

实用环境分析技术丛书

金属离子分析技术

余自力 程光磊 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

金属离子分析技术/余自力, 程光磊主编. —北京:
化学工业出版社, 2004. 9
ISBN 7-5025-6148-X

I. 金… II. ①余…②程… III. 金属离子-分析
IV. 0614

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 094956 号

实用环境分析技术丛书
金属离子分析技术

余自力 程光磊 主编
责任编辑: 陈 丽 邹 宁
责任校对: 顾淑云 于志岩
封面设计: 于剑凝

*

化学工业出版社出版发行
(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
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 11 字数 291 千字
2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-6148-X/X·531

定 价: 28.00 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

金属离子的分析技术涉及环境科学、材料科学、生命科学等众多领域。就环境科学而言,研究环境污染物的环境行为、归宿、生态效应、环境修复、环境评价、环境保护等都离不开金属离子的分析技术。同样,对于材料科学和生命科学中微量金属元素对材料性能的影响以及对健康的影响也离不开金属离子的分析技术。尽管国内已有不少书籍涉及金属离子分析,但章节偏重理论,面向的读者群主要为大专院校师生以及科研人员,迄今为止还缺乏面向实际操作人员、实用性很强的专门介绍金属离子分析技术的专著,为弥补这一空缺,我们编写了这本书。

本书介绍了金属离子分析中常用的几种方法和分析技术,包括原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、荧光光度法、化学发光分析法、电感耦合等离子体质谱法以及电化学分析方法,从分析原理、仪器结构、分析技术、应用实例几个方面进行了阐述。本书内容从取样、试样分离、富集、样品制备、分析条件选择、干扰的产生、干扰的降低或者消除、质量控制、数据处理等方面对样品中金属离子分析的全过程进行了较系统的论述,并列举了大量的分析实例予以具体说明。其中 ICP-MS 技术是近年来发展迅速的超痕量分析技术,适应金属离子分析由微量分析向痕量分析和超痕量分析发展的需要,本书特别介绍了其在环境样品中金属离子分析的应用。随着对金属元素污染效应认识的不断深入,对污染物质的研究正在从总量测定向形态分析方向发展,因而金属元素的形态分析在环境监测以及环境评价中越来越重要,本书较系统地介绍了几种金属元素的形态分析方法及其在环境样品分析中的应用。可供大专院校师生、科研院所、企业、尤其是环境监测部门中从事环境分析化学研究以及实际工作的人员参考。

本书由四川大学分析测试中心余自力 and 程光磊主编,参加编写

的单位还有四川大学化学学院分析化学教研室。具体编写人员有：余自力（第一章和第五章）、程光磊（第二章第一节、第三节，第三章第一节、第三节、第四节、第五节，第四章）、寇兴明（第二章第四节、第六节，第三章第二节）和胡明芬（第二章第二节、第五节以及第四章部分内容）。

尽管我们在编写过程中尽了力，但因水平有限，疏漏之处在所难免，敬请专家、学者以及广大读者批评指正。

编者

2004 年 8 月于成都

目 录

第一章 绪论	1
第一节 金属离子分析的目的和意义	1
一、金属离子分析的内容和目的	1
二、金属离子分析的意义	1
第二节 金属离子分析的特点、任务及要求	2
一、金属离子分析的特点	2
二、金属离子分析的任务及要求	4
第三节 金属离子常用的分析方法	4
第四节 金属离子分析的发展趋势	5
第二章 常用分析方法	7
第一节 原子吸收法	7
一、基本原理	7
二、仪器结构	16
三、分析技术	28
第二节 电感耦合等离子体原子发射光谱分析	44
一、原子光谱基本理论	44
二、仪器装置	45
三、ICP-AES 仪器类型	49
四、分析技术	52
五、ICP-AES 在环境分析中的应用	55
第三节 荧光光度法	60
一、基本原理	60
二、仪器结构	65
三、分析技术	67
第四节 化学发光分析	70
一、化学发光分析的基本原理	70

