型阴离子表面活性剂生物传感器	383
6.2.8	微型水体富营养化 (藻类污染) 生物传感器	383
6.2.9	微生物传感器的发展趋势	384
6.3	酶生物传感器工作原理及其在水质分析中的应用	385
6.3.1	概述	385
6.3.2	酶反应的基本特性	386
6.3.3	酶生物传感器的工作原理	386
6.3.4	酶的固定化	387
6.3.5	酶生物传感器的分类及简介	389
6.3.6	酶生物传感器的展望	393
6.4	DNA 生物传感器工作原理及其在水质分析中的应用	394
6.4.1	DNA 生物传感器工作原理	394
6.4.2	DNA 生物传感器的分类	395
6.4.3	DNA 生物传感器在水质分析中的应用	398
6.4.4	DNA 生物传感器的发展趋势	399
	参考文献	399
7	生物指示器与生物标识器在环境评估中的应用	402
7.1	概述	402
7.2	生物指示器和生物标识器	403
7.2.1	生物指示器和生物标识器产生的历史背景	403
7.2.2	生物指示器和生物标识器概念的确定	404

7.2.3	生物指示器和生物标识器的异同点	405
7.2.4	生物指示器和生物标识器的现状	406
7.3	生物指示器	407
7.3.1	生物指示器的定义及工作机理	407
7.3.2	环境污染物及其生物积累	408
7.3.3	环境监控中的生物指示器	413
7.3.4	不同门类的生物指示器	417
7.3.5	海水污染的生物指示器	424
7.4	生物标识器	425
7.4.1	生物标识器的作用机理	426
7.4.2	生物标识器的类型	427
7.4.3	环境生态毒理学及生物监测	428
7.4.4	生物标识器的应用实例	432
7.4.5	生物标识器的优势和劣势	440
7.5	生物指示器和生物标识器领域的发展趋势	441
7.5.1	全球关注和环境立法	441
7.5.2	将来的发展趋势	441
	参考文献	442

1 原子光谱技术及其在水质分析中的应用

原子光谱分析是分析化学学科的重要组成部分，包括原子吸收光谱分析（AAS）、原子发射光谱分析（AES）和原子荧光光谱分析（AFS）。在各类分析方法的需求与应用中，原子光谱分析占居首位。20世纪50~70年代以电感耦合等离子体（ICP）为代表的等离子体原子发射光谱技术的出现，被认为是分析化学发展中的重大突破。20世纪80~90年代等离子体质谱（ICP-MS）技术的问世，则是分析化学发展中的又一重大里程碑事件。AAS是重要的痕量分析技术之一，它测定灵敏、准确、快速、简便，使仪器设备得到了极大的普及，成为应用十分广泛的常规分析方法，在环保、生物、医学、临床等领域中发挥着重要作用。AAS一直是一种单元素检测技术，这一缺点在一定程度上限制了它的发展与应用。经过人们的长期努力，在20世纪90年代出现了商品多元素AAS仪器，它可以一次检测4~6个元素。此外，AAS在光源、分光计、检测器以及原子化器方面也取得了一些新的进展。AFS曾被人们视为最有发展潜力的痕量分析技术之一，一度成为“单原子检测技术”有力的竞争者，但由于AFS技术进样方式的限制，其应用范围还远远不及AAS，尤其在水分析领域应用不多。由Fasall和Greenfield各自独立提出的ICP-AES新技术至今已有30多年历史，并已发展成为成熟的多元素检测手段。由于自身具有的灵敏度高、检出限低、多元素检测、线性范围宽、低干扰水平等突出优点，该技术自面世以来已得到了非常广泛的应用，成为许多部门的实验室中不可缺少的常规分析手段及标准分析方法。20世纪80年代初期，由Houk和Fassel共同创立的等离子体质谱新技术，大大推动了现代分析化学的发展，虽然质谱分析在工作原理上与分子光谱有着本质的不同，但质谱仪根据荷质比的不同将离子分离的过程与光谱分析中的分光过程类似，故通常也被认为是一种光谱分析法，按分析对象的不同，质谱法可分为原子质谱法和分子质谱法。大量研究表明，ICP-MS是有效的元素形态分析手段，目前这一技术正处于重要的发展时期。

