# 前　言

本标准是《海洋监测规范》的第4部分，是在HY 003.4—91行业标准的基础上修订而成的。本标准是海水分析的技术规定和要求。

《海洋监测规范》包括下列部分：

GB 17378.1—1998　海洋监测规范　第1部分：总则

GB 17378.2—1998　海洋监测规范　第2部分：数据处理与分析质量控制

GB 17378.3—1998　海洋监测规范　第3部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.4—1998　海洋监测规范　第4部分：海水分析

GB 17378.5—1998　海洋监测规范　第5部分：沉积物分析

GB 17378.6—1998　海洋监测规范　第6部分：生物体分析

GB 17378.7—1998　海洋监测规范　第7部分：近海污染生态调查和生物监测

本标准附录A、附录B都是标准的附录。

本标准由国家海洋局提出。

本标准由国家海洋标准计量中心归口。

本标准由国家海洋环境监测中心负责起草。

本标准主要起草人：张春明、许昆灿、陈维岳、陈邦龙、战秀文、徐恒振。

中华人民共和国国家标准

# 海洋监测规范
# 第4部分：海水分析

GB 17378.4—1998

**The specification for marine monitoring**
**Part 4: Seawater analysis**

## 1 范围

本标准提供了33个海水测项的65个分析方法，并对海水分析的样品采集、贮存、运输、测定结果计算等提供了技术规定和要求。

本标准适用于大洋，近海，港河口的污染程度不一及咸淡混合水领域，可用于海洋环境监测，常规水质监测，近岸浅水区(0～5 m等深线以内)环境污染调查监测、海洋倾废、疏浚物、赤潮和海洋污染事故的应急专项调查监测与海洋有关的海洋环境调查监测。

## 2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 12763.2—91 海洋调查规范 海洋水文观测

GB 12763.4—91 海洋调查规范 海洋化学要素观测

GB 17378.3—1998 海洋监测规范 样品采集，贮存与运输

GB 17378.2—1998 海洋监测规范 数据处理与分析质量控制

ZB Y116—82 颠倒温度表

## 3 定义

本标准采用下列定义。

3.1 可过滤(溶解)金属 filterable (soluble) metals

未酸化水样中，能通过0.45 μm滤膜的金属成分。

3.2 不可过滤(悬浮)金属 unfilterable (suspended) metals

未酸化水样中，被0.45 μm滤膜阻留的金属成分。

3.3 总金属 total metals

水样中，可过滤金属和不可过滤金属的总和。

3.4 酸可提取金属 acid extractable metals

未经过滤的水样，用热的稀无机酸处理后，溶液中金属的成分。

3.5 过滤的水样 filtered water sample

除非另作说明，均指用0.45 μm纤维滤膜过滤的水。

国家质量技术监督局1998-06-22批准　　1999-01-01实施

## 4 一般规定

4.1 试剂、溶剂、滤膜的纯化和处理

4.1.1 氨水的等温扩散法纯化：将分别盛有氨水和高纯水的容器分放在玻璃干燥器隔板上或隔板下，密闭放置。扩散时间依气温而定，大约1～2周。

4.1.2 双硫腙的提纯与配制：见6.2.3.7。

4.1.3 三氯甲烷、四氯化碳的纯化：对新开封的溶剂可进行简单的处理，即每升溶剂中加200 mL盐酸羟胺溶液(0.5%)，于分液漏斗中振荡洗涤弃去水相，再用纯水洗涤一次，经干燥过的滤纸过滤即可。若为回收的废溶剂或经上述方法处理后仍不合格者，改用下法处理：将溶剂倒入蒸馏瓶至半满，加亚硫酸钠溶液(10%)适量覆于上层，进行第一次蒸馏，再移入另一清洁的蒸馏瓶中，加入固体氧化钙进行第二次蒸馏，弃去初馏液少许，接取馏液，贮于棕色瓶中。若溶剂为氯仿，可加1%体积的无水乙醇，增加其稳定性。

4.1.4 0.45 μm纤维滤膜的处理：用敷有聚乙烯膜的不锈钢镊子挟持滤膜的边缘，逐张地竖直向下浸入0.5 mol/L的盐酸溶液中，至少12 h。用纯水冲洗至中性，密封待用。

4.2 说明

4.2.1 标准空白($A_o$)与分析空白($A_b$)的扣除

4.2.1.1 当$A_o=A_b$(即标准系列与水样测定步骤完全一致)，两者都可不必扣除，即$A_i$不减$A_o$；$A_w$不减$A_b$绘制校准曲线或查读曲线，但只限同批可行；若空白值($A_o$及$A_b$)十分稳定，可延用一周。

$A_w$：水样的吸光(信号)值；

$A_b$：分析空白吸光值；

$A_i$：标准系列各点的吸光值，其中零浓度为标准空白$A_o$。

4.2.1.2 当$A_o \neq A_b$，即标准系列的测定步骤较之水样有所省略时，则必须$A_i-A_o$后绘制曲线；$A_w-A_b$后查读曲线。

4.2.1.3 用线性回归方程计算也应按上述规定。

4.2.1.4 原子吸收、气相色谱、电化学等测定方法，参照上述规定。

4.2.2 盐误差的校正

为了减小盐误差(离子强度不同带来的误差)，有些项目要求用清洁海水稀释定容标准系列；若用纯水则必须给出校正因数，已知某些校正因数(如硅、氨)受环境和纯水影响波动较大，仍须使用者以实测的结果作必要的校正。

4.2.3 水样体积的校正

在量取测定水样之前向水样加入的试剂溶液超过1%体积时，按式(1)进行体积校正：

$$V=\frac{V_1V_3}{V_1+V_2} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：$V$——校正后水样体积，mL；

$V_1$——原始水样体积，mL；

$V_2$——加入试剂溶液体积，mL；

$V_3$——量取测定水样体积，mL。

4.2.4 水温、盐度、水色、透明度、pH等测试方法。

4.2.5 氯化物、化学需氧量、氨的次溴酸盐法等测试方法系等同采用国内外经典方法，其性能指标多数引自原稿，未再验证。

4.2.6 重复测定平行样之间的相对偏差限及天然样品加标回收率，若原方法中未作规定，按照GB 17378.2—1998的规定。

4.3 水样采集、贮存和运输

海水样品采样位置的确定及时空频率的选择、采样装置、采样缆及其他设备、采样瓶的洗涤与保存、现场采样操作、样品的贮存与运输、若干要求等详见 GB 17378.3。

各测项及其分析方法所需水样体积及保存方法列于表 1。

表 1 水样体积及保存方法

| 编号 | 测项及方法 | 所用采样器材质 | 水样现场预处理 | 水样用量 mL | 贮存用容器 | | 保存温度 ℃ | 保存时间 | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | P | G | | | |
| 6 | 汞 | 玻璃 | 加 $H_2SO_4$ 至 pH<2 | | | + | | 13 d | 过滤：指用 0.45 μm 滤膜过滤 |
| 6.1 | 冷原子吸收分光光度法 | | 加 $H_2SO_4$ 至 pH<2 | 100 | | | | | P：聚乙烯塑料瓶。 |
| 6.2 | 双硫腙分光光度法 | | 加 $H_2SO_4$ 至 pH<2 | 500 | | | | | G：硬质玻璃瓶。 |
| 6.3 | 金捕集冷原子吸收光度法 | | 加 $H_2SO_4$ 至 pH<2 | 200 | | | | | 水样用量指一次分析所用样品体积；采样量应乘以重复测定的次数，下同 |
| 7 | 铜 | 塑料或玻璃 | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | | + | | | 90 d | |
| 7.1 | 无火焰原子吸收分光光度法 | | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | 10 | | | | | |
| 7.2 | 阳极溶出伏安法 | | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | 10 | | | | | |
| 7.3 | 火焰原子吸收分光光度法 | | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | 100 | | | | | |
| 7.4 | 二乙氨基二硫代甲酸钠分光光度法 | | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | 200 | | | | | |
| 8 | 铅 | 玻璃或塑料 | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | | + | | | 90 d | |
| 8.1 | 无火焰原子吸收分光光度法 | | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | 200 | | | | | |
| 8.2 | 阳极溶出伏安法 | | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | 10 | | | | | |
| 8.3 | 火焰原子吸收分光光度法 | | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | 400 | | | | | |
| 8.4 | 双硫腙分光光度法 | | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | 150 | | | | | |

表 1(续)

| 编号 | 测项及方法 | 所用采样器材质 | 水样现场预处理 | 水样用量 mL | 贮存用容器 | | 保存温度 ℃ | 保存时间 | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | P | G | | | |
| 9 | 镉 | 玻璃或塑料 | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | | + | | | 90 d | |
| 9.1 | 无火焰原子吸收分光光度法 | | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | 200 | | | | | |
| 9.2 | 阳极溶出伏安法 | | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | 10 | | | | | |
| 9.3 | 火焰原子吸收分光光度法 | | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | 400 | | | | | |
| 9.4 | 双硫腙分光光度法 | | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | 50 | | | | | |
| 10 | 锌 | 玻璃或塑料 | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | | + | | | | |
| 10.1 | 火焰原子吸收分光光度法 | | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | 20 | | | | 90 d | |
| 10.2 | 阳极溶出伏安法 | | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | 10 | | | | | |
| 10.3 | 双硫腙分光光度法 | | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | 100 | | | | | |
| 11 | 总铬 | 玻璃或塑料 | 过滤加 $H_2SO_4$ 至 pH<2 | | | | | | |
| 11.1 | 二苯碳酰二肼分光光度法 | | 过滤加 $H_2SO_4$ 至 pH<2 | 1 000 | | + | 4 | 20 d | |
| 11.2 | 无火焰原子吸收分光光度法 | | 过滤加 $H_2SO_4$ 至 pH<2 | 10 | | | | | |
| 12 | 砷 | 玻璃或塑料 | 过滤加 $H_2SO_4$ 至 pH<2 | | + | + | | 三个月 | |
| 12.1 | 砷化氢-硝酸银分光光度法 | | | 200 | | | | | |
| 12.2 | 氢化物发生原子吸收分光光度法 | | | 80 | | | | | |
| 12.3 | 催化极谱法 | | | 10 | | | | | |

表 1(续)

| 编号 | 测项及方法 | 所用采样器材质 | 水样现场预处理 | 水样用量 mL | 贮存用容器 | | 保存温度 ℃ | 保存时间 | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | P | G | | | |
| 13 | 硒 | 玻璃或塑料 | 过滤加 $HNO_3$ 至 pH<2 | | + | + | | 三个月 | |
| 13.1 | 荧光分光光度法 | | | 50 | | | | | |
| 13.2 | 二氨基联苯胺分光光度法 | | | 500 | | | | | |
| 13.3 | 催化极谱法 | | | 5 | | | | | |
| 14 | 油类 | 玻璃或金属 | 现场萃取 | | | + | 4 | 10 d | |
| 14.1 | 环己烷萃取荧光分光光度法 | | | 500 | | | | | |
| 14.2 | 氟里昂-环己烷体系荧光分光光度法 | | | 500 | | | | | |
| 14.3 | 重量法 | | | 500 | | | | | |
| 14.4 | 紫外分光光度法 | | | 500 | | | | | |
| 15 | 666,DDT | 玻璃或金属 | 现场萃取 | 500 | | + | 4 | 10 d | |
| 15.1 | 气相色谱法 | | | | | | | | |
| 16 | 多氯联苯 | 玻璃或金属 | 现场萃取 | | | + | 4 | 10 d | |
| 16.1 | 气相色谱法 | | | 2 000 | | | | | |
| 17 | 狄氏剂 | 玻璃或金属 | 现场萃取 | | | + | 4 | 10 d | |
| 17.1 | 气相色谱法 | | | 2 000 | | | | | |
| 18 | 活性硅酸盐 | 玻璃或金属 | 过滤 | | + | | 4 | 3 d | |
| 18.1 | 硅钼黄法 | | | 50 | | | | | |
| 18.2 | 硅钼蓝法 | | | 20 | | | | | |
| 19 | 硫化物 | 玻璃或金属 | 每升水样加 1 mL 乙酸锌溶液(50 g/L) | | + | + | | 24 h | |
| 19.1 | 亚甲基蓝分光光度法 | | | 2 000 | | | | | |
| 19.2 | 离子选择电极法 | | | 40～200 | | | | | |
| 20 | 挥发性酚 | 玻璃或金属 | 加 $H_2PO_4$ 至 pH<4,每升水样加 2 g 硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) | 200 | | + | 4 | 24 h | |
| 20.1 | 4-氨基安替比林分光光度法 | | | | | | | | |

表 1(续)

| 编号 | 测项及方法 | 所用采样器材质 | 水样现场预处理 | 水样用量 mL | 贮存用容器 | | 保存温度 ℃ | 保存时间 | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | P | G | | | |
| 21 | 氰化物 | 玻璃或金属 | 加 NaOH 至 pH12～13 | | | + | 4 | | |
| 21.1 | 异烟酸-吡唑啉酮法 | | | 500 | | | | 24 h | |
| 21.2 | 吡啶-巴比土酸分光光度法 | | | 500 | | | | | |
| 24 | 阴离子洗涤剂 | 金属或玻璃 | | 100 | | + | | 24 h | |
| 24.1 | 亚甲基蓝分光光度法 | | | | | | | | |
| 25 | 嗅和味 | 玻璃 | | | | + | | 现场立即测定 | |
| 25.1 | 感官法 | | | | | | | | |
| 27 | pH | 玻璃、塑料或金属 | | | + | + | | 现场立即测定 | |
| 27.1 | pH 计法 | | | 50 | | | | | |
| 27.2 | pH 比色法 | | | 10 | | | | | |
| 28 | 悬浮物 | 玻璃、塑料或金属 | 现场过滤 | | + | + | | | |
| 28.1 | 重量法 | | | 50～5 000 | | | | | |
| 29 | 氯化物 | 玻璃、塑料或金属 | | | + | + | | 30 d | |
| 29.1 | 银量滴定法 | | | 100 | | | | | |
| 30 | 盐度 | 玻璃塑料或金属 | | | + | + | | 90 d | |
| 30.1 | 盐度计法 | | | 250 | | | | | |
| 31 | 浑浊度 | 玻璃、塑料或金属 | | | + | + | | 24 h | |
| 31.1 | 目视比浊法 | | | 100 | | | | 若加 0.5% $HgCl_2$ 可保存 22 d | |
| 31.2 | 分光光度法 | | | 50 | | | | | |
| 31.3 | 浊度计法 | | | 100 | | | | | |
| 32 | 溶解氧 | 玻璃或金属 | 加 1 mL $MnCl_2$ 和 1 mL 碱性碘化钾 | | | + | | 现场测定 | |
| 32.1 | 碘量法 | | | 50～250 | | | | | |

表 1(完)

| 编号 | 测项及方法 | 所用采样器材质 | 水样现场预处理 | 水样用量 mL | 贮存用容器 | | 保存温度 ℃ | 保存时间 | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | P | G | | | |
| 33 | 化学需氧量 | 玻璃或金属 | | | + | + | | 现场测定 | |
| 33.1 | 碱性高锰酸钾法 | | | 100 | | | | | |
| 34 | 生化需氧量 | 玻璃或金属 | | | | + | 4 | 6 h | 冷冻可保存 48 h |
| 34.1 | 五日培养法($BOD_5$) | | | 300 | | | | | |
| 34.2 | 两日培养法($BOD_2$) | | | 300 | | | | | |
| 35 | 总有机碳 | 玻璃或金属 | | | | + | | 立即测定 | 详见 31.1.8.7 |
| 35.1 | 过硫酸钾氧化法 | | | 20 | | | | | |
| 36 | 无机氮 | | | | | | | | |
| 37 | 氨 | 玻璃、塑料或金属 | 过滤 | | + | + | | 3 h | |
| 37.1 | 靛酚蓝分光光度法 | | | 35 | | | | | |
| 37.2 | 次溴酸盐氧化法 | | | 50 | | | | | |
| 38 | 亚硝酸盐 | 玻璃、塑料或金属 | 过滤 | | + | + | | 3 h | 如 −20℃冷冻可保存 7 d |
| 38.1 | 萘乙二胺分光光度法 | | | 50 | | | | | |
| 39 | 硝酸盐 | 玻璃、塑料或金属 | 过滤 | | + | + | | 3 h | |
| 35.1 | 镉柱还原法(注) | | | 50 | | | | | |
| 36 | 无机磷 | 玻璃、塑料或金属 | 过滤 | | + | + | | | |
| 36.1 | 磷钼蓝分光光度法 | | | 50 | | | | 立即测定 | 若不能立即测定，应置于冰箱中保存，但不能超过 48 h |
| 36.2 | 磷钼蓝-萃取分光光度法 | | | 250 | | | | | |

注：锌镉法与本方法等效使用，详见 GB 12763.4—91。

## 5 检出限

各测定方法的检出限(XN)列于表 2。

表 2 海水分析方法检出限(XN)(参考值)一览表

| 编号 | 测项及分析方法 | XN,μg/L |
|---|---|---|
| 6 | 汞 | |
| 6.1 | 冷原子吸收分光光度法 | $1.0\times10^{-3}$ |
| 6.2 | 双硫腙分光光度法 | 0.4 |
| 6.3 | 金捕集冷原子吸收光度法 | $2.7\times10^{-3}$ |
| 7 | 铜 | |
| 7.1 | 无火焰原子吸收分光光度法 | 0.2 |
| 7.2 | 阳极溶出伏安法 | 0.6 |
| 7.3 | 火焰原子吸收分光光度法 | 1.1 |
| 7.4 | 二乙氨基二硫代甲酸钠分光光度法 | 0.08 |
| 8 | 铅 | |
| 8.1 | 无火焰原子吸收分光光度法 | 0.03 |
| 8.2 | 阳极溶出伏安法 | 0.3 |
| 8.3 | 火焰原子吸收分光光度法 | 1.8 |
| 8.4 | 双硫腙分光光度法 | 1.4 |
| 9 | 镉 | |
| 9.1 | 无火焰原子吸收分光光度法 | 0.01 |
| 9.2 | 阳极溶出伏安法 | 0.09 |
| 9.3 | 火焰原子吸收分光光度法 | 0.3 |
| 9.4 | 双硫腙分光光度法 | 3.6 |
| 10 | 锌 | |
| 10.1 | 火焰原子吸收分光光度法 | 3.1 |
| 10.2 | 阳极溶出伏安法 | 1.2 |
| 10.3 | 双硫腙分光光度法 | 1.9 |
| 11 | 总铬 | |
| 11.1 | 二苯碳酰二肼分光光度法 | 0.3 |
| 11.2 | 无火焰原子吸收分光光度法 | 0.4 |
| 12 | 砷 | |
| 12.1 | 砷化氢-硝酸银分光光度法 | 0.4 |
| 12.2 | 氢化物发生原子吸收分光光度法 | 0.06 |
| 12.3 | 催化极谱法 | 1.1 |
| 13 | 硒 | |
| 13.1 | 荧光分光光度法 | 0.2 |
| 13.2 | 二氨基联苯胺分光光度法 | 0.4 |
| 13.3 | 催化极谱法 | 0.1 |
| 14 | 油类 | |
| 14.1 | 环已烷萃取荧光分光光度法 | 1.0 |
| 14.2 | 氟里昂-环已烷体系荧光分光光度法 | 2.5 |
| 14.3 | 重量法 | $2.0\times10^{2}$ |
| 14.4 | 紫外分光光度法 | 3.5 |
| 15 | 666<br>DDT<br>15.1 气相色谱法 | $1.0\times10^{-3}$<br>$3.8\times10^{-3}$(总量) |
| 16 | 多氯联苯 | |

表 2(续)

| 编号 | 测项及分析方法 | XN,μg/L |
|---|---|---|
| 16.1 | 气相色谱法 | |
| 17 | 狄氏剂 | |
| 17.1 | 气相色谱法 | |
| 18 | 活性硅酸盐 | |
| 18.1 | 硅钼黄法 | |
| 18.2 | 硅钼蓝法 | |
| 19 | 硫化物[1] | |
| 19.1 | 亚甲基蓝分光光度法 | 0.2 |
| 19.2 | 离子选择电极法 | 3.3 |
| 20 | 挥发性酚 | |
| 20.1 | 4-氨基安替比林分光光度法 | 1.1 |
| 21 | 氰化物[2] | |
| 21.1 | 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法 | 0.5 |
| 21.2 | 吡啶-巴比土酸分光光度法 | 0.3 |
| 22 | 水色 | |
| 22.1 | 比色法 | |
| 23 | 透明度 | |
| 23.1 | 目视法 | |
| 24 | 阴离子洗涤剂 | |
| 24.1 | 亚甲基蓝分光光度法 | 10.0 |
| 25 | 嗅和味 | |
| 25.1 | 感官法 | |
| 26 | 水温 | |
| 26.1 | 表层水温表法 | |
| 26.2 | 颠倒温度表法 | |
| 27 | pH | |
| 27.1 | pH 计法 | |
| 27.2 | pH 比色法 | |
| 28 | 悬浮物 | |
| 28.1 | 重量法 | |
| 29 | 氯化物 | |
| 29.1 | 银量滴定法 | |
| 30 | 盐度 | |
| 30.1 | 盐度计法 | |
| 31 | 浑浊度 | |
| 31.1 | 目视比浊法 | |
| 31.2 | 分光光度法 | |
| 31.3 | 浊度计法 | |
| 32 | 溶解氧 | |
| 32.1 | 碘量法 | |
| 33 | 化学需氧量 | |
| 33.1 | 碱性高锰酸钾法 | |
| 34 | 生化需氧量 | |
| 34.1 | 五日培养法($BOD_5$) | |
| 34.2 | 两日培养法($BOD_2$) | |
| 35 | 总有机碳 | |
| 35.1 | 过硫酸钾氧化法 | |

表 2(完)

| 编号 | 测项及分析方法 | XN,μg/L |
|---|---|---|
| 36 | 无机氮 | |
| 37<br>37.1<br>37.2 | 氨<br>靛酚蓝分光光度法<br>次溴酸盐氧化法 | |
| 38<br>38.1 | 亚硝酸盐<br>萘乙二胺分光光度法 | |
| 39<br>39.1<br>39.2 | 硝酸盐<br>镉柱还原法<br>锌-镉还原法 | |
| 40<br>40.1<br>40.2 | 无机磷<br>磷钼蓝分光光度法<br>磷钼蓝萃取分光光度法 | <br><br>0.2 |

注

1 硫化物以 $S^{2-}$ 表示。

2 氰化物以 $CN^-$ 表示

## 6 汞

### 6.1 冷原子吸收分光光度法

#### 6.1.1 范围和应用领域

适用于大洋、近岸及河口区海水中汞的测定。

检出限:$1.0\times10^{-3}$ μg/L。

#### 6.1.2 方法原理

水样经硫酸-过硫酸钾消化,在还原剂氯化亚锡的作用下,汞离子被还原为金属汞,采用气-液平衡开路吸气系统,在 253.7 nm 波长测定汞原子特征吸收值。

#### 6.1.3 试剂及其配制

除非另作说明,本法所用试剂均为分析纯,水为无汞纯水或等效纯水。

6.1.3.1 过硫酸钾($K_2S_2O_8$)

6.1.3.2 无水氯化钙($CaCl_2$):用于装填干燥管。

6.1.3.3 低汞海水:表层海水经滤纸过滤,汞含量应低于 0.005 μg/L。

6.1.3.4 硝酸溶液:1+19

将 50 mL 硝酸($\rho$=1.42 g/mL)用水稀释至 1 000 mL。

6.1.3.5 硫酸溶液:1+1

在搅拌下将 500 mL 硫酸($\rho$=1.84 g/mL)缓慢地加到 500 mL 水中。

6.1.3.6 硫酸溶液:0.5 mol/L

在搅拌下将 28 mL 硫酸($\rho$=1.84 g/mL)缓慢地加到水中,并稀释至 1 L。

6.1.3.7 盐酸溶液:1+1

将盐酸($\rho$=1.19 g/mL)用等体积水稀释。

6.1.3.8 盐酸羟胺溶液:100 g/L

称取 25 g 盐酸羟胺($NH_2OH\cdot HCl$)溶于水中,并稀释至 250 mL。

6.1.3.9 氯化亚锡溶液

称取 100 g 氯化亚锡($SnCl_2$)于烧杯中,加入 500 mL 盐酸溶液(6.1.3.7),加热至氯化亚锡完全溶

解，冷却后盛于试剂瓶中。临用时加等体积水稀释。汞杂质高时，通入氮气除汞，直至汞含量检不出。

6.1.3.10 汞标准贮备溶液：1.00 mg/mL-Hg。

称取 0.135 4 g 氯化汞($HgCl_2$)，预先在硫酸干燥器中干燥)于 10 mL 烧杯中，用硝酸溶液(6.1.3.4)溶解，全量移入 100 mL 量瓶中，加硝酸溶液(6.1.3.4)稀释至刻度，混匀。盛于棕色硼硅玻璃试剂瓶中，此溶液 1.00 mL 含 1.00 mg 汞，保存期为一年。

6.1.3.11 汞标准中间溶液：10.0 μg/mL

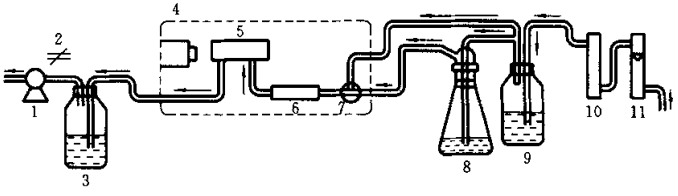
移取 1.00 mL 汞标准贮备溶液(6.1.3.10)于 100 mL 量瓶中，加硝酸溶液(6.1.3.4)稀释至刻度，混匀。此溶液 1.00 mL 含 10.0 μg 汞，保存期一星期。

6.1.3.12 汞标准使用溶液：0.100 μg/mL

移取 1.00 mL 汞标准中间溶液(6.1.3.11)于 100 mL 量瓶中，加硫酸溶液(6.1.3.6)稀释至刻度，混匀。此溶液 1.00 mL 含 0.100 μg 汞。当日配制。

6.1.4 仪器及设备

——测汞装置见图 1。




1—抽气泵；2—空气流量调节阀；3—含汞废气吸收器；4—测汞仪；5—光吸收池；6—干燥管；
7—三通阀；8—汞蒸气发生瓶；9—空气净化装置；10—活性碳吸收器；11—气体流量计

图 1 冷原子吸收测汞装置

——汞蒸气发生瓶：用 250 mL 锥形玻璃洗瓶改制而成，截割洗瓶通气管下端，恰使管端刚离开待测的液面；

——量瓶：100 mL；

——刻度吸管：0.2，0.5，1，2，5 mL；

——移液吸管：1 mL；

——试剂瓶：250，500，1 000 mL，棕色 250 mL；

——锥形瓶：250 mL；

——一般实验室常备仪器和设备。

6.1.5 分析步骤

6.1.5.1 绘制标准曲线

6.1.5.1.1 取 6 个汞蒸气发生瓶，分别加入 100 mL 低汞海水(6.1.3.3)，2.5 mL 硫酸溶液(6.1.3.5)，摇匀，用 0.2 mL 刻度吸管分别移入 0，0.010，0.020，0.040，0.060，0.080 mL 汞标准使用液(6.1.3.12)，混匀。

6.1.5.1.2 将测汞系统上的三通开关(7)转至调零档，以 1～1.5 L/min 流速的空气通过光吸收池。

6.1.5.1.3 将汞蒸气发生瓶依次连接于测汞系统中，加入 2.0 mL 氯化亚锡溶液(6.1.3.9)，塞紧瓶塞，剧烈振摇 1 min。

6.1.5.1.4 调节测汞仪零点，把三通开关转至测定档，测其吸光值 $A_i$。

6.1.5.1.5 将数据记入附录表 A1 中，吸光值 $A_i-A_0$(标准空白)为纵坐标，相应的汞量(μg)为横坐标，绘制标准曲线。

6.1.5.2 水样测定

6.1.5.2.1 量取 100 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中，加 2.5 mL 硫酸溶液(6.1.3.5)，0.25 g 过硫酸钾

(6.1.3.1)放置在常温下消化 15 h 以上,或加热煮沸 1 min 后冷却至室温(采样时也可先按计量加入上述两种消化剂)。滴加 2 mL 盐酸羟胺溶液(6.1.3.8)。

6.1.5.2.2 将水样转移入汞蒸气发生瓶(注意赶尽氯气!)其余按照 6.1.5.1.2～6.1.5.1.4 步骤测定其吸光值 $A_w$。

6.1.5.2.3 量取 100 mL 无汞纯水,按以上步骤测定分析空白值 $A_b$,将测定数据记录表 A1 中。

6.1.6 记录和计算

将样品测定数据记入附录表 A2 中,由($\overline{A}_w-\overline{A}_b=A$)值查标准曲线得汞量 $m$,或用线性回归计算 $m$ 值:$m=\frac{A-a}{b}$,按式(2)计算水样中汞浓度。

$$c_{Hg}=\frac{m}{V}\times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中:$c_{Hg}$——水样中汞浓度,μg/L;

$V$——水样体积,mL;

$m$——水样中汞含量,μg;

$a$——曲线截距;

$b$——曲线斜率。

6.1.7 精密度和准确度

六个实验室测定同一天然海水加标样品,内含:汞 1.25 μg/L。

相对误差:0.50%;重复性($r$):0.17 μg/L;

重复性相对标准偏差:4.8%;再现性($R$):0.37 μg/L;再现性相对标准偏差:9.3%。

6.1.8 注意事项

6.1.8.1 汞离子在蒸馏水中极不稳定,因此,汞的标准系列应配於过滤的表层海水或 2%的氯化钠溶液中。

6.1.8.2 氯气影响测定结果,在测定前必须除净消化样品中的氯气,否则结果偏高。

6.1.8.3 所用器皿,均须用 1+3 硝酸溶液浸泡 1 d 以上,并检查合格。

6.1.8.4 用过的汞蒸气发生瓶,须用酸性高锰酸钾溶液洗涤,再用水洗净。

6.2 双硫腙分光光度法

6.2.1 适用范围和应用领域

适用于近岸排污口、港口及工业排污水域,含汞较高的水样,不适用于远海及大洋等低汞海水的测定。

检出限:0.4 μg/L。

6.2.2 方法原理

汞在酸性条件下,用高锰酸钾氧化成离子汞,再用氯化亚锡将离子汞还原成原子汞蒸气。随载气进入高锰酸钾吸收液中,再以双硫腙-四氯化碳溶液萃取。汞与双硫腙反应生成橙色螯合物,于 485 nm 处测定吸光值。

6.2.3 试剂及其配制

除非另作说明,本法所用试剂均为分析纯,水为无汞去离子水或等效纯水。

6.2.3.1 汞标准溶液

6.2.3.1.1 汞标准贮备溶液:100.0 μg/mL-Hg

称取 0.135 4 g 氯化汞($HgCl_2$,优级纯)于 100 mL 烧杯中,用硫酸溶液(6.2.3.2)溶解后,全量移入 1 000 mL 量瓶中,再用硫酸溶液(6.2.3.2)稀释至标线,混匀。

6.2.3.1.2 汞标准使用溶液:1.00 μg/mL

移取 1.00 mL 汞标准贮备溶液(6.2.3.1.1)于 100 mL 量瓶中,用硫酸溶液(6.2.3.2)稀至标线,混匀。

6.2.3.2 硫酸溶液：$c(1/2H_2SO_4)=1$ mol/L

量取 28 mL 硫酸($H_2SO_4$，$\rho=1.84$ g/mL，优级纯)在不断搅拌下滴加于 9 mL 水中，混匀。

6.2.3.3 硫酸溶液：1+1

将 500 mL 硫酸($H_2SO_4$，$\rho=1.84$ g/mL，优级纯)在不断搅拌下，缓慢地倒入同体积的水中，混匀。冷却后盛于 1 000 mL 试剂瓶中。

6.2.3.4 高锰酸钾溶液：50 g/L

称取 5 g 高锰酸钾($KMnO_4$)，溶于水中并稀至 100 mL，混匀。于棕色试剂瓶中保存。

6.2.3.5 吸收液

分别取 10 mL 硫酸溶液(6.2.3.3)和 10 mL 高锰酸钾溶液(6.2.3.4)混合，加水稀至 100 mL，混匀。

6.2.3.6 氯化亚锡溶液

称取 100 g 氯化亚锡($SnCl_2\cdot 2H_2O$)于烧杯中，加入 500 mL 1+1 盐酸溶液，加热至氯化亚锡完全溶解，冷却后盛于棕色试剂瓶中，于冰箱中保存。

6.2.3.7 双硫腙-四氯化碳溶液

6.2.3.7.1 双硫腙贮备液

称取 100 mg 双硫腙($C_6H_5N:NCSNHNHC_6H_5$)，溶于 20 mL 三氯甲烷($CHCl_3$)及 80 mL 四氯化碳(6.2.3.11)中，滤入 250 mL 分液漏斗，加 100 mL 稀氨水(1+50)振摇萃取，此时双硫腙生成铵盐进入水相。将下层有机相转入第二个分液漏斗，再加 100 mL 稀氨水(1+50)萃取一次。弃去有机相，合并水相。用四氯化碳(6.2.3.11)洗涤水相三次(每次 30 mL)，弃去有机相。向水相中滴加 1+2 盐酸溶液至水溶液呈酸性，此时双硫腙以紫黑色片状结晶析出。用 250 mL 四氯化碳(6.2.3.11)分三次振荡提取，合并有机相，再经塞有脱脂棉的分液漏斗将有机相滤入棕色试剂瓶中(弃去初流液 5 mL)。加入盐酸羟胺的硫酸溶液〔10 mL 盐酸羟胺溶液(6.2.3.8)和 10 mL 硫酸溶液(6.2.3.2)的混合液〕，覆于有机相液面上，置于冰箱中保存备用。

6.2.3.7.2 双硫腙使用液：透光率 $T=70\%$(吸光值 $A_2=0.155$)

双硫腙使用液的浓度以透光率($T\%$)表示(规定在 500 nm 波长，1 cm 测定池)。

配制方法及步骤：

取 1.00 mL 双硫腙贮备液(6.2.3.7.1)于具塞比色管中，加四氯化碳(6.2.3.11)稀释至一定体积($V_3$)，通常为 10 mL，以四氯化碳(6.2.3.11)为参比液调零点，在 500 nm 波长，1 cm 测定池测其吸光值($A_1$)

按所需使用液的浓度吸光值($A_2$)和所需体积($V_2$)见表 3 所列参数计算出移取贮备液的毫升数($V_1$)。

$$V_1=\frac{V_2\times A_2\times 1}{V_3A_1} \qquad \cdots\cdots(3)$$

表 3

| 透光率 | 吸光值($A_2$) | 应用领域 |
|---|---|---|
| 70% | 0.155 | 铅、汞 |
| 50% | 0.301 | 锌、镉 |
| 30% | 0.523 | 镉 |
| 20% | 0.699 | 镉 |
| 15% | 0.824 | |

6.2.3.8 盐酸羟胺溶液：100 g/L

称取 10 g 盐酸羟胺($NH_2OH\cdot HCl$)加水溶解，并稀释至 100 mL，每次用 5 mL 双硫腙使用液

(6.2.3.7.2)萃取数次，至有机相呈绿色为止，弃去有机相，水相盛于试剂瓶中。

6.2.3.9 氨水溶液：$c(NH_3 \cdot H_2O)=1.0$ mol/L

若需精制可选用等温扩散法提纯：

分别取 500 mL 氨水($NH_3 \cdot H_2O$，$\rho=0.90$ g/L)和 500 mL 去离子水分别放入烧杯中，置于同一个空干燥器中，加盖，放置两昼夜以上，将吸收提纯后的氨水用盐酸溶液($c$HCl=1.0 mol/L)标定其浓度，再用水稀释至 1.0 mol/L。

6.2.3.10 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-$Na_2$)溶液：50 g/L

称取 5 g 乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}Na_2O_8 \cdot 2H_2O$)，加水溶解并稀释至 100 mL。每次用 5 mL 双硫腙使用液(6.2.3.7.2)提取数次，至有机相为绿色，弃去有机相，水相盛于滴瓶中。

6.2.3.11 四氯化碳($CCl_4$)：优级纯，或经纯化处理。

6.2.4 仪器及设备

——分光光度计；

——汞蒸气发生瓶：250 mL；

——活芯气体采样管(包氏吸收管)：10 mL；

——锥形分液漏斗：50，250，500 mL；

——具塞比色管：25 mL；

——短颈平底烧瓶：500 mL，24 号标准口；

——抽气泵；

——气体流量计；

——水流唧筒或医用注射器：100 mL；

——可调温电炉：1 000 W；

——一般实验室常备仪器和设备。

6.2.5 分析步骤

6.2.5.1 样品消化

量取 500 mL 海水样品，置于平底烧瓶中，加入 10 mL 硫酸溶液(6.2.3.3)，2 mL 高锰酸钾溶液(6.2.3.4)混匀。于电炉上加热升温至 70℃，保持 20 min，然后冷却至室温。消化中若高锰酸钾颜色褪尽需适当补加高锰酸钾溶液(6.2.3.4)至紫红色稳定不变。

6.2.5.2 绘制标准曲线

6.2.5.2.1 取 6 支具塞比色管，各加入 10.0 mL 吸收液(6.2.3.5)，分别加入汞标准使用溶液(6.2.3.1.2)0，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00 mL，加水补足至 20 mL。

6.2.5.2.2 滴加盐酸羟胺溶液(6.2.3.8)，振摇至颜色褪尽，开盖放置 30 min。

6.2.5.2.3 向比色管中加 5.0 mL 双硫腙使用液(6.2.3.7.2)剧烈振荡 200 次(过程中开盖放气一次)，静置分层，用水流唧筒(或医用注射器)吸去上层水相。再用水洗涤有机相 2～3 次(每次用水约 20 mL)，振荡 50 次即可，吸去水相。

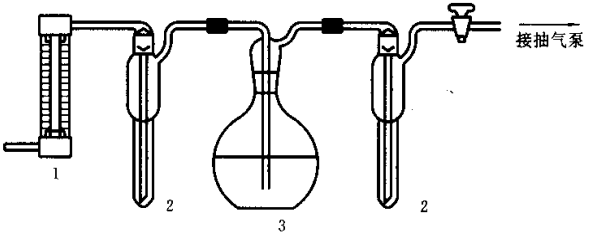
6.2.5.2.4 加入 10 mL 氨水溶液(6.2.3.9)及 2 滴 EDTA-$Na_2$ 溶液(6.2.3.10)振荡 30 次，静置分层，同上法吸去水相。再加入 10 mL 氨水溶液(6.2.3.9)振荡 30 次，移入 50 mL 分液漏斗中。

6.2.5.2.5 将有机相通过塞有脱脂棉的分液漏斗，滤入干燥的 1 cm 测定池中，以四氯化碳(6.2.3.11)调零，于波长 485 nm 处测定吸光值 $A_i$ 和 $A_0$(标准空白)。将数据记入附录表 A1 中。

6.2.5.2.6 以 $A_i-A_0$ 为纵坐标，相应的含汞微克数为横坐标，绘制标准曲线。

6.2.5.3 样品测定

6.2.5.3.1 向消化完的样品中，滴加盐酸羟胺溶液(6.2.3.8)，使过量的高锰酸钾颜色褪去。然后按图 2 接入曝气-吸收装置系统。




1—气体流量计；2—活芯气体采样管；3—汞蒸气发生瓶

图 2 曝气-吸收装置图

6.2.5.3.2 取两个活芯气体采样管(包氏吸收管)，各加入 10 mL 吸收液(6.2.3.5)，按曝气-吸收装置示意图将气路系统接好。第一级吸收管(1)是除去载气中的汞，不必每次更换。

6.2.5.3.3 向水蒸气发生瓶中加入 5 mL 氯化亚锡溶液(6.2.3.6)，立即塞紧瓶塞，接通抽气泵，以 1 500 mL/min的流速曝气 15 min。

6.2.5.3.4 取下第二级吸收管(2)，将吸收液全量移入具塞比色管中。用总量为 10 mL 的水分三次洗涤吸收管(2)，洗涤液并入比色管中。滴加盐酸羟胺溶液(6.2.3.8)至红色褪尽后，再加入 2 滴(共约 7～8 滴)，充分振荡，开盖放置 30 min。

6.2.5.3.5 以下按 6.2.5.2.3～6.2.5.2.5 步骤测定吸光值 $A_w$。

6.2.5.4 空白测定

空白与样品同时平行测定，以无汞纯水代替样品，其消化及测定的步骤和条件与样品完全相同。测得吸光值 $A_b$。

6.2.6 记录与计算

将测得数据记入附录表 A2 中，由测得的吸光值 $A_w-A_b$ 查标准曲线或用线性回归方程计算得水样中汞的微克数 $m$。按式(4)计算水样中汞的浓度。

$$c_{Hg}=\frac{m}{V}\times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(4)$$

式中：$c_{Hg}$——水样中汞的浓度，μg/L；

$m$——由标准曲线查得的汞量，μg；

$V$——水样体积，mL。

6.2.7 精密度和准确度

四个实验室测定同一天然海水加标样品，内含：汞 200 μg/L，相对误差：6.1%；重复性($r$)：17 μg/L；

重复性相对标准偏差：3.4%；再现性($R$)：36 μg/L；再现性相对标准偏差：6.9%。

6.2.8 注意事项

6.2.8.1 所用玻璃仪器均须用 1+9 硝酸($HNO_3$)溶液浸泡，清洗干净备用。

6.2.8.2 二价锰($Mn^{2+}$)必须洗除干净，否则影响测定。

6.2.8.3 振摇(6.2.5.2.4 步骤)时强度不宜过大，并且各管振荡强度与次数尽可能一致。

6.3 金捕集冷原子吸收光度法

6.3.1 适用范围和应用领域

适用于大洋水、近岸海水、地面水、以及自来水超痕量汞的测定。

检出限：$2.7\times10^{-3}$ μg/L。

有机质、氧化性物质和其他易挥发物质，会降低或破坏金丝的捕集能力，当测定受污染较重的水体时，须先经高倍稀释。

6.3.2 方法原理

样品经硫酸-过硫酸钾消化，有机汞转化为无机汞，在还原剂氯化亚锡的作用下，汞离子还原为金属汞，汞蒸气被载气带入金捕集器与金丝生成金汞齐。加热金丝，释放汞蒸气，由载气导入测汞仪吸收池中。在 253.7 nm 波长，测定汞原子特征吸光值。

6.3.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂均指分析纯，水均指无汞纯水或等效纯水。

6.3.3.1 汞标准溶液

6.3.3.1.1 汞标准贮备溶液：1.00 mg/mL-Hg。

准确称取 0.135 4 g 氯化汞($HgCl_2$，优级纯，预先在硫酸干燥器中干燥)于 10 mL 烧杯中，用硝酸溶液(6.3.3.2)溶解，全量移入 100 mL 棕色量瓶中，加入 1.00 mL 重铬酸钾溶液(6.3.3.10)，用硝酸溶液(6.3.3.2)稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含 1.00 mg 汞。冰箱保存。

6.3.3.1.2 汞标准中间溶液：10.0 μg/mL。

量取 1.00 mL 汞标准贮备溶液(6.3.3.1.1)于 100 mL 量瓶中〔瓶内预先加入约 50 mL 硝酸溶液(6.3.3.2)〕，加入 1.0 mL 重铬酸钾溶液(6.3.3.10)，用硝酸溶液(6.3.3.2)稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含 10.0 μg 汞，冰箱保存。

6.3.3.1.3 汞标准使用溶液：0.100 μg/mL。

量取 1.00 mL 汞标准中间溶液(6.3.3.1.2)于 100 mL 量瓶中〔瓶内预先加入约 50 mL 硝酸溶液(6.3.3.2)〕，加入 1.0 mL 重铬酸钾溶液(6.3.3.10)，用硝酸溶液(6.3.3.2)稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含 0.100 μg 汞。冰箱保存。此溶液可使用二个月。

6.3.3.2 硝酸溶液：1+19。

量取 50 mL 硝酸($HNO_3$，$\rho$=1.42 g/mL，优级纯)加到 950 mL 去离子水中，混匀。

6.3.3.3 硫酸($H_2SO_4$)：$\rho$=1.84 g/mL，工艺超纯。

6.3.3.4 过硫酸钾溶液：50 g/L。

称取 5.0 g 过硫酸钾($K_2S_2O_8$，优级纯)，溶于水并稀释至 100 mL，贮存于试剂瓶中。

6.3.3.5 盐酸羟胺溶液：100 g/L。

称取 25.0 g 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)溶于水并稀释至 250 mL，贮存于试剂瓶中。

6.3.3.6 氯化亚锡溶液：100 g/L。

称取 10.0 g 氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$，优级纯)，加于 90 mL 盐酸溶液(6.3.3.7)中，加热溶解，加盐酸溶液(6.3.3.7)稀释至 100 mL。贮存于试剂瓶中。临用现配。

6.3.3.7 盐酸溶液：1+1。

量取 50 mL 盐酸(HCl，$\rho$=1.19 g/mL，优级纯)缓慢倾入 50 mL 水中。

6.3.3.8 无水氯化钙($CaCl_2$)

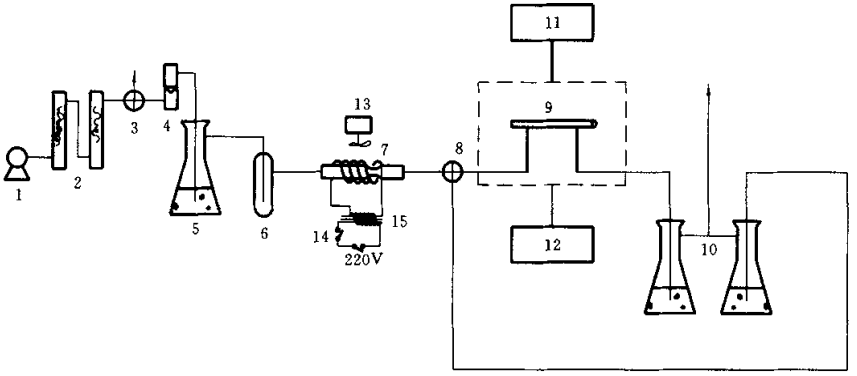
6.3.3.9 活性炭：Ⅱ型颗粒。

6.3.3.10 重铬酸钾溶液：0.5 g/L。

称取 0.5 g 重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)，溶于水，并稀释至 1 L。

6.3.4 仪器及设备

——金捕集冷原子吸收测汞仪见图 3。




1—空气压缩机；2—气体净化装置；3—气体流量调节三通阀；4—转子流量计；5—反应瓶；6—缓冲瓶；7—金捕集器；8—汞蒸气导入三通阀；9—测汞仪吸收池；10—尾气吸收瓶；11—记录仪；12—交流稳压器；13—电吹风；14—金捕集器加热开关；15—调压变压器

图 3　金捕集冷原子吸收测汞装置

——交流稳压器：1 kVA；

——气体压缩机；

——10 mV 长图自动平衡记录仪，走纸速度 300 mm/h；

——空气净化装置：使用带有气体进、出口的体积为 500 mL 左右的硬质玻璃瓶二个，一个装无水氯化钙(6.3.3.8)，另一个装活性炭(6.3.3.9)。压缩空气从下口进入，通过固体试剂，由上口排出。空气先进入装有无水氯化钙的瓶以除去空气中的水分，再进入装有活性炭的瓶以除去汞；

——金捕集器：一支长 150 mm，内径 $\phi$5～8 mm 的石英管，在通仪器一端 1/3 处，管壁有一凹陷，以阻挡金丝移动。石英管内装 2 g 金丝(纯度 99.99%，$\phi$0.2 mm)。管外用电炉丝均匀缠绕数十圈。其电流为 6 A；

——金捕集加热系统：2 kVA 调压变压器一台，开关一个。调压变压器输入 220 V，输出 40 V 左右。

——转子流量计：量程 300～3 000 mL/min；

——电吹风；

——反应瓶：由 250 mL 玻璃洗瓶改装。如图 4 所示；

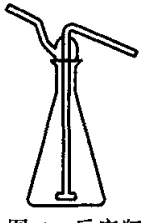


图 4　反应瓶

——定量吸液管：2 mL；

——量瓶：100 mL；

——试剂瓶：250，500 mL；

——量筒：5，50，100，250，500 mL；

——玻璃三通阀；

——缓冲瓶；

——样品瓶：250，500 mL 磨口硬质玻璃；

——微量进样器:100 μL;

——一般实验室常备仪器和设备。

6.3.5 分析步骤

6.3.5.1 样品制备

现场取样后,注入样品瓶中,立即进行样品消化。每 100 mL 水样加入 2.5 mL 硫酸(6.3.3.3)和 5.0 mL过硫酸钾(6.3.3.4),混匀。并将样品瓶用塑料袋包装好运回实验室,放置,冷消化 15 h 以上。此为样品消化液 D。

6.3.5.2 样品测定

6.3.5.2.1 移取消化液 D107.5 mL 于反应瓶(5)中。

6.3.5.2.2 将载气接至反应瓶(5)进气端,另一端放空,提起载气进气端至液面上方。通入载气半分钟,排除瓶内气相部分中的酸气。

注意:切勿使样品鼓泡。

6.3.5.2.3 加入 2.0 mL 氯化亚锡溶液(6.3.3.6),迅速按图 3 所示接好装置。玻璃三通阀(8)转向尾气吸收瓶(10)。转动玻璃三通阀(3),调载气流量为 2.0 L/min,鼓气 3 min。

6.3.5.2.4 取下反应瓶(5),并连接缓冲瓶(6)和转子流量计(4),继续通载气半分钟,排除金捕集器中残留水气。然后将玻璃三通阀(8)转向仪器吸收池。调载气流量 0.5 L/min,接通金捕集器加热开关,电阻丝红热,汞蒸气释放,并被载气导入吸收池。当仪器信号达最大值($A_w$)时,立即关闭加热开关。

6.3.5.2.5 调载气流量回到 2.0 L/min,并打开电吹风,用冷风冷却电阻丝。准备下一次分析。

6.3.5.3 绘制标准曲线

量取 100 mL 无汞纯水,移入反应瓶中,分别用微量进样器加入:0,0.02,0.04,0.06,0.08,0.10 mL 汞标准使用溶液(6.3.3.1.3)。

按 6.3.5.2～6.3.5.3.5 步骤逐个测定吸收值 $A_i$。以吸收值 $A_i-A_0$(标准空白)为纵坐标,相应的汞量(μg)为横坐标,绘制标准曲线。

6.3.6 记录与计算

将测定数据记入附录表 A2 中,由 $A_w-A_b$ 值从工作曲线上查得或以线性回归方程计算水样中汞量 $m$。

$$m=\frac{A-a}{b} \qquad \cdots\cdots(5)$$

式中:$m$——水样中汞含量,μg;

$A$——水样吸光值 $A_w-A_b$;

$a$——截距;

$b$——斜率。

$$c_{Hg}=\frac{m}{V}\times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(6)$$

式中:$c_{Hg}$——水样中汞浓度,μg/L;

$m$——测得汞量,μg;

$V$——水样体积=100 mL。

6.3.7 精密度和准确度

五个实验室测定同一天然海水加标样品,内含:汞 1.25 μg/L,相对误差:2.9%;重复性($r$):0.25 μg/L;重复性相对标准偏差:7.2%;再现性($R$):0.28 μg/L;再现性相对标准偏差:8.1%。

6.3.8 注意事项

6.3.8.1 本方法由于超痕量级分析,器皿必须按要求严格清洗。

6.3.8.2 若遇到高含汞量样品,在测定该样之后,需再通电加热金丝除掉其上残留汞,以防影响下一样

品的测定。测定样品时，浓度应由低到高逐次进行。

6.3.8.3 金丝的保护是延长其使用寿命的关键。大量有机质和氧化性物质会破坏金丝的捕集能力。金丝加热时间不宜过长，当吸收值达最大时，应立即关闭加热开关，同时迅速冷却金丝。

6.3.8.4 若金丝捕集能力下降，可以取出金丝用20%氢氧化钠溶液浸泡一周左右；若因含氧化性物质而引起的，可用盐酸羟胺溶液(6.3.3.5)浸泡几天，然后用标准溶液检查其恢复情况。

6.3.8.5 金丝置于石英管中，不要使其缠绕过紧，要呈网状丝团，长度大约5 mm与石英管壁紧贴。

6.3.8.6 样品瓶及接触样品的容器，必须用1+1硝酸溶液浸泡1小时以上。

## 7 铜

### 7.1 无火焰原子吸收分光光度法

#### 7.1.1 适用范围和应用领域

本方法适用于海水中痕量铜的测定。

检出限：0.2 μg/L。

#### 7.1.2 方法原理

在pH5～6时，水中溶解态铜与吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)及二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)螯合，以甲基异丁酮(MIBK)萃取分离后在铜的特征谱线处测定吸光值。

#### 7.1.3 试剂及其配制

除非另有说明，所用试剂均指分析纯，水为无铜去离子水或等效纯水。

7.1.3.1 铜标准溶液

7.1.3.1.1 铜标准贮备液：1.000 mg/mL-Cu

称取0.100 0 g铜粉(含量99.99%)，置于25 mL烧杯中，加几滴水湿润，加10 mL硝酸溶液(7.1.3.9)，于电热板上加热，蒸至近干。取下稍冷，加2 mL硝酸溶液(7.1.3.9)，微热溶解。取下冷却，全量转入100 mL量瓶中，加水至标线，混匀。

7.1.3.1.2 铜标准中间液：1.000 μg/mL

移取10.0 mL铜标准贮备液(7.1.3.1.1)，置于100 mL量瓶中，加硝酸溶液(7.1.3.10)至标线，混匀。此溶液1 mL含铜100.0 μg。移取1.00 mL此溶液，置于100 mL量瓶中，加硝酸溶液(7.1.3.10)至标线，混匀。

7.1.3.1.3 铜标准使用液：20.0 μg/L

移取2.00 mL铜标准中间液(7.1.3.1.2)，置于100 mL量瓶中，加硝酸溶液(7.1.3.10)至标线，混匀。此溶液1.00 mL含铜0.020 0 μg。

7.1.3.2 酒石酸铵溶液

称取46 g酒石酸铵($C_4H_{12}O_6N_2$)，用水溶解并稀释至500 mL。用时与络合剂一起提纯。

7.1.3.3 吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)-二乙氨基二硫代氨甲酸钠(DDTC-Na)混合液

先将APDC($C_5H_{12}N_2S_2$)溶液(10 g/L)和DDTC-Na($C_5H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$)溶液(10 g/L)等体积混合，用定性滤纸过滤后再与酒石酸铵溶液(7.1.3.2)等体积混合，于分液漏斗内，加MIBK(7.1.3.5)使水相与MIBK的体积比约为6+1，萃取2 min。待分层后放出水相，弃去有机相。再按同样步骤萃取3次。最后，水相用离心机分离至清后待用。当日配制。

7.1.3.4 溴甲酚绿指示液：1 g/L

称取0.1 g溴甲酚绿($C_{21}H_{14}O_5Br_4S$)，溶于100 mL乙醇($C_2H_5OH$)溶液(7.1.3.12)中。

7.1.3.5 甲基异丁基酮(MIBK，$C_6H_{12}O$)：优级纯，如果含干扰杂质，用石英亚沸蒸馏器蒸馏提纯。

7.1.3.6 环己烷($C_6H_{12}$)—MIBK混合液：1+4

7.1.3.7 氨水($NH_3 \cdot H_2O$；$\rho$=0.90 g/mL)，优级纯

若次级氨水($NH_3 \cdot H_2O$，$\rho$=0.90 g/mL)须用等温扩散法提纯(见6.2.3.9)。

7.1.3.8 氨水溶液($NH_3 \cdot H_2O$;$\rho$=0.1 mol/L)

取氨水(7.1.3.7)稀释至约 0.1 mol/L。

7.1.3.9 硝酸溶液:($HNO_3$,超纯)1+1。

7.1.3.10 硝酸溶液:($HNO_3$,超纯)1+99。

7.1.3.11 盐酸溶液:(HCl,超纯)1+10。

7.1.3.12 乙醇溶液($C_2H_5OH$:20+80)

7.1.4 仪器及设备

——具石墨炉的原子吸收分光光度计;

——石英亚沸蒸馏器;

——离心机:2 500 r/min;

——量瓶;

——比色管:25 mL;

——移液吸管:2,10 mL;

——刻度吸管:5 mL;

——一般实验室常备仪器和设备。

7.1.5 分析步骤

7.1.5.1 绘制标准曲线

7.1.5.1.1 取 6 支 25 mL 比色管,分别加入 0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL 铜标准使用液(7.1.3.1.3),用水稀释至 10 mL,系列各点含铜分别为 0,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00 μg/L。

7.1.5.1.2 加入 1 滴溴甲酚绿指示液(7.1.3.4),用氨水溶液(7.1.3.8)和盐酸溶液(7.1.3.11)调节溶液至浅蓝色(pH5.5±pH0.5)。

7.1.5.1.3 加 2 mL 络合剂混合液(7.1.3.3)和 1.5 mL 环已烷-MIBK 混合液(7.1.3.6),振荡 2 min,静置分层。

7.1.5.1.4 移取 20.0 μL 有机相注入石墨管中,按选定的仪器工作条件(7.1.8.5)测定吸光值 $A_i$,将测定数据填于表 A5 中。

7.1.5.1.5 以测得吸光值 $A_i-A_0$(标准空白)为纵坐标,以相应铜的浓度(μg/L)为横坐标,绘制标准曲线。

7.1.5.2 水样的测定

量取 10.0 mL 水样置于 25 mL 比色管内,按分析步骤 7.1.5.1.2～7.1.5.1.4 测定吸光值 $A_w$。同时取 10.0 mL 与水样同步过滤,加酸固定的纯水,测定分析空白值 $A_b$。

7.1.6 记录与计算

将测定数据记入附录表 A3 中。由吸光值 $A_w-A_b$ 从标准曲线上查得或用线性回归计算所测水样铜的浓度,μg/L。

7.1.7 精密度和准确度

六个实验室测定同一天然海水加标样品,内含:铜 24.4 μg/L;铅 34.1 μg/L,镉 4.6 μg/L,锌 71 μg/L,铬 56.8 μg/L;砷 34.1 μg/L,硒 9.1 μg/L。相对误差:3.0%;重复性($r$):3.9 μg/L;重复性相对标准偏差:5.2%;再现性($R$):7.5 μg/L;再现性相对标准偏差:11%。

7.1.8 注意事项

7.1.8.1 所用器皿、环境都必须洁净,防止沾污。

7.1.8.2 若水样含铜量很低时,取样量可增至 20 mL,石墨炉进样量可增至 50 μL。

7.1.8.3 用氨水溶液(7.1.3.8)盐酸溶液(7.1.3.11)调 pH 至接近蓝色时,改用更稀(1+100)的氨水或盐酸溶液仔细调节恰使溶液刚变浅蓝色,以此确保在给定的 pH 范围内。

7.1.8.4 萃取后的有机相若不分离,可稳定一星期。

7.1.8.5 不同型号仪器应自选最佳条件。

7.2 阳极溶出伏安法(连续测定铜及铅、镉)

7.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于盐度大于0.5的河口水和海水中溶解铜、铅和镉的连续测定。

检出限:铜0.6 μg/L,铅0.3 μg/L,镉0.09 μg/L。

7.2.2 方法原理

水样中铜、铅和镉金属离子在极限扩散电流电位范围内,于−0.90 V恒压电解,金属离子在悬汞电极上还原生成汞齐。当电极电位均匀地由负向正方向扫描,电位到达可使该金属的汞齐发生氧化反应时,富集在电极上的该金属重新氧化成离子进入溶液。根据所得到的伏安曲线连续测定铜、铅和镉的含量。

7.2.3 试剂及其配制

除非另作说明,本法所用试剂均为分析纯。

7.2.3.1 水:去离子水经石英蒸馏器蒸馏或等效纯水。

7.2.3.2 硝酸($HNO_3$,$\rho$=1.42 g/mL,优级纯)经亚沸石英蒸馏器纯化。

7.2.3.3 硝酸溶液:1+1

硝酸(7.2.3.2)与等体积水(7.2.3.1)混匀。

7.2.3.4 硝酸溶液:1+99

1体积硝酸(7.2.3.2)与99体积水(7.2.3.1)混匀。

7.2.3.5 汞:纯度99.999%。

7.2.3.6 铜、铅和镉:纯度均为99.99%。

7.2.3.7 铜、铅和镉标准贮备溶液:1.00 g/L-Cu,1.00 g/L-Pb,1.00 g/L-Cd。分别称取0.200 0 g铜、铅和镉(7.2.3.6)于3个50 mL烧杯中,用6 mL硝酸溶液(7.2.3.3)溶解后,分别全量移入3个200 mL量瓶中,用硝酸溶液(7.2.3.4)稀释至标线,混匀。上述铜、铅和镉标准贮备溶液的浓度均为1.00 mg/mL。

7.2.3.8 铜、铅和镉标准中间溶液

分别移取5.00 mL铜、铅和0.50 mL镉标准贮备溶液(7.2.3.7)于3个50 mL量瓶中,加硝酸溶液(7.2.3.4)稀释至标线,混匀。上述铜、铅和镉标准中间溶液的浓度分别为100,100,10.0 μg/mL。

7.2.3.9 铜、铅和镉标准使用溶液

分别移取0.500 mL铜、铅和镉标准中间溶液(7.2.3.8)于3个50 mL量瓶中,用硝酸溶液(7.2.3.4)稀释至标线,混匀。上述铜、铅和镉标准使用溶液的浓度分别为1.00,1.00,0.100 μg/mL。有效期均为一星期。

7.2.3.10 硝酸溶液:($HN_3$:$\rho$=1 mol/L)。

7.2.4 仪器及设备

——多功能极谱仪;

——悬汞电极,Ag/AgCl参比电极和铂金丝辅助电极;

——钢瓶氮气(纯度99.999%);

——pH计;

——微量吸液器:50,100 μL;

——移液吸管:5,10 mL;

——量瓶:50,200 mL;

——烧杯:50 mL;

——亚沸石英蒸馏器;

——普通石英蒸馏器;

——一般实验室常备仪器和设备。

7.2.5 分析步骤

准确量取 10.0 mL 经硝酸酸化成 pH 为 1.5～2.0 的过滤水样于电解池中，按选定的仪器参数进行测定，记录铜、铅和镉的峰电流值。参考各元素的灵敏度，分别加入一定量的铜、铅和镉标准使用溶液后依同法测定，记录加入标准溶液后各元素的峰电流值。

7.2.6 记录与计算

将测得的数据记录于附录表 A4 中，水样中各重金属的浓度按式(7)计算

$$\rho_{Me}=\frac{I\rho'_{Me}V_{Me}}{(I'-I)V} \qquad \cdots\cdots(7)$$

式中：$\rho_{Me}$——水样中铜、铅和镉浓度，μg/L；

$I$——加入标准使用溶液前该金属的峰电流值，nA；

$I'$——加入标准使用溶液后该金属的峰电流值，nA；

$\rho'_{Me}$——标准使用溶液的浓度，μg/mL；

$V_{Me}$——添加的标准使用溶液体积，μL；

$V$——测定水样体积，mL。

7.2.7 精密度和准确度

六个实验室测定同一天然海水加标样品，内含：铜 9.09 μg/L，铅 34.9 μg/L，镉 10.1 μg/L。

表 4

| | 铜 | 铅 | 镉 |
|---|---|---|---|
| 相对误差，% | 4.6 | 2.0 | 3.4 |
| 重复性($r$)，μg/L | 2.8 | 9.5 | 1.8 |
| 重复性相对标准偏差，% | 11 | 10 | 6.5 |
| 再现性($R$)，μg/L | 4.8 | 11 | 2.4 |
| 再现性相对标准偏差，% | 19 | 12 | 8.5 |

7.2.8 注意事项

7.2.8.1 所用器皿使用前均用 1+1 硝酸溶液浸泡一星期，而后用重蒸馏水冲洗干净。

7.2.8.2 电解池在水样测定前用提纯过的 1 mol/L 硝酸溶液冲洗一次，再用重蒸馏水冲洗二次，电极系统也同样处理。

7.2.8.3 本方法所测定的只是水样中具有电极反应活性的金属形态。

7.2.8.4 海水中铜、铅和镉的特征峰电压分别约为－0.30，－0.52，－0.72 V，其中铅和镉的特征峰电压随盐度的变化不大，但铜的特征峰电压随盐度变化很明显，盐度为 0.5 的河口水中铜的特征峰电压约为－0.19 V。

7.2.8.5 用于酸化水样的硝酸为经亚沸石英蒸馏器重蒸馏的超纯酸，该试剂中的空白值可略而不计。

7.2.8.6 各实验室均应自行以所用的极谱仪，试验本方法各金属的线性范围及灵敏度，必要时自行选定最佳仪器参数。PAR-384 型极谱仪按表 5 的仪器参数进行测定，铜的线性范围一般仅为 0.50～20.00 μg/L，而铅和镉的线性范围至少分别为 0.30～80.0 μg/L 和 0.10～4.00 μg/L。

表 5 PAR-384 型极谱仪的仪器参数

| 参数 | 极谱技术 | 空白扣除键 | 导数键 | 正切键 | 峰定位键 |
|---|---|---|---|---|---|
| 取值 | DPS | No | Yes | No | Yes |
| 参数 | 重演键 | 除氧时间 | 悬汞电极 | 搅拌速度 | 扫描速率 |
| 取值 | 2 | 240 s | 小汞滴 | 快 | 8 mV/s |
| 参数 | 脉冲高度 | 起始电压 | 终止电压 | 电解时间 | 静止时间 |
| 取值 | 50 mV | －0.900 V | －0.100 V | 240 s | 30 s |

7.2.8.7 加标准使用溶液时，应参考加入标准溶液前的峰电流值和金属的灵敏度，选择合适体积的标准使用溶液，尽量使加入标准溶液后峰电流值的增值与未加入标准溶液时的峰电流值相接近。必要时改变标准使用溶液的浓度，使所加入的金属标准溶液的体积一般均不小于 10.0 μL，加入标准溶液后的总体积一般不大于 200 μL。

