



ENVIRONMENTAL SCIENCES

高等院校环境科学系列教材

环境仪器分析

钱沙华 韦进宝 编著

中国环境科学出版社

高等院校环境科学系列教材

环境仪器分析

钱沙华 韦进宝 编著

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

环境仪器分析 / 钱沙华, 韦进宝编著.

—北京: 中国环境科学出版社, 2004

ISBN 7-80163-979-0

I. 环… II. ①钱…②韦… III. 环境监测—仪器分析

IV. X830.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 109344 号

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京崇文区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.cn>
电子信箱: jinhua@126.com
电话: 010-67112735 传真: 010-67113420

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2004 年 11 月第一版 2004 年 11 月第一次印刷
印 数 6 000
开 本 787×1092 1/16
印 张 24.75
字 数 560 千字
定 价 35.00 元

【版权所有, 请勿翻印、转载, 违者必究】
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

前 言

环境问题是当今全球关注的重大问题之一。由于大量的环境问题都直接或间接与化学物质有关，因此认识与解决环境问题必须弄清环境中的化学问题，必须对环境中化学物质的性质、来源、含量及其形态进行细致的分析和监测。

仪器分析方法具有检出限低、准确度高、选择性好、操作简便、分析速度快，易于实现自动化等优点，因而是环境分析和监测中不可缺少的重要手段。从化学物质的成分、含量到结构分析；从总体到表面、微区分析；从总量到形态分析，均涉及到相当多的仪器分析方法。在国家环境保护局颁布的大气、水质监测项目 150 多种标准方法中，主要是仪器分析方法。仪器分析所提供的环境中化学物质的信息为评价环境质量、污染控制和治理的成效，制定环境保护政策以及解决环境问题等提供了科学依据。随着现代科学技术的发展，相邻学科之间的相互渗透，仪器分析的新方法、新技术不断出现，这必将有力地推动环境科学的发展。

在“环境仪器分析”这本书中，我们系统地介绍了环境分析及监测中常用的一些仪器分析方法的基本原理、技术、特点及应用（尤其是在环境分析和监测中的应用）。该书既可作为大专院校的教材或参考书，也可作为各级环境科学研究机构和环境监测站的科技工作者和监测人员学习与培训的教材或参考书。

本书在编写、出版过程中，陈金华编辑对此书的编写给予大力支持并对全书的质量进行了认真把关；齐文启教授花费了大量时间对本书进行了细致的审阅，并提出许多宝贵意见；吴再思编审对部分计量单位的换算、标准的更替提出了建设性的意见；肖玫、张琳、胡超珍、吴峰、陈洁端、顾春盛等教师参与了本书的打印与校对工作，在此一并表示诚挚的谢意。

由于编者水平有限，书中难免存在缺点和错误，欢迎读者批评指正。

编者

2003 年 12 月于珞珈山

目 录

光学分析法导论	1
第一章 原子发射光谱分析	5
第一节 原子发射光谱	5
第二节 原子发射光谱仪	11
第三节 光谱分析方法	24
第四节 原子发射光谱法在环境分析中的应用	32
习题	35
参考文献	36
第二章 原子吸收光谱分析	37
第一节 概述	37
第二节 基本原理	38
第三节 原子吸收分光光度计	44
第四节 原子吸收光谱分析中的干扰及其消除	55
第五节 原子吸收光谱分析方法	64
第六节 原子吸收光谱法在环境分析中的应用	70
习题	75
参考文献	76
第三章 原子荧光光谱法	77
第一节 方法原理	77
第二节 原子荧光分析技术	80
习题	83
参考文献	83
第四章 紫外—可见吸收光谱法	84
第一节 分子吸收光谱概述	84
第二节 金属配合物的紫外—可见吸收光谱	88
第三节 有机化合物的紫外—可见吸收光谱	89
第四节 紫外—可见吸收光谱分析法	91
第五节 紫外—可见分光光度计	100
第六节 双波长及导数吸收光谱法的应用	102