这里只对在水质分析领域应用广泛的原子吸收光谱法、电感耦合等离子体-原子发射光谱法、电感耦合等离子体-质谱法（原子质谱）做一下系统的叙述，而有关分子质谱的内容将在下一章中详细介绍。

1.1 原子吸收法及其在水质检测中的应用

原子吸收光谱法（atomic absorption spectrometry）又称原子吸收分光光度法（atomic absorption spectrophotometry），简称原子吸收法（AAS），是仪器分析中最重要的测试手段之一，已成为水处理、水环境评价和水质分析中最重要的测试方法之一，广泛应用于水中有机物和无机物的测定。所谓原子吸收是指气态自由原子对同种原子发射出的特征波长光的吸收现象。原子吸收光谱法就是基于水样蒸气中的基态原子，对光源发出的该种元素的特征波长的光的吸收程度的大小进行定量分析的方法。原子吸收法作为一种分析方法是在1955年

开始的。澳大利亚物理学家沃尔什 (Walsh) 发表的著名论文《原子吸收光谱在化学分析中的应用》，奠定了原子吸收光谱分析法的理论基础。

近年来，人们已陆续使用了连续光源和中阶梯光栅以及二极管阵列多元素分析检测器，并设计出了微机控制的原子吸收分光光度计，为解决原子吸收法多元素同时测定的难题开辟了新的途径。质谱、色谱及流动注射分析与原子吸收的联用技术愈来愈受到人们的重视，为原子吸收光谱分析开拓出广泛的应用前景。

原子吸收光谱法具有以下特点。

a. 检出限低。火焰原子吸收法 (FAAS) 的检出限可达到 ng/mL 级，石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS) 的检出限可达到 $10^{-14} \sim 10^{-13} \text{g/mL}$ 。

b. 选择性好。原子吸收光谱是元素的固有特征，原子吸收测定具有良好的选择性，干扰小、易分析。

c. 精密度高。相对标准偏差一般小于 1%，有时可以达到 0.3% 甚至更好。

d. 分析速度快。由于选择性的化学处理和测定操作简便，因此分析速度快，使用自动进样器以后，每小时可测定几十个样品。

e. 应用范围广。可分析周期表中绝大多数的金属和非金属元素，可测元素达 70 多种，利用联用技术可以进行元素的形态分析，用间接原子吸收分析光谱法可以分析有机化合物，还可以进行同位素分析。

f. 耗样量小。FAAS 进样量一般为 $3 \sim 6 \text{mL/min}$ ；微量进样量为 $10 \sim 50 \mu\text{L}$ ；GFAAS 的进样量为 $10 \sim 30 \mu\text{L}$ ；固体进样量为 mg 级。

与其他分析方法相比，原子吸收法的操作简便，易为初学者所掌握。

原子吸收光谱法是一种同时具有特效性、准确性和选择性的定量分析方法，不足之处是每测定一种元素都必须更换元素光源灯。目前多元素光源灯的研究已有了一定进展，多元素同时测定方法是未来原子吸收方法研究的一大趋势。

1.1.1 原子吸收法的基本原理

原子在两个能态之间的跃迁伴随着能量的变化。水样通过原子化器使其中的金属元素变成原子状态，此时金属元素处于基态，即具有最稳定的电子排列。当有辐射通过原子蒸气，且入射辐射频率等于原子中电子由基态跃迁到较高能态所需要的能量频率时，原子处于高能态。当不稳定的高能态原子很快恢复为基态时，便以光的形式释放出能量。原子从基态到第一激发态所吸收的谱线称为共振吸收线；反之，由第一激发态回到基态所释放出的一定频率的谱线称为共振发射线。

各种元素的原子结构和外层电子排布不同，使得不同元素的原子从基态跃迁至第一激发态时所吸收的能量具有特征性。因此元素的共振线也称为该元素的特征谱线。原子吸收光谱法主要应用的是共振吸收线，因为它从基态到第一激发态，最易发生且最具有特征性，干扰最少，是元素最灵敏的吸收线。

原子吸收法是利用空心阴极灯发出的待测元素的特征谱线，在通过试样蒸气时会被其中该元素的基态原子所吸收的现象，由特征谱线被减弱的程度来测定试样中待测元素含量的方法。它是建立在人们对基态原子蒸气吸收特征光的规律的研究之上的，所以要了解其基本原理首先要了解基态原子的产生和它的吸光特性、积分吸收与峰值吸收的概念以及定量分析的依据等几个主要的问题。