7.3 火焰原子吸收分光光度法

7.3.1 适用范围和应用领域

本方法适用于海水中痕量铜的测定。

检出限：1.1 μg/L。

7.3.2 方法原理

在 pH5～6 条件下，水中溶解态铜与吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)及二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC-Na)形成螯合物，用甲基异丁酮(MIBK)萃取富集分离后，有机相中铜在其特征吸收谱线处测定吸光值。

7.3.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法所用试剂均为分析纯，水为无铜去离子水或等效纯水。

7.3.3.1 铜标准溶液

7.3.3.1.1 铜标准贮备液：1.000 mg/mL-Cu

同 7.1.3.1—1。

7.3.3.1.2 铜标准中间溶液：100 μg/mL

移取 10.0 mL 铜标准贮备溶液(7.3.3.1.1)于 100 mL 量瓶中，用硝酸溶液(7.1.3.10)稀释至标线，混匀。

7.3.3.1.3 铜标准使用液：2.00 μg/mL

移取 2.00 mL 铜标准中间溶液(7.3.3.1.2)于 100 mL 量瓶中，用硝酸溶液(7.1.3.10)稀释至标线，混匀。

7.3.3.2 溴甲酚绿指示液：1 g/L

同 7.1.3.4。

7.3.3.3 盐酸溶液：1＋1，超纯。

7.3.3.4 甲基异丁酮：[$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$](MIBK)。

7.3.3.5 氨水溶液：1＋10

用经等温扩散法提纯后的氨水配制。

7.3.3.6 酒石酸铵溶液：$c(C_4H_{12}N_2O_6)=1$ mol/L

称取 18.4 g 酒石酸铵($C_4H_{12}N_2O_6$)，溶于水并稀释至 100 mL，用定量滤纸过滤于试剂瓶中。

7.3.3.7 吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)-二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC-Na)混合溶液

20 g/L APDC 溶液和 20 g/L DDTC-Na 溶液等体积混合，用定量滤纸过滤后与酒石酸铵溶液(7.3.3.6)等体积混合，用 1/6 体积的 MIBK(7.3.3.4)萃取 2 min。弃去有机相，水相待用(当日配制)。

7.3.4 仪器及设备

——原子吸收分光光度计；

——铜空心阴极灯；

——空气压缩机；

——钢瓶乙炔；

——洁净台：(洁净级，100 级)；

——离心器：2 500 r/min；

——锥形分液漏斗：125 mL；

——具塞刻度离心管：10 mL；

——刻度吸管:2,5 mL;

——移液吸管:2,10 mL;

——量瓶:100 mL;

——一般实验室常用仪器和设备。

7.3.5 分析步骤

7.3.5.1 绘制工作曲线

7.3.5.1.1 在锥形分液漏斗中,各加入约 50 mL 水,分别加入 0,0.40,0.80,1.20,1.60,2.00 mL 铜标准使用液(7.3.3.1.3),用水稀至 100 mL,混匀。标准系列各点含铜浓度分别为 0,8.00,16.0,24.0,32.0,40.0 μg/L。

7.3.5.1.2 各加入 2 滴溴甲酚绿指示液(7.3.3.2),用氨水溶液(7.3.3.5)和盐酸溶液(7.3.3.3)调节至浅蓝色(pH5.5±0.5)。

7.3.5.1.3 各加入 10 mL APDC-DDTC 混合溶液(7.3.3.7),混匀。

7.3.5.1.4 各加入 4.0 mL 甲基异丁酮(7.3.3.4),振荡萃取 3 min,静置分层后,弃去水相。

7.3.5.1.5 将有机相移入 10 mL 具塞刻度离心管中,另取 1 mL 甲基异丁酮(7.3.3.4)洗涤分液漏斗,有机相并入离心管。

7.3.5.1.6 加甲基异丁酮(7.3.3.4)将有机相稀释至 5 mL。手持振摇,半分钟后,于离心器上离心 1 min。

7.3.5.1.7 按选定的仪器工作条件(见 7.3.8.2)以甲基异丁酮(7.3.3.4)调零,测定吸光值 $A_i$。

7.3.5.1.8 在厘米方格纸上,以吸光值 $A_i-A_0$(标准空白)为纵坐标,以铜的浓度(μg/L)为横坐标绘制工作曲线,将测定数据填入 A6 中。

7.3.5.2 水样的测定

7.3.5.2.1 移取 100 mL 水样于锥形分液漏斗中,按 7.3.5.1.2～7.3.5.1.7 的步骤测定水样的吸光值 $A_w$。

7.3.5.2.2 量取 100 mL 与水样同步过滤、加酸固定的纯水,按同样步骤测定分析空白吸光值 $A_b$。

7.3.6 记录与计算

将测得数据记入附录 A 表 A2 中,由吸光值 $A_w-A_b$ 从工作曲线上查得或用线性回归方程计算水样含铜浓度,μg/L。

7.3.7 精密度和准确度

六个实验室测定同一天然海水加标样品,内含:铜 66.4 μg/L,铅 218 μg/L,镉 15.6 μg/L,锌 468 μg/L,铬 312 μg/L。相对误差:1.9%;重复性($r$):4.9 μg/L;

重复性相对标准偏差:2.6%;再现性($R$):5.1 μg/L;再现性相对标准偏差:2.7%。

7.3.8 注意事项

7.3.8.1 本方法所用的器皿均先用 1+1 硝酸浸泡 24 h 以上,使用前用二次去离子水冲洗干净,待用。

7.3.8.2 不同型号的原子吸收分光光度计,自行选定仪器最佳工作条件,表 6 为 WFD-$Y_2$ 型原子吸收分光光度计的仪器工作条件。

表 6 仪器工作条件

| 元　素 | 吸收波长 nm | 灯电流 mA | 狭缝 mm | 空气流量 L/h | 乙炔流量 L/h | 燃烧器位置 mm | 扩展倍数 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | 324.7 | 3 | 0.1 | 400 | 25 | 10 | 2 |

7.4 二乙氨基二硫代甲酸钠分光光度法

7.4.1 适用范围和应用领域

适用于海水及河口水中铜的测定。色度超过 20 度的污水不宜直接使用本法。

检出限：0.08 μg/L。

7.4.2 方法原理

在弱碱介质中，铜与二乙氨基二硫代甲酸钠生成黄棕色络合物，以四氯化碳萃取分离后，于 440 nm 处测定吸光值。

7.4.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂均为分析纯，水为去离子水或等效纯水。

7.4.3.1 铜标准溶液

7.4.3.1.1 铜标准贮备溶液：1.000 mg/mL-Cu

称取 0.200 0 g 铜粉（纯度 99.99%），置于 50 mL 烧杯中，加 10 mL 硝酸溶液（7.4.3.6）微热溶解，全量转入 200 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含铜 1.00 mg。

7.4.3.1.2 铜标准中间溶液：100 μg/mL

移取 10.0 mL 铜标准贮备溶液（7.4.3.1.1）至 100 mL 量瓶中，加硝酸溶液（7.4.3.7）至标线，混匀。

7.4.3.1.3 铜标准使用溶液：10.0 μg/mL

移取 10.0 mL 铜标准中间溶液（7.4.3.1.2）至 100 mL 量瓶中，加硝酸溶液（7.4.3.7）至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含铜 10.0 μg。

7.4.3.2 乙二胺四乙酸二钠-柠檬酸三铵溶液

称取 20 g 柠檬酸三铵〔$(NH_4)_3C_6H_5O_7$〕和 5 g 乙二胺四乙酸二钠（$Na_2$-EDTA），溶于水中，稀释至 100 mL，混匀。用砂芯漏斗滤去不溶物，滤液贮于试剂瓶备用。

7.4.3.3 甲酚红指示液：1 mg/mL

称取 0.1 g 甲酚红（$C_{21}H_{18}O_5S$）指示剂，溶于 20 mL 乙醇（7.4.3.10），加水至 100 mL，混匀，贮于棕色滴瓶。

7.4.3.4 二乙氨基二硫代甲酸钠（$C_5H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$）溶液：10 g/L

称取 1.0 g 二乙基二硫代氨基甲酸钠，溶于水中并稀释至 100 mL，混匀。经砂芯漏斗过滤，滤液贮于棕色瓶中，放于暗处可用两星期。

7.4.3.5 四氯化碳（$CCl_4$）。

7.4.3.6 硝酸（$HNO_3$，$\rho$=1.42 g/mL，优级纯）溶液：1+1。

7.4.3.7 硝酸溶液：1+99。

7.4.3.8 盐酸（HCl）：$\rho$=1.19 g/mL，优级纯。

7.4.3.9 氨水（$NH_3 \cdot H_2O$）：$\rho$=0.90 g/mL，优级纯。

7.4.3.10 乙醇 95%（$C_2H_5OH$）。

7.4.4 仪器及设备

——分光光度计；

——电动振荡器；

——锥形分液漏斗：250 mL；

——砂芯漏斗（G4）：$\phi$60 mm；

——一般实验室常备仪器和设备。

7.4.5 分析步骤

7.4.5.1 绘制标准曲线

7.4.5.1.1 在 6 个 250 mL 锥形分液漏斗中分别加入 200 mL 水，依次加入 0，0.10，0.20，0.30，0.40，0.50 mL 铜标准使用溶液（7.4.3.1.3），混匀。

7.4.5.1.2 加入 10 mL 二乙胺四乙酸二钠-柠檬酸三铵溶液（7.4.3.2），混匀。

7.4.5.1.3 加入 2 滴甲酚红指示液（7.4.3.3）。

7.4.5.1.4 用氨水(7.4.3.9)调节至溶液呈浅紫红色(pH8.0～8.5)。

7.4.5.1.5 加入 5 mL 二乙氨基二硫代甲酸钠溶液(7.4.3.4),混匀。放置 5 min。

7.4.5.1.6 加入 10.0 mL 四氯化碳(7.4.3.5),振摇 10 s,从分液漏斗管底放气。再振摇 2 min,静置分层。

7.4.5.1.7 在分液斗管颈处塞进少量脱脂棉,将有机相滤入 2 cm 测定池中,在 440 nm 波长处,以四氯化碳(7.4.3.5)参比调零,测定吸光值 $A_i$ 和空白溶液吸光值 $A_0$(零浓度),将测定数据填入。

7.4.5.1.8 以吸光值($A_i-A_0$)为纵坐标,相应的铜量(μg)为横坐标,绘制标准曲线。

7.4.5.2 水样的测定

7.4.5.2.1 量取 200 mL 水样置锥形分液漏斗中,按 7.4.5.1.2～7.4.5.1.7 步骤测定吸光值 $A_w$。

7.4.5.2.2 量取 200 mL 与水样同步过滤并加酸固定的无铜纯水,测定分析空白吸光值 $A_b$。

将测得数据记入附录 A 表 A2 中。

7.4.6 记录与计算

由($A_w-A_b$)值查标准曲线或用线性回归法求出相应铜量(μg),按式(8)计算结果:

$$\rho_{Cu}=\frac{m}{V}\times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(8)$$

式中:$\rho_{Cu}$——水样中铜浓度,μg/L;

$m$——相应铜量,μg;

$V$——水样体积,mL。

7.4.7 精密度和准确度

六个实验室测定同一天然海水加标样品,内含:铜 66.4 μg/L,铅 476 μg/L,镉 47.6 μg/L,锌 95.4 μg/L,铬 833 μg/L,相对误差:0.25%;重复性($r$):4.6 μg/L;

重复性相对标准偏差:2.5%;再现性($R$):7.3 μg/L;再现性相对标准偏差:3.9%。

7.4.8 注意事项

7.4.8.1 所用玻璃仪器均需先以硝酸溶液(1+3)浸泡 12 h 以上,然后用水洗净。

7.4.8.2 脱脂棉要用硝酸溶液(1+3)浸泡 4 h 后,用水洗至中性,烘干。

7.4.8.3 甲酚红指示液若在酸性时不呈黄色,示已失效,应重新配制。

## 8 铅

8.1 无火焰原子吸收分光光度法

8.1.1 适用范围和应用领域

本方法适用海水中痕量铅的测定。

检出限:0.03 μg/L。

8.1.2 方法原理

在 pH4～5 介质中,铅与吡咯烷基二硫代甲酸铵(APDC)和二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)形成螯合物,经甲基异丁酮(MIBK)-环己烷萃取分离,再以硝酸溶液反萃取,于 283.3 nm 波长,测定铅的原子吸光值。

8.1.3 试剂及其配制

除非另作说明,本法所用试剂均为分析纯,水为二次去离子无铅水或等效纯水。

8.1.3.1 亚沸水:二次去离子水经石英亚沸器蒸馏,流速约 100 mL/h。

8.1.3.2 硝酸($HNO_3$):$\rho$=1.42 g/mL。

8.1.3.3 硝酸溶液:1+1

硝酸(8.1.3.2)与等体积水(8.1.3.1)混合。

8.1.3.4 硝酸溶液:1+99

1份硝酸(8.1.3.2)与99份水(8.1.3.1)混合。

8.1.3.5 氨水($NH_3 \cdot H_2O$):$c(NH_3 \cdot H_2O)=6$ mol/L

室温扩散法提纯。

8.1.3.6 乙酸($CH_3COOH$):$\rho=1.05$ g/mL,优级纯。

8.1.3.7 甲基异丁酮(MIBK)-环己烷混合液

将240 mLMIBK($C_6H_{12}O$)和60 mL环己烷($C_6H_{12}$)在锥形分液漏斗中混合,加3 mL硝酸(8.1.3.2),振荡0.5 min,用水洗涤有机相二次,弃去水相。按此重复处理3次。最后用水洗涤至水相pH6～7,收集有机相。

8.1.3.8 吡咯烷基二硫代甲酸铵(APDC)-二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)溶液

分别称取APDC($C_5H_{12}N_2S_2$)和DDTC($C_5H_{10}NS_2Na$)各1.0 g,溶于水中,经滤纸过滤后稀释至100 mL,用MIBK-环己烷(8.1.3.7)萃取提纯3次,每次10 mL,收集的水溶液保存于冰箱中,一周内有效。

8.1.3.9 乙酸铵溶液:量取100 mL乙酸(8.1.3.6)于锥形分液漏斗中,用氨水(8.1.3.5)中和至pH5。加2 mL APDC-DDTC溶液(8.1.3.8),10 mL MIBK-环己烷混合液(8.1.3.7),振摇1 min,弃去有机相。重复萃取提纯3次,存于试剂瓶中。

8.1.3.10 溴甲酚绿溶液:称取0.1 g溴甲酚绿,溶于100 mL(20%)乙醇中。

8.1.3.11 铅标准贮备溶液:1 000 mg/L-Pb

称取0.500 0 g金属铅(纯度99.99%),用硝酸溶液(8.1.3.3)加热溶解,冷却后全量转入500 mL量瓶中,加硝酸溶液(8.1.3.4)稀释至标线,混匀,此溶液1.00 mL含1.00 mg铅。

8.1.3.12 铅标准中间溶液:100 μg/mL

移取10.0 mL铅标准贮备液(8.1.3.11)于100 mL量瓶中,加硝酸溶液(8.1.3.4)稀释至标线,混匀。此溶液1.00 mL含100 μg铅。

8.1.3.13 铅标准使用溶液:1.00 μg/mL

称取1.00 mL铅标准中间溶液(8.1.3.12)于100 mL量瓶中,加硝酸溶液(8.1.3.4)稀释至标线,混匀。此溶液1.00 mL含1.00 μg铅。当日配制。

8.1.3.14 低铅大洋海水:经0.45 μm滤膜过滤,用硝酸(8.1.3.2)酸化至pH2。

8.1.4 仪器及设备

——原子吸收分光光度计,配有氘灯背景校正器和石墨炉附件;

——铅空心阴极灯;

——洁净操作台或洁净单元;

——微量吸液器:50,100,200,500,1 000 μL;

——移液吸管:1,10 mL;

——分液漏斗:250 mL;

——具塞锥形瓶;

——量瓶:50,100 mL;

——烧杯:50 mL;

——石英亚沸蒸馏器;

——锥形分液漏斗:250,500 mL;

——量瓶:500 mL;

——聚乙烯瓶:10,30,50 mL;

——一般实验室常备仪器和设备。

8.1.5 分析步骤

8.1.5.1 绘制工作曲线

8.1.5.1.1 分别量取 200 mL 经 0.45 μm 滤膜过滤的酸化海水(8.1.3.14)或无铅纯水于 6 个分液漏斗中,分别加入 0,25,50,75,100,200 μL 铅标准使用溶液(8.1.3.13)。系列点的浓度分别为:0,0.125,0.250,0.375,0.500,1.00 μg/L。

8.1.5.1.2 向分液漏斗中加 1 滴溴甲酚绿溶液(8.1.3.10),用氨水(8.1.3.5)调至溶液呈蓝色pH5.5,加 1 mL 乙酸铵溶液(8.1.3.9)(溶液 pH4～5),2 mL APDC-DDTC 溶液(8.1.3.8),15 mL MIBK-环己烷混合液(8.1.3.7)振荡 2 min,静置分层。

8.1.5.1.3 将水相放入另一分液漏斗中,加 0.5 mL APDC-DDTC 溶液(8.1.3.8),10 mL MIBK-环己烷混合液(8.1.3.7)振荡 0.5 min,分层后弃去水相。

8.1.5.1.4 合并有机相,用 5 mL 水(8.1.3.1)洗涤,静置分层,仔细弃尽水相。

8.1.5.1.5 加 0.20 mL 硝酸(8.1.3.2)于有机相中,振荡 1 min,继加 4.80 mL 水再振荡 1 min,静置分层,将硝酸萃取溶液集于 10 mL 聚乙烯瓶中。取 20.0 μL 硝酸萃取液按选定的仪器工作条件(见 8.1.8.3)测定铅的吸光值 $A_i$。

将测得的吸光值 $A_i$ 记入表 A5 中。以吸光值 $A_i-A_0$(标准空白)为纵坐标,相应的铅浓度(μg/L)为横坐标绘制工作曲线。

8.1.5.2 水样的测定

量取 200 mL 经 0.45 μm 滤膜过滤并加酸固定的水样于分液漏斗中,按 8.1.5.1.2～8.1.5.1.5 步骤测定吸光值 $A_w$。

同时取 200 mL 无铅纯水测定分析空白吸光值 $A_b$。

8.1.6 记录与计算

将测得数据记入附录 A 表 A3 中,由 $A_w-A_b$ 查工作曲线或以线性回归方程计算得水样中铅的浓度(μg/L)。

8.1.7 精密度与准确度

五个实验室测定同一天然海水加标样品,内含:铅 126 μg/L;铜 9.1 μg/L,镉 4.6 μg/L,锌 71 μg/L,铬 56.8 μg/L,砷 34.1 μg/L,硒 9.1 μg/L。

相对误差:0.51%;重复性($r$):14 μg/L;

重复性相对标准偏差:3.9%;再现性($R$):39 μg/L;再现性相对标准偏差:11%。

8.1.8 注意事项

8.1.8.1 所用器皿均用 1+3 硝酸浸泡一星期以上使用前用水清洗,APDC-DDTC 溶液(8.1.3.8)荡洗,最后再用水洗净。

8.1.8.2 萃取与反萃取过程中,放出溶液前须用水(8.1.3.1)洗净锥形分液漏斗出口下端的内外管壁,避免沾污。

8.1.8.3 根据原子吸收分光光度计的型号,选定最佳仪器工作条件。表 7 列出 PE-703 型原子吸收分光光度计工作条件。

表 7

| 仪器程序 | 温度<br>TEMP<br>℃ | 斜坡升温时间<br>KAMP<br>s | 保持时间<br>HOLP<br>s | 氩气流量<br>mL/min | 积分时间<br>$t$<br>s |
|---|---|---|---|---|---|
| 干燥 | 100 | 5 | 10 | 300 | 3 |
| 灰化 | 400 | 5 | 10 | 100 | 3 |
| 原子化 | 2 400 | 0 | 3 | 0 | 3 |
| 清洗 | 2 500 | 1 | 3 | 300 | 3 |

8.1.8.4 海水样品须用全塑采水器采集，水样应及时过滤，并用硝酸酸化水样至 pH1～2，贮于聚乙烯瓶中，再以聚乙烯薄膜袋包封样品瓶。

8.2 阳极溶出伏安法

见 7.2。

8.3 火焰原子吸收分光光度法

8.3.1 适用范围和应用领域

本法适用于近海、沿岸、河口水中铅的测定。

检出限：1.8 μg/L。

8.3.2 方法原理

在 pH4～5 条件下，铅与吡咯烷基二硫代甲酸铵(APDC)和二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)形成螯合物，经甲基异丁酮(MIBK)和环己烷混合溶液萃取分离，用硝酸溶液反萃取，于 217.0 nm 波长测定原子吸光值。

8.3.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂均为分析纯。

8.3.3.1 二次去离子无铅水：电导率＜$2\times10^{-6}$S/m。

8.3.3.2 硝酸($HNO_3$)：$\rho$=1.42 g/mL，优级纯。

8.3.3.3 硝酸溶液：1＋1。

硝酸(8.3.3.2)与等体积水(8.3.3.1)混匀。

8.3.3.4 硝酸溶液：1＋99。

8.3.3.5 氨水($NH_3\cdot H_2O$)：等温扩散法提纯，浓度约为 6 mol/L。

8.3.3.6 乙酸($CH_3COOH$)：$\rho$=1.05 g/mL，37%，优级纯。

8.3.3.7 甲基异丁酮(MIBK)-环己烷混合溶液

将 240 mL MIBK($C_6H_{12}O$)和 60 mL 环己烷($C_6H_{12}$)混合。

8.3.3.8 吡咯烷基二硫代甲酸铵(APDC)-二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)混合溶液

分别称取 APDC($C_5H_{12}N_2S_2$)和 DDTC($C_5H_{10}NSNa$)各 1 g 溶于 50 mL 水(8.3.3.1)，经定量滤纸过滤，加水(8.3.3.1)稀释至 100 mL。用 MIBK-环己烷混合液(8.3.3.7)萃取 3 次，每次 10 mL。于冰箱内保存，一星期内使用有效。

8.3.3.9 乙酸铵溶液：量取 100 mL 乙酸(8.3.3.6)用氨水(8.3.3.5)中和至 pH5。

8.3.3.10 铅标准贮备溶液：1 000 mg/L-Pb

同 8.1.3.11。

8.3.3.11 铅标准使用溶液：100 μg/mL

移取 10.0 mL 铅标准贮备溶液(8.3.3.10)于 100 mL 量瓶中，用硝酸(8.3.3.4)稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含铅 100 μg。

8.3.4 仪器及设备

——火焰原子吸收分光光度计；

——铅空心阴极灯；

——台式记录仪(满量程为 0.5 V)；

——锥形分液漏斗：250，500 mL；

——量瓶：25，50，100，500 mL；

——聚乙烯瓶：10，30，100，500 mL；

——刻度吸管：1，2 mL；

——移液吸管：10 mL；

——一般实验室常备仪器和设备。

8.3.5.1 绘制标准曲线

8.3.5.1.1 取 6 个 50 mL 量瓶，分别加入 0，0.20，0.50，1.00，1.50，2.00 mL 铅标准使用溶液(8.3.3.11)，用硝酸溶液(8.3.3.4)〔使用前，加入少量的 MIBK-环己烷混合液(8.3.3.7，振荡 1 min，弃去有机相。〕稀释至标线，混匀，系列各点铅的浓度分别为 0，400，1 000，2 000，3 000，4 000 μg/L。按选定的仪器工作条件(见 8.3.8.4)测定铅的吸光值 $A_i$。将数据记入附录表 5 中。

8.3.5.1.2 以吸光值 $A_i-A_0$(标准空白)为纵坐标，相应的铅浓度为横坐标，绘制标准曲线。

8.3.5.2 水样测定

8.3.5.2.1 量取 400 mL 经 0.45 μm 滤膜过滤的酸化(pH≈2)海水于 500 mL 锥形分液漏斗中，用氨水(8.3.3.5)和硝酸溶液(8.3.3.4)调节 pH 至 4～5，加入 1 mL 乙酸铵溶液(8.3.3.9)，2 mL APDC-DDTC 混合溶液(8.3.3.8)，20 mL MIBK-环己烷混合液(8.3.3.7)，振荡 2 min，静置分层。

8.3.5.2.2 将下层的水相转入另一个 500 mL 锥形分液漏斗中，加入 0.5 mL APDC-DDTC 混合溶液(8.3.3.8)、10 mL MIBK-环己烷混合溶液(8.3.3.7)，振荡 2 min，静置分层，弃去水相，将第二次萃取液并入第一次萃取的有机相中。

8.3.5.2.3 加 10 mL 水(8.3.3.1)洗涤有机相，静置约 5 min，仔细弃尽水相。

8.3.5.2.4 加入 0.40 mL 硝酸(8.3.3.2)，振荡 1 min，继加入 9.6 mL 水(8.3.3.1)，再振荡 1 min，静置分层，将硝酸反萃取液收集于 10 mL 聚乙烯瓶中，此为反萃取液 D。按绘制标准曲线的仪器工作条件测定吸光值 $A_w$。同时测定分析空白 $A_b$，测定数据记入表 A1 中。

8.3.6 记录与计算

将测得数据记入附录 A3 中，由 $A_w-A_b$ 查标准曲线得反萃取液 D 中铅浓度 $C_{pb}$。按式(9)计算水样中铅浓度：

$$\rho_{pb}=\frac{C_{pb}V_2}{V_1}=\frac{C_{pb}\times 10}{400} \qquad \cdots\cdots(9)$$

式中：$\rho_{pb}$——水样中铅浓度，μg/L；

$C_{pb}$——反萃取液 D 中铅浓度，μg/L；

$V_2$——反萃取液 D 的体积，mL；

$V_1$——水样体积，mL。

线性回归计算水样中铅浓度：

$$\rho_{pb}=\frac{(A_w-A_b)-a}{b}\frac{V_2}{V_1} \qquad \cdots\cdots(10)$$

式中：$a$——曲线截距；

$b$——曲线斜率。

8.3.7 精密度和准确度

四个实验室测定同一天然海水加标样品，内含：铅 347 μg/L；铜 37.5 μg/L，镉 15.6 μg/L，锌 469 μg/L，铬 313 μg/L。

相对误差：1.7%；重复性($r$)：33 μg/L；

重复性相对标准偏差：3.4%；再现性($R$)：53 μg/L；再现性相对标准偏差：5.5%。

8.3.8 注意事项

8.3.8.1 器皿必须用 1+3 硝酸溶液浸泡 24 h 以上，使用前用水(8.3.3.1)洗净。

8.3.8.2 所用试剂必须检查纯度后使用。不合要求的试剂应提纯。

8.3.8.3 在萃取与反萃取过程中，溶液放出前须用水(8.3.3.1)洗净锥形分液漏斗出口管下端的内外壁，避免沾污。

8.3.8.4 根据原子吸收分光光度计的型号，选定最佳仪器工作条件。表 8 为 WFX-1B 型原子吸收分光光度计的仪器工作条件。

表 8 WFX-1B 型原子吸收分光光度计工作条件

| 元 素 | | Pb |
|---|---|---|
| 吸收线波长,nm | | 217.0 |
| 缝宽,mm | | 0.2 |
| 灯电流,mA | | 1.0 |
| 燃烧器高度,mm | | 5.5 |
| 流量计读数 | 压缩空气 | 320 |
| | 乙炔 | 80 |

8.3.8.5 用细玻璃棒沾微量溶液试验其 pH 值时,应防止沾污。

8.4 双硫腙分光光度法

8.4.1 适用范围和应用领域

本法适用于污染严重的河口及近岸水体中铅的测定。

样品中可能存在的干扰因素及其他金属离子,在本法规定的条件下,其影响均可消除。大量锡存在时会干扰测定。

检出限:1.4 μg/L。

8.4.2 方法原理

水样中的铅在 pH 约为 9.5 的条件下与双硫腙反应,生成红色螯合物,萃取分离后,于 520 nm 波长处测定吸光值。

8.4.3 试剂及其配制

除非另作说明,所用试剂均为分析纯,水为无铅水。

8.4.3.1 无铅水:

将普通蒸馏水,以 100～200 mL/min 的流速经活化的阳离子交换柱,贮存于聚乙烯瓶中。

检验方法:量取约 50 mL 水于锥形瓶中,加入 5 滴百里酚蓝指示液(8.3.3.7)滴加氨水溶液(8.4.3.8)至呈蓝绿色,加入 1 滴氰化钾溶液(8.4.3.6)及 5 mL 透光率为 70%的双硫腙使用液(8.4.3.3.2),振荡 2 min。分层后若有机相无明显红色,则表明此水可用,否则必须重新处理。

8.4.3.2 铅标准溶液

8.4.3.2.1 铅标准贮备溶液:1.00 g/L-Pb

称取 1.599 g 硝酸铅〔$Pb(NO_3)_2$,优级纯〕于烧杯中,用少量水(8.4.3.1)溶解后,全量移入 1 000 mL 量瓶中,加入 10.0 mL 硝酸($HNO_3$,$\rho$=1.42 g/mL,优级纯),加水(8.4.3.1)稀释至标线,混匀。此溶液 1.00 mL 含铅 1.00 mg。或用金属铅配制。

8.4.3.2.2 铅标准使用溶液:4.00 mg/L

移取 1.00 mL 铅标准贮备溶液(8.4.3.2.1)于 250 mL 量瓶中,加水(8.4.3.1)稀释至标线,混匀。此溶液 1.00 mL 含铅 4.00 μg,(当天配制)。

8.4.3.3 双硫腙-四氯化碳溶液

8.4.3.3.1 双硫腙贮备溶液:500 mg/L

提纯精制详见 6.2.3.7 条规定。

8.4.3.3.2 双硫腙使用液:T=70%

见 6.2.3.7。

8.4.3.4 盐酸羟胺溶液:100 g/L。

称取 10 g 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$),溶于水中,稀释至 100 mL。如需提纯,方法如下:

移盐酸羟胺溶液于分液漏斗中加入 2 滴百里酚蓝指示液(8.4.3.7),滴加氨水至溶液呈蓝绿色。每

次用 10 mL 双硫腙使用液(8.4.3.3.2)提取,直至有机相无明显红色,弃去有机相,于水相中滴加(1+1)盐酸溶液使之呈酸性,然后加入四氯化碳(8.4.3.10)每次 10 mL 洗除残余的双硫腙,直至四氯化碳层无色为止,将此液贮存于棕色试剂瓶中。

8.4.3.5 柠檬酸三铵溶液:500 g/L

称取 50 g 柠檬酸三铵〔$(NH_4)_3C_6H_5O_7$〕溶于水(8.4.3.1)中,并用水稀释至 100 mL,贮存于聚乙烯瓶中。此液需提纯,方法见(8.4.3.4)。

8.4.3.6 氰化钾溶液:100 g/L

注意:氰化钾剧毒!

称取 10 g 氰化钾(KCN),溶于水中(预先加少量氨水使溶液呈碱性),并稀释于 100 mL,贮存于试剂瓶中。

8.4.3.7 百里酚蓝指示液

称取 100 mg 百里酚蓝{$C_6H_4SO_2C[C_3H_2CH_3OHCH(CH_3)_3]_2$}溶于 100 mL95%乙醇中,贮存于棕色滴瓶中。

8.4.3.8 氨水溶液:1+1

若氨水不纯按下法精制:量取 500 mL 氨水($NH_3 \cdot H_2O$,$\rho=0.90$ g/mL)倒入除湿器中,另取 500 mL水(8.4.3.1)分别盛于三个蒸发皿中并置于除湿器隔板上,盖严除湿器,进行等温扩散,室温下放置 48 h,收集合并蒸发器皿中氨水溶液贮存于聚乙烯瓶中。

8.4.3.9 盐酸(HCl):$\rho=1.19$ g/mL,优级纯。

8.4.3.10 四氯化碳($CCl_4$):优级纯。

8.4.4 仪器及设备

——分光光度计;

——锥形分液漏斗:250 mL;

——棕色试剂瓶:250 mL;

——聚乙烯瓶:125,5 000 mL;

——玻璃纤维;

——一般实验室常备仪器和设备。

8.4.5 分析步骤

8.4.5.1 绘制工作曲线

8.4.5.1.1 取 6 支 250 mL 的锥形分液漏斗,各加入 150 mL 水(8.4.3.1),再分别移入 0,0.25,0.50,1.00,1.50,2.00 mL 铅标准使用溶液(8.4.3.2.2),混匀。

8.4.5.1.2 各加入 1.0 mL 柠檬酸三铵溶液(8.4.3.5),1.0 mL 盐酸羟胺溶液(8.4.3.4)和 5 滴百里酚蓝指示液(8.4.3.7),混匀。

8.4.5.1.3 滴加氨水溶液(8.4.3.8)至溶液刚呈蓝绿色为止。

8.4.5.1.4 各加入 1.0 mL 氰化钾溶液(8.4.3.6),混匀。

8.4.5.1.5 各加入 10.0 mL 双硫腙使用溶液(8.4.3.3.2),塞好塞子,振荡 2 min,静置分层。

8.4.5.1.6 将空心滤纸卷(先经 1+1 硝酸溶液浸泡过夜,再用去离子水洗净,烘干)塞入分液漏斗管茎内,弃去初滤液数滴。将萃取液放入 1 cm 测定池中,以四氯化碳(8.4.3.10)为参比,于 520 nm 波长处测定吸光值 $A_0$ 和 $A_i$,将测定数据记入附录表 A1 中,以吸光值 $A_i-A_0$ 为纵坐标,相应的铅的微克(μg)数为横坐标,绘制工作曲线。

8.4.5.2 样品测定

量取 150 mL 水样于 250 mL 锥形分液漏斗中,按上述分析步骤 8.4.5.1.2～8.4.5.1.6 测定其吸光值 $A_w$。同时测定分析空白值 $A_b$。

8.4.6 记录与计算

将测得的水样的数据记入附录表 A2 中，由 $A_w-A_b$ 值从工作曲线上查得或以直线回归方程计算铅的微克数 $m$，按式(11)计算水样中铅的浓度：

$$\rho_{Pb}=\frac{m}{V}\times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(11)$$

式中：$\rho_{Pb}$——水样中铅的浓度，μg/L；

$m$——查得铅量，μg；

$V$——水样体积，mL。

8.4.7 精密度和准确度

五个实验室测定同一天然海水加标样品，内含：铅 347 μg/L；铜 95 μg/L，镉 476 μg/L，锌 95.4 μg/L，铬 833 μg/L。

相对误差：5.9%重复性($r$)：31 μg/L；重复性相对标准偏差：3.2%；再现性($R$)：62 μg/L；再现性相对标准偏差：6.4%。

8.4.8 注意事项

8.4.8.1 氰化钾系剧毒试剂，操作务必十分小心，所有含氰化物的废液应加适量的 10%硫代硫酸钠溶液和 30%硫酸亚铁溶液处理后方可排弃。

8.4.8.2 本项目测定所用玻璃器皿应专用，每次使用前均用 1+3 硝酸液浸泡 24 h 以上，再用去离子水冲洗干净。

## 9 镉

9.1 无火焰原子吸收分光光度法

9.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于海水中痕量镉的测定。

检出限：0.01 μg/L。

9.1.2 方法原理

在 pH4～5 条件下，海水中的镉与吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)和二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)形成螯合物，经甲基异丁酮(MIBK)-环己烷萃取分离，硝酸溶液反萃取，于 228.8 nm 波长测定镉的原子吸光值。

9.1.3 试剂及配制

除非另作说明，本法中所用试剂均指分析纯级。

9.1.3.1 水：二次去离子水或等效纯水。

9.1.3.2 亚沸水：二次去离子水经石英亚沸蒸馏，流速约 100 mL/h。

9.1.3.3 硝酸($HNO_3$)：$\rho$=1.42 g/mL，超级纯。

9.1.3.4 硝酸溶液：1+1

硝酸(9.1.3.3)与等体积水(9.1.3.1)混合。

9.1.3.5 硝酸溶液：1+99

1 份硝酸(9.1.3.3)与 99 份水(9.1.3.1)混合。

9.1.3.6 氨水溶液：约为 6 mol/L

用氨水($NH_3\cdot H_2O$，$\rho$=0.90 g/mL)等温扩散法提纯。

9.1.3.7 乙酸($CH_3COOH$)：$\rho$=1.05 g/mL，优级纯。

9.1.3.8 甲基异丁酮(MIBK)-环己烷混合溶液：

将 240 mL MIBK 和 60 mL 环己烷在锥形分液漏斗中混合，加 3 mL 硝酸(9.1.3.3)，振荡0.5 min，用水(9.1.3.1)洗涤有机相两次，弃去水相，按此重复处理 3 次，最后用水(9.1.3.1)洗涤至水相 pH6～7，收集有机相。

9.1.3.9 吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)-二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)溶液：

分别称取 APDC($C_5H_{12}N_2S_2$)和 DDTC($C_5H_{10}NS_2Na$)各 1.0 g，溶于水(9.1.3.1)中，经滤纸过滤后稀释至 100 mL。用 MIBK-环己烷混合溶液(9.1.3.8)萃取三次，每次 10 mL。收集的水溶液保存于冰箱中，一周内使用有效。

9.1.3.10 乙酸铵溶液

量取 100 mL 乙酸(9.1.3.7)于锥形分液漏斗中，用氨水溶液(9.1.3.6)中和至 pH5。加 2 mL APDC-DDTC 溶液(9.1.3.9)，30 mL MIBK-环己烷混合溶液(9.1.3.8)，振荡 1 min，弃去有机相，重复萃取提纯三次，存于试剂瓶中。

9.1.3.11 溴甲酚绿指示溶液

称取 0.1 g 溴甲酚绿溶于 100 mL20%乙醇中。

9.1.3.12 镉标准贮备溶液：1.00 mg/mL-Cd

称取 0.500 0 g 金属镉(纯度 99.99%)，用 5 mL 硝酸溶液(9.1.3.4)加热溶解，冷却后转入 500 mL 量瓶中，用 1+99 硝酸溶液(9.1.3.5)稀释至标线，混匀。

9.1.3.13 镉标准中间溶液：10.0 μg/mL

移取 1.00 mL 镉标准贮备溶液(9.1.3.12)于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液(9.1.3.5)稀释至标线，混匀。

9.1.3.14 镉标准使用溶液：0.100 μg/mL

移取 1.00 mL 镉标准中间溶液(9.1.3.13)于 100 mL 量瓶中，用硝酸溶液(9.1.3.5)稀释至标线，混匀。当日配制。

9.1.3.15 低镉大洋海水：经 0.45 μm 滤膜过滤，用硝酸(9.1.3.3)酸化至 pH2。

9.1.4 仪器和设备

——原子吸收分光光度计，配有氘灯背景校正器和石墨炉附件；
——镉空心阴极灯；
——洁净操作台或洁净单元；
——微量吸液管：50，100，200，500，1 000 μL；
——移液吸管：1 mL；
——分液漏斗：250 mL；
——具塞瓶；
——量瓶：50 mL；
——烧杯：50 mL；
——石英亚沸蒸馏器；
——锥形分液漏斗：250，500 mL；
——量瓶：100，500 mL；
——聚乙烯瓶：10，30，50 mL；
——一般实验室常备仪器和设备。

9.1.5 分析步骤

9.1.5.1 绘制工作曲线

9.1.5.1.1 分别量取 200 mL 经 0.45 μm 滤膜过滤的酸化海水(9.1.3.15)或无镉纯水于 6 个分液漏斗中，分别加入 0，25，50，75，100，200 μL 镉标准使用溶液(9.1.3.14)。系列各点浓度为：0，0.012 5，0.025 0，0.037 5，0.050 0，0.100 μg/L。

9.1.5.1.2 向分液漏斗中加 1 滴溴甲酚绿溶液(9.1.3.11)，用氨水溶液(9.1.3.6)调至溶液呈蓝色(pH5.5)，加1.0 mL醋酸铵溶液(9.1.3.10)(溶液 pH4～5)，2 mL APDC DDTC 溶液(9.1.3.9)，15 mL MIBK-环己烷混合溶液(9.1.3.8)，振荡 2 min，静置分层。

9.1.5.1.3 将水相放入另一分液漏斗中，加 0.5 mL APDC-DDTC 溶液(9.1.3.9)，10 mL-MIBK-环己烷混合溶液(9.1.3.8)，振荡 0.5 min，分层后弃去水相。

9.1.5.1.4 合并有机相，用 5 mL 亚沸水(9.1.3.2)洗涤，静置分层，仔细弃尽水相。

9.1.5.1.5 加 0.20 mL 硝酸(9.1.3.3)于有机相中，振荡 1 min，继续加 4.80 mL 亚沸水(9.1.3.2)，再振荡 1 min，静置分层，将硝酸萃取液收集于 10 mL 聚乙烯瓶中，移取 20 μL 硝酸萃取液按选定的仪器工作条件(见 9.1.8.3)测定镉的吸光值 $A_i$。

9.1.5.1.6 将测得吸光值 $A_i$ 记入附录表 A5 中。以吸光值 $A_i-A_0$(标准空白)为纵坐标，相应镉浓度(μg/L)为横坐标绘制工作曲线。

9.1.5.2 水样测定

量取 200 mL 经 0.45 μm 滤膜过滤并加酸固定的水样于分液漏斗中，按 9.1.5.1.2～9.1.5.1.5 步骤测定吸光值 $A_w$。

同时取 200 mL 无镉纯水或低镉海水(9.1.3.15)测定分析空白吸光值 $A_b$。

9.1.6 记录与计算

将测得数据记入附录表 A3 中，由 $A_w-A_b$ 查工作曲线得水样中镉的浓度(μg/L)，或用线性回归方程计算：

$$\rho_{Cd}=\frac{(A_w-A_b)-a}{b} \qquad \cdots\cdots(12)$$

式中：$\rho_{Cd}$——水样中镉的浓度，μg/L；

$a$——曲线截距；

$b$——曲线斜率。

9.1.7 精密度和准确度

五个实验室测定同一天然海水加标样品，内含：镉 10.1 μg/L；铜 9.1 μg/L，铅 34.1 μg/L，锌 71 μg/L，铬 56.8 μg/L，砷 34.1 μg/L，硒 9.1 μg/L。相对误差：4.9%；重复性($r$)：1.2 μg/L；重复性相对标准偏差：4.2%；再现性($R$)：2.2 μg/L；再现性相对标准偏差：7.9%。

9.1.8 注意事项

9.1.8.1 所用器皿均用 1+3 硝酸溶液浸泡一周以上，使用前用水(9.1.3.1)清洗，APDC-DDTC 溶液(9.1.3.9)荡洗，最后再用水(9.1.3.1)洗净。

9.1.8.2 萃取与反萃取过程中，放出溶液前须用亚沸水(9.1.3.2)洗净锥形分液漏斗出口下端的内外管壁，避免沾污。

9.1.8.3 根据原子吸收分光光度计的型号，选定最佳仪器工作条件。表 9 列出 PE-703 型原子吸收分光光度计工作条件。

表 9 P-E703 型原子吸收分光光度计工作仪器条件

| 仪器程序 | 温度 TEMP ℃ | 斜坡升温时间 RAMP s | 保持时间 HOLP s | 氩气流量 mL/min | 积分时间 $t$ s |
|---|---|---|---|---|---|
| 干燥 | 100 | 5 | 10 | 300 | 3 |
| 灰化 | 400 | 5 | 10 | 100 | 3 |
| 原子化 | 2 400 | 0 | 3 | 0 | 3 |
| 清洗 | 2 500 | 1 | 3 | 300 | 3 |

9.1.8.4 海水样品须用全塑采水器采集，水样应及时过滤，并用硝酸酸化至 pH1～2，贮于聚乙烯瓶中，再以聚乙烯薄膜袋包封样品瓶。

9.2 阳极溶出伏安法

见 7.2 条。

9.3 火焰原子吸收分光光度法

9.3.1 适用范围和应用领域

本法适用于近海、河口水体中镉的测定。

检出限：0.09 μg/L。

9.3.2 方法原理

在 pH4～5 条件下，海水中的镉与吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)和二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)形成螯合物，经甲基异丁酮(MIBK)和环己烷混合溶液萃取分离，用硝酸溶液反萃取，于 228.8 nm 波长测定原子吸光值。

9.3.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂均指分析纯级。

9.3.3.1 二次去离子水：电导率$<2\times10^{-6}$S/m。

9.3.3.2 硝酸($HNO_3$)：$\rho=1.42$ g/mL，优级纯。

9.3.3.3 硝酸溶液：1+1

硝酸(9.3.3.2)与等体积水(9.3.3.1)混合。

9.3.3.4 硝酸溶液：1+99。

9.3.3.5 氨水溶液：约为 6 mol/L

氨水($NH_3\cdot H_2O$，$\rho=0.90$ g/mL)经等温扩散法提纯。

9.3.3.6 乙酸($CH_3COOH$)：$\rho=1.05$ g/mL。

9.3.3.7 甲基异丁酮(MIBK)-环己烷混合溶液

将 240 mL MIBK($C_6H_{12}O$)和 60 mL 环己烷($C_6H_{12}$)混合。

9.3.3.8 吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)-二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)混合溶液

分别称取 APDC($C_5H_{12}N_2S_2$)和 DDTC($C_5H_{10}NS_2Na$)各 1 g，溶于 50 mL 水(9.3.3.1)，经定量滤纸过滤，用水(9.3.3.1)稀释至 100 mL。用 MIBK-环己烷混合溶液(9.3.3.7)萃取 3 次，每次 10 mL。于冰箱内保存。一周内有效。

9.3.3.9 乙酸铵溶液

量取 100 mL 乙酸(9.3.3.6)用氨水溶液(9.3.3.5)中和至 pH5。

9.3.3.10 镉标准贮备溶液：1.00 mg/mL-Cd

同 9.1.3.12。

9.3.3.11 镉标准使用溶液：10.0 μg/mL

移取 1.00 mL 镉标准贮备溶液(9.3.3.10)于 100 mL 量瓶中，用硝酸溶液(9.3.3.4)稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含镉 10.0 μg。

9.3.4 仪器及设备

——火焰原子吸收分光光度计；

——镉空心阴极灯；

——台式记录仪(满量程为 0.5 V)；

——锥形分液漏斗：250，500 mL；

——量瓶：25，50，100，500 mL；

——聚乙烯瓶：10，30，100，500 mL；

——刻度吸管：1，2 mL；

——移液吸管：1 mL；

——一般实验室常备仪器和设备。

9.3.5 分析步骤

9.3.5.1 绘制标准曲线

9.3.5.1.1 取 6 个 50 mL 量瓶，分别加入 0，0.20，0.50，1.00，1.50，2.00 mL 镉标准使用溶液(9.3.3.11)，用硝酸溶液(9.3.3.4)[使用前，加入少量的 MIBK-环己烷混合溶液(9.3.3.7)，振荡 1 min，弃去有机相]，稀释至标线，混匀，系列各点镉浓度为：0，40.0，100，200，300，400 μg/L。按选定的仪器工作条件见(9.3.8.4)测定镉的吸光值 $A_i$，将测得数据记入附录表 A6 中。

9.3.5.1.2 以吸光值 $A_i-A_0$(标准空白)为纵坐标，相应的镉浓度(μg/L)为横坐标，绘制标准曲线。

9.3.5.2 水样测定

9.3.5.2.1 量取 400 mL 经 0.45 μm 滤膜过滤的酸化(pH2)水样于 500 mL 锥形分液漏斗中，用氨水溶液(9.3.3.5)和硝酸溶液(9.3.3.4)调 pH 至 4～5，加入 1.0 mL 乙酸铵溶液(9.3.3.9)、2.0 mL APDC-DDTC 混合溶液(9.3.3.8)、20 mL MIBK-环己烷混合溶液(9.3.3.7)，振荡 2 min，静置分层。

9.3.5.2.2 将下层水相转入另一 500 mL 锥形分液漏斗中，加入 0.50 mL APDC-DDTC 混合溶液(9.3.3.8)10 mL MIBK-环己烷混合溶液(9.3.3.7)，振荡 2 min，静置分层，弃去水相，将第二次萃取液并入第一次萃取的有机相中。

9.3.5.2.3 加 10 mL 水(9.3.3.1)洗涤有机相，静置约 5 min，仔细弃尽水相。

9.3.5.2.4 加入 0.40 mL 硝酸(9.3.3.2)，振荡 1 min，继加入 9.60 mL 水(9.3.3.1)，再振荡 1 分钟，静置分层，收集下层硝酸萃取液于 10 mL 聚乙烯瓶中(此为反萃取液 D)，按绘制标准曲线的仪器工作条件测定吸光值 $A_w$，同时测定分析空白 $A_b$。

9.3.6 记录与计算

将测得数据记入附录表 A2 中，由 $A_w-A_b$ 查标准曲线或用线性回归方程计算得反萃取液 D 中镉的浓度 $C_{Cd}$，按式(13)计算水样中镉的浓度：

$$\rho_{Cd}=\frac{C_{Cd}V_2}{V_1}=\frac{C_{Cd}\times 10}{400} \qquad \cdots\cdots(13)$$

式中：$\rho_{Cd}$——水样中镉的浓度，μg/L；

$C_{Cd}$——反萃取液 D 中镉的浓度，μg/L；

$V_2$——反萃取液 D 的体积，mL；

$V_1$——水样体积，mL。

线性回归计算水样中镉的浓度：

$$\rho_{Cd}=\frac{(A_w-A_b)-a}{b}\cdot\frac{V_2}{V_1} \qquad \cdots\cdots(14)$$

式中：$a$——曲线截距；

$b$——曲线斜率。

9.3.7 精密度和准确度

五家实验室测定同一天然海水加标样品，内含：镉 31.6 μg/L；铜 37.5 μg/L，铅 216 μg/L，锌 469 μg/L，铬 312 μg/L。

相对误差：1.9%；重复性($r$)：3.6 μg/L；

重复性相对标准偏差：4.1%，再现性($R$)：7.1 μg/L；再现性相对标准偏差：8.1%。

9.3.8 注意事项

9.3.8.1 器皿均须用 1+3 硝酸溶液浸泡 24 h 以上，使用前用水(9.3.3.1)洗净。

9.3.8.2 所用试剂必须检查纯度后使用，不合要求的试剂应提纯。

9.3.8.3 萃取与反萃取过程中，溶液放出前须用水(9.3.3.1)洗净锥形分液漏斗出口管下端的内外壁，避免沾污。

9.3.8.4 根据原子吸收分光光度计的型号，选定最佳仪器工作条件。表 10 为 WFX-1B 型原子吸收分光光度计的仪器工作条件。

表 10 WFX-1B 型原子吸收分光光度计的工作条件

| 元 素 | | Cd |
|---|---|---|
| 吸收线波长,nm | | 228.8 |
| 缝宽,mm | | 0.1 |
| 灯电流,mA | | 1.0 |
| 燃烧器高度,mm | | 6.6 |
| 流量计读数 | 压缩空气 | 320 |
| | 乙炔 | 80 |

9.3.8.5 用细玻璃棒沾微量溶液试验其 pH 值时,应防止沾污。

9.4 双硫腙分光光度法

9.4.1 适用范围和应用领域

本法适用于河口及近岸污染较严重区域水中镉的分析。不适用于大洋背景值调查。

检出限:3.6 μg/L。

样品中可产生氢氧化物沉淀的金属离子对本法有一定的干扰,增加酒石酸钾钠用量可被消除,当分析过程中出现絮状沉淀时,可以适量增加酒石酸钾钠的用量。

9.4.2 方法原理

在碱性条件下,镉离子与双硫腙反应,生成红色螯合物,该螯合物可被四氯化碳萃取。萃取液于 518 nm波长处进行光度测定。

9.4.3 试剂及其配制

除非另作说明,所用试剂均为分析纯,所用水均为无镉纯水或等效纯水。

9.4.3.1 镉标准溶液

9.4.3.1.1 镉标准贮备溶液:100 μg/mL-Cd

称取 0.100 0 g 金属镉粉(99.99%)于 50 mL 烧杯中,用 25 mL 6 mol/L 硝酸溶液微热溶解后,全量转入 1 000 mL 量瓶中,以水稀释至标线,混匀,盛于聚乙烯瓶中,置于冰箱保存。

9.4.3.1.2 镉标准使用溶液:1.00 μg/mL

量取 1.00 mL 镉标准贮备溶液(9.4.3.1.1)于 100 mL 量瓶中,加入 1 mL 盐酸(9.4.3.10),以水稀释至标线,混匀,临用时配制。

9.4.3.2 双硫腙-四氯化碳溶液

9.4.3.2.1 双硫腙-四氯化碳贮备液

见 6.2.3.7.1。

9.4.3.2.2 双硫腙使用液 I(透光率 $T=20\%$)

见 6.2.3.7.2。

9.4.3.2.3 双硫腙使用液 II(透光率 $T=50\%$)

见 6.2.3.7.2。

9.4.3.3 酒石酸钾钠溶液:250 g/L

称取 25 g 酒石酸钾钠[$NaOOC(CHOH)_2COOK \cdot 2H_2O$]溶于水中稀释至 100 mL。此液需提纯。提纯方法:于酒石酸钾钠溶液中滴加 40%氢氧化钠溶液至碱性(pH=9);每次用约10 mL的双硫腙使用液 II,提取数次,至有机相无明显红色。弃去有机相,于水相中滴加盐酸至中性。再加四氯化碳(每次 10 mL)洗除残余的双硫腙,直至四氯化碳层无色为止。贮于试剂瓶中。

9.4.3.4 盐酸羟胺溶液:200 g/L

称取 20 g 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)溶于水中,稀释至 100 mL。此液须提纯。提纯方法同 9.4.3.3。

9.4.3.5 氢氧化钠-氰化钾甲液

称取 40 g 氢氧化钠(NaOH)和 1 g 氰化钾(KCN),溶于水中稀释至 100 mL。贮存于聚乙烯瓶中。可以稳定 1～2 月。注意! 剧毒。

9.4.3.6 氢氧化钠-氰化钾乙液

称取 40 g 氢氧化钠(NaOH)和 0.05 g 氰化钾(KCN),溶于水中稀释至 100 mL。贮存于聚乙烯瓶中,可以稳定 1～2 月。注意! 剧毒。

9.4.3.7 酒石酸溶液:20 g/L

称取 5 g 酒石酸($C_4H_6O_6$),溶于水中,稀释至 250 mL。

9.4.3.8 四氯化碳($CCl_4$)。

9.4.3.9 硝酸溶液:6 mol/L

量取 75 mL 硝酸($HNO_3$,$\rho$=1.42 g/mL,优级纯)加水 125 mL,混匀。

9.4.3.10 盐酸(HCl):$\rho$=1.19 g/mL,优级纯。

9.4.3.11 氢氧化钠溶液:400 g/L

称取 40 g 氢氧化钠(NaOH,优级纯)于 200 mL 烧杯中,加水溶解至 100 mL,盛于聚乙烯瓶中。

9.4.3.12 氨水($NH_3 \cdot H_2O$):$\rho$=0.90 g/mL。

9.4.4 仪器及设备

——分光光度计;

——移液吸管:0.50,1.00,2.00,5.00 mL;

——刻度吸管:5,10 mL;

——量瓶:100,1 000 mL;

——锥形分液漏斗:50,125,250 mL;

——量筒:25,50,100 mL;

——试剂瓶:100 mL;

——烧杯:50,200 mL;

——棕色试剂瓶:100,250 mL;

——聚乙烯瓶:100,1 000 mL;

——一般实验室常备仪器和设备。

9.4.5 分析步骤

9.4.5.1 绘制工作曲线

9.4.5.1.1 取 6 只 125 mL 的锥形分液漏斗,各加入 50 mL 无镉海水(一般的外海水经陈化两个月即可),用移液吸管分别移入 0,0.50,1.00,2.00,3.00,5.00 mL 镉标准使用溶液(9.4.3.1.2),混匀。

9.4.5.1.2 各加入 10 mL 酒石酸钾钠溶液(9.4.3.3),1 mL 盐酸羟胺溶液(9.4.3.4),5 mL 氢氧化钠-氰化钾甲液(9.4.3.5),混匀。注意,剧毒!

9.4.5.1.3 各加入 10 mL 双硫腙使用液 I (9.4.3.2.2),振荡 2 min,此步宜快速。

9.4.5.1.4 将有机相放入已盛有 25 mL 酒石酸溶液(9.4.3.7)的相应的第二套 50 mL 锥形分液漏斗中,再用 2 mL 四氯化碳(9.4.3.8)洗涤第一套分液漏斗,并入第二套分液漏斗中,重复一次。

9.4.5.1.5 振荡 2 min,静置分层后弃去有机相。加 5 mL 四氯化碳(9.4.3.8)洗涤后弃去。

9.4.5.1.6 于水相中加 0.25 mL 盐酸羟胺溶液(9.4.3.4),10 mL 双硫腙使用液 II (9.4.3.2.3),5 mL 氢氧化钠-氰化钾乙液(9.4.3.6)。立即振荡 1 min,静置分层。

9.4.5.1.7 在分液漏斗的颈管内塞入脱脂棉。将四氯化碳层接入干燥的 1 cm 测定池中,弃去初流液数滴,以四氯化碳为参比液,于 578 nm 波长处测定吸光值 $A_i$ 及标准空白吸光值 $A_0$。

9.4.5.1.8 以吸光值 $A_i-A_0$(标准空白)为纵坐标,相应的镉量($\mu$g)为横坐标,绘制工作曲线。

9.4.5.2 水样测定

取 50 mL 水样,按 9.4.5.1.6～9.4.5.1.7 分析步骤测定其吸光值 $A_w$,同时测定分析空白值 $A_b$。

9.4.6 记录与计算

将水样数据记入附录表 A2 中，由 $A_w - A_b$ 值从工作曲线上查得水样中镉(μg)按式(15)计算：

$$\rho_{Cd} = \frac{m}{V} \times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(15)$$

式中：$\rho_{Cd}$——水样中镉浓度，μg/L；

$m$——查得镉量，μg；

$V$——水样体积，mL。

9.4.7 精密度和准确度

六个实验室测定同一天然海水加标样品，内含：镉 31.6 μg/L；铜 95 μg/L，铅 476 μg/L，锌 95 μg/L，铬 833 μg/L。相对误差：2.6%；重复性($r$)：6.7 μg/L；重复性相对标准偏差：7.6%；再现性($R$)：7.2 μg/L；再现性相对标准偏差：8.1%。

9.4.8 注意事项

氰化钾系剧毒试剂，使用时务必十分小心。所有含氰化钾的废液，应加适量 10%硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)和 30%硫酸亚铁溶液处理后才能废弃。

## 10 锌

### 10.1 火焰原子吸收分光光度法

10.1.1 适用范围和应用领域

本法适合于海水中痕量锌的测定。

检出限：3.1 μg/L。

10.1.2 方法原理

在弱酸性(pH3.5～4.0)条件下，锌与吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)及二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC-Na)形成螯合物，经甲基异丁酮(MIBK)萃取富集分离后，有机相中的锌在乙炔-空气火焰中被原子化。在其特征吸收波长处测定原子吸光值。

10.1.3 试剂及其配制

除非另有说明，本法中所用试剂均为分析纯，所用水均为二次去离子无锌水或等效纯水。

10.1.3.1 锌标准溶液

10.1.3.1.1 锌标准贮备溶液：1.00 mg/mL-Zn

称取 0.200 0 g 光谱纯金属锌。用 5 mL 硝酸溶液(10.1.3.8)溶解后，全量移入 200 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含锌 1.00 mg。

10.1.3.1.2 锌标准中间溶液：100 μg/mL

量取 10.0 mL 标准贮备液(10.1.3.1.1)于 100 mL 量瓶中，用盐酸溶液(10.1.3.5)稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含锌 100 μg。

10.1.3.1.3 锌标准使用溶液：2.00 μg/mL

量取 2.00 mL 标准中间溶液(10.1.3.1.2)于 100 mL 量瓶中，用盐酸溶液(10.1.3.5)稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含锌 2.00 μg，可稳定一周。

10.1.3.2 乙酸铵溶液

量取 57 mL 冰乙酸($CH_3COOH$)于 200 mL 水中，加 3 滴二甲基黄指示剂溶液(10.1.3.7)，用氨水溶液(10.1.3.4)，调节溶液恰呈橙黄色(pH4)，加水稀释至 1 L。

10.1.3.3 络合剂混合溶液

分别称取吡咯烷基二硫代甲酸铵(APDC，$C_5H_{12}N_2S_2$)和二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC，$C_5H_{10}NS_2$)各 0.25 g，溶于 50 mL 水中，用定量滤纸过滤后与 50 mL 乙酸铵溶液(10.1.3.2)混合，用甲基异丁基酮(10.1.3.6)提纯两次，每次 10 mL。水相盛于试剂瓶中(当日配制)。

10.1.3.4 氨水溶液：约 6 mol/L

氨水($NH_3 \cdot H_2O$，$\rho$=0.90 g/mL)经等温扩散法提纯。

10.1.3.5 盐酸溶液：1+99

用 1 份体积盐酸(HCl，$\rho$=1.19 g/mL，超级纯)，与 99 份体积水混匀。

10.1.3.6 甲基异丁基酮(MIBK)：$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$。

10.1.3.7 二甲基黄指示剂溶液：0.5 g/L

称取 0.05 g 二甲基黄($C_{14}H_{15}N_3$)溶于 100 mL90%乙醇溶液中，混匀，过滤后使用。

10.1.3.8 硝酸溶液：6 mol/L

移取 75 mL 硝酸($HNO_3$，$\rho$=1.42 g/mL，优级纯)与 125 mL 水混匀。

10.1.4 仪器及设备

——原子吸收分光光度计；

——锌空心阴极灯；

——空气压缩机；

——钢瓶乙炔；

——洁净台；

——量瓶：100，200 mL；

——具塞比色管：25 mL；

——移液吸管：2，10 mL；

——刻度吸管：2 mL；

——一般实验室常备仪器和设备。

10.1.5 分析步骤

10.1.5.1 绘制工作曲线

10.1.5.1.1 向 25 mL 具塞比色管中各加入 0，0.20，0.40，0.60，0.80，1.00 mL 锌标准使用液(10.1.3.1.3)，加水稀释至 20 mL，混匀。

10.1.5.1.2 各加 1 滴二甲基黄指示剂溶液(10.1.3.7)，混匀。

10.1.5.1.3 用氨水调溶液恰呈橙黄色(pH4)。

10.1.5.1.4 各加 2 mL APDC-DDTC-乙酸铵络合剂混合溶液(10.1.3.3)，混匀。

10.1.5.1.5 各加 3.0 mL 甲基异丁酮(MIBK)(10.1.3.6)，塞紧塞子，强烈振荡萃取 2 min，静置分层。

10.1.5.1.6 以甲基异丁基酮(MIBK)(10.1.3.6)调零，按仪器测定条件测定锌的吸光值 $A_i$。

10.1.5.1.7 以吸光值 $A_i-A_0$(标准空白)为纵坐标，相应的锌量($\mu g$)为横坐标，绘制工作曲线。

10.1.5.2 水样中锌的测定

10.1.5.2.1 量取 20 mL 水样于 25 mL 具塞比色试管中，按 10.1.5.1.2～10.1.5.1.6 步骤测定其吸光值 $A_w$。

10.1.5.2.2 量取 20 mL 水，按同样步骤测定分析空白值 $A_b$。

10.1.6 记录与计算

将测得吸光值记入附录 A 表 A6 中，由吸光值($A_w-A_b$)值从工作曲线上查得或用线性回归计算水样中锌的微克数，按式(15)计算：

$$\rho_{Zn}=\frac{m}{V}\times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(16)$$

式中：$\rho_{Zn}$——水样中锌的浓度，$\mu g/L$；

$m$——曲线中查得锌量，$\mu g$；

$V$——水样体积，mL。

10.1.7 精密度和准确度

六个实验室测定同一天然海水加标样品，内含：锌 282 μg/L；铜 37.5 μg/L，铅 218 μg/L，镉 15.6 μg/L，铬 313 μg/L。相对误差：2.8%；重复性($r$)：54.5 μg/L；重复性相对标准偏差：6.9；再现性($R$)：74.5 μg/L；再现性相对标准偏差：9.3%。

10.1.8 注意事项

10.1.8.1 本法测定所用器皿必须用 1+1 硝酸溶液浸泡 12 h 以上，再用水洗净。

10.1.8.2 不同型号的原子吸收分光光度计，自行选定仪器最佳工作条件。表 11 为 WFD-$Y_2$ 型原子吸收分光光度计的仪器工作条件。

表 11 仪器工作条件

| 元 素 | 吸收波长 nm | 灯电流 mA | 狭缝 mm | 空气流量 L/h | 乙炔流量 L/h | 燃烧器位置 mm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zn | 213.8 | 7 | 0.1 | 480 | 25 | 7 |

10.2 阳极溶出伏安法

10.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于盐度大于 0.5 的河口水和海水中溶解锌的测定。

检出限：1.2 μg/L。

10.2.2 方法原理

水样中锌离子在－1.30 V 恒电压电解，锌离子在悬汞电极上还原生成锌汞齐。然后，将电极电位均匀地由负向正方向扫描，当电位到达锌汞齐氧化电位时，汞齐中的锌重新氧化成离子进入溶液。根据所得到的伏安曲线测定锌含量。

10.2.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法所用试剂均为分析纯。

10.2.3.1 水：去离子水经石英蒸馏器蒸馏或等效纯水。

10.2.3.2 硝酸($HNO_3$，$\rho$=1.42 g/mL，优级纯)经亚沸石英蒸馏器纯化。

10.2.3.3 硝酸溶液：1+1

硝酸(10.2.3.2)与等体积水(10.2.3.1)混匀。

10.2.3.4 硝酸溶液：1+99

1 体积硝酸(6.2.3.2)与 99 份水(6.2.3.1)混匀。

10.2.3.5 氨水溶液：氨水($NH_3 \cdot H_2O$，$\rho$=0.90 g/mL)经等温扩散法提纯。

10.2.3.6 汞(Hg)：纯度 99.999%。

10.2.3.7 锌(Zn)：纯度 99.99%。

10.2.3.8 锌标准贮备溶液：1.00 mg/mL-Zn

称取 0.200 0 g 锌(10.2.3.7)于 50 mL 烧杯中，用 6 mL 硝酸溶液(10.2.3.3)溶解后，全量移入 200 mL 量瓶中，用硝酸溶液(10.2.3.4)稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含锌 1.00 mg。

10.2.3.9 锌标准中间溶液：0.100 mg/mL

移取 5.00 mL 锌标准贮备溶液(10.2.3.8)于 50 mL 量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL含锌 0.100 mg。