第七节 紫外—可见吸收光谱法在环境分析中的应用	108
习题	113
参考文献	114
第五章 红外吸收光谱法	115
第一节 基本原理	115
第二节 红外吸收光谱法的应用	123
第三节 红外光谱仪	127
第四节 试样的制备	132
第五节 红外吸收光谱法在环境分析中的应用	133
习题	138
参考文献	139
第六章 核磁共振波谱法	140
第一节 概述	140
第二节 核磁共振原理	141
第三节 核磁共振波谱仪	145
第四节 核磁共振波谱与分子结构	148
第五节 核磁共振波谱的应用	155
习题	161
参考文献	162
第七章 质谱分析	163
第一节 概述	163
第二节 质谱仪器	164
第三节 质谱分析的应用	170
习题	176
参考文献	176
第八章 电导分析	177
第一节 电化学分析法概述	177
第二节 电导分析的基本原理	179
第三节 电导分析	183
习题	185
参考文献	185
第九章 电位分析	186
第一节 电位分析概述	186
第二节 电位法测量溶液的 pH 值	195

第三节 离子选择性电极	202
第四节 电位滴定法	223
习题	227
参考文献	229
第十章 库仑分析	230
第一节 电解的基本原理	230
第二节 库仑分析	239
习题	245
参考文献	245
第十一章 极谱分析与溶出伏安法	246
第一节 极谱分析的基本原理	246
第二节 极谱定量分析	250
第三节 极谱波的半波电位及影响因素	265
第四节 极谱催化波	273
第五节 溶出伏安法	280
第六节 单扫描极谱	287
第七节 交流极谱、方波极谱和脉冲极谱	290
第八节 有机化合物的极谱分析	299
第九节 化学修饰电极	306
习题	312
参考文献	314
第十二章 气相色谱分析	315
第一节 概述	315
第二节 气相色谱的基本理论	316
第三节 气相色谱仪	322
第四节 气相色谱固定相	333
第五节 定性分析	341
第六节 定量分析	343
第七节 气相色谱联用技术及气相色谱的应用	348
习题	353
参考文献	354
第十三章 高效液相色谱	355
第一节 概述	355
第二节 高效液相色谱的基本理论	356
第三节 高效液相色谱的类型	358

第四节	高效液相色谱流动相	360
第五节	高效液相色谱固定相	361
第六节	高效液相色谱仪	363
第七节	高效液相色谱分析及联用技术	365
第八节	离子色谱法	368
第九节	毛细管电泳	376
第十节	毛细管电色谱	380
	习题	381
	参考文献	381
附录一	部分物理常数	382
附录二	元素的电离电位	383
附录三	几种原子光谱分析法检出限的比较	384
附录四	元素标准溶液的配制	385

光学分析法导论

一、光的基本性质

光是一种辐射能，也称电磁辐射，近代物理学的研究表明：光既具有波动性又具有微粒性即波粒二象性。

(一) 光的波动性

光以波的形式进行传播，可发生干涉，衍射等现象，其波动性可用以下波参数来描述。

1. 波长 λ

波的相邻极大或两极小间的直线距离。所用单位随着不同的波谱区而不同。最常用的单位有厘米 (cm)、微米 (μm)、纳米 (nm) 和埃 (\AA)。

2. 波数 $\tilde{\nu}$

波长的倒数，即每厘米长度中包含波动的数目，单位为 cm^{-1} 。

3. 周期 T

完成一次振动所需要的时间。

4. 频率 ν

每秒钟振动的次数，它等于周期 T 的倒数。单位为 s^{-1} ，这一量值称为赫兹，用符号 Hz 表示。

5. 传播速度 v

将频率 ν 乘以波长，就得到辐射的速度 (cm/s)，即 $v = \nu\lambda$ 。

辐射的频率只决定于辐射源，而与介质无关。无论辐射通过什么介质，它的频率保持不变。与此相反，传播速度 v 和波长 λ 则与介质有关。随着辐射通过不同的介质而不同。

真空中所有电磁辐射传播速度相同，是它们的极大值，这一速度用符号 c 表示，其数值为 $2.997\ 92 \times 10^{10} \text{cm/s}$ 。

(二) 光的微粒性

1900 年普朗克在关于黑体辐射的假设中提出光子概念。认为光是由一粒粒运动着的粒子流 (称光子) 组成，光的能量不是连续分布在波面上，而是集中于一个个的光子上，每个光子都具有一份能量 E (光能的最小单位)。因此，光能是不连续的，即量子化的。此外，1923 年，康普顿发现：光子不但具有能量 E ，还具有动量 P 。