1.1.1.1 积分吸收与峰值吸收

(1) 积分吸收 在原子吸收分析中，常将原子蒸气所吸收的全部能量，称为积分吸收。积分吸收与单位体积原子蒸气中吸收辐射的原子数有下列关系：

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

式中 c ——光速；

e ——电子电荷；

m ——电子质量；

N ——单位体积原子蒸气中吸收或辐射的原子数；

f ——振子强度，代表每个原子中能够吸收或发射特定频率光的平均电子数。在一定条件下，对一定元素可以是定值；

K_{ν} ——原子蒸气中某处的吸收系数；

dV ——吸收系数对体积积分。

式(1-1)表明，积分吸收与单位体积原子蒸气中吸收辐射的原子数成正比。理论上讲，只要能测出积分值，就可以求出待测元素的含量。

不过实际工作中，测量积分吸收是非常困难的。吸收谱线的宽度极窄，要测量这些窄小的谱线轮廓并求出它的积分吸收，需要用到高分辨率的分光仪，而现代的分光技术的分辨率还达不到要求，积分吸收还不能准确测得。

(2) 峰值吸收 1955年，Walsh提出了中心吸收系数的概念，通过测定这个最大吸收系数 K_0 来代替测量积分吸收，解决了测量原子吸收的困难，建立了原子吸收定量分析法，这种由测定中心吸收系数来计算待测元素含量的方法称为峰值吸收法。

实现测量中心吸收系数的条件是：a. 入射光线的中心频率与吸收谱线的中心频率严格相同；b. 入射光线的半宽度远小于吸收谱线的半宽度。要实现这两个条件，就必须使用一个与待测元素相同的元素制成锐线光源（能发射出谱线宽度很窄的光源）。图1-1为使用锐线光源时的发射线和吸收线。

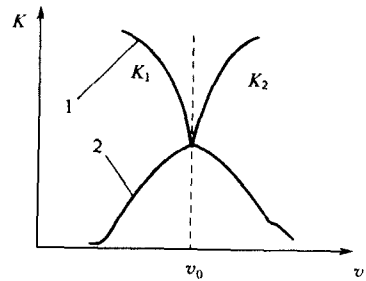


图 1-1 原子的发射线与吸收线

1—锐线光源的原子发射线；

2—锐线光源的原子吸收线

从图中可以看出，若光源发射轮廓很窄，发射线所包围的面积与吸收线轮廓的峰值吸收部分是非常近似的。发射线轮廓愈窄，这种近似愈好，一定情况下可用峰值吸收代替积分吸收。

试验证实，当采用待测元素制成锐线光源时，谱线的中心吸收系数 K_0 与积分吸收线宽 $\Delta\nu$ 存在如下关系：

$$K_0 = \frac{b \times 2}{\Delta\nu} \int K_{\nu} dV \quad (1-2)$$

式中， b 为比例系数，在一定条件下又可写成：

$$K_0 = b \times \frac{2}{\Delta\nu} \times \frac{\pi e^2}{mc} \times fN = KN_0 \quad (1-3)$$

由式(1-3)可以看出，中心吸收系数 K_0 在一定条件下与单位体积原子蒸气中吸收光

辐射的原子数成正比。

1.1.1.2 火焰中的基态原子浓度与定量分析公式

使用原子吸收光谱进行定量分析的前提是首先要确定原子蒸气中待测元素的基态原子与原子总数之间的关系。火焰原子化方法在目前应用最为广泛，火焰温度一般低于 3000K，在这样的温度下，大多数化合物被解离成了原子，其中只有少数被激发。即在火焰中既有基态原子，又有激发态原子。两者数目的比值只与温度有关，温度一定则比值一定，若温度变化，这个比值也随之改变，其关系可用玻尔兹曼方程表示：

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{P_i}{P_0} \cdot e^{-\frac{E_i - E_0}{kT}} \quad (1-4)$$