二、化学发光反应的类型	72
三、影响化学发光强度的因素	73
四、化学发光分析仪	74
五、化学发光分析的应用	76
第五节 电感耦合等离子体质谱法	77
一、ICP-MS 分析特点	78
二、ICP-MS 原理和装置	79
三、四极杆质谱仪的工作原理	84
四、ICP-MS 干扰	87
五、ICP-MS 在环境分析中的应用	91
第六节 电化学分析法	94
一、电化学分析法的种类和特点	94
二、电位分析法	96
三、极谱分析法	110
四、溶出伏安法	117
第三章 分析应用技术	120
第一节 标准溶液及试样溶液的制备	120
一、水及试剂的要求	120
二、容器、设备等的要求	120
三、标准溶液的制备	121
四、标准物质的应用	122
五、试样溶液的制备	123
第二节 分离富集技术	126
一、概述	126
二、沉淀分离法	128
三、液-液萃取分离法	130
四、离子交换分离法	132
五、平面色谱法	136
六、浮选分离法	138
第三节 校准技术	140

一、标准曲线法	141
二、标准加入法	141
三、内标法	143
四、稀释法判断干扰的存在	143
第四节 数据处理	144
一、有效数字及运算规则	144
二、用平均值表示分析结果	145
三、用集中趋势和离散度表示分析结果	146
四、可疑数据的取舍	146
第五节 质量控制	147
一、分析方法评价指标	147
二、全程序空白试验	148
三、平行双样	149
四、加标回收	150
五、标准物质验证	151
第四章 环境样品中金属离子的分析	152
第一节 环境样品的预处理	152
一、水样的预处理	152
二、沉积物、污泥和土壤的酸消解	153
第二节 环境样品中金属元素的测定	155
一、水和废水	155
二、土壤和底质及其他固体污染物	176
三、大气与废气	185
第五章 元素的化学形态分析	193
第一节 概述	193
一、化学形态的定义	193
二、形态分析的意义以及重要性	193
三、形态分析的特点	195
四、金属元素的化学形态分析方法	195
五、样品的采集、分离、富集技术 ^[5]	202

第二节 汞的化学形态分析	205
一、汞的化学形态及其毒性	205
二、汞的化学形态的分析方法	207
第三节 铬的化学形态分析	225
一、铬的化学形态及其毒性	225
二、铬的化学形态分析方法	226
第四节 铅的化学形态分析	241
一、铅的化学形态及其毒性	241
二、铅的化学形态分析方法	241
第五节 锡的化学形态分析	246
一、锡的化学形态及其毒性	246
二、锡的化学形态分析方法	247
第六节 镉的化学形态分析	256
一、镉的化学形态及其毒性	256
二、镉的化学形态分析方法	257
第七节 锰的化学形态分析	262
一、锰的化学形态及其毒性	262
二、锰的化学形态分析	263
第八节 铝的化学形态分析	270
一、铝的化学形态及其毒性	270
二、铝的化学形态分析方法	272
第九节 铈的化学形态分析	283
一、铈的化学形态及其毒性	283
二、铈的化学形态分析	284
第十节 锆的化学形态分析	288
一、锆的化学形态及其毒性	288
二、有机锆和无机锆化合物的分析	289
第十一节 铜的化学形态分析	301
一、铜的毒性以及形态	301
二、铜的化学形态分析	302

第十二节 铁的化学形态分析.....	308
一、铁的化学形态.....	308
二、铁的化学形态分析.....	308
第十三节 其他元素的形态分析.....	316
一、锌的化学形态分析.....	316
二、钼的化学形态分析.....	319
三、钴、镍的化学形态分析.....	321
四、钙的化学形态分析.....	324

第一章 绪 论

第一节 金属离子分析的目的和意义

一、金属离子分析的内容和目的

金属离子分析技术作为环境分析技术之一，是指利用现有的化学分析、仪器分析等分析测试手段和技术对测试样品中金属离子的种类、含量、形态等进行分析。根据样品的来源、组成等，可分为金属离子的常量分析、微量分析甚至痕量分析。除了测定样品中金属离子的总量外，进行金属离子的形态分析更能反映样品的环境效应、生物效应等，因此金属离子的形态分析也是金属离子分析的主要内容。

二、金属离子分析的意义

1. 在环境领域中的意义

随着我国科学技术以及国民经济的快速发展，对化工新材料的需求越来越强烈，各种化工新材料不断涌现。在这些新材料的生产过程中，有不少涉及金属或者金属化合物的使用，同时也带来了金属离子的污染，给环境治理、环境保护带来了新的课题。对于怎样科学地评价金属离子的污染程度、怎样防止污染、怎样治理污染等都离不开对环境中的金属离子的含量、形态等进行分析。因此进行环境中金属离子的分析具有重要的意义。

