

高等学校环境类教材

环境分析化学

吴蔓莉 张崇淼 等 编著



清华大学出版社

高等学校环境类教材

环境分析化学

吴蔓莉 张崇淼 等 编著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书是根据近年来环境样品分析的需求和实际教学情况,结合编著者多年的教学经验完成的。全书共 17 章,包括容量法中的滴定法、重量法,光学分析法中的紫外-可见吸收光谱法、红外吸收光谱法、原子吸收和发射光谱法、分子发光光谱法、核磁共振波谱法,质谱法,电化学分析法中的电导法、电位法、电解法、极谱分析法,色谱法中的气相色谱法、高效液相色谱法,并对环境样品分析中常用的气相色谱-质谱联用技术、高效液相色谱-串联质谱联用技术、四大波谱分析法(紫外吸收光谱法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、质谱法)的综合利用等也作了详细介绍。本教材对常量样品分析作了简要介绍,重点介绍仪器分析部分。在介绍各种分析方法的同时突出了各种分析方法在环境样品测定中的实际应用。

本书可作为高等院校本科生、研究生的教材或参考书,也可供相关科技人员参考使用。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

环境分析化学/吴蔓莉等编著.--北京:清华大学出版社,2013

高等学校环境类教材

ISBN 978-7-302-34720-0

I. ①环… II. ①吴… III. ①环境分析化学—高等学校—教材 IV. ①X132

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 292349 号



责任编辑:柳 萍

封面设计:傅瑞学

责任校对:赵丽敏

责任印制:宋 林

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社总机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:北京国马印刷厂

经 销:全国新华书店

开 本:185mm×260mm 印 张:18.5 字 数:446 千字

版 次:2013 年 12 月第 1 版 印 次:2013 年 12 月第 1 次印刷

印 数:1~3000

定 价:38.00 元

产品编号:051032-01

前 言

近几年,随着新的环境污染物的不断出现以及对测定精准度要求的提高,出现了许多新型的分析仪器,检测方法也不断处于更新中。因此,出版新的环境分析相关教材,将环境样品分析技术系统、全面地介绍给广大环境工作者的任务迫在眉睫。

本书结合环境专业的学科特点,突出环境样品分析中常用的方法和技术,在介绍环境样品常用分析方法的原理同时,结合了该方法在环境样品分析、环境污染指标测定中的应用进行编写。这样读者既能通过本书掌握每种分析方法的原理,同时又对方法在环境样品分析中的应用有很好的理解,进而明确如何选择合适的分析方法对目标污染物进行分析测定。另外,本书还引入了大量的英文词汇,便于学生查阅参考外文资料。

本书由吴蔓莉编写第1,2,3,4,12,13,15,16,17章,张崇森编写第5,6,7,8,9,10,11章,玉亚编写第14章,徐会宁编写15.1节和15.2节并负责第1,2,3,4,12,13,15,16,17章插图的绘制工作,李伟参加了第15章部分内容的编写工作。全书由吴蔓莉、张崇森审校定稿。

由于编者水平有限,编写时间仓促,书中不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2013年9月于西安建筑科技大学