式中 N_i ——激发态原子数；

N_0 ——基态原子数；

P_i ——激发态统计权重（表示能级的简并度，即相同能级的数量）；

P_0 ——基态统计权重；

k ——玻尔兹曼常数；

T ——热力学温度；

E_i ——激发态能级能量；

E_0 ——基态能级能量。

在原子光谱中，谱线波长确定，则 P_i/P_0 和 E_i 、 E_0 都是固定值。因此只要确定火焰温度，就可以求得 N_i/N_0 的值。一般而言，温度 T 越高， N_i/N_0 越大，常用的火焰温度低于 3000K，而大多数元素的共振线波长都小于 6000\AA ($1\text{\AA}=0.1\text{nm}$)，因而对大多数元素来说， N_i/N_0 都很小 ($<1\%$)，即火焰中的激发态原子数远小于基态原子数，即可以用基态原子数 N_0 代表火焰中吸收辐射的原子总数。

使用原子吸收光谱进行定量分析时，由于相同的元素具有相同的共振线频率，因此可用 K_0 代替 K_0' ，得：

$$I = I_0 e^{-K_0' l}$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = 0.4343 K_0 L$$

式中 L ——原子蒸气宽度（火焰宽度）。

吸光度与原子蒸气的宽度（即火焰的宽度）成正比。故而，改变火焰的宽度，可以改变吸光度的大小，即：

$$A = 0.4343 K_0 N_0 L = K N_0 L$$

该式表示，吸光度与火焰中待测元素的基态原子数和火焰宽度的乘积成正比。在实际分析中，要求测量的是试样中待测元素的浓度，这个浓度与火焰中基态原子的浓度成正比。所以在一定的浓度范围内和一定的火焰温度下，吸光度与试样中待测元素浓度的关系可表示为：

$$A = K'' c \quad (1-5)$$

式中， K'' 在一定试验条件下是常数； c 为待测物浓度。

由此可见，待测元素基态原子对入射光的吸收情况，与分光光度法一样，符合朗伯-比尔定律。只要测出吸光度，就可以计算出试样中待测元素的浓度。这就是原子吸收光谱定量分析的依据。

1.1.2 火焰原子化原子吸收法和无火焰原子化原子吸收法

待测元素在试样中都以化合物的状态存在，因此在进行原子吸收分析时，首先应使待测元素由化合态变成基态原子，即原子化过程，也叫做待测元素的原子化。使试样原子化的方法有很多，但总体来说不外乎两种，一种是传统意义上的火焰法，另一种就是后来发展起来的无火焰法。

1.1.2.1 火焰原子化原子吸收法

火焰原子化就是利用火焰提供热能，使待测元素的化合物解离成为基态原子，火焰的温度直接影响着原子化的过程。温度过高，火焰中产生的基态原子就会有一部分被激发或电离，导致测定的灵敏度降低；温度过低，则解离出基态原子的效率低。一般对于一些易挥发电离，且不易与氧产生耐高温氧化物的元素，宜采用低温火焰测定，如铬、铅、锡、碱金属及碱土金属等。而有些元素（如铝、钒、钙、硅、钨等）易与氧生成耐高温的氧化物，宜采用特别的氧化亚氮-乙炔高温火焰。表 1-1 列出了几种常见火焰的温度及燃烧速度。

表 1-1 几种常见火焰的温度及燃烧速度

燃 气	助燃气	化学计量助燃比(摩尔比)	温度/K	燃烧速度/(cm/s)
丙烷	空气	25	2200	80
乙炔	空气	12.5	2600	160
乙炔	N ₂ O	5.0	3200	180

火焰的组成决定了火焰的温度和氧化还原特性，直接影响到原子化的效率，不同种类的火焰其氧化还原特性不同，即使同一类火焰，由于燃料气与助燃气的比例不同，火焰的特性也不同。通常同种类型的火焰按化学计量比的不同可分为以下几种：贫燃性火焰、富燃性火焰和化学计量火焰。而相对常用的两种火焰分别是空气-乙炔火焰和氧化亚氮-乙炔火焰。

空气-乙炔火焰是目前原子吸收分析中应用最广泛的一种火焰，最高温度为 2300K，能测定 35 种以上元素。但当测定铝、硅、钒、锆等元素时，由于能生成难解离的氧化物，灵敏度降低，不易采用。

氧化亚氮-乙炔火焰，其温度可达到 3000K 以上，它不但温度高，而且可形成强还原性气氛，适用于测定易生成氧化物的元素，并且能消除其他火焰中可能存在的化学干扰现象。但使用氧化亚氮-乙炔火焰时不能直接点燃，若使用不当，易发生爆炸。