10.2.3.10 锌标准使用溶液：1.00 μg/mL

移取 0.500 mL 锌标准中间溶液(10.2.3.9)于 50 mL 量瓶中，用水(10.2.3.1)稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含锌 1.00 μg。有效期 3 d。

10.2.4 仪器及设备

——多功能极谱仪；

——悬汞电极，Ag/AgCl 参比电极和铂金丝辅助电极；

——钢瓶，氮气：纯度 99.999%；

——pH 计；
——微量吸液器：50，100 μL；
——移液吸管：5，10 mL；
——量瓶：50，200 mL；
——烧杯：50 mL；
——亚沸石英蒸馏器；
——普通石英蒸馏器；
——一般实验室常备仪器和设备。

10.2.5 分析步骤

准确量取 10.0 mL 经硝酸酸化成 pH 为 1.5～2.0 的过滤水样于电解池中，滴加氨水溶液(10.2.3.5)，使得体系 pH 为 6.0～8.0，按选定的仪器参数(见 10.2.8.6)进行测定，记录锌的峰电流值。参考本法的灵敏度，加入一定量标准使用溶液(10.2.3.10)后依同法测定，记录加入标准溶液后锌的峰电流值。

10.2.6 记录与计算

将测得的数据记入附录表 A4 中，水样中锌的浓度按式(17)计算

$$\rho_{Zn} = \frac{I\rho'_{Zn}V_{Zn}}{(I' - I)V} \qquad \cdots\cdots(17)$$

式中：$\rho_{Zn}$——水样中锌浓度，μg/L；
$I$——加入标准使用溶液前锌的峰电流值，nA；
$I'$——加入标准使用溶液后锌的峰电流值，nA；
$\rho'_{Zn}$——标准使用溶液的浓度，μg/mL；
$V_{Zn}$——添加的标准使用溶液体积，μL；
$V$——测定水样体积，mL。

10.2.7 精密度和准确度

三个实验室测定同一天然海水加标样品，内含锌 270 μg/L；铜 37.5 μg/L，铅 218 μg/L，镉 15.6 μg/L，铬 312 μg/L。相对误差：6.6%；重复性($r$)：44 μg/L；重复性相对标准偏差：5.8%；再现性($R$)：56 μg/L；再现性相对标准偏差：7.5%。

10.2.8 注意事项

10.2.8.1 所用器皿均用 1+1 硝酸溶液浸泡一周而后用重蒸馏水冲洗干净。

10.2.8.2 电解池在水样测定前用提纯过的 1 mol/L 硝酸溶液冲洗一次，再用重蒸馏水冲洗二次，电极系统也同样处理。

10.2.8.3 本法所测定的只是水样中具有电极反应活性的锌。

10.2.8.4 海水、河口水中锌的特征峰电压约为－1.1 V。

10.2.8.5 各实验室均得自行以所用的极谱仪，试验本法测定锌的线性范围及灵敏度，必要时自行选定最佳仪器参数。PAR-384 型极谱仪按表 12 的仪器参数测定，锌的线性范围至少为 0.35～105 μg/L。

表 12 PAR-384 型极谱仪的仪器参数

| 参数 | 极谱技术 | 空白扣除键 | 导数键 | 正切键 | 峰定位键 |
|---|---|---|---|---|---|
| 取值 | DPS | No | Yes | No | Yes |
| 参数 | 重演键 | 除氧时间 | 悬汞电极 | 搅拌速度 | 扫描速度 |
| 取值 | 2 | 240 s | 小汞滴 | 快 | 8 mv/s |
| 参数 | 脉冲高度 | 起始电压 | 终止电压 | 电解时间 | 静止时间 |
| 取值 | 50 mV | －1.300 V | －0.900 V | 90 s | 30 s |

10.2.8.6 加标准使用溶液时，应参考加入标准溶液前锌的峰电流值和灵敏度，选择合适体积的标准使用溶液，尽量使加入标准溶液后峰电流值的增值与未加标准溶液时的峰电流值相接近。必要时改变标准使用溶液的浓度，使所加入锌标准溶液的体积一般为 10.0～100 μL。

10.3 双硫腙分光光度法

10.3.1 适用范围和应用领域

本法适用于河口及海水中锌的测定。

检出限：1.9 μg/L。

10.3.2 方法原理

锌离子在 pH 值为 5 的条件下，与双硫腙反应生成红色螯合物。经四氯化碳萃取后，于 538 nm 波长测定吸光值，干扰离子在给定的 pH 值和加入硫代硫酸钠掩蔽剂予以消除。

10.3.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂均为分析纯，水为无锌纯水或等效纯水。

10.3.3.1 锌标准溶液

10.3.3.1.1 锌标准贮备溶液：0.100 0 g/L-Zn

称取 0.100 0 g 金属锌(99.9%以上)于 50 mL 烧杯中，用 10 mL 硫酸溶液(10.3.3.2)溶解后，全量移入 1 000 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含锌 0.100 0 mg。

10.3.3.1.2 锌标准使用溶液：1.00 mg/L

称取 1.00 mL 锌标准贮备溶液(10.3.3.1.1)于 100 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。此溶液 1.00 mL含锌 1.000 μg。使用前配制，当日有效。

10.3.3.2 硫酸溶液：$C(H_2SO_4)=3$ mol/L

取 5.6 mL 硫酸($H_2SO_4$，$\rho=1.84$ g/mL，优级纯)缓慢地滴加于 95 mL 水中，混匀。

10.3.3.3 双硫腙-四氯化碳溶液：

10.3.3.3.1 双硫腙-四氯化碳贮备溶液

见 6.2

10.3.3.3.2 双硫腙-四氯化碳使用溶液：T=50%

见 6.2

10.3.3.4 乙酸-乙酸钠缓冲溶液

称取 136 g 乙酸钠($CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O$)于 500 mL 烧杯中，用 400 mL 水溶解，加60 mL冰乙酸($CH_3CO_2H$，$\rho=1.05$ g/mL)，混匀，移入 500 mL 锥形分液漏斗中，每次用 10 mL 双硫腙-四氯化碳使用溶液(10.3.3.3.2)萃取，直至四氯化碳层保持绿色为止，加 20 mL 四氯化碳洗除水溶液中残留的双硫腙，弃去有机相，加水稀释至 500 mL，贮存于聚乙烯瓶中。

10.3.3.5 硫代硫酸钠溶液：50 g/L

称取 25 g 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$，优级纯)于 500 mL 烧杯中，加水溶解并稀释至 500 mL，贮存于试剂瓶中。

10.3.3.6 四氯化碳($CCl_4$)：优级纯

若需提纯见 4.1。

10.3.3.7 硝酸($HNO_3$)：$\rho=1.42$ g/mL，优级纯。

10.3.3.8 盐酸(HCl)：$\rho=1.19$ g/mL，优级纯。

10.3.3.9 氨水($NH_3 \cdot H_2O$)：$\rho=0.90$ g/mL，优级纯。

10.3.4 仪器及设备

——分光光度计；

——锥形分液漏斗：250，500 mL；

——棕色试剂瓶：250 mL；

——聚乙烯瓶:500 mL;

——一般实验室常用仪器和设备。

10.3.5 分析步骤

10.3.5.1 绘制标准曲线

10.3.5.1.1 取 6 支 250 mL 锥形分液漏斗,各加入 100 mL 去离子水。分别移入 0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL 锌标准使用溶液(10.3.3.1.2),混匀。

10.3.5.1.2 分别移入 5 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(10.3.3.4),混匀。再移入 0.5 mL 硫代硫酸钠溶液(10.3.3.5),混匀。

10.3.5.1.3 各移入 10.0 mL 双硫腙-四氯化碳使用溶液(10.3.3.3.2),强烈振荡 4 min,静置分层。

10.3.5.1.4 用滤纸(先经 1+1 硝酸溶液浸泡过夜。再用去离子水洗净并晾干)吸干分液漏斗管颈内壁水分,并塞入滤纸卷,将有机相放入 1 cm 测定池中,用四氯化碳(10.3.3.6)调零,于 538 nm 波长测定吸光值 $A_0$(标准空白)和 $A_i$。

10.3.5.1.5 将数据记入附录表 A1 中。以吸光值 $A_i-A_0$(标准空白)为纵坐标,相应的锌微克数为横坐标,绘制标准曲线。

10.3.5.2 样品测定

10.3.5.2.1 量取 2 份 100 mL 去离子水(分析空白)和 2 份 100 mL 水样,分别移入 250 mL 锥形分液漏斗中。

10.3.5.2.2 按 10.3.5.1.2～10.3.5.1.4 步骤测定水样吸光值 $A_w$,分析空白吸光值 $A_b$。

10.3.6 记录与计算

将测得数据记入附录 A 表 A2 中,由 $A_w-A_b$ 值,查标准曲线或以线性回归方程计算得锌的微克数($m$),按式(18)计算水样中锌的浓度:

$$\rho_{Zn}=\frac{m}{V}\times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(18)$$

式中:$\rho_{Zn}$——水样中锌的浓度,μg/L;

$V$——水样体积,mL;

$m$——由标准曲线上查得的锌量,μg。

10.3.7 精密度和准确度

四个实验室测定同一天然海水加标样品,内含:锌 469 μg/L;铜 37.5 μg/L,铅 218 μg/L,镉 15.6 μg/L,铬 312 μg/L。相对误差:7.3%;重复性($r$):100 μg/L;重复性相对标准偏差:7.1%;再现性($R$):112 μg/L;再现性相对标准偏差:8.0%。

10.3.8 注意事项

10.3.8.1 本实验用器皿应专用,预先用 1+1 硝酸溶液浸泡 24 h 以上,浸泡后用去离子水洗净。

10.3.8.2 测定吸光值应在 1 h 内完成,萃取液和双硫腙使用液避免阳光直接照射。

10.3.8.3 四氯化碳有毒,操作时要在通风橱内进行或在通风良好的条件下进行。

## 11 总铬

11.1 二苯碳酰二肼分光光度法

11.1.1 适用范围和应用领域

本法可用于河口和近岸海水总铬的测定。

检出限:0.3 μg/L。

11.1.2 方法原理

海水中六价铬在酸性条件下,用亚硫酸钠还原为三价铬,以氢氧化铁共沉淀富集。沉淀物溶于酸中,在一定酸度下,用高锰酸钾将三价铬氧化为六价铬,分离铁后,六价铬离子与二苯氨基脲生成紫红色络

合物，于 540 nm 波长测定吸光值。

11.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法所用试剂均为分析纯，水为二次蒸馏水或等效纯水。

11.1.3.1 盐酸(HCl)：$\rho$=1.19 g/mL，优级纯。

11.1.3.2 氨水($NH_3 \cdot H_2O$)：$\rho$=0.90 g/mL。

11.1.3.3 乙醇($C_2H_5OH$)：95%。

11.1.3.4 盐酸溶液：1+1

将盐酸(11.1.3.1)与等体积水混合。

11.1.3.5 硫酸溶液：$C(1/2H_2SO_4)$=4 mol/L

在搅拌下，将 1 体积硫酸($H_2SO_4$，$\rho$=1.84 g/mL，优级纯)慢慢加入 8 体积水中。

11.1.3.6 亚硫酸钠溶液：30 g/L

称取 3 g 无水亚硫酸钠($Na_2SO_3$)，溶于水中，并稀释至 100 mL，混匀。

11.1.3.7 硫酸铁铵溶液

称取 17.2 g 硫酸铁铵[$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]于烧杯中，加 5 mL 硫酸溶液(11.1.3.5)溶解，再加水至 100 mL，混匀。

11.1.3.8 氢氧化钠溶液：400 g/L

称取 40 g 氢氧化钠(NaOH，优级纯)，溶于水中，并稀释至 100 mL。

11.1.3.9 高锰酸钾溶液：50 g/L

移取 5 g 高锰酸钾($KMnO_4$，优级纯)，溶于热水中，并稀释至 100 mL。

11.1.3.10 高锰酸钾溶液：10 g/L

移取 5 mL 高锰酸钾溶液(11.1.3.9)于 25 mL 滴瓶中，加 20 mL 水，混匀。

11.1.3.11 二苯氨基脲(二苯碳酰二肼)溶液：2.5 g/L

称取 0.25 g 二苯氨基脲($C_{13}H_{12}N_4O$)，用少量丙酮($CH_3COCH_3$)溶解，然后用 1+1 丙酮溶液稀释至 100 mL，盛入棕色瓶，置冰箱中保存。

11.1.3.12 铬标准贮备溶液：100 mg/L-Cr

称取 0.282 9 g 重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$，预先在 105～110℃烘干 2 h，优级纯)，用少量水溶解，全量移入 1 000 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含铬 100 μg。

11.1.3.13 铬标准使用溶液：2.00 mg/L

移取 5.00 mL 铬标准贮备溶液(11.1.3.12)于 250 mL 量瓶中，用水稀释至标线。此溶液 1.00 mL 含铬 2.00 μg。

11.1.3.14 低铬海水：尽可能采用大洋海水。

11.1.4 仪器及设备

——分光光度计；

——电热板；

——锥形分液漏斗：1 000 mL；

——具塞比色管：50 mL；

——玻璃漏斗：内径 7.5 cm；

——一般实验室常备仪器和设备。

11.1.5 分析步骤

11.1.5.1 绘制工作曲线

11.1.5.1.1 取 6 个 1 000 mL 锥形分液漏斗，各加入 500 mL 低铬海水(11.1.3.14)，再分别加入 0，0.50，1.50，2.50，3.50，5.00 mL 铬标准使用溶液(11.1.3.13)。

11.1.5.1.2 加入 3 mL 亚硫酸钠溶液(11.1.3.6)，混匀，再加 5 mL 盐酸(11.1.3.1)，10 min 内依次轮

流摇动。滴加高锰酸钾溶液(11.1.3.10)至出现稳定的微红色，加1滴亚硫酸钠溶液(11.1.3.6)使红色消失。加1 mL硫酸铁铵溶液(11.1.3.7)，混匀。

11.1.5.1.3 在不断摇动下，加入5 mL氨水(11.1.3.2)此时pH为8左右，剧烈振摇半分钟，静置至沉淀凝聚于分液漏斗底部。

11.1.5.1.4 打开分液漏斗活塞，将沉淀全部放入150 mL烧杯中(沉淀物和所带母液的总体积不超过50 mL)加1 mL盐酸溶液(11.1.3.4)，加热溶解并浓缩至30 mL左右。

11.1.5.1.5 滴加氢氧化钠溶液(11.1.3.8)至刚出现沉淀，滴加盐酸溶液(11.1.3.4)使沉淀溶解并调至pH1，加5 mL高锰酸钾溶液(11.1.3.9)，在电热板沙浴上(90℃左右)加热15 min。氧化过程中，若试样溶液红色消失，应补加高锰酸钾溶液(11.1.3.9)保持红色。

11.1.5.1.6 滴加氢氧化钠溶液(11.1.3.8)调至pH为8，加2 mL乙醇(11.1.3.3)，在不断搅拌下煮沸2 min，趁热用中速定量滤纸将试样溶液过滤于50 mL比色管中，用热水洗涤沉淀和烧杯内壁，洗涤液合并于比色管中。

11.1.5.1.7 滴加硫酸溶液(11.1.3.5)于比色管中，使试样溶液呈中性后，再多加2.5 mL。冷至室温，加1 mL二苯氨基脲溶液(11.1.3.11)，立即加水稀释至标线并混匀。静置显色10 min。

11.1.5.1.8 用3 cm测定池，以水为参比，于540 nm波长测定其吸光值$A_0$(标准空白)和$A_i$，将测得数据记入附录A1中，以吸光值$A_i-A_0$为纵坐标，相应的铬量(μg)为横坐标绘制工作曲线。

11.1.5.2 样品测定

取1 000 mL待测水样，按绘制工作曲线11.1.5.1.2～11.1.5.1.8步骤[其中2、3步骤中加入盐酸(11.1.3.1)、氨水(11.1.3.2)的量均为10 mL]测定样品的吸光值$A_w$。

同时取50 mL水于150 mL烧杯中，按样品测定步骤(沉淀后，不需放置和分离)测定分析空白吸光值$A_b$。

11.1.6 记录与计算

将测定数据记入附录表A2中，以$A_w-A_b$查工作曲线或用线性回归方程计算得铬的微克数。按式(19)计算样品中总铬浓度：

$$\rho_{Cr}=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(19)$$

式中：$\rho_{Cr}$——样品中总铬浓度，μg/L；

$V$——水样体积，L；

$m$——查工作曲线所得铬量，μg。

11.1.7 精密度和准确度

六个实验室测定同一天然海水加标样品，内含：铬572 μg/L，铜95 μg/L，铅476 μg/L，镉48 μg/L，锌95 μg/L。相对误差：2.1%；重复性($r$)：32 μg/L；重复性相对标准偏差：2.2%；再现性($R$)：38 μg/L；再现性相对标准偏差：2.4%。

11.1.8 注意事项

11.1.8.1 所用器皿先用洗涤剂洗净，再用1+3硝酸溶液浸泡2～3 d，不得使用重铬酸钾洗液，以免沾污。

11.1.8.2 六价铬与二苯氨基脲生成的络合物的稳定性随温度增加而降低，一般应在2 h内测定完毕，温度高于30℃时，应在半小时内完成测定。

11.1.8.3 二苯氨基脲丙酮溶液变黄或浑浊时，应重配。

11.2 无火焰原子吸收分光光度法

11.2.1 适用范围和应用领域

本方法适合于海水中痕量总铬的测定。

检出限：0.4 μg/L。

11.2.2 方法原理

在 pH3.8±0.2 的条件下，低价态铬被高锰酸钾氧化后，同二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)螯合，用甲基异丁酮(MIBK)萃取，于铬的特征吸收波长处测定原子吸光值。

11.2.3 试剂及其配制

除非另有说明，本法中所用试剂均为分析纯，所用水均为二次去离子水或等效纯水。

11.2.3.1 铬标准溶液

11.2.3.1.1 铬标准贮备溶液：1.00 mg/mL-Cr

称取重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$，99.99%)0.282 9 g 溶于水中，全量转入 100 mL 量瓶中，加入 1 mL 硝酸($HNO_3$，$\rho$=1.42 g/mL)用水稀释到标线，此溶液 1.00 mL 含铬 1.00 mg。

11.2.3.1.2 铬标准中间溶液：100 μg/mL

量取 10.0 mL 铬标准贮备溶液(11.2.3.1.1)于 100 mL 量瓶内，用(1+99)硝酸溶液稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含铬 100 μg。

11.2.3.1.3 铬标准使用液：0.020 0 μg/mL

量取 1.00 mL 铬标准中间溶液(11.2.3.1.2)于 100 mL 量瓶内，用(1+99)硝酸溶液稀释至标线，混匀。再移取此溶液 2.00 mL 于 100 mL 量瓶，用硝酸溶液(1+99)稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含铬 0.020 0 μg。

11.2.3.2 缓冲溶液

称取 50.1 g 苯二甲酸氢钾($C_8H_5KO_4$，优级纯)溶于水中，加入 7 mL 盐酸溶液(1 mol/L)并用水稀释至 500 mL，最后用盐酸或氨水在 pH 计上调 pH 为 3.8±0.2。

11.2.3.3 二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)溶液：20 g/L

根据当天用量，称取适量 DDTC($C_5H_{10}NS_2Na$)加水溶成 20 g/L 溶液，临用时现配，用定性滤纸滤去浮沫。

11.2.3.4 高锰酸钾溶液：10 g/L

称取高锰酸钾($KMnO_4$，优级纯)1 g，溶于水并稀释至 100 mL。

11.2.3.5 二甲基黄乙醇溶液：10 g/L

称取 1 g 二甲基黄($C_{14}H_{15}N_3$)，溶于 95%乙醇并稀释至 100 mL。

11.2.3.6 甲基异丁酮[MIBK，$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$]

11.2.4 仪器及设备

——具有石墨炉原子化器的原子吸收分光光度计；

——铬空心阴极灯；

——配 20 μL 进样泵的自动进样器或 20 μL 精密微量移液器；

——数字打印机或满标 0.5 s 台式记录仪；

——钢瓶氩气；

——聚四氟乙烯(或聚丙烯)杯：2 mL；

——具塞比色管：25 mL；

——移液吸管：2，10 mL；

——石英亚沸蒸馏器；

——超净工作台；

——一般实验室常备仪器和设备。

11.2.5 分析步骤

11.2.5.1 绘制工作曲线

11.2.5.1.1 取 6 支 25 mL 具塞比色管，分别加入 0，1.00，2.00，3.00，4.00，5.00 mL 铬标准使用溶液(11.2.3.1.3)用水稀释至 10 mL，此标准系列各点含铬 0，2.00，4.00，6.00，8.00，10.00 μg/L。

11.2.5.1.2 加1滴二甲基黄指示液(11.2.3.5),用稀氨水或稀盐酸调pH,使溶液呈浅橙色。

11.2.5.1.3 加1滴高锰酸钾溶液(11.2.3.4),在水浴上加热(控制温度在70±5℃)10 min,溶液保持微紫色。

11.2.5.1.4 加入1 mL苯二甲酸氢钾缓冲溶液(11.2.3.2)和1 mL DDTC溶液(11.2.3.3),混匀。

11.2.5.1.5 加1.50 mL MIBK(11.2.3.6)萃取2 min,静置分层,移取有机相一定体积注入石墨炉,按仪器工作条件测定吸光值$A_i$,将测得数据记入表A5中。

11.2.5.1.6 以测得吸光值$A_i-A_0$(标准空白)为纵坐标,以相应铬的浓度(μg/L)为横坐标,绘制工作曲线。

11.2.5.2 水样的测定

移取10.0 mL水样于25 mL具塞比色管中,按分析步骤11.2.5.1.2～11.2.5.1.5测定样品吸光值$A_w$,同时取10 mL纯水,按同样的步骤测定分析空白的吸光值$A_b$。

11.2.6 记录与计算

将测得数据记入附录A表A3中,由$A_w-A_b$值于工作曲线上直接查得样品中含铬浓度(μg/L),或用线性回归方程计算:

$$\rho_{Cr}=\frac{(A_w-A_b)-a}{b} \qquad \cdots\cdots(20)$$

式中:$\rho_{Cr}$——水样中含铬浓度,μg/L;

$a$——曲线截距;

$b$——曲线斜率。

11.2.7 精密度和准确度

五个实验室测定同一天然海水加标样品,内含:铬184 μg/L;铜9.1 μg/L,铅34.1 μg/L;镉4.6 μg/L,锌71 μg/L,砷34.1 μg/L,硒91 μg/L。相对误差:1.0%;重复性($r$):12.0 μg/L;重复性相对标准偏差:3.2%;再现性($R$):23.0 μg/L,再现性相对标准偏差:4.5%。

11.2.8 注意事项

11.2.8.1 本方法关键是控制pH范围,因此在调pH接近浅橙色时,必须用很稀的氨水(1+500),仔细调。

11.2.8.2 当水样中铬的含量很低时,取水样量可增加到20 mL,进入石墨炉的有机相可增加到50 μL。

**注意**:水样的萃取体积和进样体积,应与标准系列分析时完全一致。

11.2.8.3 不同型号仪器可自选最佳条件。

表13 PE703配HGA-500型石墨炉原子吸收分光光度计仪器工作条件

| 波长 nm | 狭缝 nm | 灯电流 mA | 积分时间 s | 进样体积 μL | 氩气流量 mL/min | 干燥 | | 灰化 | | 原子化 | | 清洗 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 温度 ℃ | 升/恒温 s | 温度 ℃ | 升/恒温 s | 温度 ℃ | 升/恒温 s | 温度 ℃ | 升/恒温 s |
| 357.9 | 0.7 | 15 | 4 | 20 | 10 | 110 | 5/10 | 1 800 | 10/15 | 2 650 | 1/6 | 2 700 | 1/3 |

## 12 砷

12.1 砷化氢-硝酸银分光光度法

12.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于各类海水及地面水中砷的测定。

检出限:0.4 μg/L。

12.1.2 方法原理

在弱酸性条件下，砷(Ⅴ)经抗坏血酸预还原成砷(Ⅲ)，然后用硼氢化钾还原砷(Ⅲ)为砷化氢，经硝酸银-聚乙烯醇吸收液吸收。银离子被砷化氢还原成黄色胶体银，在特征吸收波长 406 nm 处测其吸光值。

12.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂均为分析纯，水为去离子水或等效纯水。

12.1.3.1 砷标准溶液

**注意**：三氧化二砷($As_2O_3$)剧毒！

12.1.3.1.1 砷标准贮备溶液：1.000 mg/mL-As

称取 0.132 0 g 三氧化二砷($As_2O_3$，经 105℃烘干 2 h，置于干燥器中保存)于 25 mL 烧杯中，用 10 mL氢氧化钠溶液 $c(NaOH)=1$ mol/L，优级纯〕溶解后，加入 10 mL 硫酸溶液〔$c(H_2SO_4)=1$ mol/L〕，全量移入 100 mL 量瓶中，加水稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含砷 1.000 mg。

12.1.3.1.2 砷标准中间溶液：10.0 μg/mL

移取10.0 mL砷标准贮备溶液(12.1.3.1.1)于 100 mL 量瓶中，加水稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL含砷 100 μg。

移取上述溶液(浓度为 100 μg/mL)10.0 mL 于 100 mL 量瓶中，加水稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL含砷 10.0 μg。

12.1.3.1.3 砷标准使用溶液：1.00 μg/mL

量取砷标准中间溶液(12.1.3.1.2)10.0 mL 于 100 mL 量瓶中，加水稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL含砷 1.00 μg。

12.1.3.2 硝酸-硝酸银溶液

称取 4.07 g 硝酸银($AgNO_3$，优级纯)于 100 mL 烧杯中，用 60 mL 水溶解后，全量移入 500 mL 量瓶，加 10 mL 硝酸($HNO_3$，$\rho=1.42$ g/mL，优级纯)，加水稀释至标线，混匀。

12.1.3.3 聚乙烯醇溶液：2.5 g/L

称取 0.5 g 聚乙烯醇(PVA-200)于 300 mL 烧杯中，加入 200 mL 水，搅拌并加热至沸。待完全溶解后，盖上表面皿保温 5～10 min，冷却后转入广口瓶，贮于冰箱。可使用一周。

12.1.3.4 无水乙醇($C_2H_5OH$)：优级纯。

12.1.3.5 吸收液

将硝酸-硝酸银溶液(12.1.3.2)、聚乙烯醇溶液(12.1.3.3)和无水乙醇(12.1.3.4)以 1+1+25 体积比混合(先将 $HNO_3$-$AgNO_3$ 和 PVA 溶液混匀后，再加入乙醇)，当日配制。

12.1.3.6 N、N′-二甲基甲酰胺(DMF)溶液

45 mL DMF(化学纯)和 5.0 mL 乙醇胺($C_2H_7NO$，化学纯)混合，贮于 60 mL 棕色滴瓶，可保存约一个月。

12.1.3.7 乙酸铅棉花

称取 10 g 乙酸铅[$Pb(CH_3COO)_2\cdot 3H_2O$]，溶于 100 mL 乙酸溶液[$c(CH_3COOH)=1$ mol/L]中，将脱脂棉(8～10 g)在上述溶液中浸泡 1 h，取出晾干备用。

12.1.3.8 硫酸溶液：$c(H_2SO_4)=3$ mol/L

量取 20 mL 硫酸($H_2SO_4$，$\rho=1.84$ g/mL)慢慢地倾入 100 mL 水中，混匀，贮于试剂瓶。

12.1.3.9 抗坏血酸溶液：100 g/L

称取 25 g 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)，溶解于水并稀释至 250 mL，贮于棕色试剂瓶中。

12.1.3.10 硼氢化钾片剂

称取在玛瑙研钵中研细的硼氢化钾($KBH_4$)，在压片机上压制成片，每片 1.0 g。

12.1.3.11 硝酸洗液：4 mol/L

量取 120 mL 硝酸($HNO_3$，$\rho=1.42$ g/mL)加到 360 mL 水中，混匀，贮于广口瓶中。

12.1.3.12 中性红指示液：1 g/L

称取 0.05 g 中性红指示剂，($C_{15}H_{17}ClN_4$)溶于 50 mL 水中，贮于试剂瓶中。

12.1.3.13 氢氧化钠溶液：100 g/L

称取 10 g 氢氧化钠(NaOH)溶于水，稀释至 100 mL。

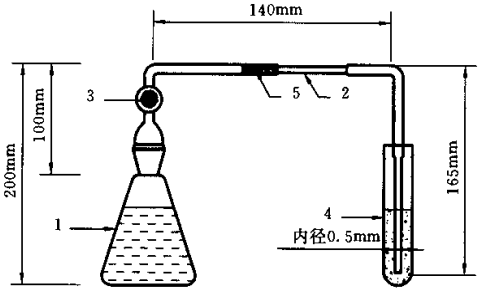
12.1.4 仪器及设备

——分光光度计；

——测定池：1 cm；

——压片机：400 kg/cm²，压片直径 1.3 cm；

——砷化氢发生-吸收装置(见图 5)；




1—250 mL 锥瓶；2—乳胶管；3—乙酸铅棉花；4—吸收管；5—二甲基甲酰胺

图 5 砷化氢发生-吸收装置

——量筒：50，250 mL；

——试剂瓶(棕色)：125，500 mL；

——量瓶：100，500 mL；

——滴瓶(棕色)：60 mL；

——移液吸管：10 mL；

——刻度吸管：1，2，5 mL；

——烧杯：25，100 mL；

——玛瑙研钵：直径 14.5 cm；

——广口瓶：500 mL；

——一般实验室常备仪器和设备。

12.1.5 分析步骤

12.1.5.1 绘制工作曲线

12.1.5.1.1 在 6 个 250 mL 锥形瓶中，各加入 200 mL 纯水后分别加入 0，0.50，1.00，1.50，2.00，2.50 mL砷标准使用溶液(12.1.3.1.3)。

12.1.5.1.2 各加入 2.5 mL 抗坏血酸溶液(12.1.3.9)和 2.5 mL 硫酸溶液(12.1.3.8)，混匀。放置约 2 h。

12.1.5.1.3 吸收管内加入 5.0 mL 吸收液(12.1.3.5)如图 5 接好反应装置。加入 1 粒硼氢化钾片剂(12.1.3.10)，立即塞紧塞子，待反应完全(约需 20～30 min)。拆下导气管，插入硝酸洗液(12.1.3.11)浸泡。

12.1.5.1.4 用 1 cm 测定池，以吸收液(12.1.3.5)作参比，于 406 nm 处测定吸光值 $A_i$。

12.1.5.1.5 以吸光值 $A_i-A_0$(标准空白)为纵坐标，相应的砷量($\mu$g)为横坐标，绘制工作曲线。

12.1.5.2 水样的测定

12.1.5.2.1 量取 200 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中，滴加几滴中性红指示液(12.1.3.12)，用氢氧化钠溶液(12.1.3.13)或硫酸溶液(12.1.3.8)调至刚好变红。

以下按 12.1.5.1.2～12.1.5.1.4 步骤测定吸光值 $A_w$。

同时测定分析空白吸光值 $A_b$。

12.1.6 记录与计算

将测得数据记入记录 A 表 A1 及表 A2 中，由 $A_w-A_b$ 值从工作曲线上查得或用线性回归方程计算水样砷量(μg)并按式(21)计算：

$$\rho_{As}=\frac{m}{V}\times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(21)$$

式中：$\rho_{As}$——水样中砷的浓度，μg/L；

$m$——查或计算得砷量，μg；

$V$——水样体积，mL。

12.1.7 精密度和准确度

六个实验室测定同一天然海水加标样品，内含：砷 572 μg/L；硒 38.1 μg/L。相对误差：2.1%；重复性($r$)：35 μg/L；重复性相对标准偏差：2.2%；再现性($R$)：38 μg/L；再现性相对标准偏差：2.4%。

12.1.8 注意事项

12.1.8.1 N、N′-二甲基甲酰胺(DMF)装填时，先在导管中装入脱脂棉(不要过紧)，约滴入 0.25 mL DMF 溶液。DMF 棉明显变红时就应调换。

12.1.8.2 吸收管和导气管用前烘干。

12.1.8.3 室温高时，易造成吸收不完全，反应温度最好控制在 28℃以下，吸收温度最好低于 20℃。夏天应将吸收管置于水中(15～20℃)控温，可将几支吸收管插入试管架，然后将试管架放入冷水中，再按图 5 安好反应装置。

12.1.8.4 导气管出口离开吸收管底部的距离约 0.5 mm 左右。一批水样测定时，该距离应尽量保持一致，以免影响测定精度。

12.1.8.5 吸收液高度对测定结果有影响，应选用内径一致的 10 mL 比色管作吸收管。

12.1.8.6 投入硼氢化钾片剂后，迅即塞紧塞子，可在塞子边缘采用水封法检漏。反应过程中应不时摇动反应瓶，使反应完全。

12.2 氢化物发生原子吸收分光光度法

12.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于大洋、近岸、河口水中无机砷。

检出限：0.06 μg/L。

12.2.2 方法原理

在酸性介质中，以硼氢化钾将砷(Ⅲ)转化为砷化氢气体，由载气将其导入原子化器，分解生成原子态砷，在其特征吸收波长处测定原子吸光值。

12.2.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂均为分析纯，水为二次去离子水或等效纯水。

**注意**：三氧化二砷剧毒！

12.2.3.1 砷标准贮备液：500 μg/mL-As

称取 0.660 2 g 三氧化二砷($As_2O_3$，经 105℃烘 2 h，置于干燥器中冷却)，置于 50 mL 烧杯中，加入 20 mL 氢氧化钠溶液(12.2.3.11)溶解，转入 1 000 mL 量瓶中。以 20 mL 硫酸溶液(12.2.3.12)分三次洗涤烧杯，洗涤液并入量瓶中，加水至标线，混匀。

12.2.3.2 砷标准中间液：10.0 μg/mL

称取 1.00 mL 砷标准贮备液(12.2.3.1)，置于 50 mL 量瓶中，加 5 mL 硫酸溶液(12.2.3.12)，加水

至标线，混匀。

12.2.3.3 砷标准使用液：0.100 μg/mL

移取 1.00 mL 砷标准中间液(12.2.3.2)，置于 100 mL 量瓶中，加 10 mL 硫酸溶液(12.2.3.12)，加水至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含砷 0.100 μg。

12.2.3.4 混合还原剂

称取 5.0 g 硫脲(12.2.3.8)和 3.0 g 抗坏血酸(12.2.3.9)，以水溶解，加水稀释至 100 mL。当天配用。

12.2.3.5 硼氢化钾(钠)溶液：15 g/L

称取 15 g 硼氢化钾(12.2.3.10)，加 100 mL 氢氧化钠溶液(12.2.3.11)溶解，加水稀释至 1 000 mL，经双层定性滤纸抽滤后放入冰箱，可保存一周，(使用时要与室温一致)。改用硼氢化钠亦可。

12.2.3.6 去砷盐酸溶液：约 6 mol/L

取 600 mL 盐酸(12.2.3.13)置于 200 mL 聚乙烯广口瓶中，加 400 mL 水，通过刻度吸管从溶液底部滴入 100 mL 硼氢化钾溶液(12.2.3.5)，通氮气(1.5 L/min)3 min 驱赶残余砷化氢。再重复去砷一次。

12.2.3.7 去砷盐酸海水

将 100 mL 盐酸(12.2.3.13)及 900 mL 海水加入 2 000 mL 广口聚乙烯瓶中，通过刻度吸管从溶液底部滴入 100 mL 硼氢化钾溶液(12.2.3.5)，通氮气(1.5 L/min)3 min 驱除残余的砷化氢。再重复去砷一次。临用前每 1 000 mL 此种溶液中加入 3.0 g 抗坏血酸(12.2.3.9)及 5.0 g 硫脲(12.2.3.8)，溶后混匀。

12.2.3.8 硫脲($CH_4N_2S$)

12.2.3.9 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)

12.2.3.10 硼氢化钾($KBH_4$)

12.2.3.11 氢氧化钠溶液：10 g/L，贮于聚乙烯瓶

12.2.3.12 硫酸溶液：5+95

取 5 体积硫酸($H_2SO_4$，$\rho$=1.84 g/mL)，缓缓地倾入 95 体积水中，放冷混匀。

12.2.3.13 盐酸(HCl，$\rho$=1.19 g/mL)。

12.2.4 仪器设备

——原子吸收分光光度计(带氢化物原子化装置)；

——布氏漏斗：瓷、$\phi$60 mm；

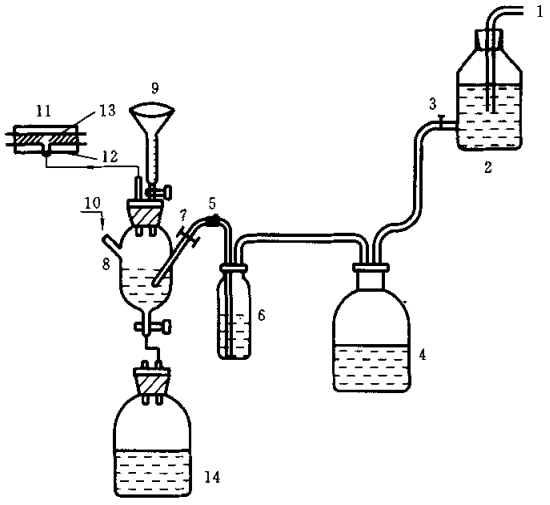
——聚乙烯瓶：200 mL，2 000 mL(广口)；

——抽滤机：1 000 mL；

——一般实验室常备仪器和设备；

所用器皿均需用 1+6 硝酸溶液浸泡 2 h 以上，用纯水冲洗 5 次以上方可使用；

——氢化物发生装置。




1—马里奥特管；2—水槽；3—阀门；4—接水瓶；5—流速控制管；6—$KBH_4$瓶；7—弹簧夹；8—反应瓶；9—进液漏斗；10—$N_2$或Ar进口；11—吸收池；12—电炉丝；13—耐火砖；14—废液瓶

图6 氢化物发生装置

12.2.5 分析步骤

12.2.5.1 样品处理

取海水样品73 mL置于200 mL聚乙烯瓶中，加17 mL去砷盐酸溶液(12.2.3.6)及10 mL混合还原剂(12.2.3.4)，放置15 min以上，此液为试样制备液D。

12.2.5.2 仪器条件

——空心阴极灯电流3～5 mA(因仪器和灯不同而异)；

——波长：193.7 nm；

——光通带：1.0 nm；

——载气流速：600 mL/min；

——加热电压(800 W炉丝)，145 V。

(注意：因外界温度和石英管新旧不同电压会有不同，以滴入硼氢化钾时，石英管两端的火焰为1 cm左右为宜)。

12.2.5.3 冲洗管路

12.2.5.3.1 原子化器预热半小时

12.2.5.3.2 调好氮气流速

12.2.5.3.3 用量筒往反应瓶里加入15 mL去砷盐酸海水(12.2.3.7)其体积要与测定海水样品体积相同。

12.2.5.3.4 接通记录仪，松开弹簧夹，以24 mL/min流速滴加硼氢化钾溶液(12.2.3.5)。吸收峰顶刚过，夹紧弹簧夹，关闭记录仪，放掉残液。

12.2.5.3.5 12.2.5.3.3与12.2.5.3.4两步反复操作，直至空白值稳定(以稳定的空白值为标准液的空白值$A_0$)。

12.2.5.4 绘制标准曲线

12.2.5.4.1 往反应瓶里加入0.100 mL砷标准使用液(12.2.3.3)，加入15 mL去砷盐酸海水(12.2.3.7)。

12.2.5.4.2 同12.2.5.3.4操作。

12.2.5.4.3 依次分别加入 0,0.100,0.200,0.300,0.400,0.500 mL 砷(Ⅲ)标准使用液(12.2.3.3)及 15 mL 去砷盐酸海水(12.2.3.7),如上进行测定,将测定数据记入附录表 A1 中。

12.2.5.4.4 以测得的各峰高 $A_i-A_0$,对应 0,10.0,20.0,30.0,40.0,50.0 ng 砷绘制标准曲线。

12.2.5.5 水样测定

12.2.5.5.1 移取 15.0 mL 水样制备液 D(12.2.5.1)置反应瓶里(如样品含砷量高于 3 ng/mL,则取 10.0 mL;低于 0.5 ng/mL 则取 20.0 mL。

12.2.5.5.2 以 12.2.5.3.4 操作测定样品的吸收峰高 $A_w$。与样品同时测定分析空白值 $A_b$。

12.2.6 记录与计算

将测得数据记入附录表 A2 中,由 $A_w-A_b$ 查标准曲线或用线性回归方程计算得砷的纳克(ng)数 $m$。按式(22)计算:

$$\rho_{As}=\frac{V_1}{V_2}\times\frac{m}{V_3} \qquad \cdots\cdots(22)$$

式中:$\rho_{As}$——海水样品中砷浓度,μg/L;

$V_1$——水样制备液 D 体积,mL;

$V_2$——原水样品体积,mL;

$V_3$——每次测定分取 D 液体积,mL;

$m$——查曲线得砷量,ng。

12.2.7 精密度和准确度

五个实验室测定同一天然海水加标样品,内含砷 184 μg/L;硒 38.1 μg/L。相对误差:1.0%;重复性($r$):12 μg/L;

重复性相对标准偏差:3.2%;再现性($R$):23 μg/L;再现性相对标准偏差:4.5%。

12.2.8 注意事项

12.2.8.1 原子化器加热温度对测定结果影响极大,因此必须预热,待散热和加热达到平衡后再正式工作。

12.2.8.2 加热电压要稳定。

12.2.8.3 每份样品分析间隔时间要尽量一致。

12.2.8.4 测定中间对标准曲线重校一次,检查灵敏度是否有变化。

12.2.8.5 硼氢化钾流速,浓度及反应液的温度,载气流速对结果均有影响,因此条件要恒定。

12.3 催化极谱法

12.3.1 适用范围和应用领域

本法适用于河水、各种盐度的海水中砷的测定。

检出限:1.1 μg/L。

12.3.2 方法原理

在酸性介质中,用氯酸钾将砷(Ⅲ)氧化成砷(Ⅴ),用 EDTA 作掩蔽剂,以铵作载体与砷(Ⅴ)共沉淀,沉淀溶于硫酸后,被过氧化氢还原砷呈三价状态,砷(Ⅲ)在碲-硫酸-碘化铵介质中能得到灵敏的催化波,其催化电流与砷的浓度呈正相关。

12.3.3 试剂及其配制

除非另作说明,本法所用试剂均为分析纯,所用水为二次去离子水或等效纯水。

**注意**:三氧化二砷剧毒!

氧化铵剧毒!

12.3.3.1 砷标准溶液

12.3.3.1.1 砷标准贮备溶液:0.100 mg/mL As

称取 0.132 0 g 三氧化二砷($As_2O_3$,基准试剂,105℃烘干 2 h,于干燥器中保存)于 50 mL 石英烧杯

中，加入 8 mL 氢氧化钠溶液(12.3.3.7)，搅拌至溶解，加入 2 mL 过氧化氢溶液(12.3.3.11)于电热板上低温蒸干，加入 2 mL 氨水溶液(12.3.3.8)，继续蒸干，加入 30～40 mL，搅拌使盐类溶解，用 6.0 mL 硫酸溶液(12.3.3.10)中和至 pH1～2。全量移入 1 000 mL 量瓶中加水至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含砷 100.0 μg。

12.3.3.1.2 砷标准中间溶液：10.0 μg/mL

移取 10.0 mL 砷标准贮备溶液(12.3.3.1.1)于 100 mL 量瓶中，加入 1.0 mL 硫酸溶液(12.3.3.10)，加水至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含砷 10.0 μg。

12.3.3.1.3 砷标准使用溶液：200 ng/mL

移取 2.00 mL 砷标准中间溶液(12.3.3.1.2)于 100 mL 量瓶中，加入 0.50 mL 硫酸溶液(12.3.3.10)，加水至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含 200 ng。

12.3.3.2 碲溶液 10.0 μg/mL

称取 0.010 g 碲粉(99.99%)于 50 mL 石英烧杯中，加入 1 mL 硝酸($HNO_3$，$\rho$=1.42 g/mL)于电热板上加热溶解，加入 5 mL 硫酸溶液(12.3.3.10)，加热至刚冒白烟，取下冷却，全量移入 100 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含碲 100 μg，再移取此液一定体积加水稀至 10.0 μg/mL。

12.3.3.3 氯酸钾溶液：10 g/L

称取 1 g 氯酸钾($KClO_3$)于 100 mL 量瓶中，加水稀释至标线，混匀。

12.3.3.4 氧化铍溶液：1 g/L

称取 100 mg 氧化铍(BeO，基准试剂)于 50 mL 石英烧杯中，加入几滴盐酸(HCl，$\rho$=1.18 g/mL)溶解，移入 100 mL 量瓶中，加水稀释至标线，混匀。

12.3.3.5 动物胶溶液：0.1 g/L

取 10 mg 动物胶溶于 100 mL 热水中(当日配制)。

12.3.3.6 碘化铵溶液：2 mol/L

称取 2.9 g 碘化铵($NH_4I$)于 10 mL 具塞比色管中，加水溶解并稀释至标线，混匀。

12.3.3.7 氢氧化钠溶液：1 mol/L

称取 4 g 氢氧化钠(NaOH，优级纯)溶于水并稀释至 100 mL。

12.3.3.8 氨水溶液：1+1

氨水($NH_3 \cdot H_2O$，$\rho$=0.90 g/L)经等温扩散法提纯，约 6 mol/L。

12.3.3.9 EDTA 二钠溶液：50 g/L

称取 5 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na，$C_{10}H_{14}O_8N_2$-$Na_2$，优级纯)溶于水并稀释至 100 mL。

12.3.3.10 硫酸溶液：1+1

取硫酸($H_2SO_4$，$\rho$=1.84 g/mL，优级纯)，缓缓地倾入相同体积的水中，冷却后混匀。

12.3.3.11 过氧化氢($H_2O_2$)：30%。

12.3.4 仪器及设备

——极谱仪：具有二次导数性能的示波极谱仪(JP-2 型)；

——三电极系统：滴汞电极、甘汞电极、铂电极；

——离心机：3 000 r/min，可调速；

——石英电解池：5 mL；

——量瓶：100，1 000 mL；

——石英烧杯：50 mL；

——铝锅：直径 30 cm(作水浴用)；

——温度计：100℃；

——具塞比色管：10 mL；

——移液吸管：10 mL；

——刻度吸管:2,5 mL;
——滴瓶:60 mL;
——电炉,1 000 W(具石棉网);
——精密微量移液管:100,500,1 000 μL;
——电热板:6 000 W(具薄石棉板);
——一般实验室常备仪器和设备。

12.3.5 分析步骤

12.3.5.1 绘制标准曲线

12.3.5.1.1 分别移取 0,0.20,0.40,0.60,0.80,1.00 mL 砷标准使用溶液(12.3.3.1.3)于 5 mL 石英电解池中。

12.3.5.1.2 加入 0.30 mL 硫酸溶液(12.3.3.10),0.50 mL 碲溶液(12.3.3.2),补加水至 2.00 mL,混匀。

12.3.5.1.3 加入 0.10 mL 动物胶溶液(12.3.3.5),0.20 mL 碘化铵溶液(12.3.3.6),混匀。放置半小时后于起始电压−0.42 V 处用二次导数极谱记录砷催化波的峰电流值($A_i$=波高×电流倍率)。峰电流约−0.62 V。

12.3.5.1.4 以峰电流值 $I_i-I_0$(标准空白)作纵坐标,砷量(ng)作横坐标绘制标准曲线。

12.3.5.2 水样测定

12.3.5.2.1 量取 10.0 mL 海水于 10 mL 具塞比色管中,加入 0.10 mL 硫酸溶液(12.3.3.10),0.50 mL氯酸钾溶液(12.3.3.3),混匀。于 85±5℃水浴中加热 20 min。

12.3.5.2.2 取出比色管,加入 0.50 mL-EDTA 二钠溶液(12.3.3.9),0.20 mL 氧化铵溶液(12.3.3.4),以氨水溶液(12.3.3.8)调节溶液至 pH9～10,剧烈振荡 4 min,待沉淀澄清后,离心 1 min,吸去清液,加入 5 mLpH 为 8 的水,振荡半分钟,离心 1 min,吸去清液。

12.3.5.2.3 加入 0.30 mL 硫酸溶液(12.3.3.10),振荡使沉淀溶解,用少量水将溶液全量移入5 mL石英电解池中,加入 0.10 mL 过氧化氢溶液(12.3.3.11)于中温电热板上蒸至刚冒白烟,取下冷却,加入 0.50 mL 碲溶液(12.3.3.2),补加水至 2.00 mL。以下按 12.3.5.1.3 步骤操作,测得电流值 $I_w$

同时按 12.3.5.2 步骤取 10 mL 纯水测定分析空白,得电流值 $I_b$。

12.3.6 记录与计算

将测得数据记入附录表 A8 及 A9 中由 $I_w-I_b$ 从标准曲线中查出或用线性回归方程计算砷的量 $m$,按式(23)计算砷的浓度。

$$\rho_{As}=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(23)$$

式中:$\rho_{As}$——水样中砷的浓度,μg/L;
$m$——查得的砷量,ng;
$V$——量取水样的体积,mL。

12.3.7 精密度和准确度

六个实验室测定同一天然海水加标样品,内含:砷 214 μg/L;硒 38.1 μg/L。相对误差:7.0%;重复性($r$):25 μg/L;重复性相对标准偏差:4.2%;再现性($R$):41 μg/L;再现性相对标准偏差:6.9%。

12.3.8 注意事项

12.3.8.1 共沉淀结束后,一定要待沉淀澄清(给予充分的陈化时间)再离心分离,否则结果会偏低。

12.3.8.2 加入过氧化氢的目的在于将砷(Ⅴ)还原成砷(Ⅲ),在中温蒸至硫酸刚冒白烟时就取下,时间过长由于硫酸挥发损失过量会影响峰电流值及结果不稳定。反之,若过氧化氢分解不完全,在加入碘化铵时,会析出碘而影响测定。

12.3.8.3 1+1 硫酸及碲溶液要准确地加入,否则结果不稳定。

12.3.8.4 测定时，室温要控制在15～30℃，并且温度要基本保持一致。低于14℃时，砷的催化波波形不稳定，甚至不出峰。高于30℃时，峰电流值也不稳定，因此，仪器室应配有空调装置。

12.3.8.5 所用器皿均用1+3硝酸溶液浸泡过夜并用水清洗干净。

## 13 硒

### 13.1 荧光分光光度法

#### 13.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于海水、天然水中总硒的测定，如果样品不经酸处理，可直接测定四价硒的含量。

检出限：0.2 μg/L。

#### 13.1.2 方法原理

水样用高氯酸-硫酸-钼酸钠消化，再用盐酸将硒(Ⅵ)还原为硒(Ⅳ)。

在酸性条件下，硒(Ⅳ)与2,3-二氨基萘反应生成有绿色荧光的4,5-苯并苤硒脑，用环已烷萃取，在激发波长376 nm，发射波长520 nm下，进行荧光分光光度测定。

#### 13.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂均为分析纯，水为去离子水或等效纯水。

13.1.3.1 硒标准溶液

13.1.3.1.1 硒标准贮备溶液：400 mg/L-Se

称取0.140 5 g二氧化硒($SeO_2$，纯度99.9%)于50 mL烧杯中，用适量水溶解后，移入250 mL量瓶中，加盐酸溶液(13.1.3.8)至标线，混匀。此溶液1.00 mL含0.400 mg硒。

13.1.3.1.2 硒标准中间溶液：4.00 μg/mL

量取2.50 mL贮备溶液(13.1.3.1.1)于250 mL量瓶中，加盐酸溶液(13.1.3.8)至标线，混匀。此溶液1.00 mL含4.00 μg硒。

13.1.3.1.3 硒标准使用溶液：0.100 μg/mL

量取2.50 mL中间溶液(13.1.3.1.2)于100 mL量瓶中，加盐酸溶液(13.1.3.8)至标线，混匀。此溶液1.00 mL含0.100 μg硒。

13.1.3.2 高氯酸-硫酸钼酸钠混合溶液

称取7.5 g钼酸钠($Na_2MoO_4 \cdot 7H_2O$)溶于150 mL水中，加入200 mL高氯酸($HClO_4$，$\rho$=1.66 g/mL)和150 mL去硒硫酸(13.1.3.3)，混匀。贮于500 mL试剂瓶中。

13.1.3.3 去硒硫酸

量取200 mL硫酸($H_2SO_4$，$\rho$=1.84 g/mL)在搅拌下，徐徐加入200 mL水中，加30 mL氢溴酸(HBr，$\rho$=1.38 g/mL)，混匀，置沙浴上加热至冒白烟。

13.1.3.4 盐酸(HCl)：$\rho$=1.19 g/mL。

13.1.3.5 EDTA-盐酸羟胺混合溶液

量取100 mL EDTA(二钠)(13.1.3.5.1)，10 mL盐酸羟胺溶液(13.1.3.5.2)，加水稀释至1 000 mL。

13.1.3.5.1 EDTA(二钠)溶液：0.2 mol/L

称取37 g EDTA(二钠)($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$)于250 mL烧杯中，加适量水，加热溶解，冷却后稀释至500 mL。

13.1.3.5.2 盐酸羟胺溶液：100 g/L

称取10 g盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)于100 mL烧杯中，用水溶解后，并稀释至100 mL。

13.1.3.6 甲酚红指示液：0.4 g/L

称取40 mg甲酚红($C_{21}H_{18}O_5S$)于100 mL烧杯中，加少量水及2滴氨水溶液(13.1.3.7)溶解，加水至100 mL。

13.1.3.7 氨水溶液:1+1

取氨水($NH_3 \cdot H_2O$,$\rho$=0.90 g/mL)一定体积与等体积水混匀。

13.1.3.8 盐酸溶液:0.1 mol/L。

13.1.3.9 2,3 二氨基萘(DAN)溶液:1 g/L

称取 400 mg DAN($C_{10}H_{10}N_2$)于 500 mL 烧杯中,加 400 mL 盐酸溶液(13.1.3.8)溶解,然后转入 1 000 mL锥形分液漏斗中(漏斗颈部塞有脱脂棉),在振荡器上振荡 15 min 使其全部溶解。加入 80 mL 环己烷(13.1.3.10)再振荡 5 min,静置分层后,收集水相,弃去有机相,如此反复纯化数次,直至有机相的荧光强度降到接近纯环己烷(13.1.3.10)的荧光强度为止。将纯化后的 DAN 溶液贮于棕色瓶中,加入环己烷(13.1.3.10)使其覆盖液面约 1 cm 厚,置于冰箱中保存,有效期一个月。

13.1.3.10 环己烷($C_6H_{12}$)

若有荧光杂质需重蒸馏提纯,用过的环己烷重蒸馏后可再使用。

13.1.4 仪器及设备

——荧光分光光度计;

——电动振荡器;

——锥形分液漏斗:60,1 000 mL;

——比色管:50 mL;

——烧杯:50,100,250,500 mL;

——量瓶:100,250,500,1 000 mL;

——刻度吸管:5,10 mL;

——量筒:10,50,100,250 mL;

——一般实验室常备仪器和设备。

13.1.5 分析步骤

13.1.5.1 绘制工作曲线

13.1.5.1.1 取 6 个 50 mL 烧杯,分别加入 0,0.50,1.00,2.00,3.00 和 4.00 mL 硒标准使用溶液(13.1.3.1.3),加水稀释至约 10 mL,混匀。

13.1.5.1.2 加 5 mL 混合酸溶液(13.1.3.2),在沙浴中加热消化至冒浓白烟,至溶液变黄(约 2 h)。取下冷却至室温,溶液恢复为无色,用水稀释至约 10 mL。加 5 mL 盐酸(13.1.3.4),将烧杯放在沙浴表面加热至溶液变黄为止。取下冷却至室温。

13.1.5.1.3 将溶液移到 50 mL 比色管中,用少量水洗净烧杯,洗液并入比色管中。加 5 mL EDTA 混合溶液(13.1.3.5),4～5 滴甲酚红指示液(13.1.3.6),用氨水溶液(13.1.3.7)或盐酸溶液(13.1.3.8)调节 pH 为 1.5～2.0(粉橙色),加 3.0 mL DAN 溶液(13.1.3.9),摇匀,置沸水浴中加热 5 分钟取下冷却到室温。将溶液移入 60 mL 分液漏斗中,用少量水洗涤比色管,洗液并入分液漏斗中。加 3.0 mL 环己烷(13.1.3.10),振摇 4 min,分层后弃去水相。

13.1.5.1.4 将环己烷层从分液漏斗口倒入 1 cm 测定池中,在荧光分光光度计上,以 376 nm 为激发波长,520 nm 为发射波长,环己烷(13.1.3.10)为参比,测定硒的荧光强度 $I_i$,将测定数据记入附录表 A11 中。

13.1.5.1.5 以荧光强度 $I_i-I_0$(标准空白)为纵坐标,相应硒含量($\mu g$)为横坐标绘制工作曲线,并计算曲线斜率 $b$ 和截距 $a$。

13.1.5.2 样品测定

量取 5.00～50.0 mL 水样,于 50 mL 烧杯中,以下按制定工作曲线 13.1.5.1.2～13.1.5.1.4 步骤测定荧光强度 $I_w$。同时测定分析空白荧光强度 $I_b$。

13.1.6 记录与计算

将测得数据记入表 A10 中,由 $I_w-I_b$ 查工作曲线得硒的微克数($m$)或用线性回归方程计算水样硒

浓度：

$$\rho_{Se} = \frac{m}{V} \times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(24)$$

$$\rho_{Se} = \frac{(\bar{I}_w - \bar{I}_b) - a}{bV} \times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(25)$$

式中：$\rho_{Se}$——水样中硒浓度，μg/L；

$\bar{I}_w$——水样平均荧光强度；

$\bar{I}_b$——分析空白平均荧光强度；

$b$——工作曲线斜率；

$a$——工作曲线截距；

$V$——水样体积，mL。

13.1.7 精密度和准确度

六个实验室测定同一天然海水加标样品，内含硒 214 μg/L；砷 214 μg/L。相对误差：3.5%；重复性($r$)：2.7 μg/L；重复性相对标准偏差：2.5%；再现性($R$)：4.4 μg/L；再现性相对标准偏差：4.1%。

13.1.8 注意事项

13.1.8.1 配制 DAN 溶液时应在暗处进行。

13.1.8.2 在沸水浴上加热 5 min 后，用冷水冷却的时间控制在 10 min 内。否则结果会稍偏低。

13.1.8.3 甲酚红指示剂有两个变色范围，当 pH2～3 时由红变黄，pH7.2～8.8 时由黄变红。本方法中调节 pH 为 1.5～2.0 时至粉橙色，pH＜1.5 为桃红色。因此调 pH 时要注意颜色变化，必要时可用精密 pH 试剂确证。

13.1.8.4 玻璃器皿用硝酸溶液，浸洗 2～3 d，洗净后使用。

13.1.8.5 样品中硒含量低时，可增加水样体积至 50 mL，对测定无影响。

13.2 二氨基联苯胺分光光度法

13.2.1 适用范围和应用领域

本方法适用于河口和海水中硒的测定。

检出限：0.4 μg/L。

13.2.2 方法原理

水样经酸性高锰酸钾消化，硒(Ⅵ)用盐酸还原为硒(Ⅳ)。在酸性条件下，硒(Ⅳ)与 3,3′-二氨基联苯胺四盐酸盐形成黄色络合物，在 pH6～8 条件下用甲苯萃取，于 420 nm 处进行分光光度测定。

13.2.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法所用试剂均为分析纯，水为去离子水或等效纯水。

13.2.3.1 盐酸(HCl)：$\rho$=1.19 g/mL，优级纯。

13.2.3.2 盐酸溶液：0.1 mol/L

移取 8.3 mL 盐酸(13.2.3.1)加水稀释至 1 L，混匀。

13.2.3.3 氨水($NH_3 \cdot H_2O$)：$\rho$=0.90 g/mL。

13.2.3.4 无水硫酸钠($Na_2SO_4$)：500℃灼烧 4 h。

13.2.3.5 活性炭：20～40 目，于 300℃下活化 4 h。

13.2.3.6 甲苯($C_7H_8$)：经活性炭(13.2.3.5)吸附，滤纸过滤后使用。

13.2.3.7 高锰酸钾溶液：$c(KMnO_4)$=0.1 mol/L

称取 1.58 g 高锰酸钾($KMnO_4$)，溶于 90 mL 水中，稀释至 100 mL，混匀。

13.2.3.8 氢氧化钠溶液：0.1 mol/L

称取 2 g 氢氧化钠(NaOH)，溶于水中，稀释至 500 mL，混匀。

13.2.3.9 乙二胺四乙酸二钠溶液(EDTA-2Na)：0.2 mol/L

称取 74 g EDTA-2Na($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$)溶解于水中，并稀释至 1 L，混匀。

13.2.3.10 盐酸羟胺溶液：200 g/L

称取 20 g 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)，溶于水中，并稀释至 100 mL，混匀。

13.2.3.11 3,3′-二氨基联苯胺四盐酸盐溶液(DAB)：5 g/L

称 0.5 g DAB($C_{12}H_{18}Cl_4N_4 \cdot 2H_2O$)加水溶解，若有残渣须过滤。最后用水稀释至 100 mL。当日配制。

13.2.3.12 硒标准贮备溶液：1.00 g/L

称以 0.140 5 g 二氧化硒($SeO_2$)溶于少量水中，全量转入 100 mL 量瓶中，用盐酸溶液(13.2.3.2)稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含 1.00 mg 硒。

13.2.3.13 硒标准中间溶液：100 μg/mL

移取 10.0 mL 硒标准贮备溶液(13.2.3.12)于 100 mL 量瓶中，用盐酸溶液(13.2.3.2)稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含 100 μg 硒。

13.2.3.14 硒标准使用溶液：1.00 μg/mL

移取 1.00 mL 硒标准中间溶液(13.2.3.13)于 100 mL 量瓶中，用盐酸溶液(13.2.3.2)稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含 1.00 μg 硒。

13.2.4 仪器及设备

——分光光度计：附 3 cm 测定池；

——电热板：铺上 3 cm 厚细砂；

——水浴锅；

——离心机；

——离心管：10 mL；

——平底烧瓶：500，1 000 mL；

——锥形分液漏斗：125 mL；

——棕色试剂瓶：100 mL；

——一般实验室常备仪器和设备。

13.2.5 分析步骤

13.2.5.1 绘制工作曲线

13.2.5.1.1 取 6 个 500 mL 平底烧瓶，分别加入 0，0.50，1.00，2.00，3.00，5.00 mL 硒标准使用溶液(13.2.3.14)，加水至 500 mL。

13.2.5.1.2 滴加盐酸(13.2.3.1)至溶液 pH 约为 2.5，加 3～5 滴高锰酸钾溶液(13.2.3.7)，使溶液呈浅紫色，置于电热板上加热浓缩。加热过程中如紫色褪去，需滴加高锰酸钾溶液(13.2.3.7)使溶液保持浅紫色。蒸至体积减少一半时，加 5 mL 氢氧化钠溶液(13.2.3.8)，继续蒸至近干。取下冷却，加 8～10 mL 盐酸(13.2.3.1)及 10 mL 水，使溶液酸度为 4～6 mol/L。置于 100℃砂浴上加热 10 min，使硒(Ⅵ)转化为硒(Ⅳ)。

13.2.5.1.3 将溶液转入 100 mL 锥形瓶内，用水洗涤平底烧瓶内壁。洗涤液并入锥形瓶中，加 2 mL 盐酸羟胺溶液(13.2.3.10)，2 mL EDTA 溶液(13.2.3.9)，于酸度计上用盐酸(13.2.3.1)或氨水(13.2.3.3)调节溶液 pH1～2，最后加水至约 50 mL。加 2 mL DAB(13.2.3.11)，于室温下放置 1 小时。用氨水(13.2.3.3)调节试样溶液为 pH6～8。

13.2.5.1.4 将试样溶液转入 125 mL 分液漏斗中，加 5.00 mL 甲苯(13.2.3.6)振荡 1 min，静置分层后弃去水相，有机相置于离心管内离心脱水。或经无水硫酸钠(13.2.3.4)脱水，将甲苯萃取液放入 3 cm 测定池中，以甲苯(13.2.3.6)调零，于 420 nm 波长测定吸光值 $A_0$ 和 $A_i$。

13.2.5.1.5 以吸光值 $A_i - A_0$(标准空白)为纵坐标，相应硒含量(μg)为横坐标绘制工作曲线

13.2.5.2 样品测定

取 500 mL 经 0.45 μm 滤膜过滤水样于平底烧瓶内。以下按绘制工作曲线 13.2.5.1.2～13.2.5.1.4步骤测定吸光值 $A_w$。同时测定分析空白吸光值 $A_b$。以 $A_w-A_b$ 查工作曲线或以线性回归方程计算硒的微克数($m$)。

13.2.6 记录与计算

将测得数据记入附录表 A2 及表 A1 中，按式(26)计算水样中硒浓度：

$$\rho_{Se}=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(26)$$

式中：$\rho_{Se}$——水样中硒浓度，μg/L；

$V$——水样体积，L；

$m$——从工作曲线查得硒量，μg。

13.2.7 精密度和准确度

五个实验室测定同一天然海水和加标样品，内含：硒 74.6 μg/L，砷 555 μg/L。相对误差：2.5%；重复性($r$)：13 μg/L；重复性相对标准偏差：6.2%；再现性($R$)：18.3 μg/L；再现性相对标准偏差：8.8%。

13.2.8 注意事项

13.2.8.1 所用玻璃器皿均经 1+1 硝酸溶液浸泡 2～3 d，用自来水、去离子水洗净。

13.2.8.2 DAB 在空气中和光照下易分解，需避光密封保存。

13.2.8.3 蒸发浓缩海水测定样时，其温度控制在 170℃以下，以免盐类析出爆溅。

13.3 催化极谱法

13.3.1 适用范围和应用领域

本法适用于海水及河水中溶解态硒的测定。

检出限：0.1 μg/L。

13.3.2 方法原理

用盐酸将硒(Ⅵ)还原成硒(Ⅳ)。在 pH4.6～6 时，以氢氧化铁作载体共沉淀硒(Ⅳ)。沉淀溶于高氯酸中，以柠檬酸三铵、EDTA 作掩蔽剂，硒(Ⅳ)被亚硫酸还原成单价硒。在氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液中(pH=10)，Se 与 $SO_3^{2-}$ 生成 $SeSO_3^{2-}$。在碘酸钾存在下，$SeSO_3^{2-}$ 产生一个灵敏的硒极谱催化波。其峰电流值随硒浓度增加而增加。