(三) 波粒二象性的联系

单个光子的行径是无规则的，间或落在这一点，间或落在那一点，测不准。但用统计的方法可找到大量光子在空间的几率分布（运动的轨迹）。也就是说，光的波动性是微粒性的统计性表现。更重要的是，光的这两种性质可以通过普朗克常数 h 定量地联系起来，即：

$$E = h\nu \quad P = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

式中： E ——光量子能量；

ν ——光子的频率；

h ——普朗克常数，它的数值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

二、电磁波谱

按波长次序排列的系列电磁波称为电磁波谱，各种波谱的特性见表 1。

表 1 各种波谱的特性

λ	电磁波	跃迁类型
<0.005nm	γ 射线区	核能级
0.005~10nm	X射线区	内层电子能级
10~200nm	真空紫外光区	} 外层电子能级
200~400nm	近紫外光区	
400~750nm	可见光区	
0.75~2.5 μm	近红外光区	} 分子振动能级
2.5~25 μm	中红外光区	
25~1000 μm	远红外光区	} 分子转动能级
1~300mm	微波区	
>300mm	无线电波区	电子和核的自旋

三、光学分析法

利用待测物质发射电磁辐射以及与电磁辐射的相互作用而建立起来的分析方法称为光学分析法。

(一) 物质发射电磁辐射

当外界能量（除光能外的其他能量，如电能、热能）作用于物质时，物质可以以光的形式释放所得到的能量，产生发射光谱。利用物质发射光谱建立的分析方法有原子发射光谱法，火焰光度法等。

(二) 物质与电磁辐射相互作用产生的效应

1. 吸收效应

辐射能作用于物质时, 物质选择性地吸收某些频率的辐射能。如钙原子吸收波长为 422.7nm 的光, 汞原子吸收波长为 253.7nm 的光。原子吸收、分子吸收光谱法就是利用吸收效应建立的分析方法。

2. 散射效应

光通过某种介质时, 引起介质内带电粒子受迫振动, 使光向四周辐射形成散射光。利用散射效应建立的分析方法有比浊法、拉曼光谱法。

3. 折射效应

光从一种介质斜射进入另一种介质中时传播方向发生改变。利用折射效应建立的分析方法有折射法。

4. 衍射效应

光在传播途中遇到微小障碍物时传播方向发生改变。X 射线衍射法是利用 X 射线与晶体作用产生的衍射效应建立的分析方法。

5. 偏振效应

天然光是向各个方向振动的非偏振光, 但它通过某些物质后可使某一方向的振动保留, 而另一方向的振动消除。利用偏振效应建立的分析方法有偏振法。

6. 荧光、磷光效应

当电磁波(一次光)作用于物质时, 物质可发射出电磁波(二次光)。发光时间很短的($10^{-6} \sim 10^{-8}$ s)的二次光称为荧光; 发光时间较长的($10^{-2} \sim 100$ s)称为磷光。利用荧光、磷光效应建立的分析方法有原子荧光法, 分子荧光、磷光法。

7. 光电效应

物体受光照射后, 接受到的部分光能可转化为电子的动能。光电子能谱是建立在光电效应基础上的分析方法。

四、光学分析法的分类

光学分析法包括的方法很多, 它们可分为两大类:

1. 光谱分析法

这类方法是通过测量物质产生的特征光谱的波长、强度进行物质的定性、定量或结构分析的。根据所检测的电磁辐射的基本性质, 又可将光谱分析法分为吸收、发射、散射光谱三类。光谱分析法所涉及的方法多、应用广泛, 本书中介绍的几种环境分析常用的光学分析法均为光谱分析法。

2. 非光谱分析

这类方法不涉及特征光谱的测定, 例如 X 射线衍射法进行晶体结构分析, 测量的是 X 射线通过晶体后衍射峰的 2θ 角。光电子能谱法是近 30 年里发展起来的一种新的光学分析法, 它是通过测量试样元素的电子结合能获取试样的信息, 属于非光谱分析法。

各种光学分析法归纳于表 2。

表 2 光学分析法

光谱分析法			非光谱分析法
发射光谱法	吸收光谱法	散射光谱法	
原子发射光谱法	原子吸收光谱法	拉曼光谱法	折射法
火焰光度法	紫外-可见吸收光谱法		比浊法
分子荧光光度法	红外吸收光谱法		干涉法
原子荧光光谱法	X 射线吸收光谱法		偏振法
分子磷光光谱法	核磁共振波谱法		旋光法
X 射线荧光光谱法	顺磁共振波谱法		圆二向色性法
化学发光分析法	电子自旋共振波谱法		X 射线衍射法
γ 射线光谱法	穆斯堡尔谱法		光电子能谱法
	激光吸收光谱法		
	激光光声光谱法		
	激光热透镜光谱法		