火焰原子化法具有操作简便，重现性好的优点，是原子化的主要方法。不足在于以下两点。

a. 雾化效率低。到达火焰参与原子化的试样仅为取样总数的 10%~15%，不宜测定贵重的或难得的样品。

b. 停留时间短。基态原子在火焰中的停留时间太短，大约只有 10^{-3} s 左右，使得测定的灵敏度难以进一步提高，也不能对固体样品直接测定。

1.1.2.2 无火焰原子化原子吸收法

无火焰原子化可以弥补火焰原子化的不足，其中应用较多的有高温石墨炉原子化法、冷原子化法、阴极溅射法、高频感应加热法及低温化学蒸气原子化法等。现分别介绍如下。

(1) 高温石墨炉原子化 石墨炉主要由石墨管、冷却水以及相应的其他辅助构件组成，其原理是在充满氮气或氩气的惰性环境中，以石墨管作为电阻发热体，样品用定量器注入石墨管中，通电后，石墨迅速升温，最高温度可达 3700K，如此高的温度可以使试样瞬间完全

蒸发并充分原子化，然后再进行吸收测定。通常升温要分步骤进行，升温程序分别是干燥、灰化（分解）、原子化和高温除残。

a. 干燥。除去溶剂，即在溶剂的沸点温度下，加热使溶剂完全挥发。对于水溶液，这个干燥温度应为 370K，每微升试样的干燥时间约为 1.5s。

b. 灰化。使待测物的盐类分解，并赶走阴离子，破坏有机物，除去易挥发的杂质。这一步骤相当于化学预处理，最适宜的灰化温度及时间与样品及待测元素的性质有关，以待测元素不挥发损失为限度。一般灰化温度在 370~2100K 之间，灰化时间为 0.5~5min。

c. 原子化。使化合物形式存在的待测元素蒸发并解离为基态原子的过程，原子化温度一般在 2100~3300K 之间，原子化时间为 5~10s。对大多数元素，样品用量极少，分压低，其蒸发和原子化一般可在低于化合物沸点的温度下进行。在这样的温度和持续时间下，绝大多数元素不论以哪种形式存在，都足以解离为原子态，但易与石墨生成稳定化合物的元素除外，这些化合物即使在 3000K 以上也难于原子化。

d. 高温除残。在很高的温度下清除石墨管中残留的分析物，以减少或避免记忆效应。

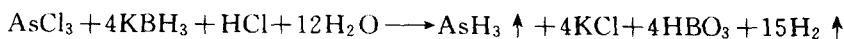
与火焰原子化相比，石墨炉原子化的主要优点是以下几点。灵敏度更高。其绝对检出限可达 $10^{-6} \sim 10^{-14}$ g；停留时间长。气态原子在测定区域停留的时间是在火焰原子化器中的 100~1000 倍；温度更高可调。原子化效率高，试样利用率可达 100%；测定范围广。既可测定液体样品也可测定固体样品，且用量极少。有利于难解离氧化物的原子化。另外，其中的灰化步骤，相当于化学预分离和富集，有一定的抗干扰能力。

其缺点是设备复杂、价格昂贵；同时由于试样太少，受试样组成的不均匀性影响较大，有时精密度没有火焰原子化好，如果高温除残不充分，记忆效应严重。

(2) 低温原子化 某些元素在酸性溶液中，能被还原剂还原成金属原子或挥发性气体，而且这种挥发性气体在不太高的温度下就有可能全部分解，产生待测元素的基态原子，这些元素可采用低温原子化法。其中最常用的是氢化物原子化法。

有些元素（砷、锑、锆、锡、铅、硒、铁等）的共振线位于 230nm 以下的紫外光谱区，在火焰中能被火焰气体强烈吸收产生干扰，在石墨炉中，又易受基体元素背景吸收的影响，而且在灰化过程中有些元素如砷、锡、硒等元素易挥发损失。利用这些元素的氢化物沸点都很低的性质，可以采用氢化物原子化技术。测定时，先用氢化物（通常是 NaBH_3 或 KBH_3 ）处理试样，使待测元素转变成相应的氢化物，室温下就可以以气态的形式释放出来。将其由氮气导入石英吸收管，给石英管加热时，氢化物热分解为基态原子，就可以进行吸光度的测定了。