13.3.3 试剂及其配制

除非另有说明，所用试剂均为分析纯，水均为二次去离子水或等效纯水。

13.3.3.1 硒标准溶液

13.3.3.1.1 硒标准贮备溶液：1.000 mg/mL-Se

称取 0.100 0 g 硒粉(99.99%)于 50 mL 烧杯中，沿杯壁缓缓地加入 4 mL 硝酸(13.3.3.12)，盖上表面皿，置于电炉低温加热至硒粉溶解，全量移入 100 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含硒 1.00 mg。

13.3.3.1.2 硒标准中间溶液：100 ng/mL

用移液吸管移取 1.00 mL 硒标准贮备溶液(13.3.3.1.1)于 100 mL 量瓶中，加入 1 mL 盐酸($\rho$=1.19 g/mL)。加水至标线，混匀。此溶液浓度为 10.0 μg/mL。再移取 1.00 mL 此溶液置于 100 mL 量瓶中，加 1 mL 盐酸($\rho$=1.19 g/mL)，加水至标线，混匀。此溶液浓度为 100 ng/mL。

13.3.3.1.3 硒标准使用溶液：5.00 ng/mL

移取 5.00 mL 硒标准中间溶液(13.3.3.1.2)于 100 mL 量瓶中，加入 1 mL 盐酸($\rho$=1.19 g/mL)，加水至标线，混匀临用前配制。此溶液浓度为 5.0 ng/mL。

13.3.3.2 铁溶液：1.00 mg/mL

称取 142.9 mg 三氧化二铁($Fe_2O_3$)于 50 mL 烧杯中，加入 5 mL(1+1)盐酸溶液，微热溶解，移入 100 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。此溶液含铁 1.00 mg/mL。

13.3.3.3 亚硫酸钠溶液：50 g/L

称取 5 g 亚硫酸钠($Na_2SO_3$)于 50 mL 烧杯中，加水溶解，转入 100 mL 量瓶并稀释至标线，混匀。

13.3.3.4 柠檬酸三铵-EDTA 二钠盐混合溶液

称取 5 g 柠檬酸三铵〔$(NH_4)_3C_6H_5O_7$〕和 2 g 乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA 二钠盐，$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$，优级纯)于 50 mL 烧杯中，加水溶解，全量转入 100 mL 量瓶并稀释至标线，混匀。

13.3.3.5 碘酸钾溶液：12 g/L

称取 1.2 g 碘酸钾($KIO_3$，优级纯)于 50 mL 烧杯中，加水溶解，全量转入 100 mL 量瓶并稀释至标线，混匀。

13.3.3.6 氟化铵-氢氧化铵缓冲溶液(pH=10)

称取 20 g 氟化铵($NH_4F$)于 100 mL 烧杯中，加水溶解，全量转入 200 mL 量瓶中，加入 60 mL 氢氧化铵($NH_4OH$，$\rho$=0.90 g/mL，优级纯)，加水稀释至标线，混匀后转入聚乙烯塑料瓶中保存。

13.3.3.7 溴百里酚蓝指示液：0.5 g/L

称取 0.025 g 溴百里酚蓝($C_{27}H_{28}Br_2O_5S$)于 60 mL 滴瓶中，加入 50 mL 乙醇(优级纯)，混匀。

13.3.3.8 盐酸溶液：1+4

取 1 体积盐酸(HCl，$\rho$=1.19 g/mL，优级纯)与 4 体积水混匀。

13.3.3.9 高氯酸溶液：1+1

取 1 体积高氯酸($HClO_4$，$\rho$=1.66 g/mL，优级纯)与等体积水混匀。

13.3.3.10 氨水溶液：1+2

取 1 体积氨水($NH_3 \cdot H_2O$，$\rho$=0.90 g/mL，优级纯)与 2 体积水混匀。

13.3.3.11 氨水溶液：1+99

取 1 体积氨水($NH_3 \cdot H_2O$，$\rho$=0.90 g/mL，优级纯)与 99 体积水混匀。

13.3.3.12 硝酸($HNO_3$，$\rho$=1.42 g/mL，优级纯)

13.3.4 仪器及设备

——示波极谱仪；

——三电极系统：滴汞电极、甘汞电极及铂电极；

——离心机：4 000 r/min，可调速；

——具塞比色管：10 mL；

——量瓶：100，200 mL；

——烧杯：5，50，100 mL；

——移液吸管：单标记，1，5 mL；

——刻度吸管：2，5 mL；

——滴瓶：60 mL；

——铝锅：直径 $\phi$30 cm(作水浴用)；

——精密微量移液管：100，1 000 μL，5 mL；

——表面皿：$\phi$5 cm；

——比色管架；

——电炉：1 000 W(配石棉网)；

——电热板：6 000 W(配有薄石棉板)；

——一般实验室常备仪器和设备。

13.3.5 分析步骤

13.3.5.1 绘制标准曲线

13.3.5.1.1 分别移取 0，0.20，0.40，0.60，0.80，1.20 mL 硒标准使用溶液(13.3.3.1.3)于 5 mL 烧杯中，加入 0.30 mL 高氯酸溶液(13.3.3.9)，于电热板上加热至刚冒浓白烟，取下冷却。

13.3.5.1.2 加入 0.50 mL 柠檬酸三铵-EDTA 混合溶液(13.3.3.4),0.50 mL 亚硫酸钠溶液(13.3.3.3)混匀,放置 20 min。

13.3.5.1.3 加入 1.0 mL 氟化铵-氢氧化铵缓冲溶液(13.3.3.6)并混匀,加入 0.50 mL 碘酸钾溶液(13.3.3.5),混匀后加盖放置 10 min。

13.3.5.1.4 于起始电位为−0.60 V 处,用导数部分记录硒催化波的峰电流 $I_i$(电流倍率×波高),峰电位为−0.86 V。

13.3.5.1.5 用峰电流值 $I_i-I_0$(标准空白)作纵坐标,硒量 ng 作横坐标绘制标准曲线。

13.3.5.2 水样测定

13.3.5.2.1 量取 5.0 mL 水样于 10 mL 具塞比色管中,加入 2.2 mL 盐酸($\rho$=1.19 g/mL),混匀。将比色管放入比色架中,置于铝锅中煮沸 30 min,取出冷却。

13.3.5.2.2 加入 1.7 mL 氨水($\rho$=0.90 g/mL),混匀后加入 0.30 mL 铁溶液(13.3.3.2),1 滴溴百里酚蓝指示液(13.3.3.7),用氨水溶液(13.3.3.10,13.3.3.11)调节溶液至蓝色(pH=8),滴加盐酸溶液(13.3.3.8)至黄色,再用氨水溶液(13.3.3.11)调至溶液刚由黄变绿色。振荡 4 min,放置待沉淀沉降后,离心(2 000 r/min)2 min,用精密微量移液管小心地吸去上层清液。加入 5 mL pH4～6 的水,振荡半分钟,沉淀沉降后再离心,小心吸去上层清液。

13.3.5.2.3 加入 0.50 mL 盐酸溶液(13.3.3.8)溶解沉淀并移入 5 mL 烧杯中,比色管壁用少许水淋洗并併入烧杯中,加入 0.40 mL 高氯酸溶液(13.3.3.9),于电热板上蒸至刚冒浓白烟,加入 0.2 mL 硝酸(13.3.3.12),蒸至刚冒浓白烟,再重复加硝酸(13.3.3.12)一次。用少许水吹洗杯壁并蒸至刚冒浓白烟,取下冷却。

13.3.5.2.4 以下操作按 13.3.5.1.2～13.3.5.1.4 步骤,测定峰电流值 $I_w$。

同时按 13.3.5.2 步骤测定分析空白峰电流值 $I_b$。

13.3.6 记录与计算

将测得数据记入附录表 A8 及表 A9 中,由 $I_w-I_b$ 查标准曲线或用线性回归方程计算得出硒量($m$),按下式计算:

$$\rho_{Se}=\frac{m}{V}$$

式中:$\rho_{Se}$——水样中硒的浓度,μg/L;

$m$——查得的硒量,ng;

$V$——量取水样的体积,mL。

13.3.7 精密度和准确度

五个实验室测定同一天然海水加标样品,内含:硒 23.6 μg/L;砷 214 μg/L。相对误差:1.1%;重复性($r$):3.0 μg/L;重复性相对标准偏差:4.6%;再现性($R$):3.4 μg/L;再现性相对标准偏差:5.2%。

13.3.8 注意事项

13.3.8.1 本法适宜温度 15～25℃。若室温高于 25℃,加入氟化铵-氢氧化铵缓冲溶液(13.3.3.6)及碘酸钾溶液(13.3.3.5)后,需在冷水浴中放置 10 min 再测定硒峰电流值,否则结果不稳。

13.3.8.2 为了使结果稳定,样品加入碘酸钾溶液(13.3.3.5)后,应在半小时内测完。若样品多,应分小批量加入底液。但标准曲线制作时不受时间影响。

13.3.8.3 样品和标准溶液于电热板上加热时,要防止蒸干,为此应在低温进行,否则结果偏低。

13.3.8.4 本法对所用的试剂纯度要求比较高,应尽量使用超纯或优级纯。特别值得注意的是有时不同厂家生产的同一纯度的氨水,其空白值都有较大的差别。若遇到无低空白值的氨水时,可用优级纯的氢氧化钠溶液代替。使用方法是,硒(Ⅵ)经盐酸还原为硒(Ⅳ)以后,加 1.5 mL(17 mol/L)的氢氧化钠,然后加铁(Ⅲ)和用等温扩散提纯的稀氨水调节 pH4.6～6.0。其他步骤同 13.3.5.2

13.3.8.5 做试剂空白时,可不用亚沸蒸馏水代替样品取样体积,而按分析步骤加入试剂。

13.3.8.6 所用器皿均用 1+3 硝酸浸泡过夜并用二次去离子水清洗干净。

## 14 油类

### 14.1 环己烷萃取荧光分光光度法

#### 14.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于大洋、近海、河口等水体中油类的测定。

本法不适于 7℃以下的环境操作。

采样后，4 h 内萃取。有效期 20 d。

检测限：6.5 μg/L。

#### 14.1.2 方法原理

水样中油类的芳烃组分，经环己烷萃取后，在激发波长 310 nm 的紫外光照射下，其 365 nm 发射波长的相对荧光强度，与可萃取油类组分含量成正比。

#### 14.1.3 试剂及其配制

除非另有说明，本法中所用试剂均为分析纯，所用水均为蒸馏水或等效纯水。

14.1.3.1 活性炭：市售层析用活性炭，60 目

处理方法：先用 2 mol/L 盐酸溶液浸泡 2 h，依次用自来水、去离子水或蒸馏水冲洗至中性。倾出水分后，再用 2 mol/L 氢氧化钠溶液浸泡 2 h，同上述步骤依次冲洗，直至中性止，于 100℃烘干。

活化：将烘干的活性炭，转至瓷坩埚中，盖好盖子，于 500℃高温炉内活化 2 h。

装柱：将玻璃层析柱清洗干净后，自然干燥。于柱头先装少许玻璃毛或脱脂棉，待用。

14.1.3.2 环己烷：市售环己烷($C_6H_{12}$)，经层析柱脱芳后方可使用。

脱芳处理方法：将上述处理过的活性炭，先用环己烷充分浸泡(排除活性炭内空气)，边搅拌边倒入玻璃层析柱中，避免出现气泡。将待脱芳的环己烷倾入柱中，初始流出的环己烷质量较差，注意荧光强度待达到要求时，再以每分钟 60～100 滴的流速，收集于清洁容器中。

14.1.3.3 盐酸溶液：1+1

取盐酸(HCl，$\rho$=1.19 g/mL，优级纯)一定体积与等体积蒸馏水混合。

14.1.3.4 油标准贮备液：1.00 g/L

准确称取 0.100 g 统一提供指定油品于称量瓶中，加环己烷(14.1.3.2)溶解后，全量移入 100 mL 量瓶中，并稀释至标线，混匀。此液 1.00 mL 含油 1.00 mg。

14.1.3.5 油标准使用液：100 mg/L

取 5.00 mL 贮备液(14.1.3.4)于 50 mL 量瓶中，加环己烷(14.1.3.2)稀释至标线，混匀。此液 1.00 mL含油 0.100 mg

#### 14.1.4 仪器及设备

——荧光分光光度计及仪器条件：双光束或单光束型号不限；

激发波长 310 nm，发射波长 360 nm，激发和发射狭缝 10 nm±1 nm，仪器的负高压及仪器增益适度即可；

——冰箱：存放样品；

——玻璃层析柱：直径约为 25 mm，长度 900 mm；

——锥形分液漏斗：800 mL，10 个；

——量筒：500 mL，10 个；

——量瓶：50，100 mL 各 1 个；

——具塞比色管：20 mL，10 支；

——刻度移液管：1.0，10 mL 各 1 支；

——试剂瓶：50 mL 或 100 mL；

——称量瓶：50 mL 或 100 mL；

——瓷坩埚：100 mL 或 200 mL 数个；

——一般实验室常用仪器和设备。

14.1.5 分析步骤

14.1.5.1 绘制标准曲线

14.1.5.1.1 分别取 0，0.10，0.30，0.50，0.70，1.00 mL 油标准使用液(14.1.3.5)于 6 个 20 mL 具塞比色管中，加环己烷(14.1.3.2)稀释至标线，混匀。此时，各管含油类浓度分别为 0，0.50，1.50，2.50，3.50，5.00 mg/L。

14.1.5.1.2 系列各点从低浓度向高浓度依次移入 1 cm 石英测定池中，按 14.1.4.a 所指仪器条件，以溶剂作参比测定 360 nm 处的相对荧光强度 $I_0$ 和 $I_i$，以 $I_i-I_0$ 为纵坐标，相应的浓度为横坐标，绘制标准曲线。

14.1.5.2 样品测定

14.1.5.2.1 将约 500 mL 水样全量转入分液漏斗中，加入盐酸溶液(14.1.3.3)通常为 5 mL，调 pH 至 4 以下。

14.1.5.2.2 准确加入 10.0 mL 环己烷(14.1.3.2)强烈振荡 2 min(注意放气)，静置分层。

14.1.5.2.3 仔细地将下层原水放入原水样瓶中，将环己烷放入比色管中。同法再萃取一次，合并两次萃取液，充分振荡，混匀。

测量水样体积，减去盐酸溶液用量得水样实际体积 $V_2$。

如果不能进入下一步操作，则将环己烷萃取液封严避光贮存于 5℃±2℃冰箱中，有效期 20 d。

14.1.5.2.4 移入 1 cm 石英测定池中，按(14.1.4.a)所指仪器条件测定 360 nm 处的荧光强度 $I_w$。同时取 500 mL 脱油水代替水样测定分析空白荧光强度，$I_b$ 由 $I_w-I_b$ 查标准曲线。或用线性回归计算得浓度 $Q$。

14.1.6 记录与计算

将测得数据记入附录 A 表 A11 及表 A10 中。

按式(27)计算：

$$\rho_{oil}=Q\cdot\frac{V_1}{V_2} \qquad \cdots\cdots(27)$$

式中：$Q$——由标准曲线查得环己烷萃取液的油浓度，mg/L；

$V_1$——萃取剂环己烷的体积，mL；

$V_2$——实取水样体积，mL；

$\rho_{oil}$——油类浓度，mg/L。

14.1.7 精密度

测定添加大庆原油浓度 0.21 mg/L 重复性相对标准偏差 1.2%。

14.1.8 注意事项

14.1.8.1 现场取样及实验室处理，应仔细认真，严防沾污。

14.1.8.2 用过的玻璃容器，应及时用 1+1 硝酸溶液浸泡，洗净，烘干。

14.1.8.3 判断环己烷的质量要求：经过脱芳处理的环己烷，按(14.1.4.a)仪器条件测定，荧光强度与最大的瑞利散射峰强度比，不大于百分之二。

14.2 氟里昂-环己烷体系荧光分光光度法

14.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于大洋、近海、河口等水体中油类监测。水样中的油类，经氟里昂溶剂萃取后，再蒸除氟里昂溶剂，所得残留物用环己烷溶解，在紫外光照射下，测定相对荧光强度。

本法不受环境温度限制。

采样后 4 h 内萃取。

检出限：2.5 μg/L。

14.2.2 方法原理

同 14.1.2。

14.2.3 试剂及其配制

除非另有说明，本法所用试剂均为分析纯，所用水均为蒸馏水或等效纯水。

14.2.3.1 氟里昂 $F_{113}$(1,1,2-三氟,1,2,2-三氯乙烷)

将市售的氟里昂 $F_{113}$ 于水浴 65℃以下，以 5 mL/min 速度水浴蒸馏，弃去初馏分，取中间馏分备用。

14.2.3.2 空白海水

取清洁海水用盐酸溶液(14.2.3.3)调 pH 至 4 以下，经环己烷(14.2.3.6)萃取后海水存入试剂瓶中。

14.2.3.3 盐酸溶液：1+1

取盐酸(HCl，$\rho$=1.19 g/mL)与等体积的水混匀。

14.2.3.4 标准油：统一提供。

14.2.3.5 活性炭：同 14.1.3.1

14.2.3.6 环己烷：同 14.1.3.2

14.2.3.7 油标准溶液

14.2.3.7.1 标准贮备溶液：1.00 g/L

称取 0.100 g 标准油(14.2.3.4)于 100 mL 量瓶中，用环己烷(14.2.3.6)溶解并稀至标线，混匀。此液 1.00 mL 含油 1.00 mg。

14.2.3.7.2 标准使用溶液：100 mg/L

取标准贮备溶液(14.2.3.7.1)5.0 mL 于 50 mL 量瓶中，用环己烷(14.2.3.6)稀释至标线，混匀。此液 1.00 mL 含油 0.100 mg。

14.2.4 仪器及设备

——荧光分光光度计及仪器条件；

同(14.1.4)；

——冰箱：型号不限，存放样品；

——浓缩装置；

——真空干燥箱及真空抽气机；

——标准口玻璃蒸馏装置；

——浓缩瓶：60 mL 标准口园底烧瓶〔能与蒸馏装置(1.2.4.32)配套〕，数个；

——锥形分液漏斗：800 mL，10 个；

——具塞比色管：20 mL；

——试剂瓶：50 mL，1 个；

——刻度吸管：1，10 mL 各 1 支；

——量瓶：50，100 mL 各 1 支；

——玻璃层析柱：同 14.1.4.c；

——一般实验室常备仪器和设备。

14.2.5 分析步骤

14.2.5.1 绘制工作曲线

14.2.5.1.1 分别移取 0，0.10，0.30，0.50，0.70，1.00 mL 油标准使用溶液(14.2.3.7.2)于 6 个 800 mL预先装有 500 mL 的空白海水(14.2.3.2)的瓶中，仔细摇动，充分溶解。

14.2.5.1.2 加入 10 mL 氟里昂(14.2.3.1)，强烈振荡 2 min(注意放气)，静置分层。

14.2.5.1.3 缓慢放出下层氟里昂于浓缩瓶中，同上法再萃取一次，两次萃取液合并。

14.2.5.1.4 于65℃水浴蒸尽氟里昂(每个样品约需20 min)。或用室温真空干燥法除尽氟里昂。

14.2.5.1.5 向浓缩瓶中加入10.0 mL环己烷(14.2.3.6)，盖紧塞子，仔细摇动，混匀，使之充分溶解。

14.2.5.1.6 系列各点依次移入1 cm石英测定池中，按(14.2.4)所指仪器条件，测得360 nm处的荧光强度为纵坐标，相应的浓度为横坐标，绘制工作曲线。其浓度分别含油0，1.00，3.00，5.00，7.00，10.0 mg/L。

14.2.5.2 样品测定

14.2.5.2.1 将约500 mL水样全量转入锥形分液漏斗中，滴加盐酸溶液(14.2.3.3)调节pH至4以下，塞紧摇荡，混匀。以下操作按14.2.5.1.2～14.2.5.1.5步骤进行。

14.2.5.2.2 加10 mL氟里昂(14.2.3.1)，强烈振荡2 min静置分层。

14.2.5.2.3 缓慢放出下层氟里昂于浓缩瓶中，将原水样倒回原水样瓶中，摇荡溶洗残油后，同上法再萃取一次，合并两次萃取液。以下操作步骤按14.2.5.1.4～14.2.5.1.5步骤进行。

14.2.5.2.4 将环己烷萃取液移入1 cm石英测定池中，按(14.1.4)所指仪器条件测定荧光强度。查工作曲线或用线性回归计算得浓度$Q$。

如果氟里昂萃取液不能进行下一步测定，则需盛于具塞比色管，塞紧塞子，用黑纸或黑布包严，于5±2℃冰箱中贮存。

14.2.6 记录与计算

测得数据记入附录A表A11及表A10。

按式(28)计算水样中的油类浓度：

$$\rho_{oil} = Q \cdot \frac{V_1}{V_2} \qquad \cdots\cdots(28)$$

式中：$Q$——由工作曲线查得的环己烷萃取液中油浓度，mg/L；

$V_1$——环己烷萃取液定容体积，mL；

$V_2$——水样体积，mL；

$\rho_{oil}$——水样中油类浓度，mg/L。

14.2.7 精密度

本法测定海水中油类浓度0.100 mg/L时(添加内标大庆原油)，重复性相对标准偏差2.6%。

14.2.8 注意事项

14.2.8.1 氟里昂$F_{113}$对荧光具有猝灭作用，使荧光强度降低，务必蒸除干净。

14.2.8.2 其它注意事项同14.1.8。

14.3 重量法

14.3.1 适用范围和应用领域

本方法适用于油污染较重海水中油类的测定。

采样后，4 h内萃取，如在现场萃取，萃取液避光贮存于5℃±2℃冰箱内，有效期20 d。

检出限：$2.0\times10^2$ μg/L。

14.3.2 方法原理

用正己烷萃取水样中的油类组分，蒸除正己烷，称重，计算水样中含油浓度。

14.3.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法所用试剂均为分析纯，水为纯水加高锰酸钾蒸馏或等效纯水。

14.3.3.1 正己烷($C_6H_{14}$)

14.3.3.2 硫酸溶液：1+3

在搅拌下将1体积硫酸($H_2SO_4$，$\rho$=1.84 g/mL)慢慢加入3体积水中。

14.3.3.3 无水硫酸钠($Na_2SO_4$)

500℃灼烧 4 h，贮于小口试剂瓶中。

14.3.3.4 油标准液：5.00 g/L

称取 0.500 g 指定油品于 10 mL 烧杯中，加入少量正己烷(14.3.3.1)溶解，全量移入 100 mL 量瓶中，加正己烷(14.3.3.1)稀释至标线，混匀。此液 1.00 mL 含油 5.00 mg。置于冰箱可保存 3 个月。

14.3.3.5 无油海水

取 500 mL 未受油沾污的海水，加 5 mL 硫酸溶液(14.3.3.2)用正己烷(14.3.3.1)萃取两次，每次 15 mL。

14.3.4 仪器及设备

——分析天平：感量 0.01 mg；

——康氏振荡器；

——恒温水浴锅；

——KD 浓缩器；

——锥形分液漏斗：800 mL；

——具塞比色管：25 mL；

——干燥器：内盛变色硅胶；

——铝箔槽：用铝箔自制，体积约 2 mL。使用前于 70℃水浴铝盖板上加热至恒重，于干燥器中放置 1 h 称重；

——一般实验室常备仪器和设备。

14.3.5 分析步骤

14.3.5.1 校正因数测定

14.3.5.1.1 取 6 个 500 mL 小口试剂瓶，分别加入 500 mL 无油海水(14.3.3.5)和 0.50 mL 油标准液(14.3.3.4)，摇匀，倒入锥形分液漏斗中。

14.3.5.1.2 加 15 mL 正己烷(14.3.3.1)于锥形分液漏斗中，振荡 2 min，(注意放气)，静置分层，将下层水相放入原小口试剂瓶中。用滤纸卷吸干锥形分液漏斗下端管颈内水分，正己烷萃取液放入 25 mL 具塞比色管中。

14.3.5.1.3 摇荡小口试剂瓶，将萃取过的水样倒回分液漏斗中，加 10 mL 正己烷(14.3.3.1)再萃取 1 次，萃取液合并于上述比色管中。

14.3.5.1.4 加 2 g 无水硫酸钠(14.3.3.3)于正己烷萃取液中，摇动后放置 30 min。

14.3.5.1.5 将脱水的正己烷萃取液倾入 K·D 浓缩器中，并用少量正己烷(14.3.3.1)洗涤含脱水剂的具塞比色管 2 次，合并于 K·D 浓缩器中。置 70～78℃水浴中浓缩至 0.5～1 mL。

14.3.5.1.6 取下 K·D 浓缩器，将其中的浓缩液转入已恒重的铝箔槽中，置于 70℃水浴铝盖板上蒸干，继用 1 mL 正己烷(14.3.3.1)洗涤 K·D 浓缩器，并转入铝箔槽中继续蒸干，重复 2～3 次。

14.3.5.1.7 铝箔槽置于干燥器内 1 h，称重，减去铝箔槽重量得 $m_1$。

同时，取 500 mL 无油海水(14.3.3.5)按 14.3.5.1.2～14.3.5.1.7 步骤测定校正空白 $m_b$。

14.3.5.1.8 校正因数按式(29)计算：

$$K = \frac{m_1 - m_b}{m_0} \qquad \cdots\cdots(29)$$

式中：$K$——校正因数；

$m_1$——萃取后油标准平均重量，mg；

$m_0$——油标准液加入量，mg；

$m_b$——校正空白残渣重，mg。

14.3.5.2 样品测定

将约 500 mL 经硫酸溶液(14.3.3.2)酸化水样摇匀，转入锥形分液漏斗中。以下按校正因数测定

14.3.5.1.2～14.3.5.1.7 步骤测定油重 $m_w$。

同时取 25.0 mL 正己烷，按 14.3.5.1.4～14.3.5.1.7 步骤测定试剂空白 $m$。

14.3.6 记录与计算

将测得数据记入附录 A 表 A12 中，按式(30)计算水样中油的浓度：

$$\rho_{oil} = \frac{m_w - m}{K \cdot V} \qquad \cdots\cdots(30)$$

式中：$\rho_{oil}$——水体中油浓度，mg/L；

$m_w$——海水正己烷萃取液中油重，mg；

$m$——试剂空白残渣重，mg；

$K$——校正因数；

$V$——水样体积，L。

14.3.7 精密度和准确度

平行 6 次测定二组海水样品，石油含量分别为 0.35 和 3.76 mg/L。相对标准偏差分别为 8.6%和 2.7%。

六个实验室平均回收率为 86%。

14.3.8 注意事项

14.3.8.1 水样用小口试剂瓶直接采集时，须一次装好，不可灌满或溢出，否则应另取水样瓶重新取样。采集的水样用 5 mL 1+3 硫酸溶液酸化。分析时须将瓶中水样全部倒入分液漏斗中萃取。萃取后需测量萃取过水样的体积，扣除 5 mL 硫酸溶液体积，即得水样实际体积 $V$。

14.3.8.2 用过的正己烷经重蒸馏处理，可重复使用。

14.3.8.3 铝箔槽的自重应尽量小，以提高测定准确度。制作时，边缘避免纵向折痕，防止油沿痕蠕升损失。

14.4 紫外分光光度法

14.4.1 适用范围和应用领域

本法适用于近海、河口水中油类的测定。

采样后 4 h 内萃取，萃取液避光贮存于 5℃±2℃冰箱内，有效期 20 d。

检出限：3.5 μg/L。

14.4.2 方法原理

水体中油类的芳烃组分，在紫外光区有特征吸收，其吸收强度与芳烃含量成正比。水样经正己烷萃取后，以油标准作参比，进行紫外分光光度测定。

14.4.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂均为分析纯，水为自来水加高锰酸钾蒸馏或等效纯水。

14.4.3.1 正己烷

市售正己烷〔$CH_3(CH_2)_4CH_3$〕使用前于波长 225 nm 处，以水作参比，透光率大于 90%方可使用，否则需脱芳处理。

脱芳处理：取约 900 mL 正己烷于 1 000 mL 小口试剂瓶中，加 10 mL 硫酸(14.4.3.3)，在康氏振荡器上振荡 1 h，弃去硫酸相。重复上述操作，直至硫酸相近无色，再用蒸馏法提纯或用活性炭层析柱进行脱芳处理，参见 14.1.3.2。纯化后的正己烷需再检查透光率，合格后方可使用。

14.4.3.2 层析活性炭

市售品需经活化处理，参见 14.1.3.1。

14.4.3.3 硫酸($H_2SO_4$)：$\rho$=1.84 g/mL。

14.4.3.4 硫酸溶液：1+3

在搅拌下将 1 体积硫酸(14.4.3.3)慢慢加入 3 体积水中。

14.4.3.5 油标准贮备液：5.00 g/L

称取 0.500 g 指定油品于 10 mL 烧杯中，加入少量正己烷(14.4.3.1)，溶解，全量移入 100 mL 量瓶中，加正己烷(14.4.3.1)至标线，混匀。此液 1.00 mL 含油 5.00 mg。置于冰箱中可保存 3 个月。

14.4.3.6 油标准使用溶液：200 mg/L

移取 2.00 mL 油标准贮备液(14.4.3.5)于盛有少量正己烷(14.4.3.1)的 50 mL 量瓶中，用正己烷(14.4.3.1)稀释至标线，混匀。此液 1.00 mL 含油 200 μg。置于冰箱中保存一个月。

14.4.4 仪器及设备

——紫外分光光度计；

——石英测定池：1 cm；

——康氏振荡器；

——锥形分液漏斗：800 mL；

——具塞比色管：25 mL；

——移液吸管：2，5 mL；

——刻度吸管：2，5 mL；

——量瓶：10，50，100 mL；

——一般实验室常备仪器和设备。

14.4.5 分析步骤

14.4.5.1 绘制标准曲线

14.4.5.1.1 分别移取 0，0.25，0.50，0.75，1.00，1.25 mL 油标准使用液(14.4.3.6)于盛有少量正己烷(14.4.3.1)的 10 mL 量瓶中，加正己烷(14.4.3.1)稀释至标线，混匀。其浓度分别为 0，5.00，10.0，15.0，20.0，25.0 μg/mL 油。

14.4.5.1.2 将溶液移入 1 cm 石英测定池中，于波长 225 nm 处，以正己烷(14.4.3.1)作参比，测定吸光值 $A_i$ 和 $A_0$(标准空白)。

14.4.5.1.3 以吸光值 $A_i-A_0$ 为纵坐标，相应的油浓度(μg/mL)为横坐标，绘制油标准曲线。

14.4.5.2 样品测定

14.4.5.2.1 将经 5 mL 硫酸溶液(14.4.3.4)酸化的水样约 500 mL 全部转入 800 mL 锥形分液漏斗中，加 5.00 mL 正己烷(14.4.3.1)于分液漏斗中，振荡 2 min(注意放气)，静置分层。将下层水样放入原水样瓶中。用滤纸卷吸干锥形分液漏斗管颈内水分，正己烷萃取液放入 25 mL 具塞比色管中。

14.4.5.2.2 振荡水样瓶，将萃取过的水样倒回原分液漏斗中，加 5.00 mL 正己烷(14.4.3.1)重复萃取一次。将下层水样放入 1 000 mL 量筒中，测量萃取后水样体积。萃取液合并于上述具塞比色管中。

14.4.5.2.3 按油标准曲线 14.4.5.1.2 步骤测定吸光值 $A_w$。同时取 500 mL 蒸馏水测定分析空白吸光值 $A_b$。

14.4.6 记录与计算

将测得数据记入附录表 A1 及表 A2 中，以 $A_w-A_b$ 查标准曲线得油浓度 $Q$，或用线性回归方程计算油的浓度 $Q$。

按式(31)计算水样中油浓度：

$$\rho_{oil}=Q\frac{V_1}{V_2} \qquad \cdots\cdots(31)$$

式中：$\rho_{oil}$——水样中油浓度，mg/L；

$V_1$——正己烷萃取液体积，mL；

$V_2$——水样体积，mL；

$Q$——正己烷萃取液中油浓度，μg/mL。

14.4.7 精密度和准确度

平行 6 次测定三组水样，石油含量分别为 14.4，38.9，73.6 μg/L；相对标准偏差分别为 9.0，3.1 和 1.9%。

六个实验室用本方法做回收率实验，每升海水添加 200 μg 大港原油的回收率为 97±3%。

14.4.8 注意事项

14.4.8.1 水样用 500 mL 小口玻璃瓶直接采集时，须一次装好，不可灌满或溢出，否则应另取水样瓶重新取样。采集的水样用 5 mL 硫酸溶液(14.4.3.4)酸化。分析时需将瓶中水样全部倒入分液漏斗中萃取，萃取后需测量萃取过水样的体积，扣除 5 mL 硫酸溶液体积，即为水样实际体积。

14.4.8.2 测定池易受沾污，注意保持洁净。使用前须校正测定池的误差。

14.4.8.3 用过的层析活性炭经活化，可重复使用。

14.4.8.4 用过的正己烷经脱芳处理，可重复使用。

14.4.8.5 塑料、橡皮材料对测定有干扰，应避免使用由其制成的器件。

## 15 666、DDT

### 15.1 气相色谱法

15.1.1 适用范围和应用领域

本方法适用于河口、近岸海水中 666、DDT 的测定。

检出限：666：$1.0\times10^{-3}$ μg/L，DDT：$3.8\times10^{-3}$ μg/L(总量)。

检出限受实验条件和色谱仪状态影响，使用者应根据具体条件实测确定。

15.1.2 方法原理

水样中的 666、DDT 经正己烷萃取，净化和浓缩，用填充柱气相色谱法测定其各异构体含量。总量为各异构体含量之和。

15.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂均为分析纯，水为市售蒸馏水加入高锰酸钾溶液至稳定的紫红色蒸馏。再加氢氧化钠溶液呈强碱性重蒸；亦可采用活性炭-国产 1300 型树脂吸收柱净化。

15.1.3.1 硫酸($H_2SO_4$)：$\rho$=1.84 g/mL，工艺超纯。

15.1.3.2 无水硫酸钠($Na_2SO_4$)

600℃灼烧 4 h 以上，冷却后密闭保存，有效期 1 个月。

15.1.3.3 硫酸钠溶液：20 g/L

将 20 g 无水硫酸钠(15.1.3.2)溶于水中，稀释至 1 000 mL。

15.1.3.4 正己烷[$CH_3(CH_2)_4CH_3$]：含量大于 99%

于全玻璃磨口回流蒸馏器中每 1 000 mL 正己烷加入 1 g 固体氢氧化钠(NaOH)，回流 4 h。换上分馏柱水浴蒸馏，收集 68～69℃馏分，弃去前 5%和最后 10%的馏分。

15.1.3.5 苯($C_6H_6$)

经全玻璃蒸馏器重蒸，收集 80℃馏分。

15.1.3.6 异辛烷[$CH_3(CH_2)_6CH_3$]

经全玻璃蒸馏器重蒸。

15.1.3.7 丙酮($CH_3COCH_3$)

经全玻璃蒸馏器重蒸，收集 38～39℃馏分。

15.1.3.8 色谱担体：Gas Chrom Q，100～120 目。

15.1.3.9 固定液：OV-17，OV-210。

15.1.3.10 666、DDT 各组分标准品：

α-666、β-666、r-666、δ-666、o. p-DDT、p. p′-DDE、p. p′-DDT、p. p′-DDD，色谱纯。

15.1.3.11 666、DDT 各组分标准贮备液

分别称取 1.00 mg α-666、r-666、δ-666，4.00 mg β-666，p.p′-DDE，5.00 mg p.p′-DDD，8.00 mg o.p-DDT 和 10.0 mg p.p′-DDT 于 8 个 10.0 mL 的量瓶中，用正己烷(15.1.3.4)或异辛烷(15.1.3.6)[β-666 需先用少量苯(15.1.3.5)溶解]，溶解并稀释至标线，混匀。各标准贮备液的浓度分别为：0.100，0.100，0.100，0.400，0.400，0.500，0.800，1.00 mg/mL。

15.1.3.12 666、DDT 各组份混合标准使用液

分别准确移取一定体积(例如 10.0 μL)的上述标准贮备液(15.1.3.11)于同一量瓶中(例如100 mL 量瓶)用正己烷(15.1.3.4)稀释定容(或通过两次百倍稀释)最终制成混合标准使用液的浓度分别为：α-666，0.010 ng/μL；γ-666，0.010 ng/μL；β-666，0.040 ng/μL；δ-666，0.010 ng/μL；p.p′-DDE，0.040 ng/μL；o.p-DDT，0.080 ng/μL；p.p′-DDD，0.050 ng/μL；p.p′-DDT，0.100 ng/μL。

将上述混合标准使用液分装于 2 mL 安瓿瓶(经 450℃灼烧 4 h 以上)中封存，置冰箱内保存。每支安瓿瓶盛 0.3～0.5 mL，临用时启封。

15.1.4 仪器及设备

15.1.4.1 气相色谱仪：配$^{63}Ni$电子捕获检测器。

15.1.4.2 玻璃填充色谱柱：内径 2 mm，长 1.8 m。

15.1.4.2.1 色谱柱的预处理

玻璃柱用 1+1 的盐酸溶液浸泡过夜，用水冲净，烘干。注入 10%(V/V)二甲基二氯硅烷的甲苯溶液浸泡 2 h，弃去溶液，用氮气吹干。

15.1.4.2.2 固定相制备

称取 0.080 g OV-17(15.1.3.9)和 0.320 g OV-210(15.1.3.9)于 100 mL 园底烧瓶内，用适量丙酮(15.1.3.7)溶解。烧瓶与冷凝管联接，置于水浴中回流 2 h。稍冷后将 5 g 预热过(120℃，2 h)的担体 Gas Chrom Q(15.1.3.8)倒入，控制丙酮液面略高于担体，在微沸下回流 4 h。冷却后自然晾干(不时摇动，以防粘结)。

15.1.4.2.3 填柱

将玻璃柱与固定相在 120℃下预热 2 h，冷却。在柱的一端填上一小块玻璃毛，约 5 mm，并接到真空系统的抽滤瓶。柱的另一端接一小漏斗，在减压下边摩擦、振荡，边填柱，使固定相填充均匀。填完后取下漏斗，并填上一小块玻璃毛。

15.1.4.2.4 老化

将已填好的色谱柱一端接色谱仪注射进样口，另一端放空(检测器用氮气保护)。依次在 150，180，210℃各老化 2 h，最后在 230℃老化 16 h 以上。

15.1.4.2.5 连接检测器

将已老化的色谱柱放空一端接入检测器，在工作条件下用氮气吹洗 8 h。

注射农药混合标准使用溶液，根据其色谱图检验色谱柱的分离效果，应得到清楚分离的 8 种异构体的色谱峰。

15.1.4.3 全玻璃磨口回流蒸馏装置：带 50 cm 长的分馏柱。

15.1.4.4 全玻璃蒸馏器。

15.1.4.5 K-D 浓缩器或带三球冷凝柱的蒸发浓缩器(图 7)。

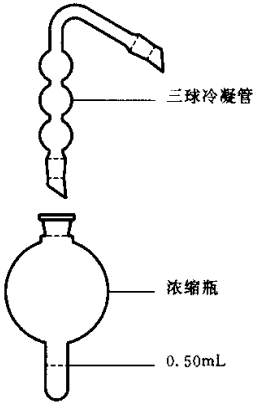



图 7 蒸发浓缩器

15.1.4.6 分析天平：感量 0.01 mg。

15.1.4.7 锥形分液漏斗：800 mL。

15.1.4.8 微量注射器：1，10，100 μL。

15.1.4.9 定量加液器：5，10 mL。

15.1.4.10 真空系统或电动吸引器。

15.1.4.11 一般实验室常备仪器和设备。

15.1.5 分析步骤

15.1.5.1 萃取

量取 500 mL 海水样品于锥形分液漏斗中，加入 10.0 mL 正己烷(15.1.3.4)，剧烈振荡 2 min，静置分层后弃去水层。

15.1.5.2 净化

正己烷相用硫酸(15.1.3.1)净化 2 次，每次 5 mL，剧烈振荡 1 min。再用硫酸钠溶液(15.1.3.3)洗涤 2 次，每次 10 mL，振荡 1 min。正己烷相经无水硫酸钠(15.1.3.2)柱脱水。用 10 mL 正己烷(15.1.3.4)分两次洗涤分液漏斗并经脱水柱。最后用 5 mL 正己烷(15.1.3.4)冲洗脱水柱。所有流经脱水柱的正己烷均收集在浓缩瓶内。

15.1.5.3 浓缩

将浓缩瓶装到 K-D 浓缩器或蒸发浓缩装置上，在 80～90℃的水浴中浓缩至 3～5 mL。取下浓缩瓶，在常温下用氮气吹拂使溶液体积小于 0.5 mL，最后用正己烷(15.1.3.4)定容至 0.50 mL。若不能立即进行色谱测定，将溶液封存在安瓿瓶内，冰箱保存。

15.1.5.4 色谱测定

分别抽取相同体积的样品提取浓缩(15.1.5.3)和混合标准使用液(15.1.3.12)按选定的气相色谱仪工作条件(条件见 15.1.8.9)测量各异构体的峰高 $h_w$ 和 $h_0$。

同时，取 10 mL 正己烷(15.1.3.4)按 15.1.5.2.4 步骤测定试剂空白 $h_b$。

15.1.6 记录与计算

将测得的标准空白和水样的有机氯农药各异构体的数据记入附录 A 表 A13 中，按式(32)计算水样中有机氯农药各异构体的浓度。

$$\rho_{666,DDD} = \frac{c_0(h_w - h_b)V}{h_0 V_1} \qquad \cdots\cdots(32)$$

式中：$\rho_{666,DDD}$——水样中有机氯农药各异构体浓度，ng/L；

$c_0$——标准使用溶液中该异构体的浓度，ng/μL；

$h_0$——标准使用溶液对应的异构体的色谱峰高，mm；

$h_w$——样品提取液相应的异构体的色谱峰高，mm；

$h_b$——空白中相应的异构体的色谱峰高，mm；

$V$——提取液浓缩后定容体积，μL；

$V_1$——水样体积，L。

水样中666和DDT的总量为各异构体浓度之和。

15.1.7 精密度和准确度

平行测定6份天然海水，有机氯农药的含量(ng/L)分别为：α-666，44.0；γ-666，6.48；β-666，6.86；δ-666，2.13；Σ666，59.5；p.p′-DDE，0.71；o.p-DDT，0；p.p′-DDD，15.5；p.p′-DDT，10.2；ΣDDT，26.4。相对标准偏差(%)分别为α-666 2.9，γ-666 4.5，β-666 5.5，δ-666 4.7；Σ666 2.7；p.p′-DDE 28，o.p-DDT 1，p.p′-DDD 8.4，p.p′-DDT 12，ΣDDT 5.7。

六个实验室验证本方法平均回收率为：Σ666，86%～95%，ΣDDT，78%～86%。

15.1.8 注意事项

15.1.8.1 所用玻璃器皿均先用洗涤剂刷洗，自来水彻底冲洗，再用普通蒸馏水和净化蒸馏水各荡洗3次。浓缩瓶需用5%氢氧化钠-乙醇溶液浸泡过夜，用自来水彻底冲洗，普通蒸馏水洗5次，净化水洗3次。除分液漏斗自然晾干外，其余均烘干，置于干净的柜内避尘保存。

15.1.8.2 为减少微量注射器引起的误差，标准和样品均使用同一支注射器，且注射体积相同，若确实需要采用不同体积注射，需对针头滞液量进行校正，并在计算公式中引入体积比($V_{标}/V_{样}$)因子。若出现满标最好将提取液稀释后进样。

15.1.8.3 如果水样有机质含量较高，可增加硫酸净化次数。

15.1.8.4 提取液浓缩时应保持溶液呈微沸状态，以减少损失。

15.1.8.5 提取浓缩液最好当天进行色谱测定，试剂空白必须当天测定，否则变异很大。

15.1.8.6 蒸发浓缩回收的正己烷经纯化后可反复使用。

15.1.8.7 工艺超纯硫酸一般可直接使用，低于此纯度的硫酸必须用正己烷(15.1.3.4)提纯，至空白值可以接受。

15.1.8.8 Σ666和ΣDDT分别为666和DDT各异构体含量之和，在实际工作中，往往会出现个别异构体含量低于其检测限，出现此情况用其检出限的一半代表该异构体的含量。

15.1.8.9 色谱仪的最佳工作条件需根据具体情况进行选择和调整。下述为Perkin-Elmer SIGMA-1型气相色谱仪的工作条件：

柱温：210℃

汽化室温度：280℃

检测器温度：300℃

氮气流速：30 mL/min

进样量：2 μL

衰减：Range 4，att. 256

15.1.8.10 海水样品必须存放在全玻璃容器内，并尽快进行分析。塑料容器不适宜用于水样的贮放。

## 16 多氯联苯

16.1 气相色谱法

16.1.1 适用范围和应用领域

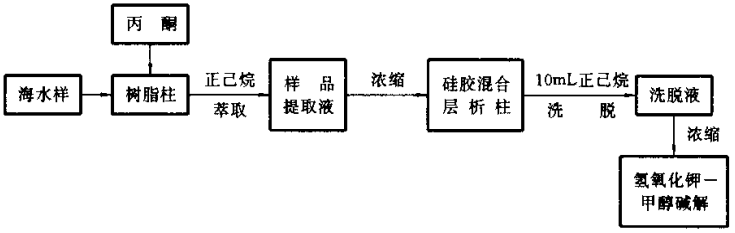
本法适用于近岸和大洋海水中多氯联苯含量的测定。

16.1.2 方法原理

海水样品通过树脂柱，多氯联苯及有机氯农药附着于树脂上。用丙酮洗脱，正己烷萃取，通过硅胶混

合层析柱脱水、净化、分离，浓缩的洗脱液经氢氧化钾-甲醇溶液碱解，浓缩后进行气相色谱测定。

PCB，的分析流程图




16.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂为分析纯，水为普通蒸馏水通过 1300(Ⅰ)型树脂柱的水或等效纯水。

16.1.3.1 国产 1300(Ⅰ)型树脂(相当 Ambetlite XAD-2 型)

把树脂置于 20～40 目筛网中，用大量自来水冲洗，除去细微悬浮颗粒与无机杂质，依次于索氏提取器中用甲醇、丙酮、甲醇提取各 24 h，用水冲净溶剂，并在水中保存。

16.1.3.2 无水硫酸钠($Na_2SO_4$)

用正己烷(16.1.3.8)索氏提取 8 h，凉干后，250℃烘 4 h，装在具塞磨口玻璃瓶中，于干燥器内保存。

16.1.3.3 中性氧化铝($Al_2O_3$)

于 800℃活化 4 h，冷却后加入 5%($W/W$)的水，剧烈振摇 30 min，装具塞磨口玻璃瓶中，于干燥器内保存。保存期一个月。

16.1.3.4 层析硅胶：100～200 目

450℃活化 8 h，密封于磨口塞玻璃瓶中，置於干燥器内保存。使用前，再经 130℃烘 8 h。

16.1.3.5 活性炭：粒状，色谱用

在 280℃烘 4 h 后，装具塞玻璃瓶中，置于干燥器保存。

16.1.3.6 0.7 μm 玻璃纤维膜 GF/F 型

在 300℃烘 3 h，用干净的铝箔包封，置于干燥器中。

16.1.3.7 玻璃纤维

依次用 10%氢氧化钠溶液与 1+1 盐酸溶液浸泡，去除无机杂质。用自来水冲洗至中性后，用蒸馏水涮洗。于 500℃烘 4 h，然后用适量正己烷(16.1.3.8)浸泡，凉干后置于玻璃瓶中保存。

16.1.3.8 正己烷[$CH_3(CH_2)_4CH_3$，或沸程 30～60℃石油醚]

在正己烷中加入 0.5%($W/V$)颗粒氢氧化钾(KOH)，回流 4 h 以后开始分馏，弃去 5%前馏分与 10%后馏分，收集 67.5～68℃中间馏分。

16.1.3.9 丙酮($CH_3COCH_3$)

通过活性炭柱，然后重蒸一次。

16.1.3.10 甲醇($CH_3OH$)：重蒸。

16.1.3.11 甲苯($C_6H_5CH_3$)：重蒸。

16.1.3.12 乙醚($CH_3CH_2OCH_2CH_3$)：重蒸。

16.1.3.13 乙醚-正己烷混合溶剂：1+9

1 体积乙醚(16.1.3.12)加 9 体积正己烷(16.1.3.8)并加入适量无水硫酸钠(16.1.3.2)。

16.1.3.14 固定液：OV-17，OV-210。

16.1.3.15 担体：Chromosorb W HP，80～100 目(或者相当的 Gas chrom Q，100～120 目)。

16.1.3.16 氢氧化钾(KOH):粒状。

16.1.3.17 二甲基二氯硅烷。

16.1.3.18 $PCB_3$ 标准贮备溶液

分别称取 12.50 mg 的 $PCB_3$ 和 $PCB_5$ 标准品,置于 2 个 25 mL 量瓶中,用正己烷(16.1.3.8)溶解并稀释至标线,混匀。此标准贮备溶液 1.00 mL 含 $PCB_3$ 和 $PCB_5$ 各 0.50 mg。

16.1.3.19 $PCB_3$ 标准中间溶液

分别移取 100 μL 标准贮备液(16.1.3.18)于 2 个 100 mL 量瓶中,加正己烷(16.1.3.8)至标线,混匀。此标准中间溶液 1.00 mL 含 $PCB_3$ 和 $PCB_5$ 各 0.50 μg。

16.1.3.20 $PCB_3$ 标准使用溶液

分别移取 5.00 mL $PCB_3$ 与 $PCB_5$ 标准中间溶液(16.1.3.19),分别置于两个 25 mL 的量瓶中,加正己烷(16.1.3.8)至标线,混匀。此 $PCB_3$ 和 $PCB_5$ 的标准使用液 1.00 mL 各含 0.10 μg。

标准使用溶液分装于已净化的安瓿瓶中,每支约 0.5 mL。熔封后贴上标签,置于 4℃冰箱,临用时打开。

16.1.3.21 $PCB_3$、$PCB_5$ 混合标准使用溶液:

分别移取 5.00 mL 的 $PCB_3$ 与 $PCB_5$ 标准中间溶液(16.1.3.19)置于同一 25 mL 量瓶中,加正己烷(16.1.3.8)至标线,混匀。此溶液 1.00 mL 含 0.20 μg$PCB_s$。

16.1.4 仪器及设备

16.1.4.1 气相色谱仪:带$^{63}Ni$ 电子捕获检测器。

16.1.4.2 填充色谱柱:内径 2 mm,长 1.8 m 硬质玻璃柱。

16.1.4.2.1 色谱柱的净化与硅烷化

将玻璃色谱柱用 1+1 盐酸溶液浸泡数小时,自来水冲净,水淋洗,烘干后,注入 10%($V/V$)二甲基二氯硅烷(16.1.3.17)的甲苯(16.1.3.11)溶液浸泡过夜,弃掉溶液,用氮气将柱吹干。

16.1.4.2.2 涂渍固定相

称取 0.16 g OV-17(16.1.3.14)和 0.64 g OV-210(16.1.3.14)加入少量丙酮(16.1.3.9)使之完全溶解,然后转入 100 mL 磨口圆底烧瓶中,接冷凝管回流 1 h。稍冷后,加 10 g 预热过的担体(16.1.3.15)Chromosorb W, HP,80～100 目(在 120℃预热 2 h),控制烧瓶中丙酮的液面稍高于担体界面,再回流 4 h。冷却后,将烧瓶置于热水浴上,微沸下蒸除溶剂至干,于 120℃烘箱中烘 4 h,置于具塞磨口玻璃瓶中保存。

16.1.4.2.3 装柱

把玻璃柱与固定相置于 120℃烘箱预热 1 h,冷却后,在柱的一端填一小块细玻璃棉,约 10 mm,并与真空系统的抽滤瓶连接,柱的另一端接一个小漏斗,在减压下边摩擦、振荡,使固定相填充均匀。填完柱后,取下漏斗,再填一小块玻璃棉。

16.1.4.2.4 柱子老化

将柱的一端接在注射口上,另一端放空,(不与检测器连接,用氮气保护)。调节载气流量至约 50 mL/min。开始升温时柱温调在 180℃,在 4 h 内慢慢把柱温升到 230℃,在此温度老化 24～48 h。若老化时间不够,固定液易流失,影响柱子寿命。

16.1.4.2.5 连接检测器

将老化时柱子放空的一端接入检测器,在色谱工作条件下,运转 8 h。注入混合标准样品,检查柱子质量,样品各组分应能满意的分离。

16.1.4.3 电动真空吸引泵。

16.1.4.4 氧气阀门。

16.1.4.5 高纯氮气:纯度 99.99%。

16.1.4.6 微量注射器:1,10 μL。

16.1.4.7 索氏提取器。

16.1.4.8 全玻璃分馏器。

16.1.4.9 蒸发浓缩器;见图 8。浓缩瓶 250 mL。

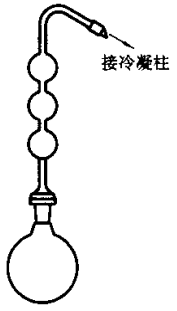



图 8 蒸发浓缩器

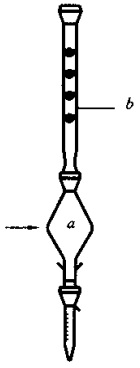
16.1.4.10 内径 30 mm×400 mm 与内径 12 mm×300 mm 玻璃柱,下端具磨口玻璃活塞。

16.1.4.11 内径 30 mm×60 mm 与内径 30 mm×50 mm 玻璃柱下端具磨口玻璃活塞。

16.1.4.12 具塞刻度离心管:10 mL,25 mL。

16.1.4.13 锥形分液漏斗:60 mL,1 000 mL。

16.1.4.14 碱解回流装置:(图 9)带 100 mL 锥形蒸馏瓶。




a—100 mL 锥形蒸馏瓶;b—内径 20×300 mm 分馏柱

图 9 碱解回流装置

16.1.4.15 一般实验室常备仪器和设备。

16.1.5 分析步骤

16.1.5.1 富集

16.1.5.1.1 在一根内径 30×400 mm 玻璃柱下端填上少量玻璃纤维,边轻敲柱壁边注入 1300(Ⅰ)型树脂(16.1.3.1),树脂层高约 10 cm,并在它的顶端再填一层玻璃纤维。加 100 mL 水过柱,当水的液面到达柱层顶端时,加 50 mL 近于沸腾的热丙酮(16.1.3.9),浸泡树脂层约 1 h。放弃丙酮,加入 100 mL 水过柱,以带出残留柱中的丙酮。每支柱使用前或使用后,均需通过上述的预洗,以达到柱的净化与再生。

16.1.5.1.2 量取 2 L 经过 0.7 μm 玻璃纤维薄膜过滤海水分两次于 1 L 锥形分液漏斗中,在重力作用下以最大流速过柱。待最后部份的水样到达树脂层顶端时,加入 50 mL 水,重复洗 2 遍,当液面降至树脂层顶端时,关闭活塞。

16.1.5.1.3 量取 50 mL 丙酮(16.1.3.9)淋洗装样的分液漏斗后，过柱。打开柱下方活塞，流下的混合液收集于 250 mL 锥形接收瓶中。当丙酮液面降至柱层顶端时，关闭活塞，让丙酮浸泡树脂 30 min，使氯代烃在丙酮与树脂间达到分配平衡。

继加 120 mL 丙酮(16.1.3.9)，以 3～4 mL/min 的速度洗脱氯代烃，收集于同一接收瓶中。

16.1.5.1.4 将洗脱液移入蒸发浓缩器中，用 10 mL 丙酮(16.1.3.9)淋洗接收瓶后并入浓缩器。在 75～80℃水浴上蒸出大部份水-丙酮混合溶液。

16.1.5.1.5 留下的浓缩液(约 40 mL)被转入 60 mL 的锥形分液漏斗，用 7 mL 正己烷(16.1.3.8)分两次淋洗浓缩瓶，合并于分液漏斗，剧烈振荡 3 min，待分层后(若分层不明显加入适量的 2%硫酸钠溶液)，放弃水相，正己烷相收入 10 mL 刻度离心管。用 2 mL 正己烷(16.1.3.8)分 2 次淋洗分液漏斗，收集于同一离心管中。用氮气吹拂样品提取液浓缩至大约 1 mL。

16.1.5.2 样品提取液的脱水、净化和分离。

16.1.5.2.1 在一根内径 12 mm×300 mm 玻璃柱下端填入少量玻璃纤维，并加入 10 mL 正己烷(16.1.3.8)，边轻敲柱壁边依次填入 2 g 层析硅胶(16.1.3.4)，1 g 氧化铝(16.1.3.3)，1 g 无水硫酸钠(16.1.3.2)。

16.1.5.2.2 放弃柱中多余的正己烷，用滴管将样品提取液全量转入层析柱，用 2 mL 正己烷(16.1.3.8)分 2 次淋洗离心管，同样用滴管转移到层析柱中，打开柱活塞，再放弃正己烷。

16.1.5.2.3 用刻度移液管量取 10～13 mL 正己烷(16.1.3.8)加入柱，在柱下面置 1 支 25 mL 刻度离心管作接收用。打开柱活塞，正己烷以 1 mL/min 速度淋洗层析柱，所收集的淋洗液中含有 $PCB_s$，pp′-DDE，部分 op-DDT 和 pp′-DDT。

16.1.5.2.4 所接收的淋洗液用氮气吹拂浓缩到 1 mL。

16.1.5.3 样品提取液的碱解

16.1.5.3.1 加 1 mL 甲醇(16.1.3.10)与 1 粒氢氧化钾(16.1.3.16)于 16.1.5.2.4 步骤的浓缩液中。将刻度离心管与锥形蒸馏瓶和分馏柱连接(图 9)。将离心管插入 220～240℃沙浴回流 30 min。回流时沙浴的加热电源应切断。

16.1.5.3.2 冷却后，将碱解液转入 60 mL 的分液漏斗加 10 mL 水淋洗容器，转入分液漏斗。用 4 mL 正己烷(16.1.3.8)洗回流装置，并入分液漏斗中。剧烈振摇 3 min，待分层后，放弃水相，正己烷相通过 5 g 无水硫酸钠柱，滤入 10 mL 离心管中。用 2 mL 正己烷(16.1.3.8)淋洗分液漏斗与硫酸钠柱，并入离心管中。

16.1.5.3.3 碱解后的提取液用氮气吹拂浓缩到小于 0.5 mL，准确定容 0.50 mL 留待气相色谱分析。

16.1.5.4 气相色谱测定

将多氯联苯标准使用溶液(16.1.3.20)，样品提取液和 pp′-DDE 标准使用液(16.1.3.12)在同一色谱条件下，分别进样相同体积，求出多氯联苯标准样各组份与 pp′-DDE 的保留时间的比值。同样把样品谱图与标准样品谱图的峰形加以对照，确定两个谱图中相对于 pp′-DDE 保留时间比值相同的峰，以此鉴别试样中欲测多氯联苯的组份。确定样品组份之后，分别测出样品提取液与标准使用液中 $PCB_3$，$PCB_5$ 各峰的峰高。同时，按 16.1.5.1～16.1.5.4 步骤测定试剂空白峰高。

16.1.6 记录与计算

所测色谱数据记入附录表 A14 中，按式(33)计算水样中多氯联苯的浓度：

$$\rho_{PCB} = \Sigma\rho_{PCB_s} = \Sigma\frac{(h_w - h_b)c_{st}V_1}{h_{st}V_2} \qquad \cdots\cdots(33)$$

式中：$\rho_{PCB}$——水样中 PCB 各异构体 $PCB_s$ 浓度的总和，mg/L；

$\rho_{PCB_s}$——水样中 $PCB_s$ 浓度，mg/L；

$h_w$——试样组份峰高，mm；

$h_b$——试剂空白的组份峰高，mm；

$h_{st}$——与试样相对应组份的标准样峰高，mm；

$c_{st}$——对应于峰高 $h_{st}$ 的相应组份标准溶液的浓度，ng/μL；

$V_1$——样品提取液体积，mL；

$V_2$——水样的体积，mL。

16.1.7 精密度和准确度

分别添加 $PCB_8$ 标准于去除 $PCB_8$ 的天然海水中，使其浓度分别为 25.0 ng/L 和 125 ng/L。平行测定 5 次，平均值分别为 16.6 ng/L，91.2 ng/L，相对标准偏差分别为 6.6%和 7.6%，平均回收率分别为 66%和 73%。

16.1.8 注意事项

16.1.8.1 所用玻璃器皿应先用洗涤剂洗后，浸泡于热的洗涤剂水溶液或重铬酸洗液中，自来水冲净，普通蒸馏水淋洗 3 遍，最后用水冲洗。于 120℃烘箱烘干后，用铝箔盖住瓶口，于橱中保存。临使用前用丙酮(16.1.3.9)洗 2 次，再用正己烷(16.1.3.8)洗 1 次。

16.1.8.2 在实验室中，很难把树脂净化到分析所要求的纯度，因此，树脂经甲醇，丙酮，甲醇索提以后，应该进行空白检验。其检验方法按照 16.1.5.1～16.1.5.2 的操作步骤，但不必通过海水样。

16.1.8.3 16.1.5.1～16.1.5.2 的分析步骤是本方法的关键。操作时应将树脂柱与硅胶层析柱填得紧密没有气泡。一旦出现气泡，既影响流速，也影响吸附效率。每当水或溶剂通过柱时，不要让水或溶剂的液面低于柱层的顶端，即不要让空气进入柱层。树脂层更容易有气泡，一旦出现，可暂停操作，用玻璃棒插入柱层将气泡赶出。

16.1.8.4 若待测试样中仅含 $PCB_8$，不含有机氯农药时，16.1.5.1～16.1.5.2 步骤可以省略，将 16.1.5.2.4 步骤的淋洗液直接浓缩至小于 0.5 mL，其步骤不变。

16.1.8.5 根据色谱仪型号，选定最佳色谱条件。下列为 PE-SIGMA 1 型气相色谱仪的工作条件，供参考。

柱温：210℃；

汽化温度：280℃；

检测温度：300℃；

柱前压力：240 kPa；

载气流速：25～30 mL/min；

衰减：Range＝4，ATT＝128；

记录仪纸速与量程：5 mm/min；1 mV；

进样量：5 μL。

## 17 狄氏剂

### 17.1 气相色谱法

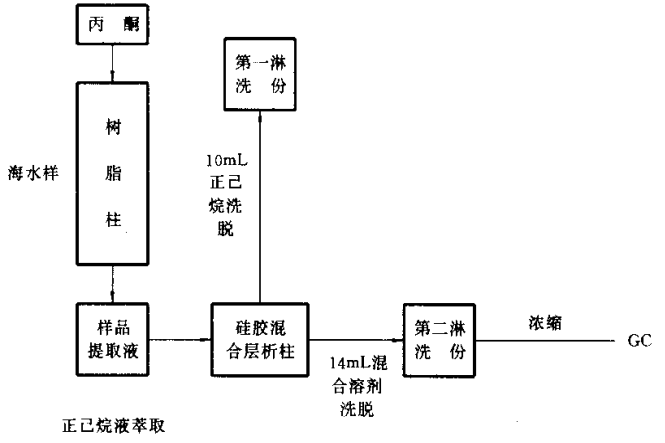
17.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于近岸和大洋海水中狄氏剂含量测定。

17.1.2 方法原理

海水样品通过树脂柱，溶解态的狄氏剂被截留于树脂上。用丙酮洗脱，正己烷萃取，通过硅胶混合层析柱脱水、净化、分离，浓缩后进行气相色谱测定。

分析流程




17.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂为分析纯，水为普通蒸馏水通过1300(Ⅰ)型树脂柱的水或等效纯水。

17.1.3.1 国产1300(Ⅰ)型树脂(相当Amberlite XAD-2型)

同17.1.3.1。

17.1.3.2 无水硫酸钠($Na_2SO_4$)

同17.1.3.2。

17.1.3.3 中性氧化铝($Al_2O_3$)

同17.1.3.3。

17.1.3.4 层析硅胶：100～200目

同17.1.3.4。

17.1.3.5 活性炭：粒状、色谱用

同17.1.3.5。

17.1.3.6 0.7 μm玻璃纤维膜GF/F型

同17.1.3.6。

17.1.3.7 玻璃纤维

同17.1.3.7。

17.1.3.8 正己烷[$CH_3(CH_2)_4CH_3$或沸程=30～60℃石油醚]

同17.1.3.8。

17.1.3.9 甲醇($CH_3OH$)：重蒸。

17.1.3.10 甲苯($C_6H_5CH_3$)：重蒸。

17.1.3.11 乙醚($CH_3CH_2OCH_2CH_3$)：重蒸。

17.1.3.12 乙醚-正己烷混合溶剂：1+9

1体积乙醚(17.1.3.11)加9体积正己烷(17.1.3.8)，混匀，加入适量无水硫酸钠(17.1.3.2)。

17.1.3.13 固定液：OV-17，OV-210(或者相当的OV-1，OV-101，SE-30等)。

17.1.3.14 担体：chromosorb W HP，80～100目(或者相当的Gas chrom Q，100～120目)。

17.1.3.15 氢氧化钾(KOH)：粒状。

17.1.3.16 二甲基二氯硅烷

17.1.3.17 狄氏剂标准贮备溶液：0.50 g/L

称取 5.00 mg 狄氏剂($C_{12}H_8Cl_6O$)置于 10 mL 量瓶中,用正己烷(17.1.3.8)稀释至标线并混匀。此溶液 1 mL 含狄氏剂 0.50 mg。

17.1.3.18 狄氏剂标准中间溶液:0.25 mg/L

移取 12.5 μL 狄氏剂标准贮备液(17.1.3.17)于 25 mL 量瓶中,用正己烷(17.1.3.8)稀释至标线并混匀。此溶液 1 mL 含狄氏剂 0.25 μg。