目 录

| | |
|---------------------------------|----|
| 第 1 章 绪论 | 1 |
| 1.1 环境分析化学的任务和作用 | 1 |
| 1.2 分析方法的分类 | 1 |
| 1.2.1 化学分析方法..... | 1 |
| 1.2.2 仪器分析方法..... | 2 |
| 1.3 环境分析化学的发展趋势 | 3 |
| 第 1 篇 化学分析方法 | |
| 第 2 章 滴定分析方法 | 7 |
| 2.1 酸碱滴定法及其在环境样品分析中的应用 | 7 |
| 2.1.1 酸碱平衡的理论基础..... | 7 |
| 2.1.2 酸碱指示剂..... | 8 |
| 2.1.3 酸碱滴定法的基本原理..... | 9 |
| 2.1.4 酸碱滴定法在环境样品分析中的应用 | 14 |
| 2.2 配位滴定法及其在环境样品分析中的应用..... | 17 |
| 2.2.1 配位反应及配合物稳定常数 | 17 |
| 2.2.2 EDTA 与金属离子的配合物及其稳定性 | 18 |
| 2.2.3 pH 对配位滴定的影响 | 19 |
| 2.2.4 水的硬度及其测定 | 21 |
| 2.3 沉淀滴定法及其在环境样品分析中的应用..... | 22 |
| 2.3.1 莫尔法及其在环境样品分析中的应用 | 22 |
| 2.3.2 佛尔哈德法及其在水质分析中的应用 | 23 |
| 2.3.3 法扬司法及其在水质分析中的应用 | 24 |
| 2.4 氧化还原滴定法及其在环境样品分析中的应用..... | 25 |
| 2.4.1 高锰酸钾法 | 25 |
| 2.4.2 重铬酸钾法 | 28 |
| 2.4.3 碘量法 | 29 |
| 2.4.4 溴酸钾法 | 33 |
| 思考题 | 34 |
| 习题 | 35 |

| | |
|--|----|
| 第3章 重量分析方法 | 38 |
| 3.1 重量分析方法简介 | 38 |
| 3.1.1 沉淀法 | 38 |
| 3.1.2 气化法 | 38 |
| 3.1.3 电解法 | 38 |
| 3.1.4 萃取法 | 38 |
| 3.1.5 滤膜阻留法 | 39 |
| 3.2 重量分析法在环境样品分析中的应用 | 39 |
| 3.2.1 水中残渣的测定 | 39 |
| 3.2.2 矿化度的测定 | 40 |
| 3.2.3 矿物油的测定 | 40 |
| 3.2.4 硫酸盐化速率的测定 | 40 |
| 3.2.5 大气中总悬浮颗粒物的测定 | 40 |
| 3.2.6 大气中 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的测定 | 40 |
| 思考题 | 41 |

第2篇 仪器分析方法

| | |
|-------------------------------|----|
| 第4章 仪器分析方法概述 | 45 |
| 4.1 仪器性能及其表征 | 45 |
| 4.1.1 精密度 | 45 |
| 4.1.2 准确度 | 46 |
| 4.1.3 灵敏度 | 46 |
| 4.1.4 检出限 | 46 |
| 4.1.5 信噪比 | 47 |
| 4.1.6 线性范围 | 47 |
| 4.1.7 选择性 | 47 |
| 4.2 仪器分析的校正方法 | 48 |
| 4.2.1 标准曲线法 | 48 |
| 4.2.2 标准加入法 | 48 |
| 4.2.3 内标法 | 49 |
| 4.3 分析数据的处理和分析结果的表达 | 50 |
| 4.3.1 可疑数据的取舍 | 50 |
| 4.3.2 方法准确度的检验—— t 检验 | 52 |
| 4.3.3 组间精密度的判断—— F 检验 | 53 |
| 4.3.4 分析结果的表达 | 53 |
| 思考题 | 54 |
| 习题 | 55 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 第 5 章 光学分析法导论 | 56 |
| 5.1 电磁辐射与电磁波谱 | 56 |
| 5.1.1 电磁辐射 | 56 |
| 5.1.2 电磁波谱 | 57 |
| 5.2 光与物质的作用和光学分析法 | 58 |
| 5.2.1 光与物质的作用 | 58 |
| 5.2.2 光学分析法的分类 | 59 |
| 5.3 光谱仪的构成 | 60 |
| 5.3.1 光源 | 60 |
| 5.3.2 单色器 | 61 |
| 5.3.3 吸收池 | 62 |
| 5.3.4 检测器 | 62 |
| 5.3.5 读出装置 | 63 |
| 习题 | 64 |
| 第 6 章 紫外-可见吸收光谱法 | 65 |
| 6.1 分子光谱概述 | 65 |
| 6.1.1 分子中的能级变化 | 65 |
| 6.1.2 分子光谱的产生和类型 | 66 |
| 6.2 紫外-可见吸收光谱的产生和影响因素 | 66 |
| 6.2.1 电子跃迁类型与相应的吸收带 | 66 |
| 6.2.2 紫外-可见光谱的影响因素 | 69 |
| 6.3 光的吸收定律 | 70 |
| 6.3.1 透光率和吸光度 | 70 |
| 6.3.2 朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律 | 71 |
| 6.3.3 灵敏度的表示方法 | 72 |
| 6.4 紫外-可见分光光度计 | 73 |
| 6.4.1 紫外-可见分光光度计的主要部件 | 73 |
| 6.4.2 紫外-可见分光光度计的类型 | 74 |
| 6.5 紫外-可见吸收光谱法的应用 | 76 |
| 6.5.1 分析条件的选择 | 76 |
| 6.5.2 定性分析 | 80 |
| 6.5.3 定量分析 | 80 |
| 6.5.4 在环境分析中的应用 | 82 |
| 习题 | 84 |
| 第 7 章 红外吸收光谱法 | 85 |
| 7.1 红外吸收光谱的基本原理 | 85 |