如世界重大污染事件——“水俣病”、“骨痛病”（又称痛痛病）曾经引起人们的困惑，经分析检测，被确认为这两种“病”分别由有机汞污染和镉污染造成，针对这一病因，采取了关的治理措施，对这两种病的“治疗”起到了重要的作用，再如我国解决金属铊中毒问题时，金属离子的分析技术也起到了关键的作用。

为了防患于未然，在了解金属离子毒性以及对环境的危害的基础上，通过分析环境中金属离子的种类、含量和存在形态之后，可以在金属离子的污染（毒性）效应未彻底体现之前，对其环境效应提前做出预测，这样可有效防止环境的进一步恶化以及带来的灾难性后果。如传统制革工业使用的铬已给环境带来了较为严重的危害，为了保护环境，国家已要求关闭小型制革企业。

2. 在新材料研制和生产中的意义

除了环境分析离不开金属离子分析技术外，在高科技用途使用的新型材料的分析也离不开金属离子的分析技术，如在电子工业领域使用的新型电子元器件封装材料，要求具有很低的离子含量，以保证材料的高性能和高可靠性，怎样检测材料样品中存在的痕量金属离子的含量以及形态已成为发展新材料的重要指标之一。

3. 在医疗卫生方面的意义

中医对疾病的治疗过去不是特别清楚，除了中药中的生物碱外，部分中药中所含的有机金属离子，它们对于疾病的治疗或许有所帮助，研究中草药中金属离子的种类、含量、形态对于彻底搞清楚中药的治病机理、发展传统医学将起到重要的作用。

针对某些从业人员的职业疾病的诊断，金属离子分析也具有重要的意义，如“脱发”与铊中毒的关系。现在金属离子的分析已逐渐成为医学检验、健康评价的重要内容。

同样，金属离子的分析在卫生、营养保健品方面也有重要的意义，如可以用于饮用水分析、保证饮用水的安全卫生；可以用于植物营养成分分析，研制保健食品，补充人体必需的微量元素。

第二节 金属离子分析的特点、任务及要求

一、金属离子分析的特点

1. 种类繁多

由于金属元素的种类繁多，且具有不同的化合价，因此金属离

子的种类相当多,并且复杂。其中的某些金属离子是生物必需的,某些又是对生物有害的。

对于环境样品中的金属离子,种类更是繁多并且复杂,这是由于样品的来源广泛,包括空气(有害气体、粉尘等悬浮物)、水体(地表水、地下水、海水、工业排放废水、生活污水等)、固体(沉积物、固体废渣、土壤、生物体及其代谢物)等。

2. 含量低

作为环境分析化学所研究的对象之一,环境中金属离子的含量低主要有两方面的原因。一是大气、水、土壤及生物体中金属离子的本底水平(背景值)含量普遍都较低,一般都属于痕量($10^{-6} \sim 10^{-9} \text{g}$)和超痕量($10^{-9} \sim 10^{-12} \text{g}$),而研究其对环境的污染程度必须对其本底值有所了解;二是某些金属离子产生毒性效应的浓度范围低。如汞、镉的毒性效应分别在 0.001mg/L 、 0.01mg/L 左右;地面水中砷的最高容许浓度为 0.04mg/L 。

此外,金属离子的形态不同,其毒理特性和化学行为也不同,如 Cr(III) 是人体必需的,而 Cr(VI) 则是对人体有害的,因此,不仅要测定金属离子污染物的总量,还要测定其不同的形态。显然,化学物质各形态的含量比其总量更低。

3. 样品组成复杂

人类生产与社会活动和自然界的生物体代谢过程不断向周围环境排放各种有害化合物,其中包括一些有害金属离子,环境样品中往往含有数十至数百种不同化合物,它们与有害金属离子之间相互影响、相互作用,因此污染物组成十分复杂。样品的复杂性使得分析过程的干扰因素很多。

4. 具有流动性和不稳定性

环境是一个多组分和多变的开放体系。各种各样的污染物质进入环境后可能因相互作用或外界影响而经历溶解、吸附、沉淀、氧化、还原、光解、水解、生物降解等变化。因此,环境样品变化大、不稳定,所采集的样品是环境中的一部分,是动态平衡的一部分,它随时间、气温、风向、气压、温度的变化而变化。