17.1.3.19 狄氏剂标准使用溶液:0.050 μg/L

移取 5.00 μL 狄氏剂标准中间溶液(17.1.3.18)于 25 mL 量瓶中,用正己烷(17.1.3.8)稀释至标线并混匀。此溶液 1 mL 含狄氏剂 0.050 ng。

标准使用溶液分装于已净化的安瓿瓶中,每支约 0.5 mL。熔封后贴上标签,置于 4℃冰箱。临用时打开。

17.1.4 仪器及设备

——气相色谱仪:带$^{63}Ni$电子捕获检测器;

——填充色谱柱:同 17.1.4.1;

——电动真空吸引泵;

——氧气阀门;

——高纯氮气:纯度 99.99%;

——微量注射器:1,10 μL;

——索氏提取器;

——全玻璃分馏器;

——蒸发浓缩器:图见 8。浓缩瓶 250 mL;

——内径 30 mm×400 mm 与内径 12 mm×300 mm 玻璃柱,下端具玻璃活塞;

——内径 30 mm×60 mm 与内径 30 mm×50 mm 玻璃柱,下端具玻璃活塞;

——具塞刻度离心管:10 mL,25 mL;

——锥形分液漏斗:60 mL,1 000 mL;

——碱解回流装置:带 100 mL 锥形蒸馏瓶(见图 9);

——内径 20 mm×300 mm 分馏柱:上下端具 19 号标准口接头(见图 8);

——一般实验室常备仪器和设备。

17.1.5 分析步骤

17.1.5.1 富集

同 16.1.5.1。

17.1.5.2 样品提取液的脱水、净化和分离。

17.1.5.2.1 在一根内径 12 mm×300 mm 玻璃柱下端填入少量玻璃纤维,并加入 10 mL 正己烷(17.1.3.8)。边轻敲柱壁边依次填入 2 g 层析硅胶(17.1.3.4),1 g 氧化铝(17.1.3.3),1 g 无水硫酸钠(17.1.3.2)。

17.1.5.2.2 放弃柱中的正己烷,用滴管将样品提取液定量地转入层析柱,用 2 mL 正己烷(17.1.3.8)分 2 次涮洗离心管,同样用滴管小心把它转移到层析柱,打开柱活塞,再放弃正己烷。

17.1.5.2.3 用刻度移液管量取 10~13 mL 正己烷(17.1.3.8)加入柱,在柱下面置 1 支 25 mL 刻度离心管作接收用。打开柱活塞,正己烷以 1 mL/min 速度淋洗层析柱,淋洗液中含有 PCB,及 p.p′-DDE 等杀虫剂。

17.1.5.2.4 用 12~14 mL 的乙醚-正己烷混合溶剂(17.1.3.12)以同样速度淋洗层析柱,淋洗液接收于第 2 支 25 mL 刻度离心管中,此淋洗液中含有狄氏剂、BHC、p.p′-DDD、以及部分 o.p-DDT 与 p.p′-DDT。

17.1.5.2.5 所接收的第二支淋洗液用氮气吹拂浓缩到小于 0.5 mL,准确定容至 0.50 mL,待气相色

谱分析。

17.1.5.3 气相色谱测定

17.1.5.3.1 将狄氏剂的标准使用溶液，试样提取液在同一色谱条件下分别进样相同体积，确定2个谱图中保留时间相同的峰。

17.1.5.3.2 在此基础上，取同等量的提取液与狄氏剂标准使用液，依注意事项17.1.8.1的确证实验确认狄氏剂。

17.1.5.3.3 分别测量试样与标准样的狄氏剂峰高。同时按17.1.5.1.3～13.1.5.3.2步骤测定分析空白峰高。

17.1.6 记录与计算

所测定色谱数据记入附录A表A13中，按式(34)计算试样中狄氏剂的浓度：

$$\rho_D = \frac{(h_w - h_b) \times c_{st} \times V_1}{h_{st} \times V_2} \qquad \cdots\cdots(34)$$

式中：$\rho_D$——水样狄氏剂含量，mg/L；

$h_w$——试样谱峰高，mm；

$h_{st}$——标准样峰高，mm；

$h_b$——分析空白峰高，mm；

$c_{st}$——狄氏剂标准溶液浓度，μg/mL或ng/μL；

$V_1$——样品提取液体积，mL；

$V_2$——海水样的体积，mL。

17.1.7 精密度和准确度

分别添加狄氏剂标准于去除狄氏剂的天然海水中，使其浓度分别为6.25 ng/L和25 ng/L。平行测定5次，平均值分别为5.4 ng/L和22 ng/L。相对标准偏差分别为1.7%和5.4%，平均回收率分别为86%和88%。

17.1.8 注意事项

17.1.8.1 由于海水中存在多种有机化合物，保留时间相同的有机物时有所见，因而，当样品检出含狄氏剂时，尚需进一步做确证试验。

17.1.8.1.1 盐酸-乙酸酐混合物的制备：搅拌下滴加10 mL乙酸酐到一个置于冰水中，内装5 mL盐酸(HCl，$\rho$=1.19 g/mL)的锥形烧瓶中。该溶液密闭于锥形瓶，在室温下可放30 min。

17.1.8.1.2 狄氏剂的衍生物：在1个12 mL离心管中放入含有适量杀虫剂的样品提取液(本试验在1 mL正己烷中加入含有12.5 ng标准狄氏剂)，当0.5 mL的盐酸乙酸酐试剂加入后，用氮气吹拂浓缩至大约0.5 mL，摇动离心管使内容物完全湿润，后用磨口玻璃塞塞住，把内容物置于100±1℃烘箱加热45 min，冷却至室温后加入1.5 mL纯水，接着在搅拌下加入饱和的碳酸钠溶液，直至没有二氧化碳气体逸出为止。加入1 mL正己烷(17.1.3.8)，摇动离心管，待分层后，上面有机相用滴管吸取，通过硅胶(2 g)-氧化铝(1 g)-无水硫酸钠(1 g)层析柱，先用13 mL正己烷(17.1.3.8)淋洗层析柱，弃掉淋洗液。用14 mL乙醚-正己烷混合溶剂(17.1.3.12)淋洗，收集该淋洗液于离心管中，将它浓缩至0.5 mL，注入色谱仪，色谱条件与本方法其他测试相同。

试验参数如下：

注入色谱仪的狄氏剂标准溶液和狄氏剂与盐酸-乙酸酐反映的衍生物的保留时间分别为4.70 min和10.88 min。

17.1.8.2 在实验室中，很难把树脂净化到要求的纯度，因此，树脂经甲醇、丙酮、甲醇索提以后，仍需进行空白检验。其检验方法按照17.1.5.1～17.1.5.2的操作步骤，但不必通过海水样。

17.1.8.3 17.1.5.1～17.1.5.2是本方法的关键步骤，操作时应将树脂柱与硅胶层析柱填得紧密没有气泡。一旦出现气泡，既影响流速，也影响吸附效率。任何水或溶剂过柱时，其液面不得低于柱层的顶端，

严防空气进入柱层。树脂层更容易有气泡，一旦出现，可暂停操作，用玻璃棒插入柱层将气泡赶出。

17.1.8.4 若待测试样中不仅含有狄氏剂，尚含有 PCB。与其他有机氯农药。那么，本方法中 17.1.5.2～17.1.5.3 步骤所收集的第一份淋洗液不能弃掉，留待测定 PCB。与其他组分。

17.1.8.5 根据色谱仪器型号选择最佳色谱条件，下列为 PE-SIGMA 1 型气相色谱仪的工作条件，供参考。

柱温：210℃；

汽化温度：280℃；

检测温度：300℃；

柱前压力：240 kPa；

载气流速：25～30 mL/min；

衰减：Range＝4，ATT＝128；

记录仪低速与量程：5 mm/min，1 mV；

进样量：5 μL。

## 18 活性硅酸盐

### 18.1 硅钼黄法

18.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于硅酸盐含量较高的海水。

18.1.2 方法原理

水样中的活性硅酸盐与钼酸铵-硫酸混合试剂反应，生成黄色化合物（硅钼黄），于 380 nm 波长测定吸光值。

18.1.3 试剂及其配制

所有试剂、溶液及纯水用塑料瓶保存，并选用含硅更低的试剂可降低空白值。本法中所用水均指无硅蒸馏水或等效纯水。

18.1.3.1 钼酸铵溶液：100 g/L

称取 10 g 钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]，溶于水中并稀释至 100 mL（如浑浊应过滤），贮于聚乙烯瓶中。

18.1.3.2 硫酸溶液：1＋4

在搅拌下，将 50 mL 硫酸（$H_2SO_4$，$\rho$＝1.84 g/mL），缓慢加于 200 mL 水中，冷却，盛于试剂瓶中。

18.1.3.3 硫酸-钼酸铵混合溶液：1 体积 1＋4 硫酸溶液（18.1.3.2）与 2 体积钼酸铵溶液（18.1.3.1）混匀，贮于聚乙烯瓶中。有效期为一周。

18.1.3.4 人工海水：盐度为 28

称取 25 g 氯化钠（NaCl，优级纯）和 8 g 硫酸镁（$MgSO_4\cdot 7H_2O$，优级纯），溶于水，稀释至 1 L。

盐度 35：称取 31 g 氯化钠（NaCl）和 10 g 硫酸镁（$MgSO_4\cdot 7H_2O$，优级纯），溶于水，稀释至 1 L。

其他盐度的人工海水可按上述比例配制。贮于聚乙烯桶中。

18.1.3.5 硅标准溶液

18.1.3.5.1 硅酸盐标准溶液系列（国家海洋局第二海洋研究所配制生产）

硅酸盐标准也可按下述方法自行配制，但必须定期用二所标准溶液（18.1.3.5.1）校准。

18.1.3.5.2 用氟硅酸钠配制：300 mg/L-Si

将氟硅酸钠（$Na_2SiF_6$，优级纯）在 105℃下烘干 1 h，取出置于干燥器中冷却至室温，称取 2.009 0 g 置塑料烧杯中，加入约 600 mL 水，用磁力搅拌至完全溶解（需半小时）全量移入 1 000 mL 量瓶，加水至标线，此溶液 1.00 mL 含硅 300.0 μg，贮于塑料瓶中。有效期一年。

18.1.3.5.3 用二氧化硅配制

硅标准贮备溶液：300 mg/L-Si

称取 0.641 8 g 研细至 200 目二氧化硅或色层用硅胶($SiO_2$，高纯，经 1 000℃灼烧 1 h)于铂坩埚中，加 4 g 无水碳酸钠($Na_2CO_3$)混匀。在 960～1 000℃融熔 1 h，冷却后用热的纯水溶解，稀释至 1 000 mL，盛于聚乙烯瓶中。此溶液 1.00 mL 含硅 300.0 μg，有效期一年。

18.1.3.6 硅标准使用溶液：15.0 μg/mL

取 5.00 mL 硅标准贮备溶液(18.1.3.5.2 或 18.1.3.5.3)加水稀释至 100 mL，盛于聚乙烯瓶中，此溶液 1.00 mL 含硅 15.0 μg，有效期 1 d。

18.1.3.7 草酸溶液：100 g/L

称取 10.0 g 草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$，优级纯)，溶于水并稀释至 100 mL，过滤，贮于试剂瓶中。

18.1.4 仪器及设备

——分光光度计；

——铂坩埚；

——具塞比色管：50，100 mL；

——量瓶：100，500 mL；

——烧杯：50，500 mL；

——移液吸管：3，5，10 mL；

——刻度吸管：10 mL；

——聚乙烯瓶：500 mL；

——试剂瓶：500 mL；

——聚乙烯桶：5～20 L。

——水样瓶：1 500 mL 聚乙烯瓶，初次使用前须用海水浸泡数天；

——一般实验室常备仪器和设备。

18.1.5 分析步骤

18.1.5.1 绘制工作曲线

18.1.5.1.1 向 6 个 50 mL 具塞比色管中分别移入硅标准使用溶液(18.1.3.6)，0，1.00，2.00，4.00，6.00，8.00 mL，加纯水至标线。系列各点浓度依次为 0，0.30，0.60，1.20，1.80，2.40 mg/L。

18.1.5.1.2 用移液吸管分别加入 3 mL 混合液(18.1.3.3)，混匀。放置 5 min，加 2.0 mL 草酸溶液(18.1.3.7)，混匀(至少颠倒 6 次)。

18.1.5.1.3 显色完全且稳定时(15 min)，选 380 nm 波长，2 cm 测定池以蒸馏水为参比测定吸光值 $A_i$ 和 $A_0$(标准空白)。

18.1.5.1.4 以吸光值($A_i-A_0$)为纵坐标，相应硅的浓度(mg/L)为横坐标绘制工作曲线。

18.1.5.2 水样测定

18.1.5.2.1 量取 50.0 mL 水样于 50 mL 具塞比色管中，同时取 50 mL 纯水测定分析空白。

18.1.5.2.2 参照 18.1.5.1.2～18.1.5.1.3 步骤测定水样吸光值 $A_w$ 及分析空白吸光度 $A_b$。

18.1.5.2.3 如水样的硅酸盐含量较低，则改用 5～10 cm 光程的测定池，测定水样及标准系列的吸光值，分别记入表 A15 和表 A1 中。

18.1.6 记录与计算

将测得数据记入附录表 A15 中，由($A_w-A_b$)值，查工作曲线或用线性回归方程计算得浓度值 $\rho$，按下式计算水样中活性硅酸盐浓度：

式中：$\rho_{Si}$——水样中活性硅酸盐的浓度，mg/L-Si；

$\rho$——查工作曲线或用线性回归方程计算得硅的浓度，mg/L；

$f_s$——盐误校正因数，由表 14 查出。

表 14 盐度校正 $f_s$ 表

| 盐度 | 1 ～ 5 | ～ 10 | ～ 15 | ～ 20 | ～ 25 | ～ 28 | ～ 34 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $f_s$ | 1.10, | 1.15, | 1.20, | 1.22, | 1.23, | 1.24, | 1.25 |

18.1.7 精密度和准确度

精密度：

硅酸盐浓度为 0.56 mg/L，相对标准偏差：1.93%。

硅酸盐浓度为 2.8 mg/L，相对标准偏差：0.6%。

重复性相对标准偏差为 1.70%。

准确度：

硅酸盐浓度为 0.56 mg/L，相对误差：2.17%。

硅酸盐浓度为 2.8 mg/L，相对误差：3.03%。

18.1.8 注意事项

18.1.8.1 工作曲线在水样测定实验室制定，工作期间每天加测一次标准溶液以检查工作曲线，并须每个站位至少测一份空白。曲线延用的时间最多为一周。

18.1.8.2 温度对反应速度影响较大，整个实验操作的温度变化范围应控制在±5℃以内。

18.1.8.3 当试液中加混合液后，一般 60 min 内颜色稳定，应及时完成测定，否则，结果偏低。

18.1.8.4 器皿和测定池要及时清洗，必要时可用等体积硝酸与硫酸的混合酸或铬酸洗液短时浸泡，洗净。

18.1.8.5 此方法的显色受酸度及钼酸铵浓度影响，因此要注意测定条件尽量一致。

18.1.8.6 此方法受水样中离子强度的影响而造成盐误差，除用盐度校正表外，最好用接近水样盐度的人工海水制得硅酸盐工作曲线。

18.2 硅钼蓝法

18.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于硅酸盐含量较低的海水。

18.2.2 方法原理

活性硅酸盐在酸性介质中与钼酸铵反应，生成黄色的硅钼黄，当加入含有草酸（消除磷和砷的干扰）的对甲替氨基苯酚-亚硫酸钠还原剂，硅钼黄被还原为硅钼蓝，于 812 nm 波长测定其吸光值。

18.2.3 试剂及其配制

为取得最好的结果，使用硅含量更低的试剂。试剂溶液及纯水用塑料瓶保存，可降低空白值。本法中所用水均指无硅蒸馏水或等效纯水。

18.2.3.1 钼酸铵（酸性）溶液

称取 2.0 g 钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]，溶于 70 mL 水，加 6 mL 盐酸（HCl，$\rho$=18 g/mL），稀释至 100 mL（如浑浊应过滤），贮于聚乙烯瓶中。

18.2.3.2 草酸溶液：100 g/L

称取 10 g 草酸（$H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$，优级纯），溶于水，稀释至 100 mL，过滤，贮于聚乙烯瓶中。

18.2.3.3 硫酸溶液：1+3

在搅拌下，将 1 体积硫酸（$H_2SO_4$，$\rho$=1.84 g/mL，优级纯）缓慢地加入至 3 体积水中，冷却后盛于聚乙烯瓶中。

18.2.3.4 对甲替氨基酚（硫酸盐）-亚硫酸钠溶液

称取 5 g 对甲替氨基酚（米吐尔）[$(CH_3NHC_6H_4OH)_2\cdot H_2SO_4$]，溶于 240 mL 水，加 3 g 亚硫酸钠（$Na_2SO_3$），溶解后稀释至 250 mL，过滤，贮于棕色试剂瓶中，并密封保存于冰箱中，此液可稳定一个月。

18.2.3.5 还原剂

将 100 mL 对甲替氨基酚-亚硫酸钠溶液(18.2.3.4)和 60 mL 草酸溶液(18.2.3.2)混合，加120 mL 硫酸溶液(18.2.3.3)，混匀，冷却后稀释至 300 mL，贮于聚乙烯瓶中。此液临用时配制。

18.2.3.6 人工海水：同 18.1.3.4。

18.2.3.7 硅标准溶液：300 μg/mL

同 18.1.3.5。

18.2.3.8 硅标准使用溶液：15.0 μg/mL

同 18.1.3.6。

18.2.4 仪器及设备

——移液吸管：15，20 mL；

——棕色试剂瓶：500 mL；

——量瓶：100 mL；

——同 18.1.4。

18.2.5 分析步骤

18.2.5.1 绘制工作曲线

18.2.5.1.1 取 7 个 100 mL 量瓶，分别移入 0，1.00，2.00，3.00，4.00，5.00，6.00 mL 硅标准使用溶液，加纯水至标线，混匀。即得一系列硅标准溶液。

18.2.5.1.2 向 7 个 50 mL 具塞比色管中各加入 3 mL 钼酸铵溶液(18.2.3.1)，再分别移入 20 mL 上述硅标准系列溶液(18.2.5.1.1)，每加标准溶液后，立即混匀，放置 10 min，加入 15 mL 还原剂溶液(18.2.3.5)，加水稀释至 50 mL，混匀。系列各点的含硅量分别为 0，3.00，6.00，9.00，12.0，15.0，18.0 μg。

18.2.5.1.3 3 h 后，用 5 cm 测定池，以蒸馏水为参照液，于 812 nm 波长处逐个测定吸光值 $A_i$。其中零浓度为标准空白吸光值 $A_0$。

18.2.5.1.4 以吸光值($A_i-A_0$)为纵坐标，相应硅的含量(μg)为横坐标绘制工作曲线。

18.2.5.2 水样测定

18.2.5.2.1 加 3 mL 钼酸铵溶液(18.2.3.1)至 50 mL 具塞比色管中，移入 20 mL 水样与之混匀。放置 10 min 加 15 mL 还原剂(18.2.3.5)，加水稀释至 50 mL，混匀。

18.2.5.2.2 参照 18.2.5.1.3，测量水样的吸光值 $A_w$。

18.2.5.2.3 同时以 20 mL 纯水代替水样，参照 18.2.5.1.2～18.2.5.1.3 步骤，测定分析空白吸光值 $A_b$。

18.2.6 记录与计算

将测得数据记入附录表 A1 和 A2 中。由($A_w-A_b$)值查工作曲线或用线性回归方程计算得水样中硅含量($x$)，按式(35)计算水样中活性硅酸盐的浓度：

$$\rho_{si}=\frac{x}{V} \qquad \cdots\cdots(35)$$

式中：$\rho_{si}$——水样中活性硅酸盐的浓度，mg/L-Si；

$x$——$V$ mL 水样中含硅量，μg；

$V$——水样体积，mL。

18.2.7 精密度和准确度

低浓度(0.13 mg/L)相对误差 4%。

中等浓度(1.3 mg/L)和高浓度(4.2 mg/L)分别为 2.5%和 6%。

18.2.8 注意事项

18.2.8.1 测量水样时，硅酸盐溶液的温度与制定工作曲线时硅钼蓝溶液的温度之差不得超过 5℃。

本法测量时最佳温度为 18～25℃，当水样温度较低时，可用水浴(18～25℃)。

18.2.8.2 采集水样后立即过滤，然后贮存于冰箱中(<4℃)，在24 h内分析完毕。

18.2.8.3 如水样中硅酸盐含量很低，可多取水样或改用较长光程的测定池测量；如水样中硅酸盐含量较高，则改用较短光程的测定池测量。

18.2.8.4 工作曲线应在水样测定实验室制定，工作期间每天加测标准溶液，以检查曲线，并须每个站位加测一份空白。曲线延用的时间最多为一周。

18.2.8.5 此方法受水样中离子强度影响而造成盐度误差，除用盐度校正表外，最好用接近于水样盐度的人工海水制得硅酸盐工作曲线。

18.2.8.6 水中含有大量铁质、丹宁、硫化物和磷酸盐将干扰测定。加入草酸以及硫酸化可以清除磷酸盐的干扰和减低丹宁的影响。

## 19 硫化物

### 19.1 亚甲基蓝分光光度法

19.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于大洋、近岸、河口水体中含硫化物浓度为10 μg/L以下的水样。

检出限：0.2 μg/L-$S^{2-}$。

19.1.2 方法原理

水样中的硫化物同盐酸反应，生成的硫化氢随氮气进入乙酸锌-乙酸钠混合溶液中被吸收。吸收液中的硫离子在酸性条件和三价铁离子存在下，同对氨基二甲基苯胺二盐酸盐反应生成亚甲基蓝，在650 nm波长测定其吸光值。

19.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂均为分析纯，水指去离子水或等效纯水。

19.1.3.1 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)

19.1.3.2 盐酸溶液：1+2

量取333 mL盐酸(HCl，$\rho$=1.19 g/mL)于1 000 mL烧杯中，用铝棒搅拌下，将盐酸缓缓加入667 mL水中。冷却后，盛于试剂瓶中。

19.1.3.3 乙酸锌-乙酸钠混合溶液

称取50 g乙酸锌[$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$]和12.5 g乙酸钠($CH_3COONa \cdot 3H_2O$)溶于少量水中，稀释至1 L，混匀。如浑浊，应过滤。

19.1.3.4 硫酸铁铵溶液

称取25 g硫酸铁铵[$Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]于250 mL烧杯中，加入水100 mL，浓硫酸($H_2SO_4$，$\rho$=1.84 g/mL)5 mL溶解(可稍加热)，加水稀释至200 mL，混匀。如浑浊，应过滤。

19.1.3.5 对氨基二甲基苯胺二盐酸盐溶液

称取1 g对氨基二甲基苯胺二盐酸盐[$NH_2C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot 2HCl$，化学纯]溶于700 mL水中，在不断搅拌下，缓缓加入硫酸($H_2SO_4$，$\rho$=1.84 g/mL)200 mL，冷却后，稀释至1 L，混匀，盛于棕色试剂瓶中，置冰箱中保存。

19.1.3.6 碘溶液：$c(\frac{1}{2}I_2)$=0.010 0 mol/L

称取10 g碘化钾(KI)，溶于50 mL水中，加入1.27 g碘片($I_2$)，溶解后，全量移入1 000 mL量瓶中，稀释至标线，混匀。

19.1.3.7 高锰酸钾溶液：$c(1/5KMnO_4)$=0.01 mol/L。

19.1.3.8 硫酸溶液：1+3

在搅拌下，将1体积硫酸($H_2SO_4$，$\rho$=1.84 g/mL)缓缓加至3体积水中，趁热滴加高锰酸钾溶液(19.1.3.7)至溶液显微红色不褪为止，盛于试剂瓶中。

19.1.3.9 盐酸溶液：1+9

在搅拌下，将 20 mL 盐酸(HCl，$\rho$=1.19 g/mL)缓缓加入 180 mL 水中。

19.1.3.10 冰乙酸($CH_3COOH$)

19.1.3.11 淀粉溶液：5 g/L

称取可溶性淀粉(化学纯)1 g，用少量水调成糊状，加入沸水 100 mL，调匀，继续煮至透明。冷却后，加入冰乙酸(19.1.3.10)1 mL，稀释至 200 mL，盛于试剂瓶中。

19.1.3.12 碳酸钠($Na_2CO_3$)

19.1.3.13 硫代硫酸钠标准溶液：$c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$=0.01 mol/L

称取 25 g 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)，用刚煮沸冷却的水溶解，加入碳酸钠(19.1.3.12)约 2 g，移入棕色试剂瓶中，稀释至 10 L，混匀，置于阴凉处，8～10 d 后标定其浓度。

浓度的标定：移取碘酸钾溶液(19.1.3.14)15.00 mL，沿壁注入定碘烧瓶中，用少量水冲洗瓶壁，加入 0.5 g 碘化钾(19.1.3.15)，用刻度吸管沿壁注入 1 mL 硫酸溶液(19.1.3.8)，塞好瓶塞，轻摇混匀，加少量水封口，在暗处放置 2 min，轻摇旋开瓶塞，沿壁加水 50 mL 稀释后，在不断振摇下，用待标定的硫代硫酸钠溶液(19.1.3.13)，滴定至溶液呈浅黄色，加入 1 mL 淀粉溶液(19.1.3.11)，继续滴定至蓝色刚刚消失。记录滴定管读数。重复标定，至两次滴定极差不超过 0.05 mL 为止。

按式(36)计算：

$$c(Na_2S_2O_3) = \frac{0.010\,0 \times 15.0}{V_s} \quad \cdots\cdots(36)$$

式中：$c(Na_2S_2O_3)$——硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度，mol/L；

$V_s$——标定所耗硫代硫酸钠溶液的体积，mL。

19.1.3.14 碘酸钾标准溶液：$(c1/6KIO_3)$=0.010 0 mol/L

称取 3.567 g 碘酸钾($KIO_3$)(预先在 120℃烘 2 h，置于干燥器中冷却)，溶于水中，全量移入 1 000 mL量瓶中，稀释至标线，混匀，置于阴凉处，此液浓度为 0.100 0 mol/L，有效期为 1 个月。使用前稀释至 10 倍。

19.1.3.15 碘化钾(KI)

19.1.3.16 硫化钠($Na_2S \cdot 9H_2O$)溶液：10 g/L

19.1.3.17 硫化物标准贮备溶液的制备

使用硫化氢曝气装置(图 10)。向 200 mL 硫化钠溶液(19.1.3.16)中缓缓滴加 5.0 mL 盐酸溶液(19.1.3.2)。产生的硫化氢随氮气逸出，被 500 mL 乙酸锌溶液[$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$，1 g/L]吸收。将吸收液用定量滤纸滤入棕色试剂瓶。

硫化物标准贮备溶液浓度的标定：移取硫化物标准贮备溶液 20.00 mL 于 250 mL 碘量瓶中，依次加入 40 mL 水，20.00 mL 碘溶液(19.1.3.6)，10 mL 盐酸溶液(19.1.3.9)，混匀。用已知浓度的硫代硫酸钠溶液(19.1.3.13)滴定至溶液呈浅黄色，加入 1 mL 淀粉溶液(19.1.3.11)，继续滴定至蓝色刚刚消失。记录滴定管读数($V_1$)。

重复标定，至两次滴定差不超过 0.05 mL 为止。

同时移取 20.00 mL 水两份，进行空白滴定，两次读数差不得超过 0.05 mL。记录读数($V_2$)。

按式(37)计算硫化物标准贮备溶液中硫($S^{2-}$)的质量浓度：

$$\rho_{S^{2-}} = \frac{(V_2 - V_1) \times c_s \times 16.04 \times 1\,000}{20.00} \quad \cdots\cdots(37)$$

式中：$\rho_{S^{2-}}$——硫的质量浓度，μg/mL；

$V_1$——标定硫化物标准贮备溶液(19.1.3.17)所耗硫代硫酸钠标准溶液(19.1.3.13)的体积，mL；

$V_2$——空白滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液(19.1.3.13)的体积，mL；

$c_n$——硫代硫酸钠标准溶液(19.1.3.13)的浓度,mol/L;

20.00——硫化物标准贮备溶液(19.1.3.17)的体积,mL。

19.1.3.18 硫化物标准使用溶液:20 μg/mL(以 $S^{2-}$ 计)

取一定量的硫化物标准贮备溶液(19.1.3.17),将其质量浓度调整为 20 μg/mL。按式(38)计算:

$$V_4 = \frac{\rho_3 \times V_3}{\rho_4} \qquad \cdots\cdots(38)$$

式中:$V_4$——所取硫化物标准贮备液(19.1.3.17)体积,mL;

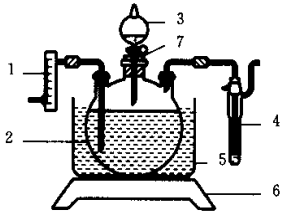
$V_3$——欲配制的标准使用液(19.1.3.18)的体积,mL;

$\rho_3$——标准使用液(19.1.3.18)浓度,μg/mL;

$\rho_4$——标准贮备液(19.1.3.17)浓度,μg/mL。

19.1.4 仪器及设备

——硫化氢曝气装置见(图 10);




1—转子流量计:0.5~3 L/min;2—曝气瓶:2 000 mL;3—分液漏斗:50 mL;4—包氏吸收管:大型;
5—水浴锅;6—电炉:1 000 W;7—软木塞,或改用磨口

图 10 硫化氢曝气装置

——钢瓶氮气:氮气纯度 99.9%;

——分光光度计;

——恒温水浴:大孔;

——包氏吸收管:大型;

——锥形分液漏斗:50,100 mL;

——溶解氧滴定管:20 mL;

——具塞比色管:25 mL;

——定碘烧瓶:250 mL;

——试剂瓶:125,250 mL;棕色 1 000,10 000 mL。

——砂芯漏斗:φ60 mm,$G_4$。

——硫化氢发生装置:见图 10,改用 2 000 mL 曝气瓶,包氏吸收管改用 500 mL 筒形气体洗瓶;

——一般实验室常备仪器和设备。

19.1.5 分析步骤

19.1.5.1 绘制标准曲线

19.1.5.1.1 取 6 支 25 mL 具塞比色管,各加入 10 mL 乙酸锌-乙酸钠混合溶液(19.1.3.3),分别加入硫化物标准使用溶液(19.1.3.18)0,0.20,0.40,0.60,0.80,1.00 mL。

19.1.5.1.2 各加入 5 mL 对氨基二甲基苯胺二盐酸盐溶液(19.1.3.5),1 mL 硫酸铁铵溶液(19.1.3.4),混匀。加水定容至 25 mL,混匀。

标准系列各点硫离子浓度分别为 0、0.16、0.32、0.48、0.64、0.80 μg/mL。

19.1.5.1.3 10 min 后,将溶液置入 1 cm 测定池中,以水参比调零,于 650 nm 波长测定其吸光值 $A_i$。

19.1.5.1.4 将数据记入附录表 A-1 中。未加硫化物标准使用溶液者为标准空白 $A_0$。以 $A_i - A_0$ 为纵坐

标，相应的硫($S^{2-}$)浓度(μg/mL)为横坐标，绘制标准曲线。

19.1.5.2 样品的测定

19.1.5.2.1 取水样 2 000 mL(每一水样取两份)于曝气瓶中，加入 2 g 抗坏血酸(19.1.3.1)，安装好曝气装置。量取乙酸锌-乙酸钠混合溶液(19.1.3.3)10 mL 于包氏吸收管中，安放在固定架上，与曝气瓶的出口相接。

19.1.5.2.2 取盐酸溶液(19.1.3.2)30 mL 加于曝气瓶上端的锥形分液漏斗中，通氮气 10 min(气流速度 1 L/min)，将曝气瓶置于 50～60℃的水浴中。

19.1.5.2.3 当曝气瓶内水样温度达到 50～60℃后，一次加完锥形漏斗中的盐酸，及时关闭锥形漏斗的旋塞，以免空气进入曝气瓶中。继续通氮气 30 min，取下吸收管。

19.1.5.2.4 加 5 mL 对氨基二甲基苯胺二盐酸盐溶液(19.1.3.5)，1 mL 硫酸铁铵溶液(19.1.3.4)于吸收管中，充分混匀，全量移入 25 mL 具塞比色管中，稀释至标线。

19.1.5.2.5 静置 10 min 后，将显色液移入 1 cm 测定池中，用水参比调零，于 650 nm 波长测定其吸光值 $A_w$。

19.1.5.2.6 以 2 000 mL 纯水代替水样，测定全程分析空白，得吸光值 $A_b$。

19.1.6 记录与计算

将测得数据记入附录表 A2 中。查标准曲线或按线性回归方程计算 $\rho_1$。按式(39)计算水样中硫化物的浓度：

$$\rho_S = \rho_1 \cdot \frac{V_2}{V_1} \qquad \cdots\cdots(39)$$

式中：$\rho_S$——水样中硫化物的浓度，μg/L-$S^{2-}$；

$\rho_1$——标准曲线上与 $A_w - A_b$ 值对应的硫质量浓度，μg/mL；

$V_1$——水样体积，L；

$V_2$——吸收液定容体积，mL。

19.1.7 精密度和准确度

六个实验室测定同一天然海水加标样品，内含：硫化物(以 $S^{2-}$ 计)427 μg/L；重复性($r$)：91 μg/L；重复性相对标准偏差：7.6%；再现性($R$)：118 μg/L；再现性相对标准偏差：9.9%。

19.1.8 注意事项

19.1.8.1 水样不能立即分析时，1 L 水样应加入乙酸锌溶液(1 mol/L)2 mL，予以固定。

19.1.8.2 对氨基二甲基苯胺二盐酸盐溶液易变质，宜在临用时配制。

19.1.8.3 测定水样与绘制标准曲线，条件必须一致，重新配制试剂或室温变化超过±5℃时，要重新绘制标准曲线。

19.1.8.4 水样中 $CN^-$ 离子浓度达到 500 mg/L 时，对测定有干扰。

19.1.8.5 氮气中如有微量氧，可安装洗气瓶(内装亚硫酸钠饱和溶液)予以除去。

19.2 离子选择电极法

19.2.1 适用范围和应用领域

适用于大洋近岸海水中硫化物的测定

检出限：3.3 μg/L-$S^{2-}$

19.2.2 方法原理

硫离子选择电极以硫化银为敏感膜，它对银离子和硫离子均有响应，其电极电势与被测溶液中银离子活度呈正相关。

银离子活度和硫离子活度由硫化银溶度积决定，即电极对 $S^{2-}$ 的响应是通过 $Ag_2S$ 的溶度积 $K_{sp}$ 间接实现的，因而测定的电极电势值与硫离子活度的负对数呈线性关系。当标准系列溶液与被测液离子强度相近，两者电极电势相等时其 $S^{2-}$ 浓度也相等。

加入抗坏血酸作抗氧化剂，防止$S^{2-}$被溶解氧所氧化。海水中硫含量大于160 μg/L时可直接取样测定；小于160 μg/L时，可加入乙酸锌溶液使硫离子形成硫化锌随氢氧化锌共沉淀，再将沉淀溶解于碱性EDTA-抗坏血酸抗氧络合溶液后进行测定。

19.2.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂均为分析纯，水为去离子水或等效纯水。

19.2.3.1 抗氧络合贮备溶液

分别称取40 g氢氧化钠(NaOH)，40 g乙二胺四乙酸二钠(EDTA-$Na_2$，$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)至200 mL聚乙烯烧杯中，加60 mL水(已煮沸并放冷或已通氮气除氧)，溶解及冷却后稀释至200 mL，转入聚乙烯试剂瓶中，于阴凉处保存。

19.2.3.2 抗氧络合使用液

19.2.3.2.1 取100 mL抗氧络合贮备溶液(19.2.3.1)，加5 g抗坏血酸($C_6H_8O_6$)，加水稀释至500 mL，盛于聚乙烯试剂瓶中(临用现配)。

19.2.3.2.2 取100 mL抗氧络合贮备溶液(19.2.3.1)，加5 g抗坏血酸($C_6H_8O_6$)，溶解。盛于聚乙烯试剂瓶中(临用时现配)。

19.2.3.3 氢氧化钠(NaOH)溶液：400 g/L。

19.2.3.4 乙酸锌溶液：$c[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]=1.0$ mol/L

称取22 g乙酸锌溶解于水并稀释至100 mL。

19.2.3.5 饱和氯化钾溶液

称取80 g氯化钾(KCl)加水100 mL溶解，须保持有氯化钾结晶。

19.2.3.6 硝酸钾溶液：$c(KNO_3)=0.1$ mol/L

称取1.02 g硝酸钾($KNO_3$)溶于水中并稀释至100 mL。

19.2.3.7 硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定：

19.2.3.7.1 硫代硫酸钠标准溶液：$c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)=0.1$ mol/L

称取25 g硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)，用新煮沸并冷却的水溶解，稀释至1 000 mL，加入1 g无水碳酸钠($Na_2CO_3$)或数粒碘化汞($HgI_2$)以防止分解，混匀。保存于棕色瓶中。此溶液浓度约为0.10 mol/L。

19.2.3.7.2 重铬酸钾标准溶液：$c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)=0.100\ 0$ mol/L

称取4.904 g重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)，加水溶解，全量转入1 000 mL量瓶，加水至标线，混匀。

19.2.3.7.3 硫代硫酸钠溶液(19.2.3.7.1)的标定

于250 mL碘量瓶中加入1 g碘化钾(KI)及50 mL水，加入15.00 mL重铬酸钾标准溶液(19.2.3.7.2)及5 mL盐酸溶液(19.2.3.9)，于暗处静置5 min后用滴定管滴加硫代硫酸钠标准溶液(19.2.3.7.1)至呈黄绿色，加入1 mL淀粉溶液(19.2.3.8)，继续滴定至蓝色刚刚褪去(同时呈现亮绿色)为终点。

硫代硫酸钠标准溶液的浓度按式(40)计算：

$$c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)=\frac{0.100\ 0 \times 15.00}{V} \quad \cdots\cdots(40)$$

式中：$c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$——硫代硫酸钠标准溶液(19.2.3.7.1)浓度，mol/L；

$V$——滴定时用去硫代硫酸钠标准溶液(19.2.3.7.1)的体积，mL；

0.100 0——重铬酸钾标准溶液的浓度，mol/L；

15.00——重铬酸钾标准溶液体积，mL。

19.2.3.8 淀粉溶液：10 g/L

称取1 g可溶性淀粉，置于200 mL烧杯中，加少许水调成糊状后，再加入100 mL沸水并煮至无色透明。若混浊则冷却后过滤。加入少许苯甲酸($C_7H_6O_2$)可防腐。

19.2.3.9 盐酸溶液：1+1

取一定体积的盐酸(HCl，$\rho$=1.19 g/mL)与等体积的水混匀。

19.2.3.10 碘标准溶液：$c(\frac{1}{2}I_2)$=0.100 0 mol/L

称取15 g碘化钾(KI)溶于50 mL水中，加入6.345 g碘($I_2$)，溶解后全量转入500 mL量瓶中，加水至标线，混匀。贮于棕色瓶放阴凉处保存。

19.2.3.11 硫化物标准溶液：$c(\frac{1}{2}Na_2S \cdot 9H_2O)$=0.200 mol/L。

19.2.3.11.1 称取5 g硫化钠($Na_2S \cdot 9H_2O$)溶于新煮沸经冷却的100 mL水中，加入1 g氢氧化钠(NaOH)，定容至200 mL。其准确浓度按下述方法标定：

移取2.00 mL硫化钠标准溶液置碘量瓶中，依次加入50 mL水，20.00 mL碘标准溶液(19.2.3.10)，2 mL盐酸溶液(19.2.3.9)，用已标定的硫代硫酸钠标准溶液(19.2.3.7.1)滴定至呈淡黄色，加入1 mL淀粉溶液(19.2.3.8)，继续滴定至蓝色刚消失为终点。重复标定，两次读数差应小于0.03 mL。

按式(41)计算硫化钠标准溶液的浓度：

$$c(\frac{1}{2}Na_2S \cdot 9H_2O) = \frac{N_1V_1 - N_2V_2}{V_3} \quad \cdots\cdots(41)$$

式中：$c(\frac{1}{2}Na_2S \cdot 9H_2O)$——硫化钠标准溶液浓度，mol/L；

$N_1$——碘标准溶液浓度，mol/L；

$V_1$——碘标准溶液体积，mL；

$N_2$——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

$V_2$——硫代硫酸钠标准溶液体积，mL；

$V_3$——硫化钠标准溶液体积，mL。

19.2.3.11.2 硫化物标准使用溶液：$c(\frac{1}{2}Na_2S \cdot 9H_2O)$=0.200 mol/L

准确移取一定量($V$，mL)的硫化物标准贮备溶液(19.2.3.11.1)，置于50 mL量瓶中，加水至标线，混匀。

$$V = \frac{50.0 \times 0.200}{c_s} \quad \cdots\cdots(42)$$

式中：$c_s$——硫化物标准贮备溶液(19.2.3.11.1)标定浓度，mol/L。

19.2.4 仪器及设备

——离子计或精密pH计；

——硫离子选择电极；

——双液界饱和甘汞电极[外充液为硝酸钾溶液(19.2.3.6)]；

——电动离心机；

——聚乙烯烧杯：500 mL；

——聚乙烯试剂瓶：500，1 000 mL；

——碘量瓶：250 mL；

——滴定管：50 mL，棕色；

——铁芯磁转子(被覆聚乙烯膜)；

——一般实验室常备仪器和设备。

19.2.5 分析步骤

19.2.5.1 绘制标准曲线

19.2.5.1.1 移取5.00 mL硫化物标准使用溶液(19.2.3.11.2)置于50 mL量瓶中，加抗氧络合使用

液(19.2.3.2.1)至标线,混匀。此标准溶液浓度 $c(\frac{1}{2}Na_2S)=0.020\ 0$ mol/L。

用抗氧络合使用液(19.2.3.2.1)逐级稀释配制标准系列各浓度:0,$2.00\times10^{-7}$,,$2.00\times10^{-6}$,$2.00\times10^{-5}$,$2.00\times10^{-4}$,$2.00\times10^{-3}$,$2.00\times10^{-2}$ mol/L。

19.2.5.1.2 分别倒入 50 mL 烧杯中,加入铁芯磁转子,以硫离子选择电极为指示电极,甘汞电极为参比电极,在电磁搅拌下从低浓度至高浓度测定标准系列的电势值 $E_i$。其中零浓度的电势值为 $E_0$。

19.2.5.1.3 以($E_i-E_0$)为纵坐标,相应浓度为横坐标,在半对数坐标纸上绘制标准曲线。

19.2.5.2 水样的测定

准确量取 20～40 mL 水样(根据硫含量而定)至 50 mL 量瓶,加入 10 mL 抗氧络合使用液(19.2.3.2.2),加水至标线,混匀。按 19.2.5.1.2 测定其电势值($E_x$)。

若水样中硫含量小于 160 μg/L;可改为:

量取 200 mL 水样至 200 mL 聚乙烯烧杯中,加 1 mL 乙酸锌溶液(19.2.3.4),用氢氧化钠溶液(19.2.3.3)调 pH 为 12 左右,再搅拌片刻,静置沉淀。离心分离,弃去清液。以少量水洗沉淀 2 次。沉淀用 10 mL 抗氧络合使用液(19.2.3.2.2)溶解后,转移至 50 mL 量瓶中,加水至标线,混匀。按 19.2.5.1.2 测定其电势值($E_x$)。

同时在 50 mL 量瓶中加入 10 mL 抗氧络合使用液(19.2.3.2.2),加水至标线,混匀。按19.2.5.1.2 测定其分析空白电势值 $E_b$。

上述测定均需平行 6 次,取平均值。

19.2.6 记录与计算

将测得数据记入附录表 A16 及表 A17 中。

据($E_x-E_b$)值从标准曲线上查出相应的浓度,按式(43)计算水样中硫化物的浓度:

$$\rho_S=\frac{c_x\times16.04\times50}{V}\times10^3 \qquad \cdots\cdots(43)$$

式中:$\rho_S$——水样中硫化物浓度,mg/L-$S^{2-}$;

$c_x$——查标准曲线得的硫的浓度,mol/L-$S^{2-}$;

$V$——水样体积,mL;

16.04——硫的摩尔原子量。

19.2.7 精密度和准确度

六个实验室测定同一天然海水加标样品,内含:硫化物(以 $S^{2-}$计)344 μg/L;重复性($r$)5.6 μg/L;重复性相对标准偏差:5.8%;再现性($R$):9.9 μg/L;再现性相对标准偏差:10%。

19.2.8 注意事项

19.2.8.1 电极性能的好坏是决定测试结果的关键,为此对电极的使用要注意保护。

19.2.8.2 当 pH>13 时,电极膜受腐蚀。由于在强碱性溶液中操作,所以要注意控制溶液的 pH 值,电极用后要用去离子水洗净到空白值,擦干避光保存。

19.2.8.3 $CN^-$会使电极中毒干扰测定。可加入甲醛掩蔽,加入量视 $CN^-$浓度大小而定。

## 20 挥发性酚

20.1 4-氨基安替比林分光光度法

20.1.1 适用范围和应用领域

20.1.1.1 本方法适用于海水及工业排污口水体中低入 10 mg/L 酚含量的测定。酚含量超过此值,可用溴化滴定法。

检出限:1.1 μg/L。

20.1.1.2 干扰物质的消除

来自水体的干扰可能有分解酚的细菌、氧化及还原物质和样品的强碱性条件。在分析前除去干扰化合物的处理步骤中可能有一部分挥发酚类被除去或损失。因此，对一些高污染海水，为消除干扰和定量回收挥发酚类，需要较严格的操作技术。

20.1.1.2.1 氧化剂：水样中的氧化剂能将酚类氧化而使结果偏低。采样后取一滴酸化了的水样于淀粉-碘化钾试纸上，若试纸变蓝则说明水中有氧化剂。采样后应立即加入硫酸亚铁溶液或抗坏血酸溶液以除去所有的氧化性物质。过剩的硫酸亚铁或抗坏血酸在蒸馏步骤中被除去。

20.1.1.2.2 油类和焦油：如水样中含有石油制品等低沸点污染物，可使蒸馏液浑浊，某些酚类化合物还可能溶于这些物质中。采样后用分液漏斗分离出浮油，在没有硫酸铜($CuSO_4$)存在的条件下，先用粒状氢氧化钠(NaOH)将pH调节至12～12.5，使酚成为酚钠，以避免萃取酚类化合物。尽快用四氯化碳($CCl_4$)从水相中提出杂质(每升废水用40 mL四氯化碳萃取两次)。并将pH调到4.0(见20.1.5.1.1)。

用三氯甲烷萃取时，须用无酚水作一试剂空白，或先用1 g/L氢氧化钠溶液洗涤三氯甲烷，以除去可能存在的酚。二氯甲烷可代替三氯甲烷，尤其在用氢氧化钠提纯三氯甲烷溶液形成乳浊液时。

20.1.1.2.3 硫的化合物，酸化时释放出硫化氢能干扰酚的测定，用磷酸将水样酸化至pH4.0，短时间搅拌曝气即可除去硫化氢及二氧化硫的干扰。然后加入足够的硫酸铜溶液(20.1.3.4.1)，使样品呈淡蓝色或不再有硫化铜沉淀产生。然后将pH调到4.0(见20.1.5.1)。铜(Ⅱ)离子抑制了生物降解，酸化保证了铜(Ⅱ)离子的存在并消除样品为强碱性时的化学变化。

20.1.1.3 样品保存及处理

酚类化合物易被氧化，应在采集后4 h内进行分析。否则按下述措施予保护。

20.1.1.3.1 样品收集在玻璃瓶中。

20.1.1.3.2 用磷酸将样品酸化到pH4.0，(见20.1.5.1.1)以防止酚类化合物分解。

20.1.1.3.3 向每升水样中加入2.0 g硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)抑制生物对酚的氧化作用。

20.1.1.3.4 在4℃的条件下冷藏水样，并在采样后24 h之内分析样品。

20.1.2 方法原理

被蒸馏出的挥发酚类在pH10.0±0.2和以铁氰化钾为氧化剂的溶液中，与4-氨基安替比林反应形成有色的安替比林染料。

此染料的最大吸收波长在510 nm处，颜色在30 min内稳定，用三氯甲烷萃取，可稳定4 h并能提高灵敏度，但最大吸收波长移至460 nm。

本方法不能区别不同类型的酚，而在每份试样中各种酚类化合物的百分组成是不确定的，因此，不能提供含有混合酚的通用标准参考物，本方法选用苯酚作为参比标准。

20.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂均为分析纯，水为不含酚和氯的蒸馏水。

20.1.3.1 无酚水

置普通蒸馏水于全玻璃蒸馏器中，加氢氧化钠至强碱性，滴入高锰酸钾($KMnO_4$)溶液至深紫红色，放入少许无釉瓷片(浮石或玻璃毛细管亦可)，加热蒸馏。弃去初馏份，收集无酚水于硬质玻璃瓶中，或于每升蒸馏水中加入0.2 g经280℃活化4 h的活性炭粉末，充分振摇后用0.45 μm滤膜过滤。

20.1.3.2 磷酸溶液

用水稀释10 mL磷酸($H_3PO_4$，$\rho$=1.69 g/mL)至100 mL。

20.1.3.3 甲基橙指示液：2 g/L。

20.1.3.4 硫酸铜溶液：100 g/L

称取10 g硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)溶解于水(20.1.3.1)中并稀释至100 mL。

三氯甲烷($CHCl_3$)或二氯甲烷($CH_2Cl_2$)。

20.1.3.5 精制苯酚

将苯酚($C_6H_5OH$)置于50～70℃热水浴中溶化，小心地移入100 mL蒸馏瓶中，用包有铝箔的软木

塞塞紧，其中插有一支250℃水银温度计，蒸馏瓶的支管与空气冷凝管连接，用一干燥的锥形烧瓶接受器。如图所示。

电炉加热蒸馏，弃去带色的初馏出液，收集182～184℃馏份（无色）密封避光保存。

20.1.3.6 酚标准贮备溶液：1.000 g/L

称取1.000 g精制苯酚（20.1.3.5）溶解在水中，并稀释至1 000 mL。此液1.00 mL含酚1.00 mg。

通常直接称取精制的苯酚即可配标准溶液，若为非精制苯酚可按下法标定：

移取10.00 mL待标定的酚贮备溶液，注入250 mL碘量瓶中，加入50 mL水，10.00 mL溴酸盐-溴化钾溶液（20.1.3.10）及5 mL盐酸（20.1.3.11），立即盖紧瓶塞，摇匀。避光放置5 min后用硫代硫酸钠标准溶液（20.1.3.12）滴定，至呈淡黄色时，加入1 mL淀粉溶液（20.1.3.13），继续滴定至蓝色刚好消失为止，记下硫代硫酸钠标准溶液滴定体积$V_2$。同时用水作试剂空白滴定，消耗硫代硫酸钠标准溶液体积为$V_1$。

20.1.3.7 酚标准贮备溶液浓度的计算（见式44）：

$$\rho_f = \frac{(V_1 - V_2) \times 0.025\,0 \times 15.68 \times 1\,000}{10} = (V_1 - V_2) \times 39.21 \quad \cdots\cdots(44)$$

式中：$\rho_f$——酚溶液浓度，μg/mL；

$V_1$——试剂空白消耗硫代硫酸钠溶液的毫升数，mL；

$V_2$——酚贮备溶液消耗标准硫代硫酸钠溶液的毫升数，mL。

20.1.3.8 酚标准中间溶液：10.0 μg/mL

量取10.0 mL（或相当于10.0 mg酚的体积）酚标准贮备溶液（20.1.3.6）用水稀释至1 000 mL。此溶液1.00 mL含酚10.0 μg。当天配制。

20.1.3.9 酚标准使用溶液：1.00 μg/mL

量取10.0 mL酚标准中间溶液（20.1.3.8），用水稀释至100 mL，此溶液为1.00 μg/mL。临用时配制。

20.1.3.10 溴酸盐-溴化物溶液：$c1/6KBrO_3$=0.100 mol/L

称取2.784 g无水溴酸钾（$KBrO_3$）溶解于水中，加10 g溴化钾（KBr）溶解后稀释至1 000 mL。

20.1.3.11 盐酸（HCl）：$\rho$=1.19 g/mL。

20.1.3.12 硫代硫酸钠标准滴定液：$cNa_2S_2O_3$=0.025 0 mol/L

配制及标定方法参阅溶解氧的测定（32.1）。

20.1.3.13 淀粉溶液：10 g/L

称取1.0 g可溶性淀粉，盛于200 mL烧杯中，加少量水调成糊状，加入100 mL沸水搅拌，冷后加入0.4 g氯化锌（$ZnCl_2$）或0.1 g水杨酸（$C_7H_6O_3$）防腐。

20.1.3.14 缓冲溶液

称取20 g氯化铵（$NH_4Cl$）溶解于100 mL浓氨水（$NH_3 \cdot H_2O$，$\rho$=0.90 g/mL）中，此溶液pH为9.8。

20.1.3.15 4-氨基安替比林溶液：20 g/L

称取2 g 4-氨基安替比林〔$C_6H_5NN(CH_3)C(CH_3):C(NH_2)C:O$〕溶于水中，并稀释至100 mL，贮于棕色瓶中，置冰箱内，有效期一周。

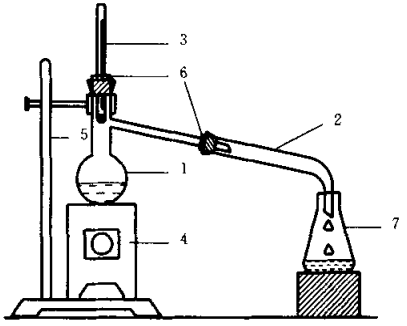
20.1.3.16 铁氰化钾溶液：80 g/L

称取8 g铁氰化钾〔$K_3Fe(CN)_6$〕溶于水中，并稀释至100 mL。贮于棕色瓶中，置冰箱内，可稳定一周，颜色变深时，应重新配制。

20.1.4 仪器及设备

——分光光度计；

——蒸馏装置：全玻璃，包括 500 mL 玻璃蒸馏器和蛇形冷凝管。如图 11 所示；




1—10 或 25 mm 微量蒸馏烧瓶；2—空气冷凝管；3—250℃水银温度计；4—电炉；
5—铁架台；6—软木塞；7—三角烧瓶(收集苯酚)

图 11　苯酚蒸馏装置示意图

——锥形分液漏斗：250 mL；

——微量蒸馏烧瓶：100 mL；

——空气冷凝管(可用玻璃管自行弯制)；

——水银温度计：250℃；

——棕色量瓶：100 mL；

——试剂瓶：125 mL 棕色，500 mL(制备无酚水用)；

——比色管：50 mL；

——一般实验室常备仪器和设备。

20.1.5　分析步骤

20.1.5.1　水样前处理

20.1.5.1.1　量取 200 mL 水样(若酚量高可少取水样，记下体积 $V$，加纯水(20.1.3.1)至 200 mL，置于 500 mL 全玻璃蒸馏器中，用磷酸溶液(20.1.3.2)调节 pH 到 4.0 左右〔以甲基橙作指示液(20.1.3.3)，使水样由桔色变为橙红色〕。加入 5 mL 硫酸铜溶液(20.1.3.4.1)，放入少许无釉瓷片(浮石或玻璃毛细管)，加热。蒸出 150 mL 左右时，停止蒸馏，在沸腾停止后，向蒸馏瓶内加入 50 mL 左右水，继续蒸馏，直到收集馏出液(D)大于或等于 200 mL 为止。若样品已按(20.1.1.3)所述的方法加磷酸和硫酸铜保存，则可直接蒸馏(若水样经稀释须补加试剂 20.1.3.2 和 20.1.3.4.1)。

20.1.5.1.2　绘制标准曲线

量取酚的标准使用溶液(20.1.3.9)0，0.50，1.00，2.00，4.00，7.00，10.00，15.00 mL，分别置于预先盛有 100 mL 水的 250 mL 分液漏斗中，最后加水到 200 mL。系列各点含酚浓度分别为 0，2.50，5.00，10.0，20.0，35.0，50.0，75.0 μg/L。

向各分液漏斗内加入 1.00 mL 缓冲溶液(20.1.3.14)混匀。再各加 1.0 mL 4-氨基安替比林溶液(20.1.3.15)，混匀加 1.0 mL 铁氰化钾溶液(20.1.3.16)，混匀，放置 10 min。加 10.0 mL 三氯甲烷($CHCl_3$)，振摇 2 min，静置分层，接取三氯甲烷提取液于测定池中，在波长 460 nm 处，用三氯甲烷做参比，测定吸光值($A_i$)。

以吸光值 $A_i-A_0$(标准空白)为纵坐标酚浓度为横坐标绘制标准曲线。

20.1.5.2　水样测定

将馏出液(D)(20.1.5.1.1)，全量转入 250 mL 分液漏斗中，按 20.1.5.1.2 步骤测定吸光值 $A_w$。同时测定全程分析空白得吸光值 $A_b$。

20.1.6 记录与计算

将测得数据记入附录表 A1 及 A2 中。由 $A_w-A_b$ 查标准曲线或用线性回归方程计算水样中挥发酚的浓度。

若是经稀释后再蒸馏的水样则按式(45)计算其含酚浓度：

$$\rho_f = c\frac{V_1}{V} \qquad \cdots\cdots(45)$$

式中：$c$——查标准曲线得酚浓度，μg/L；

$V_1$——馏出液(D)体积，mL；

$V$——量取水样体积，mL。

20.1.7 精密度和准确度

五个实验室测定同一天然海水加标样品，内含：挥发酚 10.1 μg/L；相对误差：4.5%；重复性($r$)：0.68 μg/L；重复性相对标准偏差：2.4%；再现性($R$)：2.1 μg/L；再现性相对标准偏差：7.3%。

20.1.8 注意事项

20.1.8.1 将水样蒸馏，馏出液清亮，无色，从而消除浑浊和颜色的干扰，铁(Ⅲ)能与铁氰酸根生成棕色产物而干扰测定，蒸馏将排除这一干扰。

pH 在 8.0～10.0 范围内显示的颜色都可以，但为了防止芳香胺(苯胺、甲苯胺、乙酰苯胺)的干扰，以 pH9.8～10.2 最合适，因为此范围内 20 mg/L 苯胺所产生的颜色仅相当于 0.1 mg/L 酚的颜色。

20.1.8.2 游离氯能氧化 4-氨基安替比林，还能与酚起取代反应生成氯酚。

20.1.8.3 $NH_4OH$-$NH_4Cl$ 体系的缓冲液比较稳定，由于增大了溶液 $NH_3$ 的浓度，可以抑制 4-氨基安替比林被氧化为安替比林红的反应。

20.1.8.4 主试剂在空气中易变质而使底色加深，此外，4-氨基安替比林的纯度越高，灵敏度越高，如配制的 4-氨基安替比林溶液颜色较深时，可用活性炭处理脱色。

20.1.8.5 过硫酸铵〔$(NH_4)_2S_2O_8$〕可代替铁氰化钾〔$K_3Fe(CN)_6$〕。

20.1.8.6 测定酚的水样必须用全玻璃蒸馏器蒸馏，如用橡皮塞、胶皮管等联接蒸馏烧瓶及冷凝管，都能使结果偏高和出现假阳性而产生误差。

20.1.8.7 各种试剂加入的顺序很重要，不能随意更改。

20.1.8.8 停止蒸馏时，须防电炉余热引起的爆沸，以免将瓶塞冲起砸碎或沾污冷凝管。

20.1.8.9 比色槽在连续使用过程中，宜用氯仿荡洗，蒸发至干。

## 21 氰化物

21.1 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

21.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于大洋、近岸、河口及工业排污口水体中氰化物的测定。

干扰测定的因素主要有氧化剂、硫化物、高浓度的碳酸盐和糖类等，消除干扰的方法见注意事项(21.1.8.7)。脂肪酸不影响测定。

检出限：0.05 μg/L-$CN^-$。

21.1.2 方法原理

蒸馏出的氰化物在中性(pH7～8)条件下，与氯胺 T 反应生成氯化氰，后者和异烟酸反应并经水解生成戊烯二醛，与吡唑啉酮缩合，生成稳定的蓝色化合物，在波长 639 nm 处测定吸光值。

21.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂均为分析纯，水为二次蒸馏水或等效纯水。

21.1.3.1 氯化钠标准溶液：0.019 2 mol/L

取氯化钠(NaCl，优级纯)于瓷坩埚中，于高温炉 450℃灼烧至无爆裂声，置干燥器中冷却至室温。准

确称取 1.122 g 加水溶于 1 000 mL 量瓶中，并稀释至标线。密闭保存。

21.1.3.2 硝酸银标准溶液

称取硝酸银($AgNO_3$)3.76 g，溶于水并稀释至 1 000 mL，于棕色试剂瓶贮存，此溶液每周标定一次。

标定：

量取 25.00 mL 氯化钠标准溶液(21.1.3.1)于 250 mL 锥形烧瓶中，加入 50 mL 水，放入玻璃搅拌子，装好滴定装置，滴入 2～3 滴铬酸钾指示液(21.1.3.3)，用硝酸银标准溶液(21.1.3.2)滴定，颜色由白色变桔红色即为终点。平行二次，极差小于 0.02 mL 取平均值得 $\overline{V}_1$。

以 75 mL 水代替氯化钠溶液，按上述步骤平行测定二次，取平均数得空白值 $\overline{V}_2$。按式(46)计算硝酸银标准溶液摩尔浓度(mol/L)：

$$c_{AgNO_3}=\frac{c_{NaCl}\cdot V_{NaCl}}{\overline{V}_1-\overline{V}_2}=\frac{0.019\,2\times 25.00}{\overline{V}_1-\overline{V}_2} \qquad \cdots\cdots(46)$$

21.1.3.3 铬酸钾指示液：50 g/L

称取 5 g 铬酸钾($K_2CrO_4$)溶于少量水中，滴加硝酸银溶液(21.1.3.2)至红色沉淀不溶解，静置过夜，过滤后稀释至 100 mL，盛于棕色瓶中。

21.1.3.4 氢氧化钠溶液：2 g/L

称取 5 g 氢氧化钠(NaOH)加水溶解并稀释至 2 500 mL，转入棕色小口试剂瓶，橡皮塞盖紧。

21.1.3.5 氢氧化钠溶液：0.01 g/L

取 5 mL 氢氧化钠溶液(21.1.3.4)稀释至 1 000 mL，盛于小口试剂瓶中。

21.1.3.6 对二甲氨基亚苄基罗丹宁(试银灵)-丙酮溶液

溶解 20 mg 试银灵〔$(CH_3)_2NC_6H_4CH:CCONH:SS$〕于 100 mL 丙酮($CH_3COCH_3$)中，搅匀，转入 125 mL 棕色滴瓶中。

21.1.3.7 丙酮($CH_3COCH_3$)。

21.1.3.8 氯胺 T 溶液：10 g/L

取 1 g 氯胺 T($CH_3C_6H_4SO_2NClNa\cdot 3H_2O$)加水溶解并稀释至 100 mL，盛于 125 mL 棕色试剂瓶中，低温避光保存，有效期一周。

21.1.3.9 N-二甲基甲酰胺〔DMF $HCON(CH_3)_2$〕。

21.1.3.10 异烟酸-吡唑啉酮溶液

称取 1.0 g 吡唑啉酮〔$C_6H_5NN:C(CH_3)CH_2CO$〕溶于 40 mL N-二甲基甲酰胺(21.1.3.9)中，两液合并于 100 mL 量瓶中，加水至标线。

21.1.3.11 甲基橙指示液：2 g/L

称取 0.2 g 甲基橙〔$NaSO_3C_6H_4N:NC_6H_4N(CH_3)_2$〕溶解于 100 mL 水中，转入 125 mL 棕色滴瓶中。

21.1.3.12 磷酸盐缓冲溶液：pH=7

称取 34.0 g 磷酸二氢钾($KH_2PO_4$)和 89.4 g 磷酸氢二钠($Na_2HPO_4\cdot 12H_2O$)溶于水中并稀释至 1 000 mL，贮于小口试剂瓶中。

21.1.3.13 醋酸锌溶液：100 g/L

称取 50 g 醋酸锌〔$Zn(CH_3COO)_2$〕加水溶解并稀释至 500 mL，转入小口试剂瓶中。

21.1.3.14 酒石酸溶液：200 g/L

称取 100 g 酒石酸〔$HOOC(CHOH)_2COOH$〕加水溶解并稀释至 500 mL，转入小口试剂瓶中。

21.1.3.15 氰化钾标准贮备溶液

**注意**：氰化钾剧毒，须小心操作，严禁遇酸。

称取 2.5 g 氰化钾(KCN)，先用少量氢氧化钠溶液(21.1.3.4)溶解，全量移入 1 000 mL 量瓶中，再

以氢氧化钠溶液(21.1.3.4)稀释至标线,混匀后转入1 000 mL小口试剂瓶中,用橡皮塞盖紧。

标定:

量取25.00 mL氰化钾标准贮备液(21.1.3.15)于250 mL锥形烧瓶中,加50 mL氢氧化钠溶液(21.1.3.4),放入玻璃搅拌子,滴入2～3滴试银灵指示液(21.1.3.6),用硝酸银溶液(21.1.3.2)滴定至白色变红色为终点,平行滴定二次极差小于0.02 mL,取平均值得$\overline{V}'_1$。

以75 mL氢氧化钠溶液(21.1.3.4)代替氰化钾溶液,按上述步骤平行测定二次,取平均值得$\overline{V}'_2$。

$$\rho_{CN}=\frac{c\mathrm{AgNO_3}\cdot(\overline{V}'_1-\overline{V}'_2)\times 52.04}{25.00} \qquad \cdots\cdots(47)$$

式中:$\rho_{CN}$——氰化物标准贮备溶液浓度,mg/mL;