第一章 原子发射光谱分析

第一节 原子发射光谱

原子发射光谱分析法是利用原子受电能或热能激发，外层电子跃迁所发射的特征光谱来研究物质的组成及含量的方法。

一、原子发射光谱的产生

(一) 原子的运动状态

原子由原子核与核外电子组成，电子绕原子核作高速运动。在量子力学中原子中每一个电子的运动状态可用四个量子数来描述。

1. 主量子数 n

表示电子在那一个电子主层上运动，是决定电子能量高低的主要因素。 n 是一个整数，它的值可以是 1, 2, 3, ... 正整数。 n 值越大，电子的能量越高。不同的 n 值可用相应的大写字母表示：

$$n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$$

相应的字母为 K, L, M, N, O, P, Q

2. 角量子数 l

它决定体系的角动量，也就是电子云的形状，其值为 0, 1, 2, 3, ... $(n-1)$ 之间的正整数。对于不同的 l 值，相应的光谱符号用小写字母表示：

$$l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

相应的符号为 s, p, d, f, g, \dots

在 n 相同的同一电子层中， l 不同（电子云的形状不同），能量也有差别，其相应的量高低为： $s < p < d < f < g < \dots$

3. 磁量子数 m

它决定角动量沿磁场方向的分量，也就是电子云在空间的伸展方向，它的数值是在 $-l$ 和 $+l$ 之间的整数。例如对于 $l=0$ 的电子云， $m=0$ ，这表明 S 电子云是球形对称的，不存在空间的伸展方向问题。对于 $l=1$ 的 P 电子云，它的 m 可以是 0、+1 和 -1，这表明 P 电子云在空间可以有三个不同的伸展方向。当存在外磁场时， n 和 l 相同而 m 不同的轨道具有不同的能量。而没有外磁场时不同的 m 值具有相同的能量，这种情况称为简并。

4. 自旋量子数 s

电子除了绕核运动外，还有自旋运动。自旋量子数 s 决定自旋角动量沿磁场方向的分量。电子的自旋运动只有两种不同的方向，顺时针方向和反时针方向。所以 s 的数值只有两个，即 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ 。

电子的能量取决于它的运动状态，不同运动状态下所具有的能量称做能级。

(二) 光谱项

在光谱学上，原子中电子所处的能级用光谱项来表示，光谱项符号为：

$$n^{ML}_J$$

其中： n ——主量子数；

L ——总角量子数，用符号 S, P, D, F, \dots 依次表示 $L=0, 1, 2, 3, \dots$ ；

M ——谱线的多重性，表示由于总自旋量子数不同原子的一个能级分裂成多个能量差别很小能级的数目。由于价电子以外的内部电子的自旋都互相抵消了，所以， M 只与价电子的总自旋量子数 S 有关，其值为 $2S+1$ 。例如钠，只有一个价电子， $S=\frac{1}{2}$ ，因此 $M=2(\frac{1}{2})+1=2$ 。若为碱土金属，有两个价电子，两个电子若向同一个方向自旋， $S=1$ ， $M=3$ ；如果两个电子向相反方向自旋，则 $S=0$ ， $M=1$ ；

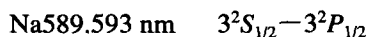
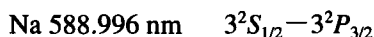
J ——内量子数，它是总角量子数与总自旋量子数 S 的矢量和。如 $L \geq S$ ，则其取值从 $J=L+S$ 到 $L-S$ ，共 $(2S+1)$ 个数值；如 $L < S$ 则其取值从 $J=S+L$ 到 $S-L$ ，共 $(2L+1)$ 个数值。例如 $L=2$ ， $S=1$ ，则 J 可取 3, 2, 1 三个数值。又如 $L=0$ ， $S=\frac{1}{2}$ ，则 J 仅可取 $\frac{1}{2}$ 一个数值。