二、金属离子分析的任务及要求

根据环境分析化学研究对象的上述特点、要求分析方法除了满足一般分析所要求的准确度高，精密度好的要求以外，还需要具备以下三点条件。

- ① 灵敏度高，检出限低，能满足痕量和超痕量分析的要求。
- ② 选择性好，可用于复杂样品的测量，可在大量共存物的存在下测量痕量待测物。
- ③ 适用范围广，能用于不同来源的环境样品，不同种类化学物质的测量。

第三节 金属离子常用的分析方法

金属离子的分析可采用多种方法，总体来讲，主要的分析方法有：阳极溶出伏安法（ASV）、阴极溶出伏安法（CSV）、极谱法、变价离子溶出伏安法、发射光谱法、荧光光度法、化学发光法、X射线荧光法、火焰光度分析法、流动注射分析法、火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法等，常用的仪器分析方法及检测限如表 1-1 所示。

表 1-1 几种分析方法的检测限

分析方法	检出限/g	分析方法	检出限/g
发射光谱法	10^{-10}	气相色谱法	10^{-12}
荧光光度法	10^{-12}	液相色谱法	10^{-10}
化学发光法	10^{-12}	离子色谱法	10^{-9}
催化分析法	10^{-13}	X 射线荧光法	10^{-9}
离子选择电极法	10^{-9}	火焰光度分析	10^{-10}
极谱法	10^{-9}	流动注射分析法	10^{-9}
阳极溶出伏安法	10^{-12}	火焰原子吸收光谱法	10^{-10}
库仑分析法	10^{-9}	石墨炉原子吸收光谱法	10^{-14}

第四节 金属离子分析的发展趋势

1. 高效预富集、分离方法的研究

环境样品组成复杂,待测化学物质含量很低,当待测物浓度低于分析方法的检出限以及干扰很大的情况下,直接测出变得十分困难。需要采用预富集、分离的方法,传统的预富集、分离方法,如离子交换、共沉淀、溶剂萃取等方法具有操作过程冗长,分离效率不高,手续繁琐等缺点,因此,对其进行改进,以建立高效的预富集、分离方法是环境分析化学活跃的研究领域。例如用天然高分子材料甲壳素衍生物高效分离富集痕量汞以及用纳米材料分离、富集 Cr(III) 、 Cr(VI) 都获得了很好的结果。

2. 环境分析监测技术的连续自动化

由于环境体系的开放性、多变性,化学污染物具有时间、空间分布不均的特点。如在大气污染分析中,在不同的时间、不同的气象条件下,同一污染源对同一地点造成的污染物的地面浓度相差甚远,在不同地理位置上污染物的浓度分布也不相同。为了满足测定污染物随时空变化的情况,需要自动连续的分析监测系统。

目前,已有许多新仪器、新技术可以实现连续自动化。此外,还发展了自动化程度相当高的遥感技术,可以定点、流动连续监测,也可以全球性的跟踪测量,更深入、更全面地综合了解污染物的传递、转移过程,提供更多的环境信息,大大提高了分析能力和研究水平。如激光散射和共振荧光主动式遥感技术,遥测距离最高可达 10km,它不仅用于遥测普通大气中主要成分的原子和分子,而且可遥测被污染大气中痕量污染物的原子(如 Hg 、 Cd 、 Pb 等)和分子。

3. 开发新的用于环境分析化学的计算机软件和数据库

电子计算机在现代环境分析化学中的应用极大地提高了分析速度、分析能力和研究水平,是环境分析化学国际先进水平的重要标志。如计算机与红外光谱仪联用产生的傅里叶变换红外光谱仪与色

散型红外光谱仪在分析水平、分析能力上比较,实现了飞跃。

目前,环境分析仪器几乎已不同程度的计算机化,但是在软件方面、还需不断开发以进一步提高分析效率和分析水平。

此外,分析化学数据库的建设也是今后的发展方向之一。

4. 各种方法和仪器的联用

各种方法和仪器均有自己的优势和不足之处,将不同的仪器、不同的方法联用,取长补短,有效的发挥各种技术的特长,可解决重大的、复杂的环境分析问题(如复杂体系中超痕量元素分析、形态分析等)。

如高效液相色谱-电感耦合等离子体光谱(HPLC-ICP)联用,用于分析环境样品中痕量有机金属化合物;气相色谱-冷蒸气原子吸收法(GC-CVAAS)联用,分离、检测不同形态的有机汞;高效液相色谱与电感耦合等离子体及质谱(HPLC-ICP-MS)联用于生物组织、食品中痕量元素的形态分析等。