$c\mathrm{AgNO_3}$——标定过的硝酸银溶液(21.1.3.2)的浓度,mol/L。

21.1.3.16 氰化钾标准中间溶液:10.0 μg/mL

量取$V_3$ mL氰化钾标准贮备溶液(21.1.3.15,计算见式48)放入200 mL量瓶中,用氢氧化钠溶液(21.1.3.4)稀至标线,混匀。此溶液1.00 mL含$CN^-$ 10.0 μg。

$$V_3=\frac{10.0\times 200}{\rho_{CN}\times 1\,000} \qquad \cdots\cdots(48)$$

式中:$\rho_{CN}$——氰化物标准贮备溶液的浓度,mg/mL。

21.1.3.17 氰化钾标准使用溶液:1.00 μg/mL。

量取10.00 mL氰化钾标准中间溶液(21.1.3.16)于100 mL量瓶中,加氢氧化钠溶液(21.1.3.5)至标线,此溶液的$CN^-$浓度为1.00 μg/mL(当天配制)。

21.1.4 仪器及设备

——分光光度计及配件;

——高温炉;

——1 000 mL全玻璃磨口蒸馏器6套(配蛇形冷凝管);

——6×600 W 6联电炉;

——25 mL棕色酸式滴定管(附1 000 mL棕色瓶);

——移液吸管:10 mL,25 mL(一级);

——棕色小口试剂瓶:1 000 mL;

——棕色滴瓶:125 mL;

——具塞比色管:50 mL;

——沸石:若干;

——一般实验室常备仪器和设备。

21.1.5 分析步骤

21.1.5.1 绘制标准曲线

21.1.5.1.1 取6支50 mL具塞比色管,分别量入氰化钾标准使用溶液(21.1.3.17):0,0.40,0.80,1.60,3.20,6.40 mL加水至25 mL,混匀。

21.1.5.1.2 加入5 mL磷酸盐缓冲溶液(21.1.3.12),混匀。

21.1.5.1.3 加入0.5 mL氯胺T溶液(21.1.3.8),混匀。

21.1.5.1.4 加入5 mL异烟酸-吡唑啉酮溶液(21.1.3.10),混匀。

21.1.5.1.5 加水至标线,混匀,在40℃±1℃的水浴中加热15 min,取出,冷却至室温。

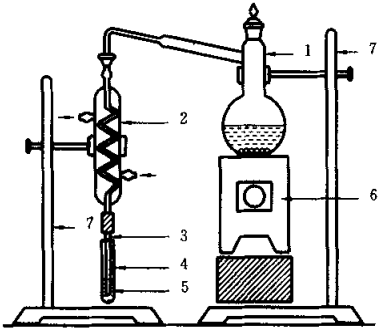
21.1.5.1.6 测定池3 cm,以水调零,于波长639 nm处测定吸光值$A_i$,须1 h内测完。

21.1.5.1.7 数据记入附录表A1中,其中未加氰化钾标准使用溶液的为标准空白$A_0$,以$A_i-A_0$纵坐标,相应的CN量(μg)为横坐标,绘制标准曲线。

21.1.5.2 水样测定

21.1.5.2.1 取 500 mL 混匀水样(21.1.8.7)于 1 000 mL 蒸馏瓶中,依次加入 7 滴甲基橙指示(21.1.3.11),20 mL 乙酸锌溶液(21.1.3.13),10 mL 酒石酸溶液(21.1.3.14),如水样不红色则继续加酒石酸溶液(21.1.3.14)直至水样保持红色,再过量 5 mL。

21.1.5.2.2 放入少许沸石(或几条一端熔封的玻璃毛血管),立即盖上瓶塞,接好蒸馏装置(见图 12)。




1—1 升全玻璃磨口蒸馏瓶;2—蛇形冷凝管;3—玻璃管;4—50 mL 具塞比色管;
5—氢氧化钠吸收液;6—万用电炉;7—铁架台

图 12 蒸馏装置示意图

21.1.5.2.3 移取 10 mL 氢氧化钠溶液(21.1.3.5)置于 100 mL 量瓶中(吸收液),并将冷凝管出口浸没于吸收液中。

21.1.5.2.4 开通冷却水,接通电源进行蒸馏。当馏出液接近 100 mL 时,停止蒸馏,取下量瓶,加水至标线,混匀,此为馏出液 B。

21.1.5.2.5 量取馏出液(B)25 mL 置于 50 mL 具塞比色管中,按 21.1.5.1.2～21.1.5.1.6 步骤测定其吸光值 $A_w$。

21.1.5.2.6 量取纯水 500 mL,按 21.1.5.1.2～21.1.5.1.6 步骤,测定分析空白吸光值 $A_b$。

21.1.6 记录与计算

将测得的吸光值记入附录表 A2 中。由($A_w-A_b$)值从标准曲线中查得相应的 $CN^-$ 微克数。按式(49)计算:

$$\rho_{CN}=\frac{m_{CN}V_1}{V_2V} \qquad \cdots\cdots(49)$$

式中:$\rho_{CN}$——样品中氰化物的浓度,mg/L;

$m_{CN}$——查标准曲线或由回归方程计算得到的氰化物量,μg;

$V_1$——馏出液定容后的体积,mL;

$V_2$——用于测定的馏出液的体积,mL;

$V$——量取水样的体积,mL。

21.1.7 精密度和准确度

五个实验室测定同一天然海水加标样品,内含氰化物(以 $CN^-$ 计)43.4 μg/L;相对误差:3.8%;重复性($r$):2.7 μg/L;重复性相对标准偏差:2.2%;再现性($R$):4.6 μg/L;再现性相对标准偏差:3.8%。

21.1.8 注意事项

21.1.8.1 水样进行蒸馏时应防止倒吸,发现倒吸较严重时,可轻轻敲一下蒸馏器。

21.1.8.2 须经常检查氯胺 T(21.1.3.8)是否失效,检查方法如下:

取配成的氯胺 T(21.1.3.8)若干毫升,加入邻甲联苯胺,若呈血红色,则游离氯($Cl_2$)含量充足,如呈淡黄色,则游离氯($Cl_2$)不足,应重新配制。

21.1.8.3 接触氰化物时务必小心,要防止喷溅在任何物体上,严禁氰化物与酸接触,不可用嘴直接吸取氰化物溶液,若操作者手上有破伤或溃烂,必须带上胶手套保护。

21.1.8.4 含有氰化钾的废液应收集在装有适量硫代硫酸钠和硫酸亚铁的废液瓶中，稀释处理。

21.1.8.5 50 mL 比色管和 1 000 mL 蒸馏器使用完毕后应浸泡在稀硝酸中。

21.1.8.6 干扰因素的消除

21.1.8.6.1 氧化剂

在水样的保存和处理期间，氧化剂能破坏大部分氰化物。检验方法：点一滴水样于稀盐酸浸过的 KI-淀粉试纸上，如出现蓝色斑点，可在水样中加计量的 $Na_2S_2O_3$ 晶体，搅拌均匀，重复试验，直至无蓝色斑点出现，然后每升加 0.1 g 过量的硫代硫酸钠晶体。

21.1.8.6.2 硫化物

硫化物能迅速地把 $CN^-$ 转化成 $CNS^-$，特别是在高 pH 值的情况下，并且随氰化物一起蒸出，对比色、滴定和电极法产生干扰。检验方法：点一滴水样于预先用醋酸盐缓冲液(pH=4)浸过的醋酸铅试纸上，如试纸变黑，表示有硫离子，可加醋酸铅或柠檬酸铋除去。重复这一操作，直至醋酸铅试纸不再变黑。

21.1.8.6.3 碳酸盐

高浓度的碳酸盐，在加酸时，可释放出较多的二氧化碳气体，影响蒸馏。而二氧化碳消耗吸收剂中的氢氧化钠。

当采集的水样含有较高的碳酸盐(例如炼焦废水等)，其碳酸盐含量较高，可使用熟石灰〔$Ca(OH)_2$〕，使 pH 提高至 12～12.5。在沉淀生成分层后，量取上清液测定。

21.1.8.7 在水样(或经 21.1.8.6 所述排除干扰因素后的水样)中加氢氧化钠固体，直至 pH12～12.5 贮存于棕色玻璃瓶中。因氰化物不稳定，水样加碱固定后，亦应尽快测定。

21.2 吡啶-巴比土酸分光光度法

21.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于大洋、近岸、河口和沿岸排污口水体中氰化物测定。干扰因素主要有氧化剂、硫化物、高浓度的碳酸盐和糖类等。脂肪酸不干扰本法的测定。

检出限：0.3 μg/L-$CN^-$。

干扰因素的消除：

见 21.1.8.6。

样品的保存：

见 21.1.8.7。

21.2.2 方法原理

蒸馏出的氰化物在弱酸性(pH4.5)条件下，与氯胺 T 反应生成氯化氰，后者使吡啶开环，生成戊烯二醛，再与巴比土酸反应，产生红-蓝色染料，在波长 579 nm 处，测定吸光值。

21.2.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂均为分析纯，水为二次蒸馏水或等效纯水。

21.2.3.1 氯化钠标准溶液：0.019 2 mol/L

同 21.1.3.1。

21.2.3.2 硝酸银标准溶液

同 21.1.3.2。

21.2.3.3 铬酸钾指示液：50 g/L

同 21.1.3.3。

21.2.3.4 氢氧化钠溶液：2 g/L

同 21.1.3.4。

21.2.3.5 氢氧化钠溶液：0.01 g/L

同 21.1.3.5。

21.2.3.6 丙酮($CH_3COCH_3$)

21.2.3.7 对二甲氨基亚苄基罗丹宁(即试银灵)-丙酮溶液

同 21.1.3.6。

21.2.3.8 氯胺 T 溶液:10 g/L

同 21.1.3.8。

21.2.3.9 吡啶-巴比土酸溶液

称取 6 克巴比土酸于 100 mL 量瓶中,加入 30 mL 吡啶($C_5H_5N$,$\rho=0.978$ g/mL),6 mL 盐酸(HCl,$\rho=1.18$ g/mL),剧烈振荡至固体消失,如不溶解,可置于 45℃水浴中加热,直至溶解。加水至标线。冰箱中保存,有效期一周,若溶液出现浑浊,须重新配制。

21.2.3.10 甲基橙指示液:2 g/L

同 21.1.3.11。

21.2.3.11 磷酸二氢钾缓冲溶液:$c(KH_2PO_4)=1.0$ mol/L

称取 136 g 磷酸二氢钾($KH_2PO_4$)溶于水中并定容到 1 000 mL(pH4.4～4.7),盛于棕色试剂瓶中。

21.2.3.12 乙酸锌溶液:100 g/L

同 21.1.3.13。

21.2.3.13 酒石酸溶液:200 g/L

同 21.1.3.14。

21.2.3.14 氰化钾标准贮备溶液

**注意**:氰化钾剧毒,小心操作,严禁遇酸。

同 21.1.3.15。

21.2.3.15 氰化钾标准中间溶液:10.0 μg/mL

同 21.1.3.16。

21.2.3.16 氰化钾标准使用溶液:1.00 μg/mL

同 21.1.3.17。

21.2.3.17 无水乙醇($CH_3CH_2OH$)。

21.2.4 仪器及设备

——分光光度计及配件;

——高温炉;

——1 000 mL 全玻璃蒸馏器 6 套(配蛇形冷凝管);

——6×600 W 六联电炉;

——25 mL 棕色酸式滴定管(附有棕色试剂瓶);

——棕色小口试剂瓶:1 000 mL;

——棕色滴瓶:125 mL;

——具塞比色管:50 mL;

——沸石:若干;

——一般实验室常备仪器和设备。

21.2.5 分析步骤

21.2.5.1 绘制标准曲线

21.2.5.1.1 取 6 支 25 mL 比色管分别移入氰化钾标准使用液(21.2.3.16)0,0.20,0.40,0.80,1.60,3.20 mL,加水至 25 mL。

21.2.5.1.2 加入 5 mL 磷酸二氢钾缓冲溶液(21.2.3.11),混匀。

21.2.5.1.3 加入 0.7 mL 氯胺 T 溶液(21.2.3.8),混匀。

21.2.5.1.4 加入 5 mL 吡啶-巴比土酸溶液(21.2.3.9),混匀。

21.2.5.1.5 加入 1 mL 无水乙醇(21.2.3.17)加水至 50 mL,混匀。静置 8 min,测定须在 1 h 内完成。

21.2.5.1.6 用 2 cm 测定池，以水为参比调零点，于波长 579 nm 处测吸光值 $A_i$。

21.2.5.1.7 将吸光值数据记入附录表 A3 中。以 $A_i-A_0$。(标准空白)为纵坐标，相应的氰量(μg)为横坐标，绘制标准曲线。

21.2.5.2 水样测定

21.2.5.2.1 量取 500 mL 混匀水样于 1 000 mL 蒸馏器中，依次加入 7 滴甲基橙指示液(21.2.3.10)，20 mL 醋酸锌溶液(21.2.3.12)，10 mL 酒石酸溶液(21.2.3.13)。若水样不呈红色，则要再添加 10 mL 酒石酸溶液(21.2.3.13)。直至水样保持红色，再加过量 5 mL。

21.2.5.2.2 放入十几颗沸石(或一端熔封玻璃毛细管)立即盖上瓶塞，接好蒸馏装置。

21.2.5.2.3 量取 10 mL 氢氧化钠溶液(21.2.3.5)置于 100 mL 量瓶中，用作吸收液，并将冷凝管出口浸没于吸收液中。

21.2.5.2.4 开通冷却水，接通电源进行蒸馏，当馏出液的体积接近 100 mL 时，停止蒸馏，取下量瓶并加水至标线，混匀。此液为馏出液 $D$。

21.2.5.2.5 移取馏出液($D$)25 mL 于比色管中，按(21.2.5.1.2～21.2.5.1.6)步骤测定其吸光值 $A_w$。

21.2.5.2.6 量取 500 mL 纯水，按 21.2.5.1.2～21.2.5.1.6 步骤测定分析空白吸光值 $A_b$。

21.2.6 记录与计算

将测得的吸光值数据记入附录表 A2 中。由($A_w-A_b$)值，查标准曲线或由线性回归方程计算得氰微克数。按下式计算：

$$\rho_{CN}=\frac{m_{CN}\cdot V_1}{V_2\cdot V}\times 1\,000$$

式中：$\rho_{CN}$——水样中氰化物浓度，μg/L；

$m_{CN}$——查标准曲线或由回归方程计算得到的氰化物量，μg；

$V_1$——馏出液的定容体积，mL；

$V_2$——用于测定的馏出液体积，mL；

$V$——量取水样的体积，mL。

21.2.7 精密度和准确度

六个实验室测定同一天然海水加标样品，内含氰化物(以 $CN^-$计)43.4 μg/L；相对误差：2.7%；重复性($r$)：3.7 μg/L；重复性相对标准偏差：3.1%；再现性($R$)：6.4 μg/L；再现性相对标准偏差：5.3%。

21.2.8 注意事项

同 21.1.8.1～21.1.8.7。

## 22 水色

海水水色是指位于透明度值一半的深度处，白色盘上所显现的海水颜色。

水色的观测只在白天进行。观测地点应选在背阳光处。观测时应避免船只排出污水的影响。

22.1 比色法

水色根据水色计目测确定，水色计是由蓝色、黄色、褐色三种溶液按一定比例配成的 22 支不同色级，分别密封在 22 支内径 8 mm、长 100 mm 无色玻璃管内，置于敷有白色衬里两开的盒中。

22.1.1 观测方法

观测透明度后，将透明度盘提到透明度值一半的水层，根据透明度盘上所呈现的海水颜色，在水色计中找出与之最相似的色级号码，并记入水温观测记录表 18 中。

22.1.2 注意事项

22.1.2.1 观测时水色计内的玻璃管应与观测者的视线垂直。

22.1.2.2 水色计必须保存在阴暗干燥处，切忌日光照射，以免褪色。每次观测结束后，应将水色计擦净

并装在里红外黑的布套里。

22.1.2.3 使用的水色计在6个月内至少应与标准水色计校准一次，发现褪色现象，应及时更换。作为校准用的标准水色计(在同批出厂的水色计中，保留一盒)，平时应始终装在里红外黑的布套里，并保存在阴暗干燥处。

## 23 透明度

海水透明度是指白色透明度盘在海水中的最大可见深度。

透明度观测只在白天进行。观测地点应选在背阳光处，观测时务须避免船只排出污水的影响。

### 23.1 目视法

透明度用透明度盘观测。透明度盘是一块漆成白色的木质或金属圆盘，直径30 cm。盘下应拴有铅锤(约5 kg)，盘上系有绳索。绳索上标有以米为单位的长度记号，绳索长度应根据海区透明度值大小而定，一般可取30～50 m。

#### 23.1.1 观测方法

在主甲板的背阳光处，将透明度盘放入水中，沉至刚看不见的深度，然后再慢慢地提到隐约可见时，读取绳索在水面的标记数值(有波浪时应分别读取绳索在波峰和波谷处的标记数值)，读到一位小数，重复二至三次，取其平均值，即为观测的透明度值，记入水温观测记录表18中。若倾角超过15℃，则应进行深度校正(根据“海洋水文常用表”的表2)。当绳索倾角过大时，盘下的铅锤应适当加重。

观测工作应在透明度盘的垂直上方进行。

#### 23.1.2 注意事项

23.1.2.1 出海前应检查透明度盘的绳索标记。新绳索使用前须经缩水处理(将绳索放在水中浸泡手拉紧晾干)，使用过程中须增加校正次数。

23.1.2.2 透明度盘应保持洁白，当油漆脱落或污脏时应重新油漆。

23.1.2.3 每航次观测结束后，透明度盘应用淡水冲洗。绳索须用淡水浸洗，晾干后保存。

## 24 阴离子洗涤剂

### 24.1 亚甲基蓝分光光度法

#### 24.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于海水。

对有较深颜色的水样本法受干扰。

有机的硫酸盐、磺酸盐、羧酸盐、酚类以及无机的氰酸盐、硝酸盐和硫氰酸盐等引起正干扰，有机胺类则引起负干扰。

检出限：10.0 μg/L。

#### 24.1.2 方法原理

阴离子洗涤剂与亚甲基蓝反应，生成蓝色的离子对化合物，用氯仿萃取后，在650 nm波长处测定吸光值。

测定结果以直链烷基苯磺酸钠(LAS，烷基平均碳原子数为12)的表观浓度表示，实际上是测定了亚甲基蓝活性物质(MBAS)。

#### 24.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂均为分析纯，所用水为蒸馏水或等效纯水。

24.1.3.1 直链烷基苯磺酸钠(LAS，烷基平均碳原子数为12，标准试剂)标准溶液

24.1.3.1.1 贮备溶液：1.00 mg/mL

称取100.0 mg LAS溶于50 mL水中，全量转入100 mL量瓶，加水至标线，混匀。在冰箱内保存，至少可稳定6个月。

24.1.3.1.2 标准使用溶液：10.0 μg/mL

量取 10.0 mL 贮备溶液(24.1.3.1.1)于 100 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。再量取 10.0 mL 此溶液于 100 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。此标准使用溶液 1.00 mL 含 LAS 10.0 μg。在冰箱中保存时可稳定 7 d。

24.1.3.2 氯化钠(NaCl)溶液：300 g/L

24.1.3.3 亚甲基蓝溶液

于 1 000 mL 烧杯中加 500 mL 水，加 50 g 磷酸二氢钠($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$)，搅拌下缓缓加入 6.8 mL 硫酸($H_2SO_4$，$\rho$=1.84 g/mL)，加入 50 mg 亚甲基蓝($C_{16}H_{18}N_3ClS \cdot 3H_2O$)指示剂，搅拌溶解，加水至 1 000 mL，混匀。转入棕色试剂瓶保存。

24.1.3.4 洗涤液

于 1 000 mL 烧杯中加入 500 mL 水，加入 50 g 磷酸二氢钠，搅拌下缓缓加入 6.8 mL 硫酸，搅拌溶解。加水至 1 000 mL，混匀。

24.1.3.5 酚酞指示液

称取 0.25 g 酚酞($C_{20}H_{14}O_4$)指示剂，溶于 40 mL 无水乙醇($C_2H_5OH$)，加水 10 mL，混匀。

24.1.3.6 氢氧化钠溶液：$c$NaOH=1 mol/L

称取 10.0 g 氢氧化钠(NaOH)溶于水并稀至 250 mL，混匀。保存于聚乙烯瓶中。

24.1.3.7 硫酸($H_2SO_4$，$\rho$=1.84 g/mL)溶液：$c_{H_2SO_4}$=0.5 mol/L。

24.1.3.8 氯仿($CHCl_3$)。

24.1.3.9 脱脂棉〔以丙酮($CH_3COCH_3$)浸过后干燥〕

24.1.4 仪器及设备

——分光光度计：2 cm 测定池；

——锥形分液漏斗：125，250 mL；

——25 mL 具塞比色管；

——一般实验室常备仪器及设备。

24.1.5 分析步骤

24.1.5.1 绘制工作曲线

24.1.5.1.1 在 6 个 250 mL 锥形分液漏斗中，分别加入 100，99.5，99，98，97，95 mL 水，用刻度吸管分别加入 0，0.50，1.00，2.00，3.00，5.00 mL 标准使用溶液(24.1.3.1.2)，混匀。标准系列的浓度依次为 0，0.050，0.100，0.200，0.300，0.500 mg/L。

24.1.5.1.2 各加 10 mL 氯化钠溶液(24.1.3.2)和 1 滴酚酞指示液(24.1.3.5)，滴加氢氧化钠溶液(24.1.3.6)至刚显红色，滴加硫酸溶液(24.1.3.7)至红色刚褪去。加 10 mL 亚甲基蓝溶液(24.1.3.3)，混匀。加 10 mL 氯仿(24.1.3.8)，振摇半分钟(其间放气 2 次。振摇不要过于激烈，以免形成乳浊液)。静置分层。倾斜转动分液漏斗让水面线扫过内壁，即可使壁上的氯仿液滴汇集到下层萃取液中。

24.1.5.1.3 在 6 个 125 mL 锥形分液漏斗中各加 50 mL 洗涤液(24.1.3.4)，然后将上述萃取液分别放入。

24.1.5.1.4 在原来的 250 mL 锥形分液漏斗中各加 10 mL 氯仿(24.1.3.8)再萃取一次，萃取液分别并入上述 125 mL 分液漏斗中。

24.1.5.1.5 振摇 125 mL 锥形分液漏斗半分钟(其间放气 2 次)，静置分层。用小玻璃棒把少许脱脂棉塞入分液漏斗颈管内贴近活塞处，放出氯仿萃取液到 25 mL 比色管中。再加 5 mL 氯仿，振摇半分钟(不用放气)。放出氯仿萃取液并入比色管，加氯仿(24.1.3.8)至标线，混匀。

24.1.5.1.6 在 650 nm 波长处，以氯仿(24.1.3.8)参比调零，用 2 cm 测定池测定萃取液的吸光值 $A_i$，$A_0$(标准空白吸光值)。将吸光值数据记入附录表 A1 中。

24.1.5.1.7 以($A_i-A_0$)为纵坐标，相应的浓度(mg/L)为横坐标，绘制工作曲线。

24.1.5.2 样品的测定

量取 100 mL 水样，置于 250 mL 锥形分液漏斗中，按 24.1.5.1.2～24.1.5.1.6 步骤测定吸光值 $A_w$。

量取 100 mL 水样，置于 250 mL 锥形分液漏斗中，按 24.1.5.1.2～24.1.5.1.6 步骤测定分析空白吸光值 $A_b$。

24.1.6 记录与计算

将测得数据记入附录表 A2 中。据($A_w-A_b$)值在工作曲线上查得水样中阴离子洗涤剂浓度(mg/L)，亦可用工作曲线的线性回归方程计算。

24.1.7 精密度和准确度

三个实验室测定同一天然海水加标样品，内含直链烷基苯磺酸钠(LAS)0.125 mg/L；相对误差：2.4%；重复性($r$)：0.01 mg/L；重复性相对标准偏差：2.7%；再现性($R$)：0.016 mg/L；再现性相对标准偏差：4.7%。

24.1.8 注意事项

24.1.8.1 玻璃仪器均经盐酸(或硝酸)溶液(1+3)浸泡，用自来水冲洗后再用蒸馏水洗净。分液漏斗活塞上的润滑脂用纸擦去，再用氯仿洗净。

24.1.8.2 若萃取出现深蓝色絮状物，此絮状物不能放入盛洗涤液的分液漏中。若此漏斗颈内有水，要用脱脂棉先行吸去。

24.1.8.3 水样应澄清，否则，应用离心分离或滤纸过滤。

24.1.8.4 采样后，当天进行测定。

## 25 嗅和味

25.1 感官法

25.1.1 原水样的臭和味

取 100 mL 水样，置于 250 mL 锥形瓶中，振荡后从瓶口嗅水的气味，用适当词句描述，并按六级记录(表 14)其强度。

与此同时，取少量水放入口中，不要咽下去，尝尝水的味道，加以描述，并按六级记录(表 14)强度。原水的水味检定只适用于对人体健康无害的水样。

25.1.2 原水煮沸后的臭和味

将上述锥形瓶内的水样加热至开始沸腾，立即取下锥形瓶，稍冷后嗅味和尝味。按上法用适当词句描述其性质，并按六级记录(表 15)其强度。

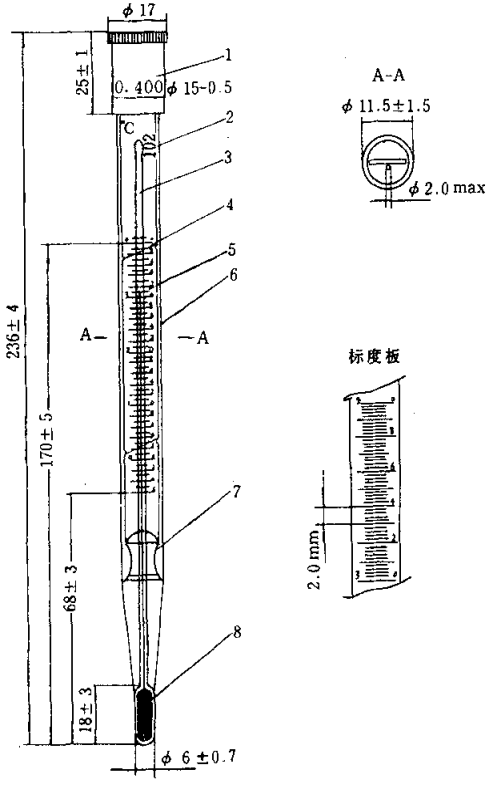
表 15 嗅和味的强度等级

| 等 级 | 强 度 | 说 明 |
|---|---|---|
| 0 | 无 | 无任何嗅和味 |
| 1 | 微弱 | 一般人甚难察觉，但嗅、味敏感者可以发觉 |
| 2 | 弱 | 一般人刚能察觉，嗅、味敏感者已能明显察觉 |
| 3 | 明显 | 能明显察觉 |
| 4 | 强 | 已有很明显的臭和味 |
| 5 | 很强 | 有强烈的恶臭或异味 |

## 26 水温

26.1 表层水温表法

表层水温表用于测量海洋、湖泊、河流、水库等的表层水温度，它由测量范围为－5～＋40℃，分度0.2℃的玻璃水银温度表和铜制外壳组成(图13和图14)。




1—铜帽；2—出厂编号；3—毛细管；4—铜丝；5—标度板；
6—外套管；7—鞍形托架；8—感温泡

图13

26.1.1 测量方法

用表层水温表测量时应先将金属管上端的提环用绳子栓住，在离船舷0.5 m以外的地方放入0～1 m水层中，待与外部的水达到热平衡之后，即感温3 min左右，迅速提出水面读数，然后将筒内的水倒掉，把该表重新放入水中，再测量一次，将两次测量的平均值按检定规程修订后，即为表层水温的实测值。

风浪较大时，可用水桶取水进行测量，测量时把表层水温表放入水桶内，感温1～2 min后，将水桶和表管中的水倒掉，重新取水，将该表再放入水桶中，感温3 min读数，然后过1 min再读数，当气温高于水温时，把两次读数偏低的一次读数，按检定规程修订后的值，即为表层水温的实测值。反之，把两次读数偏高的一次读数，按检定规程修订后的值，即为表层水温的实测值。

将测量的水温值记入表16中。

26.1.2 注意事项

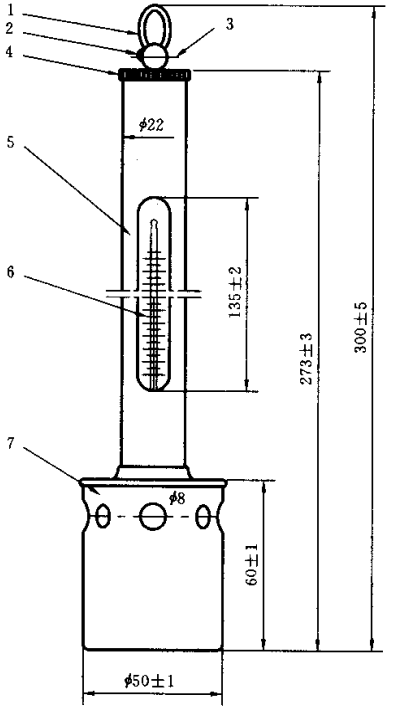
26.1.2.1 测温时要避开船只排水的影响。

26.1.2.2 读数时视线与表层水温表的毛细管顶端处在同一水平面，还要避免阳光的直接照射。

26.1.2.3 冬季采的水不应带有冰块或雪球。

26.1.2.4 水桶由不易传热的材料制成。其容量约为5～10 L。

26.1.2.5 表层温度表必须按检定规程进行定期检定。




1—提环；2—销钉；3—开口销；4—帽头；5—表管；6—温度表；7—贮水筒

图 14

表 16　表面温度计观测记录表

第____页

海区_____　调查船_____　仪器号_____　观测日期_____年___月___日至___月___日

| 序　号 | 站　号 | 站　位 | | 观测时间 s | 指示温度 ℃ | 器　差 | 水温 ℃ | 观测者 | 校对者 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 纬　度 ° ′ ″ | 经　度 ° ′ ″ | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| 备　注 | | | | | | | | | |

复校者_____

26.2 颠倒温度表法

颠倒温度表用以测量表层以下水温。

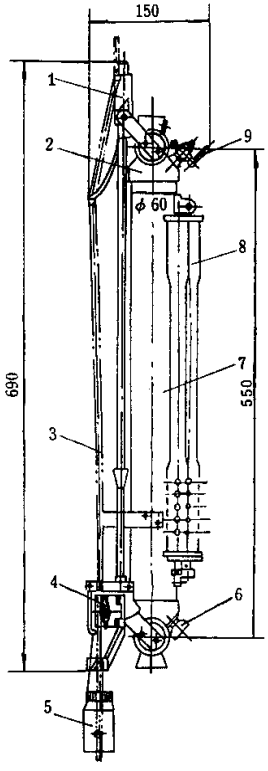
颠倒温度表分为：测量海水温度的闭端颠倒温度表和测量海水深度及温度的开端颠倒温度表。

主、副温度表的主要规格如表 17 所示。

表 17 主副温度的主要规格

| 型 式 | 主温度表，℃ | | 副温度表，℃ | | 最大使用深度，m |
|---|---|---|---|---|---|
| | 示值范围 | 分度值 | 示值范围 | 分度值 | |
| 闭端颠倒温度表 | −2～+32 | 0.1 | −20～+50 | 0.5 | 3 500 |
| | −2～+15 | 0.05 | −20～+50 | 0.5 | 6 000 |
| | 0～+6 | 0.02 | −20～+50 | 0.5 | 10 000 |
| | “0”+15～+40 | 0.1 | −20～+50 | 0.5 | 2 500 |
| 开端颠倒温度表 | −2～+32 | 0.1 | | | |
| | −2～+60 | 0.2 | −20～+50 | 0.5 | |
| | “0”+30～+60 | 0.1 | | | |
| | “0”+30～+80 | 0.2 | | | |

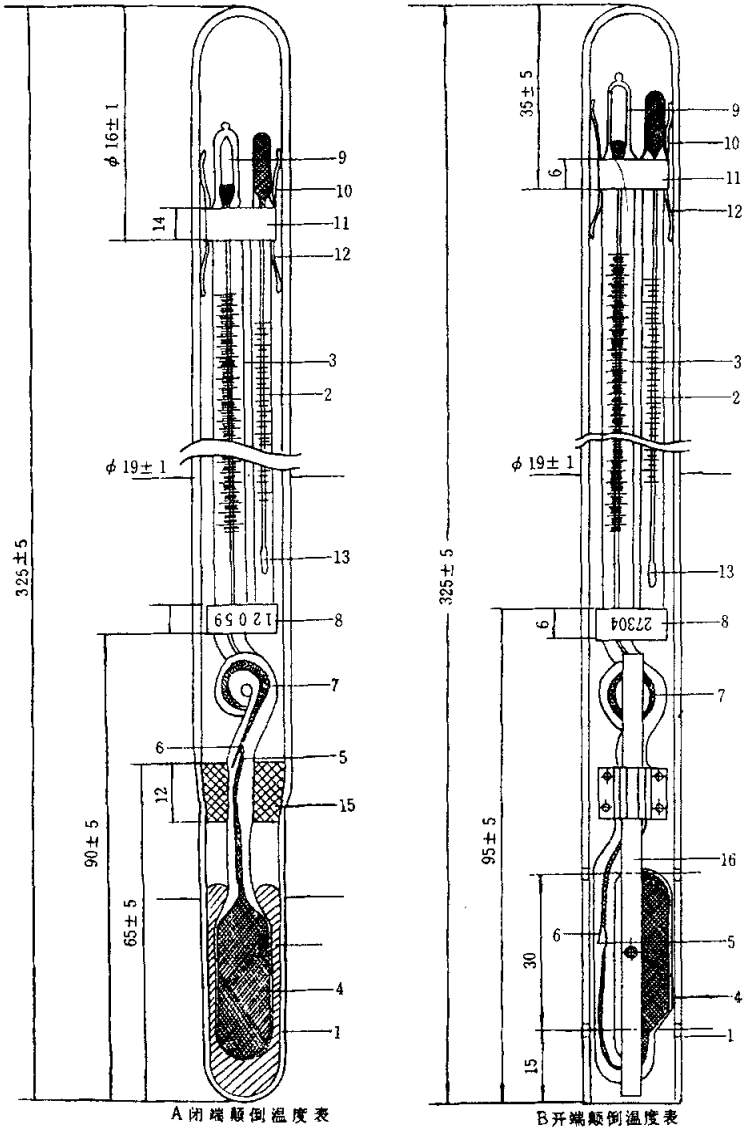
颠倒采水器是颠倒温度表测温的必备辅助设备，其结构如图 15 所示。




1—释放机构；2—活门；3—钢丝绳；4—夹紧装置；5—使锤；
6—气门；7—采水筒；8—温度表架；9—水咀

图 15 QCC1-2 型颠倒采水器

颠倒温度表的结构如图 16 所示。




1—外套管；2—副温度表；3—主温度表；4—主温度表贮蓄泡；5—盲枝；6—断点；7—圆环；8—出厂编号及卡箍；9—主温度表接收泡；10—副温度表贮蓄泡；11—卡箍；12—弹簧片；13—付温度表安全泡；14—水银槽；15—软木塞；16—开端颠倒温度表椭圆弹簧键

图 16

26.2.1 测量方法

26.2.1.1 检查仪器设备

26.2.1.1.1 颠倒采水器检查：采水器活门密封良好，弹簧松紧适宜，气门不漏气，固定夹和释放器无故障。

26.2.1.1.2 颠倒温度表检查：要符合 ZBY 116—82 颠倒温度表标准的要求。

26.2.1.1.3 绞车和钢丝绳的检查：绞车转动灵活，刹车和排绳器性能良好，钢丝绳不能有断股、扭折或

细刺。

26.2.1.2 安装

26.2.1.2.1 颠倒采水器按编号顺序自左向右安置在采水器架上。

26.2.1.2.2 挑选 $V_0$ 和器差相近的两只闭端温度表，装在同一采水器的温度表管内，当水深超过200 m时，要装一只开端颠倒温度表。

26.2.1.3 操作步骤

26.2.1.3.1 根据调查和监测要求确定观测层次，并将各层次的采水器号、温度表号和 $V_0$ 值记入表18或表19中。

26.2.1.3.2 将预测底层的采水器挂在离重锤1 m的钢丝绳上，当钢丝绳端的重锤降至海面时，将计数器指针拨至0。

26.2.1.3.3 依各水层的间距 $h$ 和计数器校正系数 $A$，查表18求得各水层的计数器示值，其式为：$L=h+a$。

然后根据计数器示数将预定各层的采水器相继挂在钢丝绳上，并挂好使锤。每挂一个采水器，检查固定是否牢固，水龙头、气门是否关好。

表18 计数器校正值($a$)表(挂采水器用)

| $A$ | 水深(m) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
| 0.97 | +0.1 | +0.3 | +0.4 | +0.6 | +0.7 | +0.9 | +1.0 | +1.2 | +1.3 | +1.4 |
| 0.98 | +0.1 | +0.2 | +0.3 | +0.4 | +0.5 | +0.6 | +0.7 | +0.8 | +0.9 | +1.0 |
| 0.99 | 0.0 | +0.1 | +0.1 | +0.2 | +0.2 | +0.3 | +0.3 | +0.4 | +0.4 | +0.5 |
| 1.00 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 1.01 | 0.0 | −0.1 | −0.1 | −0.2 | −0.2 | −0.3 | −0.3 | −0.4 | −0.4 | −0.5 |
| 1.02 | −0.1 | −0.2 | −0.3 | −0.4 | −0.5 | −0.6 | −0.7 | −0.8 | −0.9 | −1.0 |
| 1.03 | −0.1 | −0.3 | −0.4 | −0.6 | −0.7 | −0.9 | −1.0 | −1.2 | −1.3 | −1.4 |

26.2.1.3.4 在水深小于200 m的海区，悬挂采水器的钢丝绳倾角小于15°时，查《海洋水文常用表》中的表1.2，得出底层采水器所在深度。

在水深大于200 m的海区，应根据当时的钢丝绳倾斜情况，适当增加两个采水器之间的距离，使采水器所在的实际深度尽量接近标准层深度。

26.2.1.3.5 温度表感温7 min后，测量钢丝绳倾角，投下“使锤”，并将倾角和打锤时间，记入表19中，打锤后应手触钢丝绳，默数振动次数，每个采水器振动两次，如果次数不够，用力摇动钢丝绳使“使锤”释放。当感觉不到振动时，可依“使锤”的滑行速度，估算底层采水器的颠倒时间。

26.2.1.3.6 待采水器全部颠倒后，依次提取，并逐个核对计数器示数，然后将采水器自左至右置于采水器架上，立即读取水温，并记入表19或表20中Ⅰ栏内。

26.2.1.3.7 取完水样后，进行第二次读数，并记入表19或表20中Ⅱ栏内。然后换人重读一次，若同一只颠倒温度表的主温两人读数相差大于0.02℃，应重读。

26.2.1.3.8 读数完毕，要检查记录，并与深度温度计记录或相邻测站的记录进行比较分析，如属可疑，应立即重测。

26.2.1.3.9 观测结束，正置采水器，并关闭水龙头和气门。

26.2.2 测量记录整理

26.2.2.1 温度表的器差修正

根据主、副温度表的第二次读数，分别查主、副温度表的器差表，填入表19或表20中。

表 19　水温观测记录表

第_____页

海区_____　调查船_____　站号_____　站位：纬度_____经度_____　观测日期_____年____月____日　颠倒时间____时

| 预定深度 m | 绳长 $L$ m | 采水器号 | 温度表号 | $V_0$ ℃ | 读数 I ℃ | | 读数 I （℃） | | | | | | | | | 水温 $T_w$ ℃ | 深度订正 $d$ ℃ | 实际深度 m | 计数器高度__ m 倾角__°<br>放出绳长_____ m<br>水　深_____ m<br>透明度____米水色__号 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 辅温 | 主温 | 辅温 | 器差 | $t$ | 主温 | 器差 | $T$ | $T+V_0$ | $T-t$ | $K$ | $T+K$ | | | 备　注 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

观测者_____计算者_____校对者_____复校者_____

表 20　水温观测记录表

第_____页

海区_____　调查船_____　站号_____　站位:纬度_____经度_____　观测日期_____年___月___日　颠倒时间___

| 预定深度 m | 绳长 m | 采水器号 | 温度表号 | $V_0$ ℃ | 读数 I ℃ | | 读数 II,℃ | | | | | | | | | | $T_w$ $T_n$ ℃ | $T_n-T_w$ 平均密度 $\bar{\rho}$ 压缩系数 $\beta$ | 计算深度 $H$ 实际 $L-H$ 深度 $d$ m | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 辅温 | 主温 | 辅温 | 器差 | $t$ 或 $t'$ | 主温 | 器差 | $T$ 或 $T'$ | $T+V_0$ 或 $T'+V_0'$ | $(T-t)$ 或 $T_w$ | $K$ 或 $K$ | $(T+K)$ 或 $T+K$ ℃ | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |

26.2.2.2 颠倒温度表的还原修正

26.2.2.2.1 闭端颠倒温度表的还原修正值($k$)按下式计算：

$$k = \frac{(T - t)(T + V_0)}{n}\left(1 + \frac{T + V_0}{n}\right)$$

式中：$T$——主温度表经器差修订后的读数，℃；

$t$——副温度表经器差修订后的读数，℃；

$V_0$——主温度表从接受泡到0℃刻度处的水银容积，℃；

$\frac{1}{n}$——水银与玻璃的相对体膨胀系数。

26.2.2.2.2 开端颠倒温度表的还原修正值($k$)按下式计算：

$$k = \frac{(T_w - t')(T' + V_0')}{n}\left(1 + \frac{T_w - t')}{2n}\right)$$

式中：$T_w$——闭端颠倒温度表经器差和还原修正后的主温度表的读数，℃；

$t'$——开端颠倒温度表的副温度表经器差修正后的读数，℃；

$T'$——开端颠倒温度表的主温度表经器差修正后的读数，℃；

$V_0'$——开端颠倒温度表中主温度表从接受泡到0℃处水银的容积，℃；

$\frac{1}{n}$——开端颠倒温度表的玻璃的相对体膨胀系数。

注：玻璃的相对体膨胀系数一般为$\frac{1}{6\ 300}$，如果不为$\frac{1}{6\ 300}$的，查《海洋学水文常用表》时，要加$\Delta k$的修正值，其公式为：

$$\Delta k = \frac{k(n - 6\ 300)}{6\ 300}$$

式中：$k$——海洋水文常用表中查得的颠倒表还原修正值，℃；

$n$——颠倒温度表玻璃的相对体膨胀系数的倒数。

26.2.3 观测层水温的确定

两只颠倒温度表的主温度表读数经器差和还原修正后，即为各自的实测水温，然后根据两温度表的实测值，确定观测层的水温。

当两只颠倒温度表的温差超过0.06℃时，要查看第一次读数，而确定其认为可靠的一只颠倒温度表值为观测层水温值。

当两只颠倒温度表的温差不超过0.06℃时，取其温度的平均值作为观测水温值。

26.2.4 采水器沉放深度的确定

26.2.4.1 小于200 m的水层，根据各层放出绳长L确定采水器的沉放深度。当钢丝绳倾角大于或等于15°时，可由放出绳长和倾角查《海洋水文常用表》中的表1.2，得到采水器的实际沉放深度。

26.2.4.2 大于200 m的水层，根据各层开端和闭端颠倒温度表的温差，先求得各采水器的计算深度再经深度修正，便得沉放深度。

沉放深度按式(50)计算：

$$H = \frac{10^6(T_u - T_w)}{\rho \cdot \beta \cdot g} \qquad \cdots\cdots(50)$$

式中：$T_u$——开端颠倒温度表的温度值，℃；

$T_w$——闭端颠倒温度表的温度值，℃；

$\beta$——颠倒温度表的压力系数，℃/MPa；

$\bar{\rho}$——水柱的平均密度，kg·m$^{-3}$；

注：$\overline{\rho}=\frac{\sum_{i=1}^{n}\rho_i h_i}{\sum_{i=1}^{n}h_i}$，也可以查表得到。

$g$——当地重力加速度，可采用参考值 9.8 m·s$^{-2}$。

26.2.5 颠倒温度表的故障及排除

26.2.5.1 不回流故障的排除：温度表复正后，如果接受泡的水银部分或全部不回流，用手轻拍温度表或采水器，此后如果水银全部回流，温度表可继续使用；如水银未全部回流，按下述方法处理。

26.2.5.1.1 手握贮蓄泡一端复正温度表，以手腕用力作 90°甩动，或用橡皮槌轻击接受泡一端，使水银下落。

26.2.5.1.2 如上述动作重复多次仍无效果，则把整只温度表浸在 75℃的水中，10 min 后取出，仍重复 26.2.5.1.1 方法使水银下降，也无效果时，就将温度表贮蓄泡浸在冰水里，对接受泡加热，当水银膨胀到最高和收缩到最低位置时，取出温度表，握住贮蓄泡一端，将其复正，并用手或橡皮槌轻击接受泡一端，然后将温度表分别在热水和冷水里颠倒几次，以防故障重现。

26.2.5.2 气体进入毛细管的排除。

26.2.5.2.1 将贮蓄泡一端浸在冰水里，找出气泡所在毛细管中的位置。

26.2.5.2.2 突然复正温度表，使被隔断的水银汇合，即气泡消除。否则，应重复 26.2.5.2.1 操作，直到气泡消除为止。

26.2.6 维护保养

26.2.6.1 测量完毕，应将采水器和温度表用淡水洗净，擦干。采水器的转动部分涂上黄油，然后分别装箱。

26.2.6.2 温度表贮存时，必须贮蓄泡朝下垂直放置。

26.2.6.3 温度表必须按期进行检定。

## 27 pH

### 27.1 pH 计法

27.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于大洋和近岸海水 pH 值的测定。

水样采集后，应在 6 h 内测定。如果加入 1 滴氯化汞溶液(27.1.3.3)，盖好瓶盖，允许保存 2 d。

水的色度、浑浊度、胶体微粒、游离氯、氧化剂、还原剂以及较高的含盐量等于扰都较小，当 pH 大于 9.5 时，大量的钠离子会引起很大误差，读数偏低。

27.1.2 方法原理

将玻璃-甘汞电极对插入水样中，组成电池，则水样的 pH 与该电池的电动势($E$)有如下线性关系见式(51)：

$$pH_s = A + \frac{E_x}{2.302\,6RT/F} \qquad \cdots\cdots(51)$$

当玻璃-甘汞电极对插入标准缓冲溶液时，则得：

$$A = pH_s - \frac{E_s}{2.302\,6RT/F} \qquad \cdots\cdots(52)$$

在同一温度下，分别测定同一电极对在标准缓冲溶液和水样中的电动势，则水样的 pH 值为：

$$pH_x = pH_s + \frac{E_x \cdot E_s}{2.302\,6RT/F} \qquad \cdots\cdots(53)$$

式中：$pH_x$——水样的 pH 值；

$pH_s$——标准缓冲溶液的 pH 值；

$E_x$——玻璃-甘汞电极对插入水样的电动势；

$E_s$——玻璃-甘汞电极对插入标准缓冲溶液中的电动势；

$R$——气体常数；

$F$——法拉第常数；

$T$——绝对温度 K。

27.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂均为分析纯，水为去离子水或等效纯水。

27.1.3.1 标准缓冲溶液(均用 pH 标准缓冲物质配制)

27.1.3.1.1 苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液：$c(KHC_8H_4O_4)=0.05$ mol/L(25℃时，$pH_s=4.003$)。

苯二甲酸氢钾的 pH 标准缓冲物质，有小塑料袋和瓶装两种，配制方法如下：

a) 袋装配制法：

在 250 mL(或 500 mL)量瓶中(根据袋中标准缓冲物质量，选择量瓶大小)，按袋上的说明配制成所需的浓度。保存于聚乙烯瓶中。

b) 瓶装配制法：

称取 5.10 g 苯二甲酸氢钾($KHC_8H_4O_4$ 预先在 115℃±5℃，烘干 2～3 h，于干燥器中冷却)，溶于水并稀释至 500 mL，混匀。保存于聚乙烯瓶中。

27.1.3.1.2 0.025 mol/L 磷酸二氢钾($KH_2PO_4$)和 0.025 mol/L 磷酸氢二钠($Na_2HPO_4$)混合标准缓冲溶液(25℃时，$pH_s=6.864$)：

磷酸二氢钾和磷酸氢二钠的 pH 标准缓冲物质，有小塑料袋装(混合磷酸盐)和瓶装(两种 pH 标准缓冲物质分别包装)两种。配制方法如下：

a) 袋装配制法：

在量瓶(根据袋上说明确定量瓶大小)中按袋上说明配制成所需浓度后，保存于聚乙烯瓶中。

b) 瓶装配制法：

迅速称取 3.40 g 磷酸二氢钾($KH_2PO_4$)和 3.55 g 磷酸氢二钠($Na_2HPO_4$)(均预先在 115±5℃烘 2～3 h，于干燥器中冷却)溶于蒸馏水，转入 1 000 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。

27.1.3.1.3 0.008 695 mol/L 磷酸二氢钾($KH_2PO_4$)和 0.030 43 mol/L 磷酸氢二钠($Na_2HPO_4$)标准混合缓冲溶液(25℃时，$pH_s=7.413$)：

磷酸二氢钾和磷酸氢二钠两种 pH 标准缓冲物质分别用瓶包装，配制方法如下：

迅速称取 1.18 g 磷酸二氢钾和 4.31 g 磷酸氢二钠(均预先在 115℃±5℃烘 2～3 h，于干燥器中冷却)，溶于水，全量移入 1 000 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。保存于聚乙烯瓶中。

27.1.3.1.4 硼砂标准缓冲溶液：$c(Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O)=0.010$ mol/L(25℃时，$pH_s=9.182$)。

硼砂的 pH 标准缓冲物质也有塑料袋装和瓶装两种，配制方法如下：

a) 袋装配制法：

在 500 mL 量瓶中，按袋上说明配制成所需浓度后，分装于 5 个 100 mL 聚乙烯瓶中，瓶口用石蜡熔封。

b) 瓶装配制法：

称取 1.91 g 硼砂(预先在盛有蔗糖饱和溶液的干燥器中平衡两昼夜)，溶于刚煮沸冷却的蒸馏水，全量转入 500 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。分装于 5 个 100 mL 聚乙烯瓶中，瓶口用石蜡熔封，有效期为三个月，经常使用的缓冲溶液，每周更换一次。

各种标准缓冲溶液的 pH 值随温度的变化而变化。0～45℃的 pH 值列于表 21 中。

27.1.3.2 饱和氯化钾溶液：

称取 40 g 氯化钾(KCl)，加 100 mL 水，充分搅拌后盛于试剂瓶中(此溶液应与氯化钾固体共存)。

表 21　0～45℃标准缓冲物质的 pH 值

| 温度,℃ | 苯二甲酸氢钾 (27.1.3.1.1) | 混合磷酸盐 (27.1.3.1.2) | 磷酸盐 (27.1.3.1.3) | 硼砂 (27.1.3.1.4) |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 4.006 | 6.981 | 7.534 | 9.458 |
| 5 | 3.999 | 6.949 | 7.500 | 9.391 |
| 10 | 3.996 | 6.921 | 7.472 | 9.330 |
| 20 | 3.998 | 6.879 | 7.429 | 9.226 |
| 25 | 4.003 | 6.864 | 7.413 | 9.182 |
| 30 | 4.010 | 6.852 | 7.400 | 9.142 |
| 35 | 4.019 | 6.844 | 7.389 | 9.105 |
| 40 | 4.029 | 6.838 | 7.380 | 9.072 |
| 45 | 4.042 | 6.834 | 7.373 | 9.042 |

27.1.3.3　氯化汞溶液:25 g/L。

**注意**:氯化汞剧毒,小心操作。

称取 2.5 g 氯化汞($HgCl_2$),溶于水并稀释至 100 mL,混匀。盛于棕色试剂瓶中。

27.1.4　仪器及设备

——pH 计:精度为 0.01,附玻璃电极和甘汞电极;

——聚乙烯洗瓶:500 mL1 个;

——温度计:0～60℃1 支;

——烧杯:150 mL2 个;

——滴瓶:60 mL 棕色、无色各 1 个;

——聚乙烯瓶:100 mL5 个;500 mL1 个;1 000 mL2 个;

——广口瓶:50 mL1 个;

——试剂瓶:棕色 100 mL,2 个;

——量瓶:250 mL 1 个;50 mL1 个;1 000 mL2 个;

——一般实验室常备仪器和设备。

27.1.5　分析步骤

27.1.5.1　仪器接通电路,预热 20 min。将 pH-mV 选择开关置于"pH"位置。

27.1.5.2　装上烧杯架、电极夹等,将玻璃电极和甘汞电极分别固定在夹子上(甘汞电极的下端应比玻璃电极的下端略低一些)。电极分别接入相应的插孔和接线柱上。

27.1.5.3　用水淋洗电极(甘汞电极内要有结晶的氯化钾,并将下端橡胶塞拔除),经滤纸吸干后,电极移入定位的标准缓冲溶液中。

27.1.5.4　定位

在测试样品前,要首先用标准缓冲溶液标定。选择 pH 值与待测溶液的 pH 值相近的标准缓冲溶液作为定位溶液,如果不知被测溶液的大概范围时,选用磷酸盐标准缓冲溶液(27.1.3.1.2)。定位步骤如下:

27.1.5.4.1　使仪器温度补偿器的刻度与溶液的温度一致。

27.1.5.4.2　仪器调零,使之显示于±0 之间。

27.1.5.4.3　按下"读数"开关,调节"定位器",使显示读数为该温度下的 pH 值(由表 20 中查得),注意定位时,必须使电极电位充分平衡稳定。

27.1.5.4.4　定位完毕,放开读数开关"定位"旋钮就不得随意旋动,否则需重新定位。

27.1.5.5　样品的测定

27.1.5.5.1　移上电极,用蒸馏水淋洗电极末端经滤纸吸干,插入待测溶液,不时旋动盛溶液的烧杯,使电极电位充分平衡。

27.1.5.5.2 使仪器“温度补偿器”的刻度与被测溶液的温度一致。

27.1.5.5.3 仪器调零，按下“读数开关”，读取被测样品的 pH 值，放开“读数开关”，将数据填在 pH 分析记录表 26 中。

27.1.5.5.4 如果仪器使用 2～3 h 后，或者温度变化超过 2℃时需重新定位。

27.1.5.5.5 测定结束后，移出电极，用蒸馏水淋洗干净，将甘汞电极的橡皮塞套好，存放在电极盒内，玻璃电极浸放在蒸馏水中。

27.1.6 记录与计算

按分析记录表的要求将数据逐项填写并计算。

将实验室测得的数据换算成现场的 pH 值，应按式(54)进行温度和压力校正。

$$pH_w = pH_m + \alpha(t_m - t_w) - \beta d \qquad \cdots\cdots(54)$$

式中：$pH_w$，$pH_m$——分别为现场和实验室测定 pH 值；

$t_w$ 和 $t_m$——分别为现场和实验室测定的水温，(℃)；

$d$——水样的深度，(m)；

$\alpha$——温度校正系数；

$\beta$——压力校正系数；

$\alpha(t_m-t_w)$和 $\beta$ 值由表 21 和表 22 中查得。

如果水样深度在 500 m 以内，不作压力校正，则上式简化为：

$$pH_w = pH_m + \alpha(t_m - t_w)$$

表 22 pH 测定的温度校正值 $\alpha(t_m-t_w)$表

| $(t_m-t_w)$，℃ | 7.5 | 7.6 | 7.7 | 7.8 | 7.9 | 8.0 | 8.1 | 8.2 | 8.3 | 8.4 | 8.5 | 8.6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 2 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 3 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.04 |
| 4 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 5 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 |
| 6 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 |
| 7 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| 8 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 |
| 9 | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.11 |
| 10 | 0.08 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.12 |
| 11 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.10 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.13 | 0.13 |
| 12 | 0.10 | 0.10 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | 0.14 |
| 13 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | 0.15 | 0.15 | 0.16 |
| 14 | 0.12 | 0.12 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | 0.15 | 0.15 | 0.16 | 0.16 | 0.17 |
| 15 | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.15 | 0.15 | 0.16 | 0.16 | 0.17 | 0.17 | 0.18 |
| 16 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | 0.15 | 0.15 | 0.16 | 0.16 | 0.17 | 0.18 | 0.18 | 0.19 | 0.19 |
| 17 | 0.14 | 0.15 | 0.15 | 0.16 | 0.16 | 0.17 | 0.18 | 0.18 | 0.19 | 0.19 | 0.20 | 0.20 |
| 18 | 0.14 | 0.15 | 0.16 | 0.17 | 0.17 | 0.18 | 0.19 | 0.19 | 0.20 | 0.20 | 0.21 | 0.22 |
| 19 | 0.15 | 0.16 | 0.17 | 0.18 | 0.18 | 0.19 | 0.20 | 0.20 | 0.21 | 0.21 | 0.22 | 0.23 |
| 20 | 0.16 | 0.17 | 0.18 | 0.19 | 0.19 | 0.20 | 0.21 | 0.21 | 0.22 | 0.23 | 0.23 | 0.24 |
| 21 | 0.17 | 0.18 | 0.19 | 0.20 | 0.20 | 0.21 | 0.22 | 0.22 | 0.23 | 0.24 | 0.24 | 0.25 |
| 22 | 0.18 | 0.19 | 0.20 | 0.20 | 0.21 | 0.22 | 0.23 | 0.23 | 0.24 | 0.25 | 0.26 | 0.26 |
| 23 | 0.19 | 0.20 | 0.21 | 0.21 | 0.22 | 0.23 | 0.24 | 0.24 | 0.25 | 0.26 | 0.27 | 0.28 |
| 24 | 0.20 | 0.21 | 0.22 | 0.22 | 0.23 | 0.24 | 0.25 | 0.25 | 0.26 | 0.27 | 0.28 | 0.29 |
| 25 | 0.21 | 0.22 | 0.22 | 0.23 | 0.24 | 0.25 | 0.26 | 0.26 | 0.28 | 0.28 | 0.29 | 0.30 |

表 23 pH 测定的压力校正系数 $\beta$ 表

| $pH_m$ | 7.5 | 7.6 | 7.7 | 7.8 | 7.9 | 8.0 | 8.1 | 8.2 | 8.3 | 8.4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\beta\times10^5$ | 35 | 31 | 28 | 25 | 23 | 22 | 21 | 20 | 20 | 20 |

表 24 pH～$a_{H^+}$换算表

| $v$ | $N$ | $v$ | $N$ | $v$ | $N$ | $v$ | $N$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.00 | 1.000 | 0.25 | 0.562 | 0.50 | 0.316 | 0.75 | 0.178 |
| 0.01 | 0.977 | 0.26 | 0.549 | 0.51 | 0.309 | 0.76 | 0.174 |
| 0.02 | 0.955 | 0.27 | 0.537 | 0.52 | 0.302 | 0.77 | 0.170 |
| 0.03 | 0.933 | 0.28 | 0.525 | 0.53 | 0.295 | 0.78 | 0.166 |
| 0.04 | 0.912 | 0.29 | 0.513 | 0.54 | 0.288 | 0.79 | 0.162 |
| 0.05 | 0.891 | 0.30 | 0.501 | 0.55 | 0.282 | 0.80 | 0.158 |
| 0.06 | 0.871 | 0.31 | 0.490 | 0.56 | 0.275 | 0.81 | 0.155 |
| 0.07 | 0.851 | 0.32 | 0.479 | 0.57 | 0.269 | 0.82 | 0.151 |
| 0.08 | 0.832 | 0.33 | 0.468 | 0.58 | 0.263 | 0.83 | 0.148 |
| 0.09 | 0.813 | 0.34 | 0.347 | 0.59 | 0.257 | 0.84 | 0.144 |
| 0.10 | 0.794 | 0.35 | 0.447 | 0.60 | 0.251 | 0.85 | 0.141 |
| 0.11 | 0.776 | 0.36 | 0.437 | 0.61 | 0.245 | 0.86 | 0.138 |
| 0.12 | 0.759 | 0.37 | 0.427 | 0.62 | 0.240 | 0.87 | 0.135 |
| 0.13 | 0.741 | 0.38 | 0.417 | 0.63 | 0.234 | 0.88 | 0.132 |
| 0.14 | 0.725 | 0.39 | 0.407 | 0.64 | 0.229 | 0.89 | 0.129 |
| 0.15 | 0.709 | 0.40 | 0.398 | 0.65 | 0.224 | 0.90 | 0.126 |
| 0.16 | 0.692 | 0.41 | 0.389 | 0.66 | 0.219 | 0.91 | 0.123 |
| 0.17 | 0.676 | 0.42 | 0.380 | 0.67 | 0.214 | 0.92 | 0.120 |
| 0.18 | 0.661 | 0.43 | 0.372 | 0.68 | 0.209 | 0.93 | 0.117 |
| 0.19 | 0.646 | 0.44 | 0.363 | 0.69 | 0.204 | 0.94 | 0.115 |
| 0.20 | 0.631 | 0.45 | 0.355 | 0.70 | 0.200 | 0.95 | 0.112 |
| 0.21 | 0.617 | 0.46 | 0.347 | 0.71 | 0.195 | 0.96 | 0.110 |
| 0.22 | 0.603 | 0.47 | 0.339 | 0.72 | 0.191 | 0.97 | 0.107 |
| 0.23 | 0.589 | 0.48 | 0.331 | 0.73 | 0.186 | 0.98 | 0.105 |
| 0.24 | 0.575 | 0.49 | 0.324 | 0.74 | 0.182 | 0.99 | 0.102 |

注：表中 $v$ 为 pH 值的小数部分，$Q$ 为 pH 的整数部分。由 $v$ 值查表得相应的 $N$ 值，代入：

$$a_{H^+} = N \times 10^{-Q}$$

即得氢离子活度

例：现场水温 $t_w$＝24.36℃

测定时水温 $t_m$＝22.45℃

$t_m - t_w$＝22.45℃－24.36℃＝－1.91℃

测得 $pH_m$＝8.14

从表 22 中查得校正值为－0.02(因为 $t_m < t_w$)

故：$pH_w$＝8.14－0.02＝8.12

27.1.7 精密度和准确度

27.1.8 注意事项

27.1.8.1 仪器“读数”开关、玻璃电极插孔、甘汞电极、接线柱等必须保持干燥、洁净。

27.1.8.2 出海前应检查仪器，方法如下：首先仪器用混合磷酸盐缓冲溶液(27.1.3.1.2)定位，再分别测定硼砂缓冲溶液(27.1.3.1.4)和苯二甲酸氢钾缓冲溶液(27.1.3.1.1)的pH值，如果测定值与标准值之差超过±0.03，应查明原因，加以纠正。常见的故障及排除方法如下：

27.1.8.2.1 因缓冲溶液变质(出现絮凝体等)引起pH值改变，应更换缓冲溶液。为防止缓冲溶液变质，可预先在溶液中加几颗百里香酚小晶体。

27.1.8.2.2 因玻璃电极钝化，使pH响应不好，可用6 mol/L盐酸或20%氟化氢铵溶液($NH_4HF_2$)浸洗。若仍无改善，则更换玻璃电极。

27.1.8.2.3 因甘汞电极的氯化钾溶液中有气泡，导致断路或测定不稳定，应排出液柱中的气泡。并注满氯化钾饱和溶液。

27.1.8.2.4 因电极接线接触不好，或者仪器受潮仪表针不稳定，应将接线重新接好或者对仪器进行干燥处理。

27.1.8.3 测量时，电极必须浸入溶液，否则容易造成开路，损坏仪器。

27.1.8.4 每批水样测定前，仪器须用磷酸盐缓冲溶液(27.1.3.1.3)定位一次，如测定值与标准值的偏差超过±0.01，必须重新定位。

27.1.8.5 玻璃电极球部很薄，切勿与硬物相碰而破碎，使用时应使甘汞电极略低于玻璃电极。

27.1.8.6 新玻璃电极在使用前应在水中浸泡1～2昼夜。

27.1.8.7 测定浑浊水样后，电极要立即冲洗干净。

27.1.8.8 海上测定工作结束后，应将玻璃电极小心放入盒中，并将pH计的"+","−"极短路。

27.2 pH比色法

27.2.1 适用范围和应用领域

本方法适用于海水。

27.2.2 方法原理

以含有指示剂的标准缓冲溶液作标准色列，据水样显色后的颜色确定其pH值。

27.2.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂均为分析纯，水为去离子水或等效纯水。

配制缓冲溶液所用的水，均应先煮沸15 min以除去$CO_2$，冷至室温后使用。

27.2.3.1 磷酸二氢钾溶液：$c(KH_2PO_4)=0.100$ mol/L。

称取13.609 g磷酸二氢钾($KH_2PO_4$，预先在110℃烘2 h，于干燥器中冷却)，溶于蒸馏水中并稀释至1 000 mL。静置4 d。倾出上层清液，贮于聚乙烯瓶中。

27.2.3.2 硼酸-氯化钾混合溶液：

称取6.183 g硼酸($H_3BO_3$，预先磨碎，置干燥器中24 h)，7.455 g氯化钾(KCl，预先在110℃烘2 h)，溶于蒸馏水并稀释至1 000 mL。贮于聚乙烯瓶中。

27.2.3.3 氢氧化钠溶液：$c(NaOH)=0.100\ 0$ mol/L。

称取30 g氢氧化钠(NaOH)，溶于50 mL蒸馏水中，倾入100 mL聚乙烯瓶。密塞静置4 d以上。小心吸取上层清液约8 mL，用蒸馏水稀释至1 000 mL，此溶液浓度约0.1 mol/L。用下法标定其准确浓度：

称取0.450 0～0.550 0 g苯二甲酸氢钾($KHC_8H_4O_4$，预先在110℃烘2 h，于干燥器中冷却)，共称3份，分别置于250 mL锥形瓶内，加入100 mL水溶解。加4滴酚酞指示液(27.2.3.7)，以氢氧化钠溶液(27.2.3.3)滴定至淡红色不褪(滴定时间不宜太长，否则空气中的$CO_2$会引起误差)。同时滴定空白溶液。应减去此空白值。氢氧化钠溶液的准确浓度按式(55)计算：

$$c\mathrm{NaOH}=\frac{m\times 1\,000}{V\times 204.2} \qquad \cdots\cdots(55)$$

式中：$c$NaOH——氢氧化钠溶液浓度(平均值)，mol/L；

$m$——苯二甲酸氢钾称取量，g；

$V$——滴定用去氢氧化钠溶液体积(已减去空白值)，mL。

然后按需要稀释成 0.100 0 mol/L。

27.2.3.4 溴百里酚蓝指示液：

称取 0.1 g 溴百里酚蓝($C_{27}H_{28}O_5Br_2S$)，置于玛瑙研钵中，加入 16.0 mL 氢氧化钠溶液(27.2.3.8)，研磨至完全溶解后，用不含 $CO_2$ 的水稀释至 250 mL。此指示液适用的 pH 为 6.0～7.6。