用光谱项符号 $3^2S_{1/2}$ 表示钠原子电子的某一能级时，就可知道该电子处于 $n=3$ ， $L=0$ ， $M=2(S=\frac{1}{2})$ ， $J=\frac{1}{2}$ 的能量状态。

(三) 原子发射光谱的产生

在无外界能量作用时，原子中的电子按一定的规律排布在各自的轨道中，作绕核和自旋运动，此时，原子处于最低能量状态（基态）。但当原子获得一定能量后，原子中的外层电子就从它原来运动的能级被激发到能量较高的能级（这种状态称激发态）。原子处于激发态时是很不稳定的，约停留 10^{-8} 秒左右，被激发到高能级的电子又返回到（跃迁）原来的能级，与此同时，以光子的形式释放出多余的能量——产生发射光谱。

一条谱线是原子的价电子在两个能级之间跃迁而产生的，因此，也可以两个光谱项符号来表示，例如，钠的双线：



根据量子力学的推导, 跃迁并不能在任意两个能级间进行, 只有遵循“选择定则”时才能产生跃迁, 这些定则是:

- (1) 主量子数的变化, Δn 是一整数。
- (2) 角量子数的变化 $\Delta L = \pm 1$ (如有多个价电子时 ΔL 可以为 0)。
- (3) 内量子数的变化 $\Delta J = 0, \pm 1$, 但当 $J=0$ 时, $\Delta J=0$ 的跃迁是不允许的。
- (4) $\Delta S=0$, 即不同多重性状态之间的跃迁是禁止的。
- (5) 只允许单个电子的跃迁, 而不允许多个电子的跃迁。

符合选择定则的谱线, 可以从光谱实验中得到。

原子所发射的光波的波长取决于发生跃迁的两个能级之间的能量差 ΔE , 即:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

式中: h ——普朗克常数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$);

c ——光速;

ΔE ——发生跃迁的两个能级间的能量差;

λ ——波长。

原子的核外层, 存在若干能量不同的能级, 当原子获得能量后, 这些能级之间若符合选择定则, 电子均可产生跃迁, 从而发射多条谱线。由于电子的轨道是不连续的, 即量子化的, 因此原子所发射的谱线也是不连续的, 称做线光谱。

ΔE 的大小与原子结构有关, 不同元素的原子, 由于原子结构不同, 能级之间的 ΔE 便不同, 因而, 不同的原子具有不同的特征光谱线及谱线组。

原子的外层电子由基态激发到激发态所需要的能量称激发电位, 原子的光谱线各有其相应的激发电位, 这些激发电位可在元素谱线表中查得, 以电子伏特表示。

同一元素的原子有多种激发态, 激发电位各不相同, 原子的最低激发电位称为共振电位 (由基态激发到第一激发态所需要的能量)。

由激发态直接跃迁到基态所辐射的谱线称为共振线。每个元素有多条共振线, 由第一激发态跃迁至基态所辐射的谱线, 称为第一共振线。

原子的外层电子获得足够能量后有可能脱离原子而形成自由电子, 失去电子的原子即成为离子。使原子电离所需要的电离能要比使原子激发的能量大。这个使原子变为离子所需的最低能量称为电离电位。在中性原子的外层电子中, 失去一个电子, 称为一次电离。一次电离的原子, 再失去一个电子, 就称为二次电离, 依此类推。元素的电离电位可从手册或谱线表中查到 (附录)。

离子亦可被激发而产生光谱, 离子外层电子跃迁发射的谱线称为离子线。每条离子线都有其相应的激发电位, 这些离子线的激发电位也可从谱线表中找到。必须注意, 激发电位的大小与电离电位的高低无关。此外, 用罗马字 I 表示原子发射的谱线; II 表示一次电离离子发射的谱线, III 表示二次电离离子所发射的谱线。例如: Na I 589.593nm 表示 Na 原子线的波长, Mg II 280.270nm 表示 Mg 一次电离离子线的波长。

元素的一次电离离子光谱与原子序数比该元素少 1 的元素的原子光谱相似; 元素的二次电离离子光谱与原子序数比该元素少 2 的元素的原子光谱相似。例如 Na I、Mg II、Al III 的光谱都很相似。

二、能级图

把一种元素的各种光谱项及光谱项的能量和可能产生的光谱线用图解的形式表示出来称为能级图。图 1-1 是锂原子的能级图，水平线代表能级或光谱项，它们之间的距离从下至上逐渐减小。纵坐标表示能量，能量的单位是电子伏 (eV) 或波数 (cm^{-1})，它们之间的换算关系为： $1\text{eV}=8\,065\text{cm}^{-1}$ 。