| | | |
|------------|----------------|------------|
| 7.1.1 | 红外吸收光谱产生的条件 | 85 |
| 7.1.2 | 分子振动 | 86 |
| 7.1.3 | 分子振动与红外吸收 | 88 |
| 7.1.4 | 红外吸收光谱 | 89 |
| 7.2 | 红外吸收光谱与分子结构 | 90 |
| 7.2.1 | 基团频率区与指纹区 | 90 |
| 7.2.2 | 影响基团频率位移的因素 | 94 |
| 7.3 | 红外光谱仪和试样制备 | 97 |
| 7.3.1 | 红外光谱仪的类型 | 97 |
| 7.3.2 | 试样制备 | 100 |
| 7.4 | 红外吸收光谱法的应用 | 101 |
| 7.4.1 | 定性分析 | 101 |
| 7.4.2 | 定量分析 | 103 |
| 7.4.3 | 在环境分析中的应用 | 103 |
| | 习题 | 105 |
| 第8章 | 原子吸收光谱法 | 107 |
| 8.1 | 原子吸收光谱法的基本原理 | 107 |
| 8.1.1 | 共振线与吸收线 | 107 |
| 8.1.2 | 基态原子数与原子吸收定量基础 | 108 |
| 8.1.3 | 谱线轮廓及影响因素 | 109 |
| 8.1.4 | 原子吸收的测量 | 110 |
| 8.2 | 原子吸收光谱仪 | 112 |
| 8.2.1 | 光源 | 112 |
| 8.2.2 | 原子化系统 | 113 |
| 8.2.3 | 单色器 | 115 |
| 8.2.4 | 检测系统 | 116 |
| 8.3 | 干扰及其消除方法 | 116 |
| 8.3.1 | 物理干扰 | 116 |
| 8.3.2 | 电离干扰 | 116 |
| 8.3.3 | 化学干扰 | 116 |
| 8.3.4 | 光谱干扰 | 117 |
| 8.4 | 原子吸收光谱法的特点及应用 | 118 |
| 8.4.1 | 原子吸收光谱法的特点 | 118 |
| 8.4.2 | 测定条件的优化 | 118 |
| 8.4.3 | 定量分析方法 | 119 |
| 8.4.4 | 灵敏度和检出限 | 120 |
| 8.4.5 | 在环境分析中的应用 | 121 |
| 8.5 | 原子荧光光谱法 | 122 |

| | | |
|-------------|------------------|------------|
| 8.5.1 | 原子荧光光谱的基本原理 | 122 |
| 8.5.2 | 原子荧光光度计 | 123 |
| | 习题 | 124 |
| 第9章 | 原子发射光谱法 | 125 |
| 9.1 | 原子发射光谱分析的基本原理 | 125 |
| 9.1.1 | 原子发射光谱的产生 | 125 |
| 9.1.2 | 原子能级与能级图 | 126 |
| 9.1.3 | 谱线强度 | 128 |
| 9.2 | 光谱分析仪 | 128 |
| 9.2.1 | 光源 | 128 |
| 9.2.2 | 光谱仪 | 131 |
| 9.2.3 | 光电直读光谱仪 | 132 |
| 9.3 | 原子发射光谱分析方法 | 133 |
| 9.3.1 | 光谱定性分析 | 133 |
| 9.3.2 | 光谱半定量分析 | 134 |
| 9.3.3 | 光谱定量分析 | 134 |
| 9.4 | 原子发射光谱法在环境分析中的应用 | 137 |
| 9.4.1 | 原子发射光谱法的特点 | 137 |
| 9.4.2 | 在环境分析中的应用 | 137 |
| | 习题 | 138 |
| 第10章 | 分子发光光谱法 | 139 |
| 10.1 | 荧光和磷光的产生原理 | 139 |
| 10.1.1 | 分子荧光和磷光的产生 | 139 |
| 10.1.2 | 分子的去活化过程 | 140 |
| 10.1.3 | 激发光谱和发射光谱 | 141 |
| 10.1.4 | 荧光光谱的特征 | 141 |
| 10.1.5 | 荧光与分子结构的关系 | 142 |
| 10.1.6 | 影响荧光强度的环境因素 | 143 |
| 10.1.7 | 荧光定量分析原理 | 144 |
| 10.2 | 荧光和磷光分析仪 | 145 |
| 10.3 | 化学发光分析法 | 146 |
| 10.4 | 荧光和磷光分析法的特点及应用 | 148 |
| 10.4.1 | 荧光和磷光分析法的特点 | 148 |
| 10.4.2 | 荧光和磷光分析法的应用 | 148 |
| | 习题 | 149 |

| | |
|-----------------------------|-----|
| 第 11 章 核磁共振波谱法 | 150 |
| 11.1 核磁共振的基本原理 | 150 |
| 11.1.1 原子核的自旋与磁性 | 150 |
| 11.1.2 核磁共振现象 | 151 |
| 11.1.3 饱和与弛豫 | 152 |
| 11.1.4 核磁共振波谱法的灵敏度 | 153 |
| 11.2 核磁共振波谱仪与样品处理 | 153 |
| 11.2.1 连续波核磁共振波谱仪 | 153 |
| 11.2.2 脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪 | 154 |
| 11.2.3 样品的处理 | 155 |
| 11.3 核磁共振波谱与分子结构 | 155 |
| 11.3.1 化学位移 | 155 |
| 11.3.2 自旋耦合与自旋裂分 | 158 |
| 11.3.3 核的等价性 | 161 |
| 11.4 核磁共振氢谱的解析 | 161 |
| 习题 | 164 |
| 第 12 章 质谱法 | 165 |
| 12.1 概述 | 165 |
| 12.2 质谱仪的结构和工作原理 | 166 |
| 12.2.1 进样系统 | 166 |
| 12.2.2 离子源 | 168 |
| 12.2.3 质量分析器 | 172 |
| 12.2.4 检测器 | 175 |
| 12.2.5 真空系统 | 175 |
| 12.3 质谱图解析 | 175 |
| 12.3.1 质谱图上离子峰的主要类型 | 175 |
| 12.3.2 质谱图解析的一般步骤 | 178 |
| 12.3.3 质谱图解析举例 | 180 |
| 思考题 | 181 |
| 第 13 章 波谱综合分析法 | 182 |
| 13.1 四大波谱法简介 | 182 |
| 13.1.1 质谱图解析要点 | 182 |
| 13.1.2 紫外吸收光谱解析要点 | 183 |
| 13.1.3 红外吸收光谱图解析要点 | 184 |
| 13.1.4 核磁共振波谱解析要点 | 185 |
| 13.2 四大波谱的综合利用 | 186 |