27.2.3.5 酚红指示液：

称取 0.1 g 酚红($C_{19}H_{14}O_5S$)，置于玛瑙研钵中，加入 28.2 mL 氢氧化钠溶液(27.2.3.8)，以下操作同(27.2.3.4)。此指示液适用的 pH 为 6.8～8.4。

27.2.3.6 百里酚蓝指示液：

称取 0.1 g 百里酚蓝($C_{27}H_{30}O_5S \cdot H_2O$)，置于玛瑙研钵中，加入 21.5 mL 氢氧化钠溶液(27.2.3.8)，以后操作同(27.2.3.4)。此指示液适用的 pH 为 8.0～9.6。

27.2.3.7 酚酞指示液：

称取 0.5 g 酚酞($C_{20}H_{14}O_4$)，溶于 50 mL 95%乙醇中，再加入 50 mL 水，滴加氢氧化钠溶液(27.2.3.8)至呈现极微红色。

27.2.3.8 氢氧化钠溶液：$c$NaOH=0.01 mol/L。

称取 0.400 g 氢氧化钠(NaOH)，加水溶解，并稀释至 1 000 mL。

27.2.4 仪器及设备

——安瓿瓶：内径 15 mm，长约 60 mm，无色中性硬质玻璃制成；

——pH 比色架；

——量瓶：1 000 mL，2 个；

——玛瑙研钵和瓷研钵各 1 个；

——锥形瓶：250 mL，5 个；

——比色管：内径 15 mm，长 60 mm，玻璃质量及壁厚均与安瓿瓶一致；

——聚乙烯瓶：100 mL，1 个；500 mL，3 个；

——一般实验室常备仪器和设备。

27.2.5 分析步骤

27.2.5.1 标准色列的制备：

按下表所列的用量，将磷酸二氢钾溶液(27.2.3.1)或硼酸-氯化钾混合液(27.2.3.2)，同氢氧化钠溶液(27.2.3.3)混合后稀释，即配成各种 pH 的缓冲溶液。

表 25 标准缓冲溶液的配制

| pH | 0.100 mol/L 磷酸二氢钾溶液 mL | 0.100 0 mol/L 氢氧化钠溶液 mL | 用水稀释后的总体积 mL |
|---|---|---|---|
| 6.0 | 50 | 5.6 | 100 |
| 6.2 | 50 | 8.1 | 100 |
| 6.4 | 50 | 11.6 | 100 |
| 6.6 | 50 | 16.4 | 100 |
| 6.8 | 50 | 22.4 | 100 |
| 7.0 | 50 | 29.1 | 100 |
| 7.2 | 50 | 34.7 | 100 |
| 7.4 | 50 | 39.1 | 100 |
| 7.6 | 50 | 42.4 | 100 |
| 7.8 | 50 | 44.5 | 100 |
| 8.0 | 50 | 46.1 | 100 |

表 26　标准缓冲溶液的配制

| pH | 0.1 mol/L 硼酸-0.1 mol/L 氯化钾混合溶液 mL | 0.100 0 mol/L 氢氧化钠溶液 mL | 用水稀释后的总体积 mL |
|---|---|---|---|
| 8.0 | 50 | 3.9 | 100 |
| 8.2 | 50 | 6.0 | 100 |
| 8.4 | 50 | 8.6 | 100 |
| 8.6 | 50 | 11.8 | 100 |
| 8.8 | 50 | 15.8 | 100 |
| 9.0 | 50 | 20.8 | 100 |
| 9.2 | 50 | 26.4 | 100 |
| 9.4 | 50 | 32.1 | 100 |
| 9.6 | 50 | 36.9 | 100 |

取 10 mL 配成的各缓冲溶液，分别置于各安瓿瓶中。在 pH 6.0～7.6 的瓶中各加 0.50 mL 溴百里酚蓝指示液(27.2.3.4)，在 pH7.0～8.4 的瓶中各加 0.50 mL 酚红指示液(27.2.3.5)，在 pH8.0～9.6 的瓶中各加 0.50 mL 百里酚蓝指示液(27.2.3.6)，用喷灯迅速封口。在沸水锅内加热消毒 30 min，共消毒 3 次(每隔 24 h 1 次)。置于暗处保存。

27.2.5.2　水样测定

取 10 mL 澄清的水样，置于比色管中，加入 0.50 mL 指示液(指示液种类与标准色列相同)，混合均匀后，放入比色架(见图 17)的 5 号孔内，再取出 2 支比色管，各加 10 mL 水样，插入 1 号及 3 号孔内。取 1 支比色管加 10 mL 蒸馏水后插入 2 号孔内。从标准色列中选择与水样显色最相近的 2 支，插入 4 号及 6 号孔内。从比色管前面观察，判读水样的 pH 值。

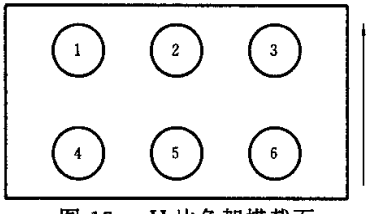



图 17　pH 比色架横截面

27.2.6　记录与计算

将测得数据记入表 27 中。

27.2.7　精密度和准确度

27.2.8　注意事项

27.2.8.1　标准色列可以从市场购买。色管使用期限为 1～2a，过期褪色应更换。

27.2.8.2　比色光源应避免灯光及阳光直射。

27.2.8.3　比色管用毕须用蒸馏水冲洗，干燥后安放。

27.2.8.4　指示剂在强酸、强碱性试样中(pH＜2 或 pH＞10)能产生褪色现象，比色测定样品应在3 min 内完成。

27.2.8.5　标准色列管保存时，应避免阳光照射。

表 27 pH 测定记录

（ 法）

海区_____调查船_____采水日期：_____年____月____日　　第_____页

仪器型号_____测定日期：_____年____月____日　　共_____页

| 序号 | 站号 | 层次 m | 时间 | (日,时,分) | 测定时水温 | 测值 $pH_m$ | | | | 现场水温 | 校正项 | | | | 现场 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 采样 | 测定 | $t_m$(℃) | 1 | 2 | 3 | 平均 | $t_w$(℃) | $t_m-t_w$ | $\alpha(t_m-t_w)$ | $\beta$ | $\beta_d$ | $pH_w$ |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 备注 | 标准缓冲液定位点 pH： | | | | | | | | | | | | | | |

分析者_____计算者_____校对者_____

## 28 悬浮物

### 28.1 重量法

#### 28.1.1 适用范围和应用领域

本方法适用于河口、港湾和大洋水体中悬浮物质的测定。

#### 28.1.2 方法原理

一定体积的水样通过 0.45 μm 的滤膜，称量留在滤膜上的悬浮物质的重量，计算海水中的悬浮物质浓度。

#### 28.1.3 试剂及其配制

#### 28.1.4 仪器及设备

——取样器；

使用何种采水器，视所需水样体积和分析要求而定；

——过滤器

——有机玻璃螺口过滤器：直径 60 mm，适用于河口或浅海的高浓度水体；

——玻璃钳式过滤器：直径 47 mm，适用于低浓度水体；

——真空泵：抽气量 30 L/min；

——量筒：250，500，1 000 mL；

——滤膜：孔径 0.45 μm，直径 47 mm 或 60 mm；

——滤膜盒：直径 50，63 mm；

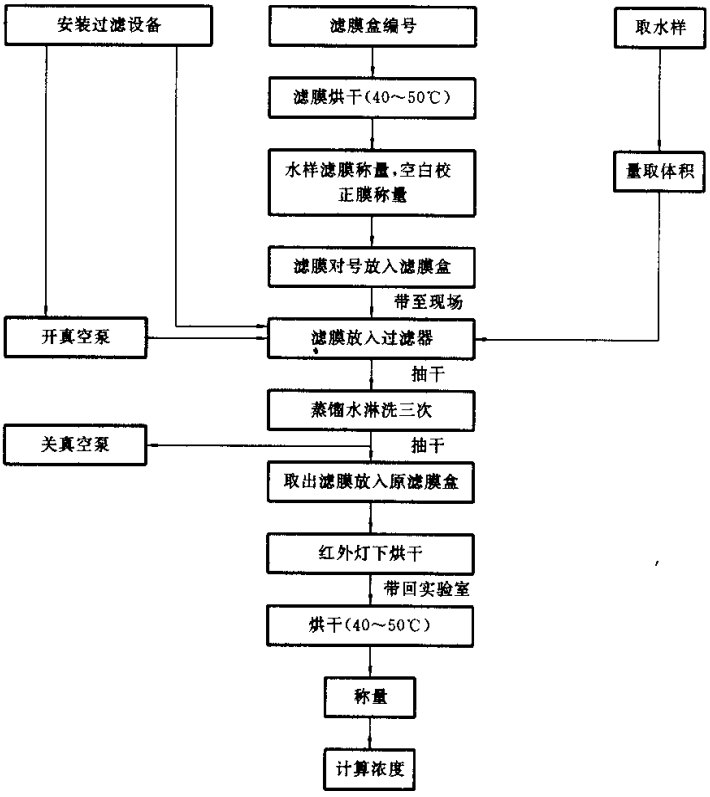
——锥形烧瓶，洗瓶，橡皮管，水桶，气压表及样品箱等；

——不锈钢镊子；

——一般实验室常备仪器和设备。

28.1.5 分析步骤

28.1.5.1 操作流程




28.1.5.2 出航前准备

28.1.5.2.1 滤膜盒洗净、烘干、编号。

28.1.5.2.2 滤膜烘干(40～50℃)，恒温 6～8 h 后，放入硅胶干燥器，冷却 6～8 h。

28.1.5.2.3 确定空白校正膜的数量(详见 28.1.5.4.3)点上色点，区别于水样滤膜。

28.1.5.2.4 滤膜称量，并把称好的滤膜放入编号的滤膜盒内。

28.1.5.3 现场作业

28.1.5.3.1 安装过滤设备(见图 18)

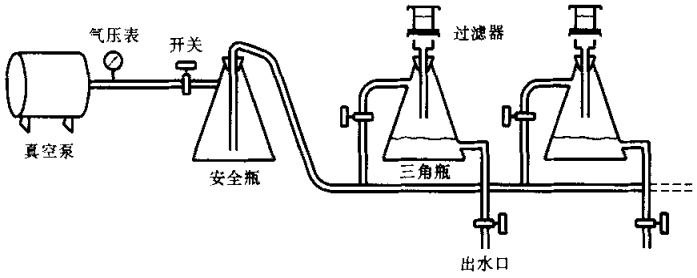



图 18 抽滤系统图

按图组装抽滤系统，过滤器装在抽滤瓶上，每个抽滤瓶由皮管连通到总管，并附各自独立的开关，可按需要联接若干个过滤器。在真空泵与过滤器之间装一个安全瓶，积聚倒吸的海水。

抽滤的适宜压力为 $5\times10^4\sim6\times10^4$ Pa，负压过大，悬浮物质颗粒嵌入滤膜微孔，妨碍过滤。为此，在真空系统中须有压力表。

28.1.5.3.2 用不锈钢镊子把预先称重为 $W_2$ 的水样滤膜置于预先称重为 $W_b$ 的空白校正膜的上面，放入过滤器中，装好。

28.1.5.3.3 将水样振摇均匀，倒入量筒，量取一定体积。（视悬浮物浓度而定，大于 1 000 mg/L 者取 50～100 mL；小于 100 mg/L 时，量取 1～5 L）。

28.1.5.3.4 开启真空泵，接通开关，将水样倒入过滤器内，量筒用蒸馏水洗净，并倒入过滤器。为了洗掉盐份，待抽干后，再用蒸馏水淋洗悬浮物质三次，每次 50 mL，再抽干。

28.1.5.3.5 用不锈钢镊子取下滤膜放在原滤膜盒内，置于红外灯下低温(50℃)烘干，或自然环境下风干。盖好滤膜盒盖，按次序保存，带回实验室。

28.1.5.4 室内工作

28.1.5.4.1 烘干：将滤膜放入电热恒温干燥箱内(40～50℃)，恒温脱水 6～8 h，取出放入硅胶干燥器，6～8 h 后再称量。

28.1.5.4.2 称量：选用分析天平的感量，应视悬浮物质的多少而定。小于 50 mg 时，用十万分之一天平；大于 50 mg 时，则用万分之一天平。称量要迅速，过滤前、后两次称量，天平室的温度，湿度要基本一致。

28.1.5.4.3 滤膜空白校正

过滤时，醋酸纤维脂膜会因溶解而失重，直径 60 mm 膜失重 1.0～2.0 mg，直径 47 mm 膜失重 0.2～0.5 mg。为保证结果的准确性，滤膜的空白校正试验是必不可少的。滤膜空白校正与样品测定同时进行，当进行空白校正时用两张滤膜过滤。其中一张点上色点，作为空白校正膜，放在水样滤膜的下面。在高浓度海区，10 个样品只需作 1～2 份空白校正。但每个测站至少有一张空白试验膜。

28.1.6 记录与计算

现场取水样和过滤过程按附录 A 表 A12 逐项记录。

按式(56)计算：

$$\rho=\frac{W_1-W_2-\Delta W}{V} \qquad \cdots\cdots(56)$$

式中：$\rho$——悬浮物质浓度，mg/L；

$W_1$——悬浮物加水样滤膜重量($W_2$)，mg；

$W_2$——水样滤膜重量，mg；

$\Delta W$——空白校正滤膜校正值，mg；

$V$——水样体积，L。

空白校正滤膜校正值计算公式(见式 57)：

$$\Delta W = \frac{1}{n}\sum^{n}(W_n - W_b) \qquad \cdots\cdots(57)$$

式中：$W_n$——过滤后空白校正滤膜重量，mg；

$W_b$——过滤前空白校正滤膜重量，mg；

$n$——空白校正滤膜个数；

$\Delta W$ 应是负值。

28.1.7 精密度和准确度

28.1.8 注意事项

28.1.8.1 水样要现场过滤、烘干、按顺序保存好。如果不能立即过滤，水样放在阴凉处，但 24 h 内必须过滤完毕。

28.1.8.2 各种器具必须保持干净，过滤前必须用清水洗涤干净。

28.1.8.3 过滤时，为防止海水倒灌，损坏真空泵，要及时放掉废水。

28.1.8.4 滤膜放入编好号的滤膜盒内，按站位顺序排列。

28.1.8.5 用不锈钢镊子夹取滤膜，以免沾污。

28.1.8.6 烘干样品时，必须保持周围环境清洁。样品置于红外灯下烘干时，温度不超过 50℃，一般红外灯泡与样品的距离不得小于 30 cm，避免滤膜卷曲或燃烧。

## 29 氯化物

29.1 银量滴定法

应用本法测定时，溴化物、碘化物和氰化物亦表现为定比的氯化物浓度。硫化物、硫代硫酸盐产生干扰，可用过氧化氢予以消除。

29.1.1 适用范围和应用领域

适用于海水中氯化物的测定，适用浓度范围为 0.28～200 mg/L-Cl。

29.1.2 方法原理

在中性或弱碱性溶液中，氯化物与硝酸银反应生成难溶的氯化银沉淀，以铬酸钾指示终点。当氯全量生成氯化银时，过量的银生成红色的铬酸银。

29.1.3 试剂及配制

除非另作说明，所用试剂均为分析纯，所用水为蒸馏水或等效纯水。

29.1.3.1 铬酸钾指示液：50 g/L。

称取 50 g 铬酸钾($K_2CrO_4$)溶于少量水中，滴加硝酸银溶液(29.1.3.3)至生成明显的红色沉淀。静置 12 h 后，过滤，并用水稀释至 1 L。

29.1.3.2 氯化钠标准溶液：$c$(NaCl)=0.014 1 mol/L。

称取 824.0 mg 氯化钠(优级纯，经 140℃干燥)置于烧杯中，用少量水溶解后全量转入 1 000 mL 量瓶，加水至标线。此标准溶液 1.00 mL 含 500 μg 氯。

29.1.3.3 硝酸银标准滴定液：$c(AgNO_3)$=0.014 1 mol/L。

29.1.3.3.1 配制：称取 2.395 g 硝酸银溶于水中，并稀释至 1 000 mL。贮存于棕色试剂瓶中。

29.1.3.3.2 标定：移取 20.00 mL 氯化钠标准溶液(29.1.3.2)至 250 mL 锥形瓶中，加 80 mL 水和 1.0 mL 铬酸钾指示液(29.1.3.1)用硝酸银标准液(29.1.3.3.1)滴定至带粉红的黄色。辨别终点时要保持色调一致。再重复标定一次。

29.1.3.3.3 空白值测定：

量取 100 mL 水，按 2 步骤滴定。

按式(58)计算硝酸银标准滴定液的浓度：

$$cAgNO_3 = \frac{cNaCl \times 20.0}{A - B} \qquad \cdots\cdots(58)$$

式中：$cAgNO_3$——硝酸银标准滴定液的浓度，mol/L；

$cNaCl$——氯化钠标准溶液浓度，mol/L；

$\overline{A}$——滴定氯化钠标准液用的滴定液体积(平均值)，mL；

$\overline{B}$——空白用的滴定液体积(平均值)，mL。

29.1.3.4 氢氧化铝悬浮液：

称取 125 g 硫酸钾铝〔$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$〕或硫酸铵铝〔$AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$〕溶于 1 L 水中，加热至 60℃，然后边搅拌边缓缓加入 55 mL 浓氨水($NH_3 \cdot H_2O$)。放置约 1 h 后，转移至具塞大瓶中，加水振摇洗涤沉淀物，放置澄清，倾出上清液。如此反复洗涤沉淀物，直到不含氯离子为止。可得悬浮液约 1 L，贮于试剂瓶中。

29.1.3.5 氢氧化钠溶液：$c(NaOH)=1$ mol/L。

29.1.3.6 硫酸溶液：$c(H_2SO_4)=0.5$ mol/L。

29.1.3.7 过氧化氢($H_2O_2$)：30%。

29.1.4 仪器及设备

——锥形瓶：250 mL。

——滴定管：50 mL 棕色。

——移液吸管：20 mL。

——电磁搅拌器：350～400 r/min。

29.1.5 分析步骤

29.1.5.1 样品的处理：量取 100 mL 水样，或取适量水样稀释至 100 mL。如果水样的颜色很深，加入 3 mL氢氧化铝悬浮液(29.1.3.4)混匀，令其沉淀并过滤。如果水样中含有硫化物、亚硫酸盐或硫代硫酸盐，则加入 1 mL 过氧化氢(29.1.3.7)，搅拌 1 min。

29.1.5.2 样品的滴定：pH7～10 范围内的水样可直接滴定。若水样的 pH 不在此范围内，用硫酸溶液(29.1.3.6)或氢氧化钠溶液(29.1.3.5)调至 pH7～10。加入 1.0 mL 铬酸钾指示液(29.1.3.1)，用硝酸银标准滴定液(29.1.3.3)滴定至带粉红的黄色为终点。辨别终点时要保持色调为一致。

滴定 100 mL 的蒸馏水，确定试剂空白值。

29.1.6 记录与计算

按下式计算样品中氯化物的浓度：

$$\rho_{Cl}=\frac{(A-B)\times cAgNO_3\times 35.45\times 1\,000}{V} \quad \cdots\cdots(59)$$

式中：$\rho_{Cl}$——水样中氯化物的浓度，mg/L-Cl；

$A$——滴定水样消耗的硝酸银标准滴定液体积，mL；

$B$——滴定空白消耗的硝酸银标准滴定液体积，mL；

$cAgNO_3$——硝酸银滴定液浓度，mol/L；

$V$——量取水样的体积，mL。

29.1.7 精密度和准确度

29.1.8 注意事项

硝酸银标准滴定液应每隔 48 h 一次。存放处应避免阳光直射。

表 28　水样品氯化物分析记录(银量滴定法)

海区_____调查船_____采样日期:_____年____月____日　　第_____页

分析日期:_____年____月____日　　共_____页

| 序号 | 站号 | 层次 m | 瓶号 | $AgNO_3$ 标准液 $A$,mL | | | $\overline{A}-\overline{B}$ | 水样含氯量 mg/L |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1 | 2 | 平均 | | |
| 1 | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | |
| 备注 | $cAgNO_3$= mol/L 空白 $B$ | | | | | | 检出限: g/L | |

分析者_____计算者_____校对者_____

## 30　盐度

### 30.1　盐度计法

实验室用的盐度计分为感应式、电极式两种类型。

### 30.1.1　适用范围和应用领域

适用于在陆地或船上实验室中测量海水样品的盐度。典型的仪器应用范围:

$$2 \ll S \ll 42,\ -2℃ \ll \theta \ll 35℃$$

### 30.1.2　基本原理

测量海水样品与标准海水在 101 325 Pa 下的电导率比 $R_0$,再查国际海洋学常用表,得出海水样品的实用盐度。或由式(60)计算:

$$S = a_0 + a_1 R_\theta^{\frac{1}{2}} + a_3 R_\theta^{\frac{3}{2}} + a_4 R_\theta^2 + a_5 R_\theta^{\frac{5}{2}}$$

$$+\frac{\theta-15}{1+K(\theta-15)}(b_0+b_1R_\theta^{\frac{1}{2}}+b_2R_\theta+b_3R_\theta^{\frac{3}{2}}+b_4R_\theta^2+b_5R_\theta^{\frac{5}{2}}) \quad \cdots\cdots(60)$$

式中：$a_0=0.008\ 0$　　$a_1=-0.169\ 2$　　$a_2=25.385$

$a_3=14.094\ 1$　　$a_4=7.026\ 1$　　$a_5=2.708\ 1$

$K=0.016\ 2$　　$b_0=0.000\ 5$　　$b_1=-0.005\ 6$

$b_2=-0.006\ 6$　　$b_3=-0.037\ 5$　　$b_4=0.063\ 6$

$b_5=-0.014\ 4$

$R_\theta$——被测海水与实用盐度为35的标准海水在温度为$\theta$时的电导率的比值(均在101 325 Pa下)。

30.1.3　试剂及其配制

标准海水。

30.1.4　仪器与设备

仪器型号不限，仅以WUS型感应式盐度计为例介绍测量方法。

主要技术指标：电导率比0.07～1.2；测量准确度0.01；测量：精密度0.003；盐度分辨率0.001；测温电桥准确度0.5℃。

30.1.5　分析步骤

30.1.5.1　准备：将被测样品放置至与标准海水温差在±2℃内，以备测量。

30.1.5.2　测温测盐检查

30.1.5.2.1　将温盐转换开关转到测温档，将读取的温度与室温比较，其偏差在±1℃范围内，则测温桥路正常。

30.1.5.2.2　将储水杯下面的放水旋钮拧紧。将盐度已知的海水置于电导池下面的进水管处，电导池旋塞置进水位置，打开气泵开关，用左手中指按紧储水杯上面的气孔，此时海水将缓缓注入电导池。当电导池出水口有少许海水溢入储水杯时，即将电导池进水旋塞置关闭位置，放开手指，关闭气泵，此时电导池内充满海水。根据实测水温，从仪器面板温度换算表上查出对应的$R_2$值，将$R_2$置于相应的位置。将温盐转换开关转到测盐档，$R_0$旋钮置于已知海水电导率比的位置，调节$R_1$旋钮，指零表头指零，则测盐系统正常。

30.1.5.3　定标

30.1.5.3.1　将标准海水缓缓充入电导池内，清洗1～2次后，测量标准海水的温度，记入记录表内。

30.1.5.3.2　从仪器面板温度换算表上查出对应的$R_2$值，并将$R_2$旋钮旋至此值。

30.1.5.3.3　按标准海水盐度值查国际海洋学常用表Ⅰ$_a$给出电导率比$R_{15}$，根据所测温度$t$和电导率比$R_{15}$查海洋学常用表Ⅱ$_a$，给出盐度修正量$\Delta S$，按公式$S=S_{未修正}+\Delta S$，求得$S_{未修正}$，再从表Ⅰ$_a$查出对应的电导比$R_t$。此值即为所测温度$t$(℃)下，标准海水电导率比的定标值。

例：标准海水盐度值$S=34.544$

电导池温度　$\theta=21$℃

由Ⅰ$_a$表查出　$R_{15}=0.988\ 35$

由Ⅱ$_a$表查　$t=21$℃，$R_{15}=0.98$～$0.99$得$\Delta S=-0.001$

$S_{未修正}=S-\Delta S=34.545$

查Ⅰ$_a$表　$R_{21}=0.988\ 38$

将标准海水的定标值$R_t$旋到电导率比的相应位置上。

30.1.5.3.4　将温盐转换开关转到测盐档，调节$R_1$旋钮，使指零表头指零，关闭搅拌，将水放掉。如此重复充灌调节，直到出现重复读数为止，即完成仪器定标。将$R_1$值记入记录表内。

30.1.5.4　样品测量

启动气泵，将样品水缓缓吸入电导池内，清洗1～2次。当样品水从电导池溢水口溢出时，立即关闭电导池进水旋塞，断开气泵电源，启动搅拌。温盐转换开关转到测湿档，测量海水样品的温度，记入记录

表内。将温盐转换开关转到测盐档，调节 $R_t$ 旋钮，使指零表头指零，关闭搅拌，放掉电导池的水样。若两次测量，电导比旋钮最后一位变动小于 6 时，则认为两次测量是重复的，将测得的海水样品的电导率比 $R_t$ 数值记入表 28 内。

30.1.6 记录与计算

计算实用盐度有以下两种方法：

30.1.6.1 计算机处理

运用公式编制程序计算，计算结果应表示至小数点后第三位。

30.1.6.2 查国际海洋学常用表

若在 15℃下测得电导率比值 $R_{15}$ 时，可由表 $I_a$ 内插表 $I_b$，直接得到实用盐度。

例 1：在 15℃时测得的电导率比为 0.954 27。

查表 $I_a$ $R_{15}=0.954\ 20\rightarrow S=33.214$

$R_{15}=0.954\ 30\rightarrow \underline{S=33.217}$

$\delta S=3\times10^{-3}$

查内插表 $I_b$（$\delta S=3\times10^{-3}$）

$\delta R\times10^5=7\rightarrow\Delta S=2\times10^{-3}$

则 $R_{15}=0.95427$ 时，实用盐度

$$S=33.214+2\times10^{-3}=33.216$$

也可以查表 $I_a$，然后用内插法计算得实用盐度。

在温度 $\theta$ 下测得电导率比值 $R_\theta$，可查表 $I_a$ 和表 $I_b$ 确定未修正盐度 $S_{未修正}$，据所测电导率比值 $R_\theta$ 和温度 $\theta$，查表 $II_a$ 和表 $II_b$ 确定修正量 $\Delta S$。实用盐度 $S=S_{未修正}+\Delta S$。

例 2：当温度为 28.6℃时，测得电导率比为 0.823 54。

查表 $I_a$ 和表 $I_b$，得 $S_{未修正}=28.195$

查表 $II_a$，$t=28.0\rightarrow\Delta S\times10^3=-40$

$t=29.0\rightarrow\underline{\Delta S\times10^3=-43}$

$\delta S\times10^3=-3$

$\delta t=28.6-28.0=6\times10^{-1}$

查表 $II_b$，$\left.\begin{matrix}\delta t\times10=6\\ \delta S\times10^3=3\end{matrix}\right\}\Delta' S\times10^3=2$

修正量 $\Delta S\times10^3=-40-2=-42$

实用盐度 $S=S_{未修正}+\Delta S=28.195-0.042=28.153$

30.1.7 精密度与准确度

30.1.8 注意事项

30.1.8.1 250 mL 样品瓶及瓶塞必须用同一水样严格清洗 3 次后，再装取测试水样。使用后的样品瓶应盛有部分海水，在下一次取样时放掉。

30.1.8.2 向电导池内充灌海水样品时，要注意避免电导池内有气泡产生。若有气泡，测量读数一般会偏小，此时应重新充灌测量。产生气泡的原因较多，主要有以下几种：

30.1.8.2.1 充灌速度太快，气泡来不及逸出而附着在电导池壁上。消除方法：调节储水杯上面的调速小螺丝，使充灌时间大于 10 s。

30.1.8.2.2 电导池被脏物或油垢污染，容易附着气泡，一般情况下，可用配制的 30%洗洁净溶液充灌清洗，再用蒸馏水清洗。特别情况下，需拆下电导池壳清除油污或脏物时，应特别小心，不要损坏电导池内的热敏电阻加热器。

30.1.8.2.3 热敏电阻的密封环节有漏气处，容易引进气泡。可适当拧紧螺丝，但不宜过紧，以免损坏热敏电阻。

30.1.8.2.4 进水旋塞磨损，气泡和水会同时进入电导池。可将旋塞左边有机玻璃螺母拧紧。若还不行，可取出旋塞，将孔清洗干净，薄薄地涂上一层真空脂(不可涂得过多，以免污染电导池)，装上旋塞。

30.1.8.3 向电导池充灌水样时，要先把进水管内的残留水样放掉，擦干进水管，再按分析步骤中所述程序进行。否则，残留水会污染水样。

30.1.8.4 连续测量时，应用标准海水或工作副标准海水定时检验仪器，并将检测的数值填入记录表内。间断测量时，按需要随时检验校准仪器，确保测量数据的准确可靠，并将校准的情况，记入记录表内，以备分析参考。

30.1.8.5 加热器一般在仪器调节温度补偿时使用，测量时不用。电导池无水时，严禁开加热器，以免烧坏加热器和探头。

30.1.8.6 经常注意泄放储水杯内的残水，切不可使存水接近气孔。否则，开气泵时会把水吸入气泵，损坏气泵。

表 29 水样品盐度测定记录(盐度计法)

海区_____调查船_____采样日期：_____年___月___日　　第_____页

仪器型号_____测定日期：_____年___月___日　　共_____页

| 序号 | 站　号 | 层　次<br>m | 瓶　号 | 测定时水温 $Q$<br>℃ | 电导率比 $R_s$ | $S_{未修正}$ | $\Delta S$ | 实用盐度 $S$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | |
| 备注 | | | | | | 查国际海洋学常用表 $I_a$、$I_b$ | 查国际海洋学常用表 $I_a$、$I_b$ | $S_{未修正}+\Delta S$ |

分析者_____计算者_____校对者_____

## 31 浑浊度

### 31.1 目视比浊法

#### 31.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于近海海域和大洋水浊度的测定。

本规范规定 IL 纯水中含高岭土 1 mg 的浊度为一度。

水样中具有迅速下沉的碎屑及粗大沉淀物都可被测定为浊度。不洁净的玻璃器皿和空气泡，以及扰乱水样表面能见度的振动都能造成虚假结果。

水样保存，在取样当天测定浊度，如果不可避免要保持更长时间，将水样保存暗处可达 24 h。如若在样品中加 0.5 g/L $HgCl_2$ 固定剂，可保存 22 d。

#### 31.1.2 方法原理

浊度与透视度成反比关系，水样与标准系列进行透视度比测，定值。

#### 31.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂均指分析纯，水指无浊纯水或等效纯水。

31.1.3.1 无浊纯水

取蒸馏水或去离子水，通过 0.2 μm 滤膜抽滤，贮于聚乙烯桶中，用过滤水淋洗聚乙烯桶二次，弃去初滤水 200 mL，最好当天制备。

31.1.3.2 0.2 μm 滤膜

31.1.3.3 二氯化汞溶液：50 g/L。

**注意**：二氯化汞剧毒，小心操作！

称取 5.0 g 二氯化汞($HgCl_2$)溶于少量水中并稀释至 100 mL，贮于棕色试剂瓶中。

31.1.3.4 焦磷酸钠溶液：50 g/L。

称取 5.0 g 焦磷酸钠($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$)于 100 mL 量瓶中，加水溶解并稀释至标线。

31.1.3.5 高岭土(机选特号)

31.1.3.6 浊度标准贮备溶液：

31.1.3.6.1 将高岭土置于 105℃±1℃烘箱中烘干 2 h，移入盛有硅胶的干燥器中，冷却 30 min。

31.1.3.6.2 称取高岭土 3～5 g 样品，置于玛瑙研体中加少量水调成稀糊状，研磨约 50 min，全部转移入 1 000 mL 量筒中，补加纯水到 1 000 mL 标线处，充分搅拌均匀后，在 20℃±0.5℃下静置 24 h。

31.1.3.6.3 用虹吸法吸取上层 800 mL 悬浊液移入第二个 1 000 mL 量筒中，补加无浊纯水到 1 000 mL标线处，充分搅匀后，再次置于 20℃±0.5℃下静放 24 h。

31.1.3.6.4 用虹吸法吸除上层液 800 mL，留取底层 200 mL 悬浊液并加纯水到 1 000 mL 标线，然后盛于 1 000 mL 棕色试剂瓶中，塞严保存。此即为浊度标准贮备液。

31.1.3.6.5 浊度标准贮备液浊度的标定：

量取标准贮备液 50.0 mL 于恒重($W_1$)的蒸发皿中，置于水浴锅上蒸干，移于 105℃干燥箱中，烘干 2 h，置于硅胶干燥器中冷却 30 min，称重($W_2$)。

重复上述烘干、冷却、称重步骤，直到两次重量差小于 0.2 mg，按式(61)计算贮备液浊度：

$$c_{贮}(\text{mg/mL}) = \frac{W_2(g) - W_1(g)}{50.0\ \text{mL}} \times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(61)$$

此标准贮备液浊度＝浓度(mg/mL)×1 000

31.1.3.7 浊度标准中间液：

准确量取一定体积($V$，mL)含有 250 mg 高岭土的标准贮备液(31.1.3.6)于 1 000 mL 量瓶中，加入 1.0 g 二氯化汞($HgCl_2$)，溶解后，补加无浊纯水(31.1.3.1)至标线，充分混匀，转入具橡皮塞的棕色试剂瓶中。此标准中间液浓度为 0.25 mg/mL；浊度为 250 度。

取标准贮备液体积计算公式(见式 62):

$$V = \frac{250\ \text{mg}}{c_{贮}(\text{mg/mL})} \qquad \cdots\cdots(62)$$

31.1.3.8 浊度标准使用液:

移取 40.0 mL 浊度标准中间液(31.1.3.7)于 100 mL 量瓶中,加入 0.50 mL 焦磷酸钠溶液(31.1.3.4),加无浊纯水(31.1.3.1)至标线,混匀。此液浊度为 100 度。

31.1.4 仪器及设备

——具塞比色管:100 mL;

——具塞比色管架:2 台;

——移液吸管:5,10,15,20,50 mL;

——量瓶:100,250,500,1 000 mL;

——量筒:10,50,100,500,1 000 mL;

——抽滤瓶:1 个;

——干燥器:2 个;

——蒸发皿:6 个;

——玛瑙研钵:1 个;

——一般实验室常备仪器和设备。

31.1.5 分析步骤

31.1.5.1 0~10 度标准系列:

取 12 支 100 mL 具塞比色管,分别加入浊度标准使用液(31.1.3.8)0,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,6.00,7.00,8.00,9.00,10.0 mL,再加入 50.0 mL 二氯化汞(31.1.3.3)溶液,然后再加无浊纯水(31.1.3.1)至标线,混匀。此系列浊度分别为 0,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,6.00,7.00,8.00,9.00,10.0°。

31.1.5.2 水样测定

将混匀的水样,倾入具塞比色管中至标线,立即同标准系列比较定量。0~10°范围的测定,用黑色背景,垂直目视比较而定,10 度以上用黄色方格坐标纸为背景,水平透视方格线条的清晰程度而定量。

31.1.6 记录与计算

将测定值记入(目视比浊法)浑浊度记录表,取两位有效读数。

若水样浊度超过 100 度,则需用无浊纯水稀释水样至可测范围,将测定值乘以稀释倍数($\frac{V_2}{V_1}$;1+1 等于 2 倍稀释),即为原水样浊度。

31.1.7 精密度和准确度

三个实验室分析了用无浊纯水配制水样,浓度分别为:7.0 mg/L;50.0 mg/L;重复性相对标准偏差为 3.78%,相对误差为 4.10%。

31.1.8 注意事项

31.1.8.1 每次量取水样或标准液时,必须将水样瓶横放,上下强烈振荡 30 次后,立即取出水样。

31.1.8.2 玻璃试剂瓶磨口与磨口塞之间,在启瓶对磨中,可增大所盛液体的浊度。因此所用水样瓶及试剂瓶,均应配换橡胶塞,并将胶塞置于盛纯水的烧杯中煮沸 2 h。

31.1.8.3 样品贮存时,每 500 mL 水样可加 5 mL 二氯化汞(31.1.3.3)即可。

31.2 分光光度法

31.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于近海海域和大洋水浊度的测定。

水样中具有迅速下沉的碎屑及粗大沉淀物都可被测定为浊度。不洁净的玻璃器皿和空气泡,以及扰

乱水样表面能见度的振动，都能造成虚假结果。

水样保存，在取样当天测定浊度。如果不可避免要保持更长时间，将水样保存暗处可达 24 h，若在样品中加 0.5 g/L $HgCl_2$ 固定剂，可保存 22 d。

水样中存在有色物质，会使测得浊度偏高，可改选适当波长或取水样上清液作参比，消除颜色的干扰。

31.2.2 方法原理

透射水样的光束，可被悬浊颗粒散射和吸收而消减，光的消减量与浊度成正相关。测定透过水样光量的消减值，与标准系列相比较而定值。

31.2.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂均为分析纯，水为无浊水或等效纯水。

本法所用试剂及其配制、序号与目视比浊法(31.1.3.1～31.1.3.7)相同。

31.2.4 仪器与设备

——船用分光光度计；

——具胶塞试剂瓶；

——一般实验室常备仪器和设备。

31.2.5 分析步骤

31.2.5.1 绘制工作曲线

31.2.5.1.1 准确量取 200 mL 250 度标准中间液(31.2.3.7)，移入 500 mL 量瓶中，加入 0.5 mL 焦磷钠酸溶液(31.2.3.4)，然后加入无浊纯水(31.2.3.1)至标线，混匀。此液浊度为 100 度。

31.2.5.1.2 取 12 支 50 mL 具塞比色管，分别加入 100 度标准液 0，0.50，1.50，2.50，3.50，4.50，5.00，15.0，25.0，35.0，45.0，50.0 mL，向各管补加无浊纯水(27.2.3.1)至标线。各管浊度分别为 0，1.0，3.0，5.0，7.0，9.0，10，30，50，70，90，100°。

31.2.5.1.3 每次振荡混匀一管，立即倒入 5 cm 测定池，以无浊纯水(31.2.3.1)为参比液，于 450 nm 处测定吸光值。

31.2.5.1.4 依次逐个测定，以所得吸光值为纵坐标，浊度为横坐标绘制工作曲线。

31.2.5.2 水样测定

31.2.5.2.1 将水样振荡混匀，按 31.2.5.1.3 的步骤测定吸光值，查工作曲线或用线性回归方程计算得浊度值。

31.2.5.2.2 若水样浊度超过 100°时，用无浊纯水稀释到曲线范围内，再测定吸光值，查工作曲线得浊度($F$)。

31.2.6 记录与计算

将测得数据记入表 30 及表 31 中。若水样经稀释按下式计算其浓度：

$$Tu = \frac{F \times (A + C)}{c}$$

式中：$Tu$——水样的浑浊度，度；

$A$——无浊纯水体积，mL；

$c$——原水样体积，mL；

$F$——查工作曲线所得到的浊度值，°。

31.2.7 精密度和准确度

三个实验室共同测定浊度为 7.0 mg/L，50.0 mg/L 的人工合成水样，重复性相对标准偏差 6.7%，相对误差为 5.1%。

31.2.8 注意事项

31.2.8.1 在测定吸光值时，要迅速，从水样或标准样充分振匀后入测定池中算起，须在 3 min 内测读

完毕。

31.2.8.2 其他注意事项，见 31.1.8。

31.3 浊度计法

31.3.1 适用范围和应用领域

见 31.1.1 条，本法与比浊法相同。

31.3.2 方法原理

以一定光束照射水样，其透射光的强度与无浊纯水透射光的强度相比较而定值。

31.3.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂均匀分析纯，水为无浊水或等效纯水。

31.3.3.1 无浊纯水：

同 31.1.3.1。

表 30 水样品浊度测定标准曲线数据记录

（ 法）

第_____页

仪器型号_____测定日期：_____年____月____日

共_____页

| 序 号 | 加标准使用液 mL | 浊度 (°) | 吸光值 $A_w$ 或读数 | | | $\overline{A}_i-\overline{A}_0$ | 残差 $d_{A_i}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 平均 | | |
| 1 | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | |
| 备注 | 标准使用液浊度： 度定容： mL | | | | | 线性回归拟标准曲线方程：<br>$A=a+bx$<br>（$a=$ $b=$ $r=$ ）<br>$dA_i=A-(\overline{A}_i-\overline{A}_0)$<br>$A$ 由标准曲线方程算出<br>测定波长： nm<br>测定池光程： cm | |

图附本页后

测定者_____计算者_____校对者_____

表 31　水样品浊度测定记录

（　法）

海区_____调查船_____采样日期：_____年____月____日　　第_____页

仪器型号_____测定日期：_____年____月____日　　共_____页

| 序号 | 站号 | 层次 m | 瓶号 | 时间(日,时,分) | | 吸光值 $A_w$ 或浊度(度) | | | $\bar{A}_w-\bar{A}_b$ | 水样浊度(°) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 采样 | 测定 | 1 | 2 | 平均 | | |
| 1 | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | |
| 备注 | | | | | $A_b$ | | | | | |

分析者_____计算者_____校对者_____

31.3.3.2　二氯化汞($HgCl_2$)：50 g/L

同 31.1.3.8。

31.3.4　仪器及设备

——光电式浑浊度计：型号不限，仅以 GDS-3 型为例；

——具胶塞试剂瓶；

——一般实验室常备仪器和设备。

31.3.5　分析步骤

31.3.5.1　浊度计接通电源，将光源灯预热 15～30 min。

31.3.5.2　测定低浊度(0～30°)水样，用长型测定池。

31.3.5.2.1　用无浊纯水作参比调零：将无浊纯水倾入测定池内，并把测定池有号码的一面对着仪器测

定槽右端，盖上盖子，缓慢地旋转微调，将表针调至表盘右端零标线处，即可取出测定池。

31.3.5.2.2 水样测定：将被测水样倾入测定池的标线处，然后放回仪器的测定槽内，测定池有号码的一面对着测定槽的右端，盖上盖子，可直接读数。

31.3.5.3 测定高浊度(20～100°)水样，用短型测定池。

31.3.5.3.1 将无浊纯水样注入高浊度测定池至标线处，然后把20度基准板对着测定池有号码一端插入，将测定池有号码的一面对着仪器测定槽的一端，放入测定槽中间。

31.3.5.3.2 盖上测定槽盖子，缓慢调节微调，将表针调至右端20度刻度值上。

31.3.5.3.3 取下20度基准板，重新注入被测水样至测定池的标线，然后将水样测定池放入测定槽中间，盖上盖子，可直接读数。

31.3.5.4 当水样浑浊度超过100度时，可用无浊纯水进行稀释后，再进行测定，浊度计算见31.2.6。

31.3.6 记录与计算

将测定值记入(浊度计法)浑浊度记录表30。

31.3.7 精密度和准确度

六个实验室共同测定浊度为4.5 mg/L，25 mg/L的人工合成水样，重复性相对标准偏差为1.1%，相对误差为0.70%。

31.3.8 注意事项

31.3.8.1 在测定浊度时，要迅速，从水样或标样充分振匀后倒入测定池中算起，须在2 min内测读完毕。

31.3.8.2 其他注意事项见31.1.8。

## 32 溶解氧

### 32.1 碘量法

32.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于大洋和近岸海水及河水、河口水溶解氧的测定。

32.1.2 方法原理

水样中溶解氧与氯化锰和氢氧化钠反应，生成高价锰棕色沉淀。加酸溶解后，在碘离子存在下即释出与溶解氧含量相当的游离碘，然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定游离碘，换算溶解氧含量。

32.1.3 试剂及其配制

除另有说明，所用试剂均为分析纯，水为蒸馏水或等效纯水。

32.1.3.1 氯化锰溶液：

称取210 g氯化锰($MnCl_2 \cdot 4H_2O$)，溶于水，并稀释至500 mL。

32.1.3.2 碱性碘化钾溶液：

称取250 g氢氧化钠(NaOH)，在搅拌下溶于250 mL水中，冷却后，加75 g碘化钾(KI)，稀释至500 mL，盛于具橡皮塞的棕色试剂瓶中。

32.1.3.3 硫酸溶液：1+1。

在搅拌下，将50 mL浓硫酸($H_2SO_4$，$\rho=1.84$ g/mL)小心地加到同体积的水中，混匀。盛于试剂瓶中。

32.1.3.4 硫代硫酸钠溶液：$c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)=0.01$ mol/L。

配制及标定见33.1.3.4。

32.1.3.5 淀粉溶液：5 g/L。

见33.1.3.6。

32.1.3.6 碘化钾：(KI，化学纯，干燥)。

32.1.3.7 碘酸钾标准溶液：$c(1/6KIO_3)=0.010\ 0$ mol/L

称取 3.567 g 碘酸钾($KIO_3$,优级纯,预先在 120℃烘 2 h,置于硅胶干燥器中冷却),溶于水中,全量移入 1 000 mL 量瓶中,加水至标线,混匀。置于冷暗处,有效期为一个月。使用时量取 10.00 mL 加水稀释至 100 mL,此液浓度为 0.010 0 mol/L。

32.1.4 仪器及设备

——水样瓶:容积 125 mL 左右,瓶塞为锥形,磨口要严密,容积须经校正;

——玻璃管:直径 5～6 mm,长 12 cm;

——乳胶管:直径同玻璃管,长 20～30 cm;

——溶解氧滴定管:25 mL,分刻度 0.05 mL;

——电磁搅拌器:转速可调至 150～400 r/min;

——玻璃磁转子:直径约 3～5 mm,长 25 mm;

——锥形烧瓶:250 mL;

——碘量瓶:250 mL;

——量筒:100 mL;

——烧杯:500,1 000 mL;

——双联打气球;

——试剂瓶:500 mL,5 个;棕色 10,2 500 mL;

——定量加液器:5 mL,4 个;

——移液吸管:20 mL;

——一般实验室常备仪器和设备。

32.1.5 分析步骤

32.1.5.1 水样的固定

打开水样瓶塞,立即用定量加液器(管尖插入液面)依序注入 1.0 mL 氯化锰溶液(32.1.3.1)和 1.0 mL 碱性碘化钾溶液(32.1.3.2),塞紧瓶塞(瓶内不准有气泡),按住瓶盖将瓶上下颠倒不少于 20 次。

32.1.5.2 测定步骤

32.1.5.2.1 样品固定后约 1 h 或沉淀完全后打开瓶塞(若在水样瓶中全量滴定,则勿摇动沉淀,小心地虹吸出上部澄清液),立即用定量加液器注入 1.0 mL 硫酸溶液(32.1.3.3)。

32.1.5.2.2 塞好瓶塞,反复颠倒样品瓶至沉淀全部溶解。

32.1.5.2.3 静置 5 min,小心打开溶解氧瓶塞,量取 100 mL(或适量)经上述处理后的水样,移入锥形瓶中(若全量滴定,可不移入锥形瓶),并顺瓶壁轻轻放入一个玻璃磁转子,将锥形瓶置于滴定台上。

32.1.5.2.4 将已标定的硫代硫酸钠溶液(32.1.3.4)注满溶解氧滴定管,开动电磁搅拌器,进行滴定。

32.1.5.2.5 待溶液呈淡黄色时,加 1 mL 淀粉溶液(32.1.3.5),继续滴定至蓝色刚刚退去。

32.1.5.2.6 将滴定管读数记于溶解氧分析记录表 31 中。

32.1.6 记录与计算

a) 水样中溶解氧浓度(见式 63):

$$\rho_{O_2}=\frac{c\times V\times f_1\times 8}{V_1}\times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(63)$$

式中:$\rho_{O_2}$——水样中溶解氧浓度,mg/L;

$V$——滴定样品时用去硫代硫酸钠溶液体积,mL;

$c$——硫代硫酸钠溶液的浓度,mol/L;

$V_1$——滴定用全部或部分固定水样的体积,mL;

$f_1=\frac{V_2}{V_2-2}$,其中 $V_2$——固定水样总体积(水样瓶的容积),mL;2 为试剂(28.1.3.1 和 28.1.3.2)体积,mL;

b）饱和度的计算

$$氧的饱和度(\%) = O_2/O'_2 \times 100$$

式中：$O_2$——测得的含氧量，mg/L；

$O'_2$——现场的水温及氯度条件下，样品中氧的饱和含量，mg/L。

32.1.7 精密度和准确度

32.1.8 注意事项

32.1.8.1 滴定临近终点，速度不宜太慢，否则终点变色不敏锐。如终点前溶液显紫红色，表示淀粉溶液变质，应重新配制。

32.1.8.2 水样中含有氧化性物质可以析出碘产生正干扰，含有还原性物质消耗碘产生负干扰。

表 32 水样品溶解氧分析记录

（碘量法）

海区_____调查船_____采样日期：_____年____月____日　　第_____页

分析日期：_____年____月____日　　共_____页

| 序号 | 站号 | 层次 m | 瓶号 | 容积 mL | 时间(日,时,分) | | $Na_2S_2O_3$ 液 $V$,mL | | | 样品含溶解氧 mg/L |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 采样 | 分析 | 1 | 2 | 平均 | |
| 1 | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | |
| 备注 | 检出限： | | | | 标定 | | | | | $f=$ |
| | | | | | | | | | | $f=$ |

分析者_____计算者_____校对者_____

## 33 化学需氧量

### 33.1 碱性高锰酸钾法

#### 33.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于大洋和近岸海水及河口水化学需氧量的测定。

#### 33.1.2 方法原理

在碱性加热条件下，用已知量并且是过量的高锰酸钾，氧化海水中的需氧物质。然后在硫酸酸性条件下，用碘化钾还原过量的高锰酸钾和二氧化锰，所生成的游离碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

#### 33.1.3 试剂及其配制

除非另有说明，所用试剂均为分析纯，所用水均为蒸馏水或等效纯水。

33.1.3.1 氢氧化钠溶液：

称取 250 g 氢氧化钠(NaOH)，溶于 1 000 mL 水中，盛于聚乙烯瓶中。

33.1.3.2 硫酸溶液：1+3。

在搅拌下，将 1 体积浓硫酸($H_2SO_4$，$\rho$=1.84 g/mL)慢慢加入 3 体积水中，趁热滴加高锰酸钾溶液(33.1.3.5)，至溶液略呈微红色不褪为止，盛于试剂瓶中。

33.1.3.3 碘酸钾标准溶液：$c(1/6KIO_3)=0.010\ 0$ mol/L

称取 3.567 g 碘酸钾($KIO_3$，优级纯，预先在 120℃烘 2 h，置于干燥器中冷却)，溶于水中，全量移入 1 000 mL 棕色量瓶中，稀释至标线，混匀。置于阴暗处，有效期为 1 个月，此溶液为 0.100 mol/L。

使用时稀释 10 倍，即得 0.010 0 mol/L 碘酸钾标准溶液。

33.1.3.4 硫代硫酸钠标准溶液：$c(Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O)=0.01$ mol/L

称取 25 g 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$)，用刚煮沸冷却的水溶解，加入约 2 g 碳酸钠，移入棕色试剂瓶中，稀释至 10 L，混匀。置于阴凉处。

浓度的标定：

移取 10.00 mL 碘酸钾标准溶液(33.1.3.3)，沿壁流入硫量瓶中，用少量水冲洗瓶壁，加入 0.5 g 碘化钾(33.1.3.7)，沿壁注入 1.0 mL 硫酸溶液(33.1.3.2)，塞好瓶塞，轻荡混匀，加少许水封口，在暗处放置 2 min。轻轻旋开瓶塞，沿壁加入 50 mL 水，在不断振摇下，用硫代硫酸钠溶液(33.1.3.4)滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 mL 淀粉溶液(33.1.3.6)，继续滴定至溶液蓝色刚褪去为止。重复标定，至两次滴定读数差小于 0.05 mL 为止。按式(64)计算其浓度：

$$c(Na_2S_2O_3)=\frac{10.00\times 0.010\ 0}{VNa_2S_2O_3} \qquad \cdots\cdots(64)$$

式中：$cNa_2S_2O_3$——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

$VNa_2S_2O_3$——硫代硫酸钠标准溶液体积，mL。

33.1.3.5 高锰酸钾溶液：$c(1/5KMnO_4)=0.01$ mol/L。

称取 3.2 g 高锰酸钾($KMnO_4$)，溶于 200 mL 水中，加热煮沸 10 min，冷却，移入棕色试剂瓶中，稀释至 10 L，混匀。放置 7 d 左右，用玻璃砂芯漏斗过滤。

33.1.3.6 淀粉溶液：5 g/L。

称取 1 g 可溶性淀粉，用少量水搅成糊状，加入 100 mL 煮沸的水，混匀，继续煮至透明。冷却后加入 1 mL 乙酸，稀释至 200 mL，盛于试剂瓶中。

33.1.3.7 碘化钾(KI)

#### 33.1.4 仪器及设备

——溶解氧滴定管：25 mL；

——定量加液器：5 mL；

——移液管：2，10 mL；

——碘量瓶:250 mL;
——具塞三角烧瓶:250 mL;
——试剂瓶:500 mL,棕色瓶 2 500,10 000 mL,聚乙烯瓶 1 000 mL;
——量筒:100,500,1 000 mL;
——滴瓶:125 mL;
——玻璃砂芯漏斗:G4;
——定时钟或秒表;
——电磁搅拌器:转速可调至 140～150 r/min;
——玻璃磁转子:直径约 3～5 mm,长 25 mm;
——双联打气球;
——圆型电热板:1 000 W;
——一般实验室常备仪器和设备。

33.1.5 分析步骤

33.1.5.1 取 100 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中(测平行双样,若有机物含量高,可少取水样,加蒸馏水稀释至 100 mL)。加入 1 mL 氢氧化钠溶液(33.1.3.1)混匀,加 10.00 mL 高锰酸钾溶液(33.1.3.5),混匀。

33.1.5.2 于电热板上加热至沸,准确煮沸 10 min(从冒出第一个气泡时开始计时)。然后迅速冷却到室温。

33.1.5.3 用定量加液器加入 5 mL 硫酸溶液(33.1.3.2),加 0.5 g 碘化钾(33.1.3.7),混匀,在暗处放置 5 min。在不断振摇或电磁搅拌下,用已标定的硫代硫酸钠标准溶液(33.1.3.4)滴定至溶液呈淡黄色,加入 1 mL 淀粉溶液(33.1.3.6),继续滴至蓝色刚退去为止,记下滴定数 $V_1$。两平行双样滴定读数相差不超过 0.10 mL。

另取 100 mL 重蒸馏水代替水样,按步骤 33.1.5.1～33.1.5.3 测定分析空白滴定值 $V_2$。

33.1.6 记录与计算

a) 将滴定管读数($V_1$、$V_2$)记入化学需氧量分析记录表 32 中。

b) 按式(65)计算化学需氧量(COD):

$$COD = \frac{c(V_2 - V_1) \times 8.0}{V} \times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(65)$$

式中:$c$——硫代硫酸钠的浓度,mol/L;

$V_2$——分析空白值滴定消耗硫代硫酸钠溶液的体积,mL;

$V_1$——滴定样品时硫代硫酸钠的体积,mL;

$V$——取水样体积,mL;

COD——水样的化学需氧量,mg/L-$O_2$。

33.1.7 精密度和准确度

33.1.8 注意事项

33.1.8.1 水样加热完毕,应冷却至室温,再加入硫酸和碘化钾,否则游离碘挥发而造成误差。

33.1.8.2 化学需氧量的测定是在一定反应条件下试验的结果,是一个相对值,所以测定时应严格控制条件,如试剂的用量、加入试剂的次序、加热时间及加热温度的高低,加热前溶液的总体积等都必须保持一致。

33.1.8.3 用于制备碘酸钾标准溶液的纯水和玻璃器皿须经煮沸处理,否则碘酸钾溶液易分解。

表 33　水样品化学需氧量分析记录

（碱性高锰酸钾法）

海区_____调查船_____采样日期：_____年____月____日　　第_____页

分析日期：_____年____月____日　　共_____页

| 序号 | 站　号 | 层　次 m | 瓶　号 | 时间(日,时,分) | | $Na_2S_2O_3$ 溶液 $V$,mL | | | $\overline{V}_b-\overline{V}$ | 化学需氧量 mg/L |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 采　样 | 分　析 | 1 | 2 | 平　均 | | |
| 1 | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | |
| 备注 | 取样：100 mL<br>检出限： | | | 空白 $V_b$<br>测定 | | | | | 标定 | $f=$<br>$f=$ |

分析者_____计算者_____校对者_____

表 34　5日生化需氧量分析记录

（5日 20℃培养法）

第_____页

海区_____　调查船_____　采样日期：_____年____月____日　分析日期：_____年____月____日　共_____页

| 序号 | 站号 | 层次 m | 培养时间 d,h | 稀释倍数 | | 培养前溶解氧,mg/L | | | | | | | | 培养后溶解氧,mg/L | | | | | | | | | $D_1-D_2$ | $D_3-D_4$ | 5日生化需氧量 mg/L |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 水样 | | | | 稀释水 | | | | 水样 | | | | | 稀释水 | | | | | | |
| | | | | $f_1$ | $f_2$ | 滴定读数,mL | | | $D_1$ | 滴定读数,mL | | | $D_3$ | 瓶号 | 滴定读数,mL | | | $D_2$ | 瓶号 | 滴定读数,mL | | | $D_4$ | | | |
| | | | | | | 1 | 2 | 平均 | | 1 | 2 | 平均 | | | 1 | 2 | 平均 | | | 1 | 2 | 平均 | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| 备注 | 检出限： | 准化记录 | $c1/6KIO_3=0.010\ 00$ mol/L　耗 $Na_2S_2O_3$ 溶液 $V_1=$　　mL<br>$V=20.00$ mL　$f=\frac{20.00}{V_1}$ |
|---|---|---|---|

分析者_____计算者_____校对者_____

## 34 生化需氧量

### 34.1 五日培养法($BOD_5$)

#### 34.1.1 适用范围和应用领域

本法可用于海水的生化需氧量的测定。

#### 34.1.2 方法原理

水体中有机物在微生物降解的生物化学过程中，消耗水中溶解氧。用碘量法测定培养前和后两者溶解氧含量之差，即为生化需氧量，以氧的 mg/L 计。培养五天为五日生化需氧量($BOD_5$)。

水中有机质越多，生物降解需氧量也越多，一般水中溶解氧有限，因此，须用氧饱和的蒸馏水稀释。为提高测定的准确度，培养后减少的溶解氧要求占培养前溶解氧的 40%～70%为适宜。

#### 34.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂均为化学纯，水为蒸馏水或等效纯水。

##### 34.1.3.1 氯化钙溶液：27.5 g/L

溶解 27.5 g 氯化钙($CaCl_2$)于水中，稀释至 1 L，盛于试剂瓶中。

##### 34.1.3.2 三氯化铁溶液：0.25 g/L

溶解 0.25 g 三氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)于水中，稀释至 1 L。盛于试剂瓶中。

##### 34.1.3.3 硫酸镁溶液：22.5 g/L

溶解 22.5 g 硫酸镁($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)于水中，稀释至 1 L。盛于试剂瓶中。

##### 34.1.3.4 磷酸盐缓冲溶液：pH≈7.2

溶解 8.5 g 磷酸二氢钾($KH_2PO_4$)，21.75 g 磷酸氢二钾($K_2HPO_4$)，33.4 g 磷酸氢二钠($Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$)和 1.7 g 氯化铵($NH_4Cl$)于约 500 mL 水中，稀释至 1 L。此缓冲溶液 pH 为 7.2，不需再作调节。

测定溶解氧所需试剂及其配制，见溶解氧测定(32.1.3.1～32.1.3.7)。

#### 34.1.4 仪器及设备

——自动调温(20℃±1℃)培养箱：不透光，以防光合作用产生溶解氧；

——培养瓶：250～300 mL 特制的 BOD 瓶(具磨口塞和供水封用的喇叭口，见图 19)，或试剂瓶。所用培养瓶的容积均须校准，编号记录；

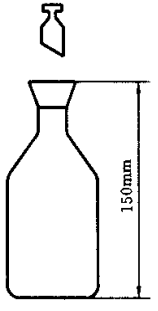



图 19 BOD 瓶示意图

——大玻璃瓶：20 L；

——量筒：2 000 mL；

——其他仪器和设备

见“溶解氧测定”(32.1.4)

——一般实验室常备仪器和设备。

#### 34.1.5 分析步骤

##### 34.1.5.1 稀释水的制备

在 20 L 大玻璃瓶中加入一定体积的水，经过曝气后(8～12 h)，使溶解氧接近饱和，盖严静置，备用。使用前于每升水中加磷酸盐缓冲溶液(34.1.3.4)，硫酸镁溶液(34.1.3.3)氯化钙溶液(34.1.3.1)，三氯化铁溶液(34.1.3.2)各 1 mL，混匀。

34.1.5.2 水样采集和培养

水样采集后应在 6 h 内开始分析，若不能，则在 4℃或 4℃以下保存，而且不得超过 24 h，并将贮存时间和温度与分析结果一起报告。

34.1.5.2.1 对未受污染海区的水样，可以直接取样。分装样品时，虹吸管的一头要插入培养瓶的底部，慢慢放水，以免带入气泡。直接测定当天水样和经过五天培养后水样中溶解氧的差值，即为五日生化需氧量。

34.1.5.2.2 对于已受污染海区的水样，必须用稀释水稀释后再进行培养和测定。水样稀释的倍数是测定的重要关键。稀释倍数的选择可根据培养后溶解氧的减少量而定，剩余的溶解氧至少有 1 mg/L。一般采用 20%～75%的稀释量。在初次作时，可对每个水样同时作 2～3 个不同的稀释倍数。

a) 稀释方法：量取一定体积的水样于 2 000 mL 量筒中，用虹吸管引入稀释水至 2 000 mL 刻度，用一插棒式混合棒(在玻璃棒的一端插入一块略小于所用量筒直径，约 2 mm 厚的橡皮板)，小心上下搅动，不可露出水面，以免带入空气；

b) 用虹吸管将稀释后的水样装入四个培养瓶中，至完全充满后轻敲瓶壁使瓶中可能混有的小汽泡逸出，盖紧瓶塞，用水封口；

另取四个编号的培养瓶，全部装入稀释水，盖紧后用水封口，作为空白；

c) 将各瓶的编号按操作顺序记录在表格中，每种样品各取一瓶立即测定溶解氧，其余放入 20℃±1℃的培养箱中；

d) 从开始培养的时间算起，经五昼夜后，取出样品，测定其溶解氧的剩余量。

34.1.5.3 溶解氧的测定及其浓度计算，见 32.1.5～32.1.6。

34.1.6 记录与计算

a) 将每种水样测定结果及时记录在表 33 中。

b) 按式(66)计算五日生化需氧量

$$BOD_5 = \frac{(D_1 - D_2) - (D_3 - D_4) \times f_1}{f_2} \qquad \cdots\cdots(66)$$

式中：$BOD_5$——五日生化需氧量，mg/L；

$D_1$——样品在培养前的溶解氧，mg/L；

$D_2$——样品在培养后的溶解氧，mg/L；

$D_3$——稀释水在培养前的溶解氧，mg/L；

$D_4$——稀释水在培养后的溶解氧，mg/L；

$f_1$——稀释水($V_3$)在样品($V_4$)中所占的比例；

$f_2$——水样($V_4$)在稀释水($V_3$)中所占的比例。

$$f_1 = \frac{V_3}{V_3 + V_4}; \qquad f_2 = \frac{V_4}{V_3 + V_4}$$

34.1.7 精密度和准确度

五个实验室，共同测定 100 个样品，浓度范围 1.3～200 mg/L-$O_2$，其重复性相对标准偏差为 2.4%。

34.1.8 注意事项

34.1.8.1 配制试剂和稀释水所用的蒸馏水不应含有机质、苛性碱和酸。

34.1.8.2 稀释水也可以采用新鲜天然海水，稀释水应保持在 20℃左右，并且在 20℃培养五天后，溶解氧的减少量应在 0.5 mg/L 以下。

34.1.8.3 水样在培养期间，培养水瓶封口处应始终保持有水，可用纸或塑料帽盖在喇叭口上以减少培养期间封口水的蒸发。经常检查培养箱的温度是否保持在20℃±1℃。样品在培养期间不要见光，以防光合作用产生溶解氧。

34.1.8.4 为使测定正确，尤其对初次操作者说来，可以用标准物质进行校验。常用的标准物质有葡萄糖和谷氨酸混合液。将葡萄糖和谷氨酸在103℃烘箱中干燥1 h，精确称取葡萄糖150 mg加谷氨酸150 mg溶解在1 000 mL蒸馏水中，其20℃ $BOD_5$为200 mg/L±37 mg/L。

34.2 两日培养法($BOD_2$)

除培养温度和培养时间外均与五日生化需氧量相同。

培养温度：30℃±0.5℃

培养时间：2 d。

计算：$BOD_2^{30}\times K=BOD_5^{20}$

式中：$BOD_2^{30}$——在30℃时，两日生化需养量；

$BOD_5^{20}$——在20℃时5日生化需养量；

K——根据各海域具体情况由实验确定的系数，建议用1.17。

## 35 总有机碳

35.1 过硫酸钾氧化法

35.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于河口、近岸以及大洋海水中溶解有机碳的测定。

35.1.2 方法原理

海水样品经酸化通氮气除去无机碳后，用过硫酸钾将有机碳氧化生成二氧化碳气体，用非色散红外二氧化碳气体分析仪测定。

35.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法所用试剂均为分析纯，水为无碳水或等效纯水。

将蒸馏水盛于全玻璃回流装置中，并按每升水加入10 g过硫酸钾($K_2S_2O_8$)和2 mL磷酸(35.1.3.2)，投入少许沸石，加热回流4 h后，换上全玻璃磨口蒸馏接收装置，蒸出无碳水，收集中间馏分于充满氮气的玻璃具塞瓶中。蒸馏装置需接一个内装活性碳和钠石灰的吸收管，以吸收外界进入的二氧化碳和有机气体。