5. 提出新原理,发展新方法

例如:激光腔内共振衰减吸收技术是近年来发展的一种新型光谱技术,具有灵敏度高、信噪比好的特点,已成功地用于多种弱吸收体系光谱研究或用于气体样品的微量分析;便携式色谱已开始在现场环境分析中得到应用。

基本参考文献

- 1 韦进宝,钱沙华.环境分析化学,北京:化学工业出版社,2002

第二章 常用分析方法

第一节 原子吸收法

尽管人类很早就对太阳及其光谱进行观察和研究，并发现了太阳光谱中暗线的存在。但是，原子吸收光谱分析作为一种现代仪器分析手段，则是在 1955 年由澳大利亚物理学家沃尔什（A. Walsh）首先提出，并在随后几十年得到迅速发展的。

一、基本原理

1. 原子光谱基础

任何元素的原子都由带一定数目正电荷的原子核和相同数目的带负电荷的核外电子所组成。核外电子分层排列，并在一定空间内以不同的概率出现，形似电子云，每层都具有各自确定的能量，称为原子能级。通常情况下，电子都处在各自最低的能级上，此时原子处于基态。当受到外界能量激发时，最外层电子吸收一定能量立即跃迁到较高能级，处于激发态，由于激发态电子极不稳定，在极短时间内（约 10^{-8}s ）之后回到基态，以光量子形式辐射能量产生发射光谱。

而原子核外层电子（即价电子）吸收同种元素光量子能量由基态跃迁到激发态形成的光谱就称为原子吸收光谱，之后再由激发态跃迁到基态或较低能级，以光量子形式释放能量，产生的光谱称为荧光光谱。

总之，原子的发射和吸收，从能量转换观点论，就是核外电子对外界能量的吸收和吸收能量的放出。吸收的能量和放出的能量是量子化的，它严格符合两个能级间的能量差，即

$$\Delta E = E_{\text{H}} - E_{\text{L}} = h\nu \quad (2-1)$$

式中, ΔE 为两级间能量差; E_H 为较高能级能量; E_L 为较低能级能量; h 为普朗克常数; ν 为发射光频率。

从运动形式而论, 原子的发射和吸收, 实质就是核外电子由高能级跃迁至较低能级 (发射) 或由较低能级跃迁至高能级 (吸收)。这种运动形式是电子自旋, 电子绕核旋转外的又一运动形式。

既然原子光谱的产生是原子核外电子在原子能级之间跃迁的结果, 那么要对原子光谱规律有深刻的了解, 必须了解原子核外电子运动状态及规律。

在量子力学中, 原子核外电子的运动状态用表征微观粒子运动状况的一些特定数字——量子数 n 、 l 、 m 、 m_s 来描述, 主量子数 n 决定电子的能量和电子离核的远近; 角量子数 l 决定电子角动量的大小及电子轨道的形状, 在多电子原子中它还影响电子的能量; 磁量子数 m 决定磁场中电子轨道在空间伸展的方向, 电子轨道在空间伸展的方向不同时, 影响电子运动角动量分量的大小; 自旋量子数 m_s 决定电子自旋的方向。四个量子数的取值是 $n=1, 2, 3, \dots, n$; $l=0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$; 与其相应的符号为 s, p, d, f, $\dots$; $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$; $m_s=\pm 1/2$ 。

为了定量描述原子在吸收和发射过程中的电子跃迁的状况, 通常光谱项 $n^{2S+1}L_J$ 来描述原子的能级, 其中 n 为主量子数, L 为角量子数, 其数值为外层价电子角量子数 l 的矢量和, 即 $\vec{L} = \sum \vec{l}_i = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$ 。分别用 S, P, F, G, $\dots$ 表示。S 为总自旋量子数, 多个价电子总自旋量子数是单个价电子自旋量子数 m_s 的矢量和, 即 $\vec{S} = \sum \vec{m}_{s,i}$, 其值可取 $0, \pm 1/2, \pm 1, \pm 3/2, \pm 2, \dots$ 。J 为内量子数, 由于多电子的轨道运动与自旋运动的相互作用, 造成能级进一步分裂, 分裂的新能级称为光谱支项。内量子数就是区分光谱支项的符号, 其数值等于总角量子数和总自旋量子数的矢量和, 当 $L \geq S$ 时, 则 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$, 其个数为 $2S + 1$ 。如 $L = 2, S = 1$, 则 J 可取 3, 2, 1 三个数值。如