| | |
|---------------------------------------|------------|
| 习题 | 190 |
| 第 14 章 色谱法 | 192 |
| 14.1 色谱分析理论基础 | 192 |
| 14.1.1 色谱法发展简史 | 192 |
| 14.1.2 色谱法分类 | 192 |
| 14.1.3 色谱术语 | 194 |
| 14.1.4 色谱分析的基本原理 | 196 |
| 14.2 色谱定性和定量分析方法 | 199 |
| 14.2.1 色谱定性分析 | 199 |
| 14.2.2 色谱定量分析 | 203 |
| 14.3 气相色谱法概述 | 208 |
| 14.3.1 气相色谱分析流程 | 208 |
| 14.3.2 气相色谱仪的主要部件及其性能 | 209 |
| 14.3.3 气相色谱分析操作条件的选择 | 212 |
| 14.4 液相色谱法概述 | 214 |
| 14.4.1 液相色谱分析流程 | 214 |
| 14.4.2 液相色谱仪的主要部件及其性能 | 215 |
| 14.4.3 液相色谱分析操作条件的选择 | 217 |
| 思考题 | 221 |
| 第 15 章 色谱-质谱联用技术 | 222 |
| 15.1 气相色谱-质谱联用技术 | 222 |
| 15.1.1 GC-MS 联用仪及其工作原理 | 222 |
| 15.1.2 GC-MS 分析方法 | 223 |
| 15.1.3 GC-MS 的实验条件 | 224 |
| 15.1.4 GC-MS 的谱图信息 | 225 |
| 15.1.5 GC-MS 定性及定量分析 | 226 |
| 15.2 气相色谱-质谱法在环境样品分析中的应用 | 227 |
| 15.2.1 GC-MS 用于大气颗粒物中多环芳烃的分析 | 227 |
| 15.2.2 GC-MS 测定饮用水和地表水中挥发性有机污染物 | 228 |
| 15.2.3 土壤中有有机氯农药类 POPs 的测定 | 228 |
| 15.3 液相色谱-质谱联用技术 | 229 |
| 15.3.1 液相色谱-质谱法的主要接口技术 | 229 |
| 15.4 液相色谱-质谱分析条件的选择和优化 | 230 |
| 15.4.1 接口的选择 | 230 |
| 15.4.2 正负离子模式的选择 | 231 |
| 15.4.3 流动相的选择 | 231 |
| 15.4.4 温度的选择 | 232 |

| | | |
|-----------------------------------|--|------------|
| 15.4.5 | 系统背景的消除 | 232 |
| 15.5 | 超高效液相色谱-串联质谱法简介 | 232 |
| 15.5.1 | 超高效液相色谱法的特点 | 232 |
| 15.5.2 | 超高效液相色谱法的原理 | 233 |
| 15.5.3 | 串联质谱 | 234 |
| 15.6 | 液相色谱-质谱联用技术在环境样品分析中的应用 | 235 |
| 15.6.1 | 液相色谱-质谱联用确定水中微囊藻毒素 MC-LR 的相对分子质量 | 235 |
| 15.6.2 | 超高效液相色谱-大气压光化学电离源-串联质谱 (UPLC-APPI-MS/MS) 分析 16 种多环芳烃 | 235 |
| 15.6.3 | 超高效液相色谱-电喷雾电离源-串联质谱 (UPLC-ESI-MS/MS) 分析消毒副产物卤乙酸 (HAAs) | 236 |
| | 思考题 | 237 |
| 第 16 章 电化学分析法 | | 238 |
| 16.1 | 概述 | 238 |
| 16.2 | 电导分析法 | 239 |
| 16.2.1 | 电导的基本概念和测量方法 | 239 |
| 16.2.2 | 电导分析方法的应用 | 240 |
| 16.3 | 电位分析法 | 240 |
| 16.3.1 | 电极 | 241 |
| 16.3.2 | 直接电位法在环境样品分析中的应用 | 245 |
| 16.4 | 电解分析法 | 248 |
| 16.4.1 | 控制电位电解分析法 | 248 |
| 16.4.2 | 库仑分析法 | 249 |
| 16.5 | 极谱分析法 | 253 |
| 16.5.1 | 普通电解法与极谱分析法的区别 | 253 |
| 16.5.2 | 极谱分析法的基本原理 | 254 |
| 16.5.3 | 极谱分析法中的干扰电流及消除办法 | 255 |
| 16.5.4 | 几种极谱分析法简介 | 256 |
| 16.5.5 | 极谱法在环境样品分析中的应用 | 260 |
| 16.5.6 | 电化学工作站简介 | 263 |
| | 思考题 | 263 |
| 第 17 章 环境分析化学中的预处理技术 | | 265 |
| 17.1 | 试样的分解 | 265 |
| 17.1.1 | 试样的溶解 | 265 |
| 17.1.2 | 试样的消解和灰化 | 265 |
| 17.2 | 试样的分离和富集 | 268 |

| | | |
|--------|-------------------|-----|
| 17.2.1 | 挥发分离法 | 268 |
| 17.2.2 | 沉淀分离法 | 269 |
| 17.2.3 | 液-液萃取分离法 | 270 |
| 17.2.4 | 蒸馏法 | 271 |
| 17.2.5 | 离子交换法 | 272 |
| 17.2.6 | 柱色谱法 | 272 |
| 17.2.7 | 固相萃取法 | 274 |
| 17.2.8 | 固相微萃取法 | 276 |
| 17.3 | 提取和浓缩 | 277 |
| 17.3.1 | 提取方法 | 278 |
| 17.3.2 | 浓缩方法 | 278 |
| | 思考题 | 279 |
| | 参考文献 | 280 |

第 1 章

绪 论

1.1 环境分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质的化学组成和结构信息的一门科学。环境分析化学是利用分析化学的基本理论和方法,研究环境中污染物的种类、成分,并对环境中化学污染物进行定性和定量分析的一门学科。环境分析化学是环境化学的一个重要分支,也是环境监测和环境保护的重要基础。

人们为了准确、及时、全面地认识环境质量现状,为环境管理、环境规划、污染源控制提供可靠的科学依据,就必须了解引起环境质量变化的原因,这就需要对环境的各组成部分,特别是对某些危害大的污染物的性质、来源、含量及其分布状态,进行细致的分析和测定。目前,环境分析化学已渗透到整个环境科学的各个领域,起着侦察兵的作用。在某种意义上讲,环境科学的发展依赖于环境分析化学的发展。

根据分析任务的不同,环境分析化学可分为定性分析和定量分析。定性分析的任务是鉴定污染物由哪些元素或离子组成,其官能团和分子机构如何;定量分析的任务是测定各污染物的含量。例如,某一区域环境受到化学物质污染,首先要查明危害是由何种化学污染物引起的。为此就需要鉴别污染物的结构和性质,也就是进行定性分析;其次,为了说明污染的程度,还需要测定污染物的含量,即进行定量分析。

科学技术的飞速发展也随之带来了严重的环境污染问题。而大量局部和全球的环境问题都直接或间接与化学物质有关,因此认识和解决环境问题必须弄清环境中的化学问题,即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。

1.2 分析方法的分类

分析方法一般可分为两大类,即化学分析方法和仪器分析方法。

1.2.1 化学分析方法

化学分析方法是以化学反应为基础的分析方法,主要包括重量分析法和滴定分析法。

重量分析法是将待测组分通过化学反应、过滤、气化等操作步骤转化为可称量的物质,通过称量确定待测组分含量的方法。

滴定分析法又称为容量法,是将已知准确浓度的溶液(即标准溶液),通过滴定管加入到待测液中,使其与待测液中的待测组分发生化学反应,待二者反应完全时停止滴定,利用消

耗的标准溶液的体积和浓度并根据发生反应的化学反应方程式,计算出待测组分含量的方法。根据标准溶液和待测组分发生的化学反应类型的不同,滴定分析法可分为酸碱滴定法、配位(络合)滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法。

化学分析法常用于常量组分的分析。常量组分分析是指试样质量大于 0.1g 或试液体积大于 10mL,或者待测组分的质量分数大于 1%(表 1-1)。重量分析法的准确度比较高,但其分析速度慢,比较耗时。在环境样品分析中,重量法主要用于污水中悬浮固体(SS)、残渣、油类、硫酸盐化速率、大气中 TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、降尘等的测定。与重量分析法相比,滴定分析法操作简便,快速,所用仪器设备简单,测定结果的准确度也较高,因此应用较多。在环境样品分析中,滴定法可用于测定水中酸度、碱度、硬度、氨氮、硫化物、溶解氧、氰化物、COD、高锰酸盐指数,以及一些金属离子的含量。

表 1-1 常量、半微量、微量、超微量分析分类

| 名称 | 试样质量 | 试液体积 | 待测成分含量 |
|-------|-----------|----------|----------|
| 常量分析 | >0.1g | >10mL | >1% |
| 半微量分析 | 0.01~0.1g | 1~10mL | |
| 微量分析 | 0.1~10mg | 0.01~1mL | 0.01%~1% |
| 痕量分析 | <0.1mg | <0.01mL | <0.01% |

1.2.2 仪器分析方法

仪器分析方法是以物质的物理和物理化学性质为基础,借助仪器测定物质的光学性质、电学性质及其他的物理化学性质以求出待测组分含量的方法。仪器分析方法可分为光学分析法、电化学分析法、色谱法及一些其他的方法。

光学分析法是基于物质对光的吸收或被激发后光的发射所建立起来的一类方法。主要包括紫外-可见分光光度法、红外光谱法、原子发射与原子吸收光谱法、原子和分子荧光光谱法、拉曼光谱法等。光学分析法是分析污染物常用的一类方法。

电化学分析法是利用物质的电化学性质测定待测组分含量的方法。电化学分析法中通常将含有待测组分的溶液作为电解液,与电极及外电路构成电化学电池,通过测定电化学电池电信号的变化确定待测组分含量的方法。根据所测电信号的不同,电化学分析法可分为电导法、电位分析法、库仑分析法、伏安法、极谱法等多种分析方法。

色谱法是一类用以分离、分析多组分混合物的极有效的物理及物理化学分析法,是有机污染物分析的重要工具。具有高效、快速、灵敏、应用范围广等特点。色谱分析法可分为气相色谱法、液相色谱法、离子色谱法等。

还有其他的一些仪器分析方法,如核磁共振波谱法、质谱分析法等。

仪器分析方法的主要特点为:①灵敏度高:大多数仪器分析法适用于微量、痕量分析。例如,原子吸收分光光度法测定某些元素的绝对灵敏度可达 10^{-2} g。②取样量少:化学分析法的取样量一般大于 100mg,仪器分析的取样量为 10^{-2} ~ 10^{-8} g。③操作简便、快速。④有些仪器设备价格较高,维修及维护费用昂贵。

目前,仪器分析方法已广泛应用于甄别和测定环境中的污染物。例如光学分析法常用于测定大部分金属、无机污染物及部分有机污染物;电化学分析法可用于测定水的纯度及

矿化度、水体的 pH 值、一些电活性污染物(主要包括铜、锌、镉、铅等重金属离子)的含量;色谱法是有有机污染物分析的重要工具,可用于分析苯系化合物、农药、烃类污染物等。对于污染物形态和结构的分析常采用紫外光谱、红外光谱、质谱及核磁共振波谱等技术。

环境分析化学研究的领域非常宽广,对象也相当复杂。它包括大气、水体、土壤、底泥、矿物、废渣,以及植物、动物、食品、人体组织等。环境分析化学所测定的污染元素或化合物的含量很低,特别是在环境、野生动、植物和人体组织中的含量极微,其绝对含量往往在 10^{-6} g 水平以下。而较低含量组分的测定,常常要用到仪器分析方法。因此,本书主要内容以仪器分析方法为主,对于化学分析方法只做简要介绍。

1.3 环境分析化学的发展趋势

环境分析化学的研究对象广,污染物含量低,通常处于痕量级(ppm, ppb)甚至更低,并且其基体组成复杂,流动性变异性大,所以对分析的灵敏度、准确度、分辨率和分析速度等提出了很高的要求。环境分析化学已由元素和组分的定性定量分析,发展到对复杂对象的组分进行价态、状态和结构分析、系统分析,微区和薄层分析。环境分析化学未来将在分析方法标准化、分析技术自动化、多种方法和仪器的联合使用以及环境样品的预处理技术等方面进一步发展。

分析方法标准化是环境分析的基础和中心环节。环境质量评价和环境保护规划的制定和执行,都要以环境分析数据作为依据,因而需要研究制订一整套的标准分析方法,以保证分析数据的可靠性和准确性。我国国家环境保护总局主编的《水和废水监测分析方法》(第四版)和《空气和废气监测分析方法》(第四版)分别规定了测定水中和空气中多种污染物的标准方法。书中的监测分析方法分为三类:A类方法为国家或行业的标准方法;B类方法为经过国内较深入研究、多个实验室验证,较成熟的统一方法;C类方法为国内仅少数单位研究与应用过,或直接从发达国家引用的方法,尚未经国内多个实验室验证。A类和B类方法均可在环境监测与执法中使用。

仪器分析方法具有简便、快速、灵敏度高、适合低含量组分的分析等特点,已成为环境样品分析的主要技术手段。但每一类分析仪器都有自己的局限性,限制了其在环境样品分析中的进一步应用。而多种方法和仪器的联合使用可以有效地发挥各种技术的特长,解决一些复杂的难题。例如气相色谱法是一种很好的分离分析技术,但其定性能力较差,而多数污染物组成复杂,需要首先甄别组分的结构性质后再对其进行准确的测定;质谱法具有灵敏度高、定性能力强等特点,但其定量分析能力较差,另一方面,质谱法不能对混合污染物直接进行分析,所分析的物质必须是纯物质的特点也限制了其在环境样品分析中的应用。二者联用,将复杂混合物经色谱仪分离成单个组分后,再利用质谱仪进行定性鉴定,就可以使分离和鉴定同时进行,对于复杂污染物的分析测定是一种理想的仪器。利用气相色谱-质谱联用,能快速测定各种挥发性有机物。这种方法已应用于废水的分析,可检测 200 种以上的污染物。除气相色谱-质谱联用技术外,目前已出现多种联用技术,在环境污染分析中还常采用高效液相色谱-质谱联用、气相色谱-微波等离子体发射光谱联用、色谱-红外光谱联用、色谱-原子吸收光谱联用、电感耦合等离子体-质谱联用技术等。

环境科学研究向纵深发展,对环境分析提出的新要求之一就是经常需要检测含量低达

$10^{-6} \sim 10^{-9} \text{g}$ (痕量级)和 $10^{-9} \sim 10^{-12} \text{g}$ (超痕量级)的污染物。对于试样中微量或痕量组分的测定,由于组分的含量常常低于方法的检测限,因此,多数需要经过富集等预处理后才能利用仪器分析法进行测定。一些经典的前处理方法,如沉淀、络合、衍生、萃取、蒸馏等,工作强度大,处理周期长,又要使用大量有机溶剂等。因此样品预处理是环境分析中较为薄弱的环节,是目前环境分析化学乃至分析化学中一个重要的关键环节和前沿研究课题。因此,今后环境分析化学的主要发展方向之一就是加强对新的灵敏度高、选择性好而又快速的痕量和超痕量预处理方法的研究,以解决更多、更新和更为复杂的环境问题。