35.1.3.1 高氯酸镁[$Mg(ClO_4)_2$]

35.1.3.2 磷酸($H_3PO_4$)：$\rho$=1.69 g/mL

35.1.3.3 过硫酸钾溶液：

称取4 g经重结晶处理的过硫酸钾($K_2S_2O_8$)溶于100 mL无碳水中，加几滴磷酸(35.1.3.2)，通氮气(35.1.3.7)除二氧化碳。临用时配制。

35.1.3.4 活性碳：在氮气氛下，于700℃活化4 h。

35.1.3.5 分子筛：5A。

35.1.3.6 碱石棉

35.1.3.7 氮气：纯度99.999%。

35.1.3.8 盐酸溶液：$c$(HCl)=0.5 mol/L。

35.1.3.9 盐酸羟胺溶液：

称取17.4 g盐酸羟胺($NH_2OH\cdot HCl$)溶于500 mL盐酸溶液(35.1.3.8)中。

35.1.3.10 邻苯二甲酸氢钾标准贮备溶液：

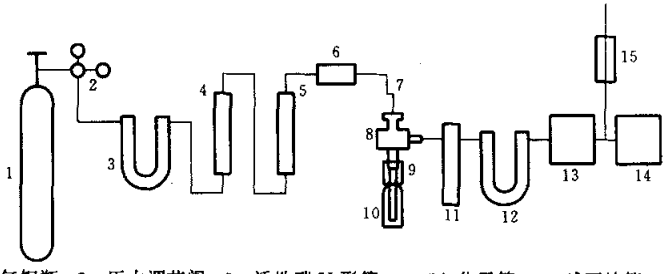
称取106.3 mg邻苯二甲酸氢钾($KHC_8H_4O_4$，先于110℃下烘干2～3 h)，溶于水后全量转入50 mL量瓶中，加水至标线，加少许氯化汞($HgCl_2$)，混匀。置冰箱保存。此溶液1.00 mL含碳1.00 mg。

35.1.3.11 邻苯二甲酸氢钾标准使用溶液：

移取 1.00 mL 标准贮备溶液(35.1.3.10)于 100 mL 量瓶，加水至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含碳 10.0 μg。有效期一周。

35.1.4 仪器及设备

——二氧化碳测定装置(见图 20)；
——非色散红外二氧化碳气体分析仪；
——玻管转子流量计：量程 0～500 mL/min；
——聚四氟乙烯密封通气夹具；
——高温炉；
——全玻璃回流蒸馏装置；
——玻璃滤器；
——玻璃纤维滤膜：于 450℃灼烧 4 h；
——安瓿瓶：10 mL，于 500℃灼烧 4 h；
——量瓶：25，50，100 mL；
——刻度吸管：10 mL；
——移液吸管：1 mL；
——样品瓶：25 mL；
——酒精喷灯；
——水浴锅；
——一般实验室常备仪器及设备。




1—高纯氮气钢瓶；2—压力调节阀；3—活性碳 U 形管；4—5A 分子筛；5—碱石棉管；6—流量计；7—不锈钢导管；8—聚四氟乙烯夹具；9—弹性胶管；10—安瓿瓶；11—盛盐酸羟胺溶液洗气瓶；12—无水高氯酸镁；13—二氧化碳分析仪；14—记录仪；15—尾气流量计

图 20 二氧化碳测定装置

35.1.5 分析步骤

35.1.5.1 绘制工作曲线

35.1.5.1.1 取 6 个 25 mL 量瓶，分别加入 0，1.25，2.50，5.00，7.50，10.0 mL 标准使用溶液(35.1.3.11)，加水至标线，混匀，加 1 滴磷酸(35.1.3.2)，通氮气(35.1.3.7)5 min 除去二氧化碳。

35.1.5.1.2 移取 4.00 mL 上述溶液于 10 mL 安瓿瓶中，加 1 mL 过硫酸钾溶液(35.1.3.3)，通氮气(200 mL/min)半分钟，立即于酒精喷灯焰上封口。于沸水浴中加热氧化 2 h 后取出，冷却至室温。

35.1.5.1.3 将安瓿瓶与聚四氟乙烯密封夹具连接(见图 20)。待二氧化碳分析仪基线稳定后，用尖嘴钳夹破安瓿瓶口，立即将不锈钢导管插入瓶底，通入氮气(200 mL/min)把二氧化碳气体带入分析仪，测定相对读数 $A_i$。其中零浓度吸光值为标准空白 $A_0$。

35.1.5.1.4 将测得读数 $A$ 记录于附录表 A1 中，以相对读数($A_i-A_0$)为纵坐标，相应碳含量(mg/L)为横坐标，绘制工作曲线。

35.1.5.2 样品测定

35.1.5.2.1 量取 20 mL 海水样品于 25 mL 样品瓶中，加几滴磷酸(35.1.3.2)使水样 pH 值小于或等于 2，通氮气(35.1.3.7)鼓泡 5 min，除去样品中的无机碳。

35.1.5.2.2 按绘制工作曲线 35.1.5.1.2～35.1.5.1.3 步骤测定相对读数 $A_w$，将测得数据记入表 A2 中。

35.1.5.2.3 量取 20 mL 水，按同上步骤测定分析空白 $A_b$。

35.1.6 记录与计算

据($A_w-A_b$)值在工作曲线上查得水样中有机碳的浓度(mg/L-C)。或用线性回归方程计算。

35.1.7 精密度和准确度

平行测定两种浓度的海水样品，其平均碳含量分别为 0.98 mg/L 和 3.69 mg/L，相对标准偏差分别为 8.1%和 3.8%。

方法的回收率 97%。

35.1.8 注意事项

35.1.8.1 所用玻璃器皿使用前须用硫酸-重铬酸钾洗液浸泡 1～2 d，自来水冲洗后用蒸馏水洗涤，最后用无碳水洗净。

35.1.8.2 无碳水应在临用时制备。

35.1.8.3 工作曲线标准系列溶液(35.1.5.1.1)配制和样品测定试样制备(35.1.5.2.1)时，去除溶液无机碳的通氮管应插入液体底部；去除盛有待测溶液安瓿瓶(35.1.5.1.2；35.1.5.2.2)顶部空间无机碳的通氮管口应稍高于液面。

35.1.8.4 安瓿瓶封口时应将安瓿瓶口与一装有碱石棉的玻璃三通管连接，避免外部二氧化碳气体沾污。

35.1.8.5 测定时要保持载气流量恒定。夹安瓿瓶和插入不锈钢导管的动作应迅速，以免影响测定精密度。

35.1.8.6 每次测定前需更换盐酸羟胺溶液和高氯酸镁，以防水气和氯气进入分析仪干扰测定。

35.1.8.7 样品采集后应立即用 Whatman GF/C 玻璃纤维滤膜过滤和分析。若不能立即分析，试样应添加少许氯化汞并置于冰箱保存。

## 36 无机氮

无机氮的化合物种类很多。本项目所指无机氮仅包括氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的总和。

测定方法分别参见 37，38，39。

## 37 氨

### 37.1 靛酚蓝分光光度法

37.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于大洋和近岸海水及河口水。

水样经 0.45 μm 滤膜过滤后盛于聚乙烯瓶中。须从速分析，不能延迟 3 h 以上；若样品采集后不能立即分析，则应快速冷冻至－20℃。样品熔化后立即分析。

37.1.2 方法原理

在弱碱性介质中，以亚硝酰铁氰化钠为催化剂，氨与苯酚和次氯酸盐反应生成靛酚蓝，在 640 nm 处测定吸光值。

37.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂均为分析纯，水为无氨蒸馏水或等效纯水。

37.1.3.1 铵标准溶液

37.1.3.1.1 铵标准贮备溶液：100.0 mg/L-N。

称取 0.471 6 g 硫酸铵[$(NH_4)_2SO_4$，预先在 110℃烘 1 h，置于干燥器中冷却]，溶于少量水中，全量转入 1 000 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。加 1 mL 三氯甲烷($CHCl_3$)，振摇混合。贮于棕色试剂瓶中，冰箱内保存。此溶液 1.00 mL 含氨氮 100 μg，有效期半年。

37.1.3.1.2 铵标准使用溶液：10.0 mg/L-N。

移取 10.0 mL 铵标准贮备液(37.1.3.1.1)置于 100 mL 量瓶中，加水至标线，混匀，此溶液 1.00 mL 含氨氮 10.0 μg。临用时配制。

37.1.3.2 柠檬酸钠溶液：480 g/L。

称取 240 g 柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)，溶于 500 mL 水中，加入 20 mL 氢氧化钠溶液(37.1.3.3)，加入数粒防爆沸石，煮沸除氨直至溶液体积小于 500 mL。冷却后用水稀释至 500 mL。盛于聚乙烯瓶中。此溶液长期稳定。

37.1.3.3 氢氧化钠溶液：$c(NaOH)=0.50$ mol/L。

称取 10.0 g 氢氧化钠(NaOH)，溶于 1 000 mL 水中，加热蒸发至 500 mL。盛于聚乙烯瓶中。

37.1.3.4 苯酚溶液：

称取 38 g 苯酚($C_6H_5OH$)和 400 mg 亚硝酰铁氰化钠[$Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$]，溶于少量水中，稀释至 1 000 mL，混匀。盛于棕色试剂瓶中，冰箱内保存。此溶液可稳定数月。

37.1.3.5 硫代硫酸钠溶液：$c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)=0.10$ mol/L。

称取 25.0 g 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)，溶于少量水中，稀释至 1 000 mL。加 1 g 碳酸钠($Na_2CO_3$)，混匀。转入棕色试剂瓶中保存。

37.1.3.6 淀粉溶液：5 g/L。

称取 1 g 可溶性淀粉，加少量水搅成糊状，加入 100 mL 沸水，搅匀，电炉上煮至透明。取下冷却后加 1 mL 冰醋酸($CH_3COOH$)，用水稀释至 200 mL。盛于试剂瓶中。

37.1.3.7 次氯酸钠溶液

37.1.3.7.1 次氯酸钠溶液：市售品有效氯含量不少于 5.2%。

此溶液使用时必须标定：

加 50 mL 硫酸溶液(37.1.3.8)至 100 mL 锥形瓶中，加入约 0.5 g 碘化钾(KI)，混匀。加 1.00 mL 次氯酸钠溶液(37.1.3.7.1)，以硫代硫酸钠溶液(37.1.3.5)滴定至淡黄色，加入 1 mL 淀粉溶液(37.1.3.6)，继续滴定至蓝色消失。记下硫代硫酸钠溶液的体积，1.00 mL 相当于 3.54 mg 有效氯。

37.1.3.7.2 次氯酸钠使用溶液：1.50 mg/mL 有效氯。

用氢氧化钠溶液(37.1.3.3)稀释一定量的次氯酸钠溶液(37.1.3.7.1)，使其 100 mL 中含 150 mg 有效氯。此溶液盛于聚乙烯瓶中置冰箱内保存，可稳定数周。

37.1.3.8 硫酸溶液：$c(H_2SO_4)=0.5$ mol/L。

移取 28 mL 硫酸($H_2SO_4$，$\rho=1.84$ g/mL)缓慢地倾入水中，并稀释至 1 L，混匀。

37.1.4 仪器及设备

——分光光度计(5 cm 测定池)；

——具塞比色管：50 mL；

——自动移液管：1 mL 3 支；

——一般实验室常用仪器和设备。

37.1.5 分析步骤

37.1.5.1 绘制标准曲线

37.1.5.1.1 取 6 个 100 mL 量瓶，分别加入 0，0.30，0.60，0.90，1.20，1.50 mL 铵标准使用溶液(37.1.3.1.2)加纯水或无氨海水(37.1.8.2)至标线，混匀。系列各点的浓度分别为 0，0.030，0.060，0.090，0.12，0.15 mg/L-N。

37.1.5.1.2 移取 35.0 mL 上述各点溶液，分别置于 50 mL 具塞比色管中。

37.1.5.1.3 各加入 1.0 mL 柠檬酸钠溶液(37.1.3.2),混匀。

37.1.5.1.4 各加入 1.0 mL 苯酚溶液(37.1.3.4),混匀。

37.1.5.1.5 各加入 1.0 mL 次氯酸钠使用溶液(37.1.3.7.2),混匀。放置 6 h 以上(淡水样品放置 3 h 以上)。

37.1.5.1.6 选 640 nm 波长,5 cm 测定池,以水作参比溶剂,测定吸光值 $A_i$,其中 $O$ 浓度为 $A_0$。

37.1.5.1.7 以吸光值($A_i-A_0$)为纵坐标,氨-氮浓度(mg/L)为横坐标,绘制标准曲线。

37.1.5.2 水样测定

37.1.5.2.1 移取 35.0 mL 已过滤的水样,分别置于 50 mL 具塞比色管中。

37.1.5.2.2 参照(37.1.5.1.1～37.1.5.1.6)步骤测定水样的吸光度 $A_w$。

37.1.5.2.3 同时取 35.0 mL 无氨蒸馏水,分别置于 50 mL 具塞比色管中,按水样步骤测定分析空白吸光度 $A_b$。

查标准曲线或用线性回归方程计算水样中铵氮浓度 mg/L。

37.1.6 记录与计算

将测得数据记录于分析记录附录表 A15 及表 A1 中,并按以下不同情况计算水样氨-氮的浓度。

a) 测定海水样品,若绘制标准曲线用盐度相近的无氨海水时,可由 $A_w-A_b$ 值查标准曲线直接得出氨氮浓度 mg/L。

b) 对于海水或河口区水样,若绘制标准曲线时,用无氨蒸馏水,则水样的吸光度 $A_w$ 扣除分析空白吸光度 $A_b$ 后,还应根据所测水样的盐度乘上相应的盐误差校正系数 $f$,即据 $f(A_w-A_b)$值查标准曲线或用线性回归方程计算水样中氨-氮的浓度 mg/L。

表 35 盐误差校正系数表

| $S$ | 0～8 | 11 | 14 | 17 | 20 | 23 | 27 | 30 | 33 | 36 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 盐效应校正系数 $f$ | 1.00 | 1.01 | 1.02 | 1.03 | 1.04 | 1.05 | 1.06 | 1.07 | 1.08 | 1.09 |

37.1.7 精密度和准确度

精密度:氨-氮浓度为 30,90,150 μg/L 的人工合成样品,重复性相对标准偏差为 1.2%。氨-氮浓度为 1 400 μg/L 的人工合成样品,再现性相对标准偏差为 4%。

准确度:氨-氮浓度为 1 400 μg/L 的人工合成样品,相对误差为 2.8%。

37.1.8 注意事项

37.1.8.1 测定中要避免空气中的氨对水样或试剂的沾污。

37.1.8.2 采集氨氮低于 0.8 μg/L 的海水,用 0.45 μm 滤膜过滤后贮于聚乙烯桶中,每升海水加 1 mL 三氯甲烷,混合后即可作为无氨海水使用。

37.1.8.3 若发现苯酚出现粉红色则必须精制。步骤如下:取适量苯酚置蒸馏瓶中,徐徐加热,用空气冷凝管冷却,收集 182～184℃馏分。精制后的苯酚为无色结晶状。在酚的蒸馏过程中要注意爆沸和火灾。

37.1.8.4 样品和标准溶液的显色时间保持一致,并避免阳光照射。

37.1.8.5 该法重现性好,空白值低,有机氮化物不被测定,但反应慢,灵敏度略低。

37.2 次溴酸盐氧化法

37.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于大洋和近岸海水及河口水中氨-氮的测定。

水样经 0.45 μm 滤膜过滤后贮于聚乙烯瓶中。分析工作不能延迟 3 h 以上,若样品采集后不能立即分析,则应快速冷冻至－20℃保存,样品熔化后立即分析。

本法不能用于污染较重、含有机物较多的养殖水体。

37.2.2 方法原理

在碱性介质中次溴酸盐将氨氧化为亚硝酸盐,然后以重氮-偶氮分光光度法测亚硝酸盐氮的总量,

扣除原有亚硝酸盐氮的浓度，得氨氮的浓度。

37.2.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法所用试剂均为分析纯，水为无氨蒸馏水或等效纯水。

37.2.3.1 铵标准溶液

37.2.3.1.1 铵标准贮备溶液：100 mg/L-N

称取 0.471 6 g 硫酸铵〔$(NH_4)_2SO_4$ 预先在 110℃下干燥 1 h〕溶于少量水中，全量移入 1 000 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。加 1 mL 三氯甲烷($CHCl_3$)，混匀。贮于 1 000 mL 棕色试剂瓶中，冰箱内保存。此溶液 1.00 mL 含氨-氮 100.0 μg。有效期半年。

37.2.3.1.2 铵标准使用溶液：10.0 mg/L-N

移取 10.0 mL 铵标准贮备溶液(37.2.3.1.1)于 100 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。此溶液 1.00 mL含氯-氮 10.0 μg，临用前配制。

37.2.3.2 氢氧化钠溶液：400 g/L

称取 200 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 1 000 mL 水中，加热蒸发至 500 mL，盛于聚乙烯瓶中。

37.2.3.3 盐酸溶液：1+1

将 500 mL 盐酸(HCl，$\rho$=1.19 g/mL)与同体积的水混匀。

37.2.3.4 溴酸钾-溴化钾贮备溶液

称取 2.8 g 溴酸钾($KBrO_3$)和 20 g 溴化钾(KBr)溶于 1 000 mL 水中，贮于 1 000 mL 棕色试剂瓶中。

37.2.3.5 次溴酸钠溶液

量取 1.0 mL 溴酸钾-溴化钾贮备溶液(37.2.3.4)于 250 mL 聚乙烯瓶中，加 49 mL 水和 3.0 mL 盐酸溶液(37.2.3.3)，盖紧摇匀，置于暗处。5 min 后加入 50 mL 氢氧化钠溶液(37.2.3.2)，混匀。临用前配制。

37.2.3.6 磺胺溶液：2 g/L

称取 2.0 g 磺胺($NH_2SO_2C_6H_4NH_2$)，溶于 1 000 mL 盐酸溶液(37.2.3.3)中，贮存于棕色试剂瓶中。有效期为 2 个月。

37.2.3.7 盐酸萘乙二胺溶液：1.0 g/L

称取 0.50 g 盐酸萘乙二胺($C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$)，溶于 500 mL 水，贮存于棕色试剂瓶中，冰箱保存。有效期为 1 个月。

37.2.4 仪器及设备

——船用分光光度计或其他类型分光光度计；

——量瓶：200 mL，6 个；100，500，1 000 mL 各 1 个；

——量筒：50，1 000 mL；

——具塞锥形瓶：100 mL；

——烧杯：50，100，500，1 000 mL；

——试剂瓶：1 000 mL；棕色 500，1 000 mL；

——聚乙烯瓶：250，500 mL；

——聚乙烯洗瓶：500 mL，1 个；

——自动移液管：1 mL，1 支；5 mL 2 支；

——刻度吸管：2，10 mL；

——吸气球：1 个；

——玻璃棒：$\phi$5 mm，长 15 cm，2 支；

——实验室常备仪器及设备。

37.2.5 分析步骤

37.2.5.1 绘制工作曲线

37.2.5.1.1 取 6 个 200 mL 量瓶，分别加入 0，0.20，0.40，0.80，1.20，1.60 mL 铵标准使用溶液(37.2.3.1.2)，加水至标线，混匀。标准系列各点的浓度分别为 0，0.010，0.020，0.040，0.060，0.080 mg/L。

37.2.5.1.2 各量取 50.0 mL 上述溶液，分别置于 100 mL 具塞锥形瓶中。

37.2.5.1.3 各加入 5 mL 次溴酸钠溶液(37.2.3.5)，混匀，放置 30 min。

37.2.5.1.4 各加 5 mL 磺胺溶液(37.2.3.6)，混匀，放置 5 min。

37.2.5.1.5 各加入 1 mL 盐酸萘乙二胺溶液(37.2.3.7)，混匀，放置 15 min。

37.2.5.1.6 选 543 nm 波长，5 cm 测定池，以无氨蒸馏水作参比，测定吸光值 $A_i$，其中 $O$ 浓度为 $A$。

37.2.5.1.7 以吸光度 $A_i-A_0$ 为纵坐标，相应的浓度(mg/L)为横坐标，绘制工作曲线。

37.2.5.2 水样测定

37.2.5.2.1 量取 50.0 mL 已过滤的水样分别置于 100 mL 具塞锥形瓶中。

37.2.5.2.2 参照(37.2.5.1.3～37.2.5.1.6)步骤测定水样的吸光度 $A_w$。

37.2.5.2.3 量取 5 mL 刚配制的次溴酸钠溶液(37.2.3.5)于 100 mL 具塞锥形瓶中，立即加入 5 mL 磺胺溶液(37.2.3.6)，混匀。放置 5 min 后加 50 mL 水，然后加入 1 mL 盐酸萘乙二胺溶液(37.2.3.7)，15 min 后测定分析空白的吸光值 $A_b$。

37.2.6 记录与计算

将测得数据和水样中原有亚硝酸盐氮的浓度(mg/L)，记附录表 A2 及表 A1 中。由 $A_w-A_b$ 查工作曲线或用线性回归方程计算水样中 $NO_2-N+NH_3-N$ 的总浓度，按式(67)计算水样中氨氮的浓度：

$$\rho NH_3-N^- = N_{总}-\rho NO_2-N \qquad \cdots\cdots(67)$$

式中：$\rho NH_3-N$——水样中氨氮的浓度，mg/L；

$N_{总}$——查工作曲线得氨氮(包括亚硝酸盐氮)的浓度，mg/L；

$\rho NO_2-N$——亚硝酸盐(见 38.1)氮的浓度，mg/L。

37.2.7 精密度和准确度

精密度：相对标准偏差为 1%。

准确度：相对误差为 0.4%。

37.2.8 注意事项

37.2.8.1 测定中要严防空气中的氨对水样、试剂和器皿的沾污。

37.2.8.2 当水温高于 10℃时，氧化 30 min 即可，若低于 10℃时，氧化时间应适当延长。

37.2.8.3 在条件许可下，最好用无氨海水绘制工作曲线。

37.2.8.4 加盐酸萘乙二胺试剂后，必须在 2 h 内测定完毕，并避免阳光照射。

37.2.8.5 该法氧化率较高，快速，简便，灵敏，但部分氨基酸也被测定。

## 38 亚硝酸盐

### 38.1 萘乙二胺分光光度法

38.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于海水及河口水中亚硝酸盐氮的测定。

水样可用有机玻璃或塑料采水器采集，经 0.45 μm 滤膜过滤后贮于聚乙烯瓶中，应从速分析，不能延迟 3 h 以上，否则须快速冷冻至－20℃保存。样品熔化后应立即分析。

38.1.2 方法原理

在酸性介质中亚硝酸盐与磺胺进行重氮化反应，其产物再与盐酸萘乙二胺偶合生成红色偶氮染料，于 543 nm 波长测定吸光值。

大量的硫化氢干扰测定，可在加入磺胺后用氮气驱除硫化氢。

38.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂均为分析纯，水为无亚硝酸盐的二次蒸馏水或等效纯水。

38.1.3.1 磺胺溶液：10 g/L

称取 5 g 磺胺($NH_2SO_2C_6H_4NH_2$)，溶于 350 mL 盐酸溶液(1+6)，用水稀释至 500 mL，盛于棕色试剂瓶中，有效期为 2 个月。

38.1.3.2 盐酸萘乙二胺溶液：1 g/L

称取 0.5 g 盐酸萘乙二胺($C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$)，溶于 500 mL 水中，盛于棕色试剂瓶中于冰箱内保存，有效期为 1 个月。

38.1.3.3 亚硝酸盐氮标准溶液：

38.1.3.3.1 亚硝酸盐氮标准贮备溶液：100 μg/mL-N

称取 0.492 6 g 亚硝酸钠($NaNO_2$)经 110℃下烘干，溶于少量水中后全量转移入 1 000 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。加 1 mL 三氯甲烷($CHCl_3$)，混匀。贮于棕色试剂瓶中于冰箱内保存，有效期为两个月。

38.1.3.3.2 亚硝酸盐氮标准使用溶液：5.0 μg/mL-N

移取 5.00 mL 亚硝酸盐氮标准贮备溶液(38.1.3.3.1)于 100 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。临用前配制。

38.1.4 仪器及设备

——船用分光光度计或其他类型分光光度计；
——量瓶：100，1 000 mL 各 1 个；
——量筒：50，500 mL 各 1 个；
——具塞比色管：50 mL(带刻度)，30 个；
——烧杯：100，500 mL，各 1 个；
——试剂瓶：棕色 500 mL，2 个，1 000 mL，1 个；
——聚乙烯洗瓶：500 mL，1 个；
——自动移液管：1 mL，2 支；
——刻度吸管：1，5 mL，各 1 支；
——吸气球：1 只；
——玻璃棒：直径 5 mm，长 15 cm，2 支；
——一般实验室常备仪器和设备。

38.1.5 分析步骤

38.1.5.1 绘制标准曲线

38.1.5.1.1 取 6 个 50 mL 具塞比色管，分别加入 0，0.10，0.20，0.30，0.40，0.50 mL 亚硝酸盐标准使用溶液(38.1.3.3.2)加水至标线，混匀。标准系列各点的浓度分别为 0，0.010，0.020，0.030，0.040，0.050 mg/L。

38.1.5.1.2 各加入 1.0 mL 磺胺溶液(38.1.3.1)，混匀。放置 5 min。

38.1.5.1.3 各加入 1.0 mL 盐酸萘乙二胺溶液(38.1.3.2)混匀。放置 15 min。

38.1.5.1.4 选 543 nm 波长，5 cm 测定池，以水作参比，测其吸光值 $A_i$。其中零浓度为标准空白吸光值 $A_0$。

38.1.5.1.5 以吸光值($A_i-A_0$)为纵坐标，浓度(mg/L)为横坐标绘制标准曲线。

38.1.5.2 水样的测定

38.1.5.2.1 移取 50.0 mL 已过滤的水样于具塞比色管中。

38.1.5.2.2 参照(38.1.5.1.2～38.1.5.1.4)步骤测量水样的吸光值 $A_w$。

38.1.5.2.3 量取 50.0 mL 二次去离子水，于具塞比色管中，参照上述 38.1.5.1.2～38.1.5.1.4 步骤

测量分析空白吸光值 $A_b$。

38.1.6 记录与计算

将测得数据记录于分析记入附录表 A2 及表 A1 中，按式(68)计算 $A_n$。

$$A_n = A_w - A_b \quad \cdots\cdots(68)$$

由 $A_n$ 值查工作曲线或按式(69)计算水样中亚硝酸盐氮的浓度。

$$\rho NO_2 - N = \frac{A_n - a}{b} \quad \cdots\cdots(69)$$

式中：$\rho NO_2-N$——水样中亚硝酸盐氮的浓度，mg/L；

$A_n$——水样中亚硝酸盐氮的吸光值；

$a$——标准曲线中的截距；

$b$——标准曲线中的斜率。

38.1.7 精密度和准确度

38.1.8 注意事项

38.1.8.1 水样加盐酸萘乙二胺溶液后，须在 2 h 内测量完毕，并避免阳光照射。

38.1.8.2 温度对测定的影响不显著，但以 10～25℃内测定为宜。

38.1.8.3 标准曲线每隔一周须重制一次，当测定样品的实验条件与制定工作曲线的条件相差较大时，如更换光源或光电管、温度变化较大时，须及时重制标准曲线。

## 39 硝酸盐

39.1 镉柱还原法

39.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于大洋和近岸海水、河口水中硝酸盐氮的测定。

水样可用有机玻璃或塑料采水器采集，用 0.45 μm 滤膜过滤，贮于聚乙烯瓶中。分析工作不能延迟 3 h 以上，如果样品采集后不能立即分析，应快速冷冻至－20℃。样品熔化后应立即分析。

39.1.2 方法原理

水样通过镉还原柱，将硝酸盐定量地还原为亚硝酸盐，然后按重氮-偶氮光度法测定亚硝酸盐氮的总量，扣除原有亚硝酸盐氮，得硝酸盐氮的含量。

39.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，本法中所用试剂均为分析纯，水为二次去离子水或等效纯水。

39.1.3.1 镉屑：直径为 1 mm 的镉屑、镉粒或海绵镉。

39.1.3.2 盐酸溶液：2 mol/L

量取 83.5 mL 盐酸(HCl，$\rho$=1.19 g/mL)加水稀释至 500 mL。

39.1.3.3 硫酸铜溶液：10 g/L

称取 10 g 硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)溶于水并稀释至 1 000 mL，混匀。盛于试剂瓶中。

39.1.3.4 硝酸盐标准溶液

39.1.3.4.1 硝酸盐标准贮备溶液：100 μg/mL

称取 0.721 8 g 硝酸钾($KNO_3$)，预先在 110℃下烘 1 h，置于干燥器中冷却，溶于少量水中，用水稀释至 1 000 mL，混匀。加 1 mL 三氯甲烷($CHCl_3$)，混合。贮于 1 000 mL 棕色试剂瓶中，于冰箱内保存。此溶液 1.00 mL 含硝酸盐氮 100 μg，有效期为半年。

39.1.3.4.2 硝酸盐标准使用溶液：10 μg/mL

量取 10.0 mL 硝酸钾标准贮备溶液(39.1.3.4.1)，于 100 mL 量瓶中，加水稀释至标线，混匀。此溶液 1.00 mL 含硝酸盐氮 10.0 μg，临用前配制。

39.1.3.5 氯化铵缓冲溶液

称取 10 g 氯化铵($NH_4Cl$,优级纯)溶于 1 000 mL 水中,用约 1.5 mL 氨水($NH_3 \cdot H_2O$,$\rho=0.90$ g/mL)调节 pH 至 8.5(用精密 pH 试纸检验)。此液用量较大,可一次配制 5 L。

39.1.3.6 磺胺溶液

称取 5.0 g 磺胺($NH_2SO_2C_6H_4NH_2$),溶于 350 mL 盐酸溶液(1+6),用水稀释至 500 mL,混匀。盛于棕色试剂瓶中,有效期为 2 个月。

39.1.3.7 盐酸萘乙二胺溶液

称取 0.50 g 盐酸萘乙二胺($C_{10}H_7NHCH_2NH_2 \cdot 2HCl$),溶于 500 mL 水中,混匀。盛于棕色试剂瓶中,于冰箱内保存,有效期为 1 个月。

39.1.3.8 活化溶液

量取 14 mL 硝酸盐标准贮备溶液(39.1.3.4.1)于 1 000 mL 量瓶中,加氯化铵溶液(39.1.3.5)至标线,混匀,贮于试剂瓶中。

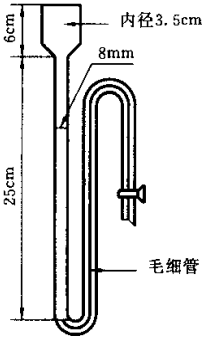



图 21 还原柱

39.1.4 仪器及设备

——分光光度计;
——镉柱:1~6 支;
——支持台;
——蝴蝶夹;
——自由夹;
——秒表:1 块;
——量瓶:100 mL,7 个,1 000 mL,1 个;
——量筒:50,1 000 mL,各 1 个;
——锥形分液漏斗:150 mL,1 个;
——具塞锥形烧瓶:125 mL,10 个;
——具塞比色管:50 mL(带刻度),30 个;
——烧杯:100,500,1 000 mL,各 2 个;
——试剂瓶:500,1 000 mL,各 1 个;棕色,500,1 000 mL,各 2 个;
——聚乙烯洗瓶:500 mL,1 个;
——滴瓶:50 mL,1 个;
——自动移液管:1 mL,2 支;
——刻度吸管:2,10 mL,各 1 支;
——吸气球:1 个;
——玻璃棒:直径 5 mm,长 150 mm,2 支;
——一般实验室常备仪器和设备。

39.1.5 分析步骤

39.1.5.1 镉柱的制备

39.1.5.1.1 镉屑镀铜：称取 40 g 镉屑（或镉粒）于 150 mL 锥形分液漏斗中，用盐酸溶液（39.1.3.2）洗涤，除去表面氧化层，弃去酸液，用水洗至中性，加入 100 mL 硫酸铜溶液（39.1.3.3）振摇约 3 min，弃去废液，用水洗至不含有胶体铜时为止。

39.1.5.1.2 装柱：将少许玻璃纤维塞入还原柱底部并注满水，然后将镀铜的镉屑（39.1.5.1.1）装入还原柱中，在还原柱的上部也塞入少许玻璃纤维，已镀铜的镉屑要保持在水面之下以防接触空气，为此，柱中溶液即液面，在任何操作步骤中不得低于镉屑。

39.1.5.1.3 还原柱的活化：用 250 mL 活化溶液（39.1.3.8），以每分钟 7～10 mL 的流速通过还原柱使之活化，然后再用氯化铵缓冲溶液（39.1.3.5）过柱洗涤 3 次，还原柱即可使用。

39.1.5.1.4 还原柱的保存：还原柱每次用完后，需用氯化铵缓冲溶液（39.1.3.5）洗涤 2 次，尔后注入氯化铵溶液（39.1.3.5）保存。如长期不用，可注满氯化铵溶液（39.1.3.5）后密封保存。

39.1.5.1.5 镉柱还原率的测定

配制浓度为 100 μg/L 的硝酸盐氮和亚硝酸盐氮溶液（分别见 38.1.3.3.1 和 39.1.3.4.1）硝酸盐氮参照 39.1.5.2.2～39.1.5.2.6 步骤测量其吸光值，其双份平均吸光值记为 $A(NO_3^-)$。同时测量分析空白，其双份平均吸光值记为 $A_b(NO_3^-)$。亚硝酸盐氮的测定除了不通过还原柱外，其余各步骤均按硝酸盐氮的测定步骤进行，其双份平均吸光值记为 $A(NO_2^-)$。同时测定空白吸光值，其双份平均值记为 $A_b(NO_2^-)$。按式(70)计算硝酸盐还原率 $R$。

$$R = \frac{A(NO_3^-) - A_b(NO_3^-)}{A(NO_2^-) - A_b(NO_2^-)} \times 100\% \qquad \cdots\cdots(70)$$

当 $R<95\%$ 时，还原柱须按上述 39.1.5.1.2～39.1.5.1.3 步骤重新进行活化或重新装柱。

39.1.5.2 绘制工作曲线

39.1.5.2.1 取 6 个 100 mL 量瓶，分别加入 0，0.25，0.50，1.00，1.50，2.00 mL 硝酸盐标准使用溶液（39.1.3.4.2），加水至标线，混匀。标准系列溶液的硝酸盐氮浓度分别为 0，0.025，0.050，0.100，0.150，0.200 mg/L。

39.1.5.2.2 分别量取 50.0 mL 上述各浓度溶液（39.1.5.2.1），于相应的 125 mL 具塞锥形瓶中，再各加 50.0 mL 氯化铵缓冲溶液（39.1.3.5），混匀。

39.1.5.2.3 将混合后的溶液（39.1.5.2.2）逐个倒入还原柱中约 30 mL，以每分钟 6～8 mL 的流速通过还原柱直至溶液接近镉屑上部界面，弃去流出液。然后重复上述操作，接取 25.0 mL 流出液于 50 mL 带刻度的具塞比色管中，用水稀释至 50.0 mL，混匀。

39.1.5.2.4 各加入 1.0 mL 磺胺溶液（39.1.3.6），混匀，放置 2 min。

39.1.5.2.5 各加入 1.0 mL 盐酸萘乙二胺溶液（39.1.3.7），混匀，放置 20 min。

39.1.5.2.6 于 543 nm 波长下（在光电比色计上，使用绿色滤波片）用 5 cm 测定池以二次去离子水作参比，测其吸光值 $A_i$ 和 $A_0$（标准空白）。

39.1.5.2.7 以吸光值（$A_i - A_0$）为纵坐标，浓度（mg/L）为横坐标，绘制工作曲线。

39.1.5.3 水样测定

39.1.5.3.1 量取 50.0 mL 已过滤的水样，于 125 mL 具塞锥形瓶中，加入 50.0 mL 氯化铵缓冲溶液（3.1.3.5），混匀。

39.1.5.3.2 照上述 39.1.5.2.3～39.1.5.2.6 步骤测量水样的吸光值 $A_w$。

39.1.5.3.3 量取 50.0 mL 二次去离子水，于 125 mL 的具塞锥形瓶中，加入 50.0 mL 氯化铵缓冲溶液（39.1.3.5），混匀。参照上述 39.1.5.2.3～39.1.5.2.6 步骤测量分析空白吸光值 $A_b$。由 $A_w - A_b$，查工作曲线或用线性回归方程计算得硝酸盐氮和亚硝酸盐氮浓度 $c_{总}$（mg/L）。

39.1.6 记录与计算

将测得数据 $c_{盐}$ 和水样中原有亚硝酸盐氮浓度 $cNO_2-N$(mg/L),记入附录表 A2 及 A1 中。

按式(71)计算水样中硝酸盐氮浓度:

$$NO_3^- - N(mg/L) = c_{盐} - cNO_2 - N \quad \cdots\cdots(71)$$

39.1.7 精密度和准确度

精密度:硝酸盐氮浓度为 25,100,200 μg/L 的人工合成水样,重复性相对标准偏差为 1.1%,硝酸盐氮浓度为 210 μg/L 的人工合成水样,再现性相对标准偏差为 2.4%。

准确度:硝酸盐氮浓度为 210 μg/L 的人工合成水样,相对误差为 1.4%。

39.1.8 注意事项

39.1.8.1 还原柱可用蝴蝶夹固定在滴定台上,并配备可插比色管的塑料底座。在船上工作时可用自由夹固定比色管。

39.1.8.2 水样通过还原柱时,液面不能低于镉屑,否则会引进气泡,影响水样流速,如流速达不到要求,可在还原柱的流出处用乳胶管连接一段细玻璃管,即可加快流速。

39.1.8.3 水样加盐酸萘乙二胺溶液后,须在 2 h 内测量完毕,并避免阳光照射。

39.1.8.4 工作曲线每隔一周须重制一次,但须每天测定一份标准溶液以核对曲线。当测定样品的实验条件与制定工作曲线的条件相差较大时(如更换光源或光电管、温度变化较大时),须及时重制工作曲线。

39.1.8.5 水样中的悬浮物会影响水样的流速,如吸附在镉屑上能降低硝酸盐的还原率,水样要预先通过 0.45 μm 滤膜过滤。

39.1.8.6 铁、铜或其他金属浓度过高时会降低还原效率,向水样中加入 EDTA 即可消除此干扰。油和脂会覆盖镉屑的表面,用有机溶剂预先萃取水样可排除此干扰。

39.1.8.7 船用分光光度计的测定池与参比池两者之间的吸光值($A_c$)可能有显著差异,应在 $A_w$ 及 $A_i$ 中扣除。

39.1.8.8 海绵镉还原柱的处理过程及其他要求,可按产品特性说明书作相应调整。

39.1.8.9 锌镉法可与本法等效使用。

参见 GB 12763.4—91 海洋调查规范 海水化学要素观测。

39.2 锌-镉还原法

此方法按 GB 12763.4—91 第八篇执行。

## 40 无机磷

40.1 磷钼蓝分光光度法

40.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于海水中活性磷酸盐的测定。

40.1.2 方法原理

在酸性介质中,活性磷酸盐与钼酸铵反应生成磷钼黄,用抗坏血酸还原为磷钼蓝后,于 882 nm 波长测定吸光值。

40.1.3 试剂及其配制

除非另作说明,所用试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水或等效纯水。

40.1.3.1 硫酸溶液:$c(H_2SO_4)=6.0$ mol/L

在搅拌下将 300 mL 硫酸($H_2SO_4$,$\rho=1.84$ g/mL)缓缓加到 600 mL 水中。

40.1.3.2 钼酸铵溶液

溶解 28 g 钼酸铵〔$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$〕于 200 mL 水中。溶液变混浊时,应重配。

40.1.3.3 酒石酸锑钾溶液

溶解 6 g 酒石酸锑钾($C_4H_4KO_7Sb \cdot \frac{1}{2}H_2O$)于 200 mL 水中，贮于聚乙烯瓶中。溶液变混浊时，应重配。

40.1.3.4 混合溶液

搅拌下将 45 mL 钼酸铵溶液(40.1.3.2)加到 200 mL 硫酸溶液(40.1.3.1)中，加入 5 mL 酒石酸锑钾溶液(40.1.3.3)，混匀。贮于棕色玻璃瓶中。溶液变混浊时，应重配。

40.1.3.5 抗坏血酸溶液

溶解 20 g 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)于 200 mL 水中，盛于棕色试剂瓶或聚乙烯瓶。在 4℃避光保存，可稳定 1 个月。

40.1.3.6 磷酸盐标准贮备溶液：$\rho_P$=0.300 mg/mL

称取 1.318 g 磷酸二氢钾($KH_2PO_4$，优级纯，在 110～115℃烘 1～2 h)溶于 10 mL 硫酸溶液(40.1.3.1)及少量水中，全量转入 1 000 mL 量瓶，加水至标线，混匀，加 1 mL 三氯甲烷($CHCl_3$)。此溶液 1.00 mL 含 0.300 mg 磷。置于阴凉处，可以稳定半年。

40.1.3.7 磷酸盐标准使用溶液：$\rho_P$=3.00 μg/mL

量取 1.00 mL 磷酸盐标准贮备溶液(40.1.3.6)至 100 mL 量瓶中，加水至标线，混匀，加两滴三氯甲烷($CHCl_3$)。此溶液 1.00 mL 含 3.00 μg 磷。有效期为一周。

40.1.4 仪器及设备

——分光光度计，5 cm 测定池。

——量筒：10，50，100，250，500 mL。

——量瓶：100，1 000 mL。

——具塞量筒：50 mL。

——刻度吸管：1，5，10 mL。

——自动加液器：1 mL。

——一般实验室常备仪器和设备。

40.1.5 分析步骤

40.1.5.1 绘制标准曲线

40.1.5.1.1 量取磷酸盐标准使用溶液(40.1.3.7)0，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00 mL 于 50 mL 具塞量筒中，加水至 50 mL 标线，混匀。各浓度依次为 0，0.030，0.060，0.120，0.180，0.240 mg/L。

40.1.5.1.2 各加 1.0 mL 混合溶液(40.1.3.4)，1.0 mL 抗坏血酸溶液(40.1.3.5)，混匀。显色 5 min 后，注入 5 cm 测定池中，以蒸馏水作参比，于 882 nm 波长处测定其吸光值 $A_i$。其中零浓度为标准空白吸光值 $A_0$。

40.1.5.1.3 以吸光值($A_i-A_0$)为纵坐标，相应的磷酸盐浓度(mg/L)为横坐标，绘制标准曲线。

40.1.5.2 水样测定

量取 50 mL 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤的水样至具塞量筒中，按 40.1.5.1.2 步骤测定吸光值 $A_w$。

同时量取 50 mL 水按相同步骤测定分析空白吸光值 $A_b$。

40.1.6 记录与计算

据($A_w-A_b$)值在标准曲线上查得水样的磷酸盐浓度(mg/L)，或用标准曲线线性回归方程计算。将所得数据记入附录 A 中表 A15 及表 A1 中。

40.1.7 精密度和准确度

40.1.8 注意事项

40.1.8.1 水样采集后应马上过滤，立即测定。若不能立即测定，应置于冰箱中保存，但也应在 48 h 内测定完毕。

40.1.8.2 过滤水样的微孔滤膜，需用 0.5 mol/L 盐酸浸泡，临用时用水洗净。

40.1.8.3 硫化物含量高于 2 mg/L-S 时干扰测定。此时，水样用硫酸酸化，通氮气 15 min，将硫化氢驱去，可消除干扰。

40.1.8.4 磷钼蓝颜色在 4 h 内稳定。

40.2 磷钼蓝萃取分光光度法

40.2.1 适用范围和应用领域

适用于测定海水中的活性磷酸盐。

检出限：0.2 μg/L。

40.2.2 方法原理

在酸性介质中，活性磷酸盐与钼酸铵反应生成磷钼黄，以抗坏血酸还原为磷钼蓝，用醇类有机溶剂萃取，于 700 nm 波长处测定吸光值。

40.2.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂均为分析纯，水为二次蒸馏水或等效纯水。

40.2.3.1 硫酸溶液：1+2

在搅拌下将 300 mL 硫酸($H_2SO_4$，$\rho$=1.84 g/mL)缓缓加到 600 mL 水中。

40.2.3.2 钼酸铵溶液

溶解 28 g 钼酸铵〔$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$〕于 200 mL 水中。溶液变混浊时，应重配。

40.2.3.3 酒石酸锑钾溶液

溶解 6 g 酒石酸锑钾($C_4H_4KO_7Sb\cdot\frac{1}{2}H_2O$)于 200 mL 水中，贮存于聚乙烯瓶。溶液变混浊时，应重配。

40.2.3.4 混合溶液

搅拌下将 45 mL 钼酸铵溶液(40.2.3.2)加到 200 mL 硫酸溶液(40.2.3.1)中，加入 5 mL 酒石酸锑钾溶液(40.2.3.3)，贮存于棕色玻璃瓶中。溶液变混浊时，应重配。

40.2.3.5 抗坏血酸溶液

溶解 20 g 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)于 200 mL 水中，贮于棕色试剂瓶或聚乙烯瓶。在 4℃避光保存，可稳定一个月。

40.2.3.6 磷酸盐标准贮备溶液：$\rho_P$=0.300 mg/mL

称取 1.318 g 磷酸二氢钾($KH_2PO_4$，优级纯，在 110～115℃烘 1～2 h)溶于 10 mL 硫酸溶液(40.2.3.1)中，全量转入 1 000 mL 量瓶，加水至标线，混匀，加 1 mL 三氯甲烷($CHCl_3$)。此溶液 1.00 mL 含 0.300 mg 磷。

40.2.3.7 磷酸盐标准使用溶液：$\rho_P$=3.00 μg/mL

移取 1.00 mL 磷酸盐标准贮备溶液(40.2.3.6)于 100 mL 量瓶中，加水至标线，混匀，加两滴三氯甲烷($CHCl_3$)。此溶液 1.00 mL 含 3.00 μg 磷。有效期为一周。

40.2.3.8 正己醇[$CH_3(CH_2)_5OH$]

40.2.3.9 无水乙醇($C_2H_5OH$)

40.2.4 仪器及设备

——分光光度计，5 cm 测定池；

——量筒：10，50，100，250 mL；

——量瓶：100，1 000 mL；

——具塞量筒：25 mL；

——刻度吸管：1，5，10 mL；

——自动加液器：5 mL；

——锥形分液漏斗：500 mL；

——一般实验室常备仪器和设备。

40.2.5 分析步骤

40.2.5.1 绘制工作曲线

40.2.5.1.1 取 5 个 500 mL 锥形分液漏斗，加入 250 mL 水，分别移入 0，0.25，0.50，1.00，2.00 mL 磷酸盐标准使用溶液(40.2.3.7)。系列的相应浓度为 0，3.00，6.00，12.0，24.0 μg/L-P。

40.2.5.1.2 加 5 mL 混合溶液(36.2.3.4)，5 mL 抗坏血酸溶液(40.2.3.5)混匀，放置 10 min。加入 25.0 mL 正己醇(40.2.3.8)，振荡 2 min，静置 10 min，弃去水相，把有机相放入 25 mL 具塞量筒中，加 1.0 mL 无水乙醇(40.2.3.9)，混匀，放置 5 min。将萃取液注入 5 cm 测定池中，以正己醇(40.2.3.8)作参比，于 700 nm 波长处测定吸光值 $A_i$。其中 $A_0$ 为零浓度的标准空白吸光值。

40.2.5.1.3 以吸光值($A_i-A_0$)为纵坐标，相应的磷酸盐浓度(μg/L)为横坐标，绘制工作曲线。

40.2.5.2 水样测定

量取 250 mL 经 0.45 μm 滤膜过滤的水样，于 500 mL 锥形分液漏斗中，按 40.2.5.1.2 步骤测定水样吸光值 $A_w$。

同时量取 250 mL 水于 500 mL 锥形分液漏斗中，按 40.2.5.1.2 步骤测定分析空白吸光值 $A_b$。

40.2.6 记录与计算

将测定数据记入附录表 A15 中。

据($A_w-A_b$)值在工作曲线上查得水样中活性磷酸盐浓度(μg/L-P)。亦可用工作曲线的线性回归方程计算。

40.2.7 精密度和准确度

三个实验室测定同一天然海水加标样品，相对误差：1.8%；重复性($r$)：0.015 μg/L；重复性相对标准偏差：2.1%；再现性($R$)：0.13 μg/L；再现性相对标准偏差：2.4%。

40.2.8 注意事项

40.2.8.1 硫化物含量大于 1 mg/L-S 时，对本方法有明显的影响。此时，水样酸化后，通氮气 10 min，可明显除去硫化物干扰。

40.2.8.2 砷酸盐含量大于 0.5 mg/L-As 时，对本方法有明显的影响。通常海水中砷含量约 0.003 mg/L-As，其影响可忽略不计。

40.2.8.3 硅酸盐含量大于 1.4 mg/L-Si 时，对本方法有影响。河口水和大洋深层水中硅酸盐含量常大于 1.4 mg/L-Si，应进行校正。首先由式(72)，求出硅酸盐增加的吸光值 $A_{Si}$

$$A_{Si} = F_{Si} \times \rho_{Si} \qquad \cdots\cdots(72)$$

式中：$F_{Si}$——用本方法测定硅酸盐工作曲线的斜率；

$\rho_{Si}$——水样中硅酸盐浓度，mg/L-Si。据($A_w-A_b-A_{Si}$)值在测定活性磷酸盐的工作曲线上查得其浓度。

# 附 录 A
（标准的附录）
## 记 录 表

表 A1 水沉积物生物样品____分析标准(工作)曲线数据记录
（ 分光光度法）

第_____页

仪器型号_____测定日期：_____年____月____日 共_____页

| 序 号 | 加标准使用液 mL | 标准加入量 μg | 浓度 μg/mL | 换算成样品浓度或含量 μg/L | 吸光值 $A_i$ | | | $\overline{A}_i-\overline{A}_0$ | 残 差 $d_i$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 1 | 2 | 平均 | | |
| 1 | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | |
| 备注 | 标准使用液浓度： μg/mL 定容： mL<br>mol/L | | | | 线性回归拟合标准(工作)曲线方程：<br>$A=a+bx$<br>($a=$ $b=$ $r=$ ) | | | | |
| | | | | | $d_i=A-(\overline{A}_i-\overline{A}_0)$<br>$A$ 由标准(工作)曲线方程算出 | | | | |
| | | | | | 测定波长： nm 测定池光程： cm | | | | |

图附本页后 测定者_____计算者_____校对者_____

表 A2　水沉积物样品____分析记录

（　　分光光度法）

海区_____调查船_____采样日期：_____年____月____日　　第_____页

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日　　共_____页

| 序　号 | 站　号 | 层　次 m | 瓶　号 | 取样量 mL 或 g | 测定分取比 | 吸光值 $A_w$ 或 $A_S$ | | | $\overline{A}_w-\overline{A}_b$ | 样品浓度或含量 μg/L |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 1 | 2 | 平　均 | | |
| 1 | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | |
| 备注 | | | | | 空白 $A_b$ | | | | 定容 | mL |
| | | | | | | | | | 检出限 | |

分析者_____计算者_____校对者_____

表 A3　水沉积物样品____分析记录

（无火焰原子吸收分光光度法）

海区_____调查船_____采样日期：_____年____月____日　　第_____页

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日　　共_____页

| 序　号 | 站　号 | 层　次 m | 瓶　号 | 取样量 mL 或 g | 吸光值 $A_w$ 或 $A_S$ | | | $A_w-A_b$ | 样品浓度或含量 μg/L |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 1 | 2 | 平　均 | | |
| 1 | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | |
| 备注 | | | | $A_b$ | | | | 定容 | mL |
| | | | | 进样： | | | μL | 检出限 | |

分析者_____计算者_____校对者_____

表 A4　水样品_____分析记录

（　　法）

海区_____调查船_____采样日期：_____年___月___日　　第_____页

仪器型号_____分析日期：_____年___月___日　　共_____页

| 序号 | 站　号 | 层　次 m | 瓶　号 | 取样量 mL 或 g | 测定分取比 | 峰电流 $i_p$(格) | | 加标后 $I_p$(格) | | 样品浓度 μg/L | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 平　均 |
| 1 | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | | |
| 备注 | 添加标准溶液体积 $V_{标}$= mL　　检出限：<br>添加标准溶液浓度 $\rho_{标}$= μg/mL；　　定容：　　mL | | | | | | | | | | | |

分析者_____计算者_____校对者_____

表 A5　水沉积物生物样品___分析标准(工作)曲线数据记录
(无火焰原子吸收分光光度法)

第_____页
共_____页

仪器型号_____测定日期:_____年___月___日

| 序　号 | 加标准使用液 mL | 标准加入量 μg | 浓　度 μg/mL | 换算成样品浓度或含量 μg/L | 吸光值 $A_i$ | | | $\overline{A}_i-\overline{A}_0$ | 残　差 $d_i$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 1 | 2 | 平均 | | |
| 1 | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | |
| 备注 | 标准使用液浓度:　　μg/mL　定容:　　mL<br>进样:　　μL | | | | 线性回归拟合标准(工作)曲线方程:<br>$A=a+bx$<br>($a=$　　$b=$　　$r=$　　) | | | | |
| | | | | | $d_i=A-(\overline{A}_i-\overline{A}_0)$<br>$A$ 由标准(工作)曲线方程算出 | | | | |
| | | | | | 背景扣除方式:氘灯　塞曼　交流塞曼<br>温度程序: | | | | |

图附本页后

测定者_____计算者_____校对者_____

表 A6　水沉积物生物样品____分析标准(工作)曲线数据记录
(火焰原子吸收分光光度法)

第_____页
共_____页

仪器型号_____测定日期:_____年____月____日

| 序　号 | 加标准使用液 mL | 标准加入量 μg | 浓　度 μg/mL | 换算成样品浓度或含量 μg/L | 吸光值 $A_i$ | | | $\overline{A}_i-\overline{A}_0$ | 残　差 $dA_i$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 1 | 2 | 平均 | | |
| 1 | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | |
| 备注 | 标准使用液浓度:　μg/mL　定容:　mL | | | | 线性回归拟合标准(工作)曲线方程:<br>$A=a+bx$<br>($a=$　$b=$　$r=$　) | | | | |
| | | | | | $dA_i=A-(\overline{A}_i-\overline{A}_0)$<br>$A$ 由标准(工作)曲线方程算出 | | | | |
| | | | | | 测定谱线:　nm　狭缝:<br>灯电流:　mA　工作方式:单/双光束 | | | | |
| | | | | | 空气流速:　L/min　乙炔流速:　L/min<br>试液提升:　mL/min | | | | |

图附本页后

测定者_____计算者_____校对者_____

表 A7　生物样品_____分析记录

（　　法）

海区_____调查船_____采样日期：_____年___月___日　　第_____页

仪器型号_____分析日期：_____年___月___日　　共_____页

| 序号 | 站　号 | 样品名称 | 取样部位 | 取样（干、湿）g | 峰电流 $i_p$（格） | | 加标后 $I_p$（格） | | 样品含量比 $W_m(10^{-6})$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 平　均 |
| 1 | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | |
| 备注 | 添加标准溶液体积 $V_{标}$＝　　mL　　检出限：<br>添加标准溶液浓度 $\rho_{标}$＝　　μg/mL；　　定容：　　mL | | | | | | | | | | |

分析者_____计算者_____校对者_____

表 A8　沉积物生物样品____标准(工作)曲线数据记录
(催化极谱法)

第_____页
共_____页

仪器型号_____分析日期:_____年___月___日

| 序　号 | 被测物用量<br>μg,ng | 峰　高<br>mm | 电流倍率 | 峰电流值 $I_p$<br>(峰高×电流倍率) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | |
| 2 | | | | |
| 3 | | | | |
| 4 | | | | |
| 5 | | | | |
| 6 | | | | |
| 7 | | | | |
| 8 | | | | |
| 9 | | | | |
| 10 | | | | |
| 备注 | | | 线性回归方程:$y=a+bx$<br>$a$:　　$b$:　　$r$: | |
| | | | 标准使用溶液浓度:　　μg/mL,ng/mL | |
| | | | 标准系列定容体积:　　mL | |
| | | | 室　温:　　℃<br>起始电压:-　　V | |

图附本页后

测定者_____计算者_____校对者_____

表 A9　沉积物生物样品___分析记录

（催化极谱法）

海区_____调查船_____采样日期：_____年____月____日　　第_____页

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日　　共_____页

| 序号 | 站号 | 层次或部位 | 瓶号 | 样品名称 | 取样量 mL,g | 峰高 mm | 电流倍率 | 峰电流值($I_p$)（峰高×电流倍率） | 相当于被测物的量 μg,ng | 结果 μg/L | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | |
| 样品消化液定容体积：　mL | | | | | | | | | | | |

分析者_____计算者_____校对者_____

表 A10　水沉积物样品____分析记录

（荧光分光光度法）

海区_____调查船_____采样日期：_____年____月____日　　第_____页

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日　　共_____页

| 序号 | 站　号 | 层　次 m | 瓶　号 | 取样量 mL 或 g | 吸光值 $I_w$ 或 $I_s$ | | | $I_w-\bar{I}_b$ | 样品浓度或含量 μg/L |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 1 | 2 | 平　均 | | |
| 1 | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | |
| 备注 | | | | $I_b$ | | | | 定容 | mL |
| | | | | | | | | 检出限 | |

分析者_____计算者_____校对者_____

表 A11 水沉积物生物样品____分析标准(工作)曲线数据记录
(荧光分光光度法)

第_____页
仪器型号_____测定日期:_____年____月____日 共_____页

| 序号 | 加标准使用液 mL | 标准加入量 μg | 浓度 μg/mL | 换算成样品浓度或含量 μg/L | 荧光强度 $I_i$ | | | $\bar{I}_i-\bar{I}_0$ | 残差 $dI_i$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 1 | 2 | 平均 | | |
| 1 | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | |
| 备注 | 标准使用液浓度: μg/mL 定容: mL | | | | 线性回归拟合标准(工作)曲线方程:<br>$A=a+bx$<br>($a=$ $b=$ $r=$ ) | | | | |
| | | | | | $dI_i=I-(\bar{I}_i-\bar{I}_0)$<br>$I$ 由标准(工作)曲线方程算出 | | | | |
| | | | | | 激发波长: nm 发射波长: nm<br>测定池: cm | | | | |

图附本页后 测定者_____计算者_____校对者_____

表 A12　水沉积物生物大气样品____分析记录

（重　量　法）

海区_____调查船_____采样日期：_____年____月____日　　第_____页

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日　　共_____页

| 序　号 | 站　号 | 层　次<br>m | 瓶　号 | 样品名称 | 取样量<br>mL,g | 盛皿＋<br>测定组分<br>g | 盛　皿<br>g | 测定组分<br>g | 样品含量 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | |
| 备注 | | | | | | | | | |

分析者_____计算者_____校对者_____

表 A13　水沉积物样品 666、DDT、狄氏剂分析记录

（气相色谱法）

采样日期：_____年____月____日至____月____日　　第_____页

海区_____　调查船_____　分析日期：_____年____月____日至____月____日　　共_____页

| 序号 | 站号 | 层次 m | 瓶号 | 取样量 mL，g | 浓缩液，mL | | 注样，μL | | 峰高，mm | | | | | | | | | 样品浓度或含量，μg/L | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 佛罗里土净化液 | 活性碳分离液 | 佛罗里土净化液 | 活性碳分离液 | α-666 | γ-666 | β-666 | σ-666 | p，p′-DDE | o，p′-DDT | p，p′-DDD | p，p′-DDT | 狄氏剂 | α-666 | γ-666 | β-666 | σ-666 | 666总量 | p，p′-DDE | o，p′-DDT | p，p′-DDD | p，p′-DDT | DDT总量 | 狄氏剂 |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 备注 | 检出限：　　标准液注样：　μL　　仪器型号： | | | | | | | | | | | | | | | | | 柱温：　℃，气化室温度：　℃<br>检测室温度：　℃，柱前压力：<br>氮气流速：　mL/min，衰减： | | | | | | | | | | |

分析者_____计算者_____校对者_____

表 A14　水沉积物样品PCB分析记录

（气相色谱法）

采样日期：_____年____月____日至____月____日　　第_____页

海区_____　调查船_____　分析日期：_____年____月____日至____月____日　　共_____页

| 序号 | 站号 | 层次 m | 瓶号 | 取样量 mL,g | 浓缩液,mL | | | 注样,μL | | PCB峰高,mm | | | | | | | | 样品浓度或含量,μg/L | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 佛罗里土净化液 | 第一馏分 | 第二馏分 | 第一馏分 | 第二馏分 | 峰号(对 $p,p'$-DDE 的相对保留时间) | | | | | | | 总量 | 峰号(对 $p,p'$-DDE 的相对保留时间) | | | | | | | 总量 | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 备注 | 检出限：　　标准液注样：　μL | | | | | | | | | 仪器型号： | | | | | | | | 柱温：　℃，气化室温度：　℃<br>检测室温度：　℃，柱前压力：<br>氮气流速：　mL/min，衰减： | | | | | | | | |

分析者_____计算者_____校对者_____

表 A15　水样品____分析记录

（分光光度法）

海区_____调查船_____采样日期：_____年____月____日　　第_____页

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日　　共_____页

| 序号 | 站号 | 层次 m | 瓶号 | 时间 | | 吸光值 $A_w$ 或 $A_S$ | | | $\overline{A}_w-\overline{A}_b$ | 校正系数 $f_s$ | 样品的浓度 μg/L |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 采样 | 分析 | 1 | 2 | 平均 | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | |
| 备注 | 取样：　mL　　空白 $A_b$<br>测定分取比： | | | | | | | | 检出限：　mg/L | | |

分析者_____计算者_____校对者_____

表 A16　水沉积物样品硫化物测定分析标准(工作)曲线数据记录
(硫离子选择电极法)

第_____页
共_____页

仪器型号_____测定日期:_____年____月____日

| 序号 | 加硫化物标准溶液 | | 标准系列溶液 | | | 测定值 $E$,mV | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 质量浓度 $c_s$ | 体积,mL | 质量浓度 $c_i$ | $\lg c_i$ | $\lg\rho$ | 1 | 2 | 平　均 |
| 1 | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | |
| 备注 | $Na_2S$ 标准液标定: | | | | | 线性回归拟合标准(工作)曲线方程:<br>$A=a+bx$<br>($a=$　　$b=$　　$r=$　　) | | |
| | | | | | | $\rho$:换算样品测定结果(以硫计算)。<br>单位 mg/L | | |
| | | | | | | 标准系列定容:　　mL | | |

图附本页后

测定者_____计算者_____校对者_____

表 A17　水沉积物样品硫化物分析记录

（硫离子选择电极法）

海区_____调查船_____采样日期：_____年____月____日　　第_____页

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日　　共_____页

| 序　号 | 站　号 | 层　次 m | 瓶　号 | 取样量 mL，g | 测　定 分取比 | 测定值 $E$ | | | $\lg c_{s^{2-}}$ | 样品浓度或含量 μg/L |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 1 | 2 | 平　均 | | |
| 1 | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | |
| 备注 | | | | | | | | | 定容 | mL |
| | | | | | | | | | 检出限 | |

分析者_____计算者_____校对者_____

表 A18　海洋环境污染监测水质报表

调查日期：_____年____月____日至____月____日　　第_____页

海区_____　调查船_____　监测部门　　分析日期：_____年____月____日至____月____日　共_____页

| 序号 | 站号 | 层次 m | 采样时间 d,h,min | 水温 ℃ | 盐度 S | 浊度（度） | 溶解氧 mg/L | pH | 无机磷 P μg/L | 亚硝酸盐 N μg/L | 硝酸盐 N μg/L | 铵盐 N μg/L | 化学需氧量 mg/L | 油类 mg/L | 总汞 mg/L | 铜 μg/L | 铅 μg/L | 镉 μg/L | 666 μg/L | DDT μg/L | 水色 | 透明度（m） | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 备注 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

制表人_____校对人_____复校人_____负责人_____　制表日期：____年____月____日

表 A19　水样采样记录

第_____页

海区_____调查船_____采样日期:_____年____月____日　　共_____页

| 序号 | 站号 | 水深 m | 层次 m | 采样时间 d,h,min | 样品项目及瓶号 | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 油类 | 666 DDT | 无机磷 | 汞 | 金属 | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | | | |
| 备注 | 采样器型号:<br>表层　底层 | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| |

# 附 录 B
（标准的附录）
## 工作副标准海水的制备

工作副标准海水是一种盐度值接近 35，且其值已准确标定过的清洁自然海水。可作为低精度测量的定标标准。测量过程中用来检查盐度计工作是否正常、测量数据是否可靠。

如下制备：

**B1** 采取：用塑料桶采取远离岸边、盐度接近 35 的清洁海水。

**B2** 装瓶：用洗洁净将 20 000 或 10 000 mL 细口无色玻璃瓶洗刷干净，然后装入海水，用干净的塑料棒搅拌 20～30 min，使之均匀一致。

**B3** 封装：海水样品表面覆盖 0.5～1 cm 液体石蜡油，以防蒸发。瓶口用橡皮塞盖紧，并用玻璃管和连接的乳胶管将海水引出，放掉管内含液体石蜡的部分海水，用弹簧夹夹住。

**B4** 补充：工作副标准海水快用完时，可以将新的海水补充进去，搅拌均匀后，放置 2 h，待液体石蜡回到表面，即可使用。

**B5** 更换：工作副标准海水变得混浊不清或瓶内有灰尘或生物残骸沉淀时，要弃去，用洗洁净将瓶子洗刷干净，再重新灌满封装。

**B6** 标定：工作副标准海水封装结束后，待液体石蜡浮在表面，即可用标准海水标定其实用盐度值和电导率比值 $R_{15}$，填入标签并贴在工作副标准海水瓶上。在正式使用前或连续使用时，每 3 天应重新标定一次，以确保工作副标准海水的准确可靠。