氢化物的生成过程可用以下化学反应方程式表示（以砷为例）：



(3) 冷原子化测定汞的方法 测定汞时，可在水样中加入 SnCl_2 将其中的汞离子还原为汞原子。若含有有机汞，则需要先用高锰酸钾和浓硫酸的混合液处理有机汞，使有机汞变成离子状态，再用 SnCl_2 还原成汞原子，由氮气导入吸收管，即可进行吸光度的测定，其检出限可达 $0.01\mu\text{g/mL}$ 。专门的冷原子吸收测汞仪，结构简单、操作方便，目前在各级监测站有着广泛的应用。

1.1.3 原子吸收分光光度计的构成和使用

原子吸收光谱分析所用的仪器，称为原子吸收分光光度计，是在分析化学领域，用来测

量、研究被分析物质特征吸收光谱的分析仪器。原子吸收分光光度计有单光束型和双光束型两种，都是由光源、原子化器、分光系统和检测-显示系统等五个主要部分组成，如图 1-2 所示。

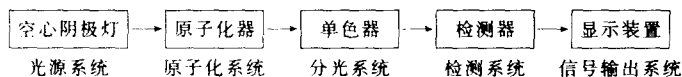


图 1-2 原子吸收分光光度计的组成简图

由光源发出的待测元素光经过火焰，其中的共振线部分被火焰中相应的基态原子所吸收，透过光经单色器分光后，未被吸收的共振线照射到检测器上，产生的光电流经放大器放大后，就可以从读数装置读出吸光度值。

1.1.3.1 光源

光源的作用是发射待测元素的共振线，为了能够测出峰值吸收，获得较高的准确度及灵敏度，原子吸收分析所用的光源必须满足如下要求。能发射待测元素的共振线，而且强度要足够大；光谱线纯度高、背景低，光谱通带中无其他元素的干扰谱线；辐射光的强度要稳定，背景发射要小，以利于提高信噪比，降低检出限；使用寿命长，在正常的使用条件下，工作寿命应在 5 年以上，使用和维护方便。

在原子吸收分析中，能作为光源的有空心阴极灯、无极放电灯及蒸气放电灯，其中应用最广泛的是空心阴极灯。这里只对空心阴极灯的工作原理和分类情况作一下简要的介绍。

(1) 空心阴极灯的工作原理 空心阴极灯又叫元素灯，是一种特殊的辉光放电器。它的阴极为圆筒形，由发射特征谱线的金属或合金制成；阳极为同心圆球状，在钨棒上镶以钛丝或钽片制成；两极密封于充有低压惰性气体（氖或氩等）的带有石英透过窗的玻璃壳中，内充的惰性气体又称为载气。当两极间施以适当的电压时（一般为 300~500V），便开始辉光放电，两极间气体中自然存在着的极少数阳离子向阴极运动，并轰击阴极表面使阴极表面的电子获得能量而逸出。在电场的作用下，电子加速向阳极运动，在运动中与惰性气体原子碰撞使之电离产生电子和阳离子。这些阳离子在电场的作用下向阴极运动并轰击阴极表面，使阴极表面的金属原子溅射出来，溅射出来的阴极元素的原子再与电子、原子及离子发生碰撞而被激发。于是空心阴极灯就发射出阴极物质的光谱（其中也夹杂有内充气体及阴极材料中杂质的光谱）。用不同的金属元素作阴极材料，制成相应的空心阴极灯并以相应的金属元素来命名，表示它可以用作测定这种金属元素的光源。例如“铜空心阴极灯”，就是用铜作为阴极材料制成的，能发射铜的特征谱线，用作测定铜的光源。

(2) 空心阴极灯的类型 空心阴极灯的发射谱线的半宽度比原子吸收谱线半宽度小，可以满足原子吸收分析的要求，在原子吸收分析中应用广泛。在其不断改进过程中按性能可分为普通灯、高强度灯、高性能灯及多元素空心阴极灯等。

a. 普通空心阴极灯。其结构如图 1-3 所示，空心阴极是用被测元素的纯金属或合金制成，对于加工性能差或价格昂贵的金属可先用放电电位较高的金属（如镍）加工成一个杯形电极，再用熔融或衬箔等方法在该杯形电极的内表面覆盖一层被测元素的纯金属。阴极位于管形外壳的轴心上，阴极的杯形开口对着出射光的石英窗口，阴极与供电电源的阴极相接，阳极由具有吸气性能的高熔点金属材料制成，阳极和电源的阳极相接，玻璃管壳内充有低压惰性气体，多为氖气。