原子的外层电子在两个能级之间跃迁时发射出的谱线用两横线间的连线表示，原子由各种不同的高能级跃迁到同一个低能级时发射的一系列谱线称为线系。

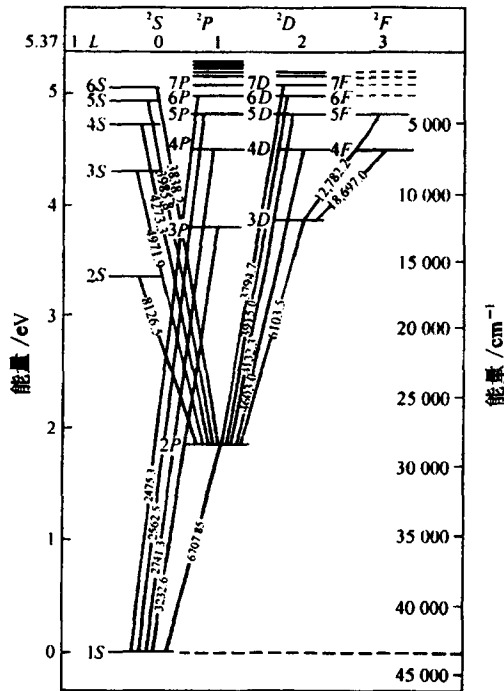


图 1-1 锂原子能级图

三、谱线强度

原子发射线是原子的外层电子在符合选择定则的两个能级之间跃迁产生的。若高能级以 i 表示，低能级以 j 表示， i 与 j 两能级间的能量差为：

$$E_i - E_j = h\nu_{ij}$$

则 i 与 j 两能级间跃迁产生的谱线强度 (I_{ij}) 为：

$$I_{ij} = N_i A_{ij} h\nu_{ij} \quad (1-1)$$

式中: N_i —— 单位体积内处于高能级的原子数;

A_{ij} —— i 、 j 两能级间的跃迁几率;

h —— 普朗克常数;

ν_{ij} —— 发射线的频率。

若激发处于热力学平衡状态下, 各激发态和基态的原子数目 N_i 与 N_o 的分配, 应遵守统计力学中的麦克斯韦-玻尔兹曼分布定律:

$$N_i = N_o \frac{g_i}{g_o} e^{\frac{-E_i}{kT}} \quad (1-2)$$

式中: N_i —— 单位体积内处于激发态的原子数;

N_o —— 单位体积内处于基态的原子数;

g_i 和 g_o —— 激发态和基态的统计权重; 也称激发态和基态能级的简并度, 数值为 $2J+1$;

E_i —— 激发态的能量 (激发电位);

k —— 玻尔兹曼常数, 其值为 $1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$;

T —— 激发温度, 用热力学温度 K 表示。

把公式 (1-2) 代入公式 (1-1) 得到下式

$$I_{ij} = \frac{g_i}{g_o} A_{ij} h \nu_{ij} N_o e^{\frac{-E_i}{kT}} \quad (1-3)$$

从 (1-3) 式可看出谱线强度与下列因素有关:

(一) 激发电位

谱线强度与激发电位的关系是负指数关系, 激发电位愈大, 谱线强度就愈小。这是由于随着激发电位的增高, 处于该激发态的原子数迅速减少。实验证明, 绝大多数激发电位较低的谱线都是比较强的, 激发电位最低的第一共振线往往是最强线。

(二) 跃迁几率

谱线强度与跃迁几率成正比, 跃迁几率可通过实验数据计算得到, 对于遵循选择定则的那些跃迁, A_{ij} 的数值是 $10^6 \sim 10^9 \text{s}^{-1}$, 一般情况下, 跃迁几率等于激发态寿命的倒数。

(三) 统计权重

谱线强度与激发态、基态统计权重的比值 $\frac{g_i}{g_o}$ 成正比。

(四) 激发温度

激发温度升高, 体系的运动能增大, 有利于原子激发, 因此谱线强度增大。但是, 温度太高, 体系中被电离的原子数目将增多, 中性原子数目减少, 导致原子线强度减弱。沙哈提出电离度 x 与激发温度 T 的关系式: