前　言

本标准是《海洋监测规范》的第5部分，是在HY 003.5—91行业标准的基础上修订而成的。本标准规定了沉积物分析的要求和分析方法。

《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

本标准的附录A是提示的附录。

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。

本标准由国家海洋局第二海洋研究所负责起草。

本标准主要起草人：陈维岳、张春明、许昆灿、汪惠昌、陈邦龙、顾国良。

中华人民共和国国家标准

海洋监测规范
第5部分：沉积物分析

GB 17378.5—1998

The specification for marine monitoring
Part 5: Sediment analysis

1 范围

本标准规定了16个海洋沉积物测项和34个分析方法，并对样品采集、贮存、运输、预处理、测定结果和计算等提出技术要求。

本标准适用于大洋、近海、河口、港湾的沉积物调查和监测，也适用于近海，港湾、河口疏浚物和倾倒物的调查与监测。

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/T 13909—92 海洋调查规范 海洋地质地球物理调查

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

3 定义

本标准采用下列定义。

3.1 样品预处理 sample pretreatment

自样品采集上甲板直至送交实验室分析测定前的样品处理过程。

3.2 样品的前处理 sample pre-processing

样品分析中，从称样至测定前的处理过程。

3.3 全量转入 total transfer

将容器中的物质全部转移到另一容器中去的过程。

3.4 样品消化液 digesting solution

分析样品经前处理后，制成的待测定液（如有残渣，系指上层清液）。

3.5 样品测定分样 determination subsample

量取一部分样品消化液进行测定时，该部分样品消化液称为样品测定分样。

3.6 标线 standard line

指计量容器体积的刻度线。

3.7 蒸至白烟冒尽 evaporating to fumeless

指溶剂蒸发后的容器，置于室温处时，仍无白烟冒出。

国家质量技术监督局1998-06-22批准　　1999-01-01实施

3.8 常温 ordinary temperature

通指 20℃。

3.9 室温 room temperature

通指 0℃～30℃。

3.10 沉积物干样 dry sediment

经 105℃±1℃烘干后的沉积物样品。

4 一般规定

4.1 分析样品的采取、预处理、制备及保存

4.1.1 分析样品的采取

(样品的采集及现场描述见 GB 17378.3—1998 中 4.1、4.2)。

4.1.1.1 设备和工具

——接样盘或接样板:用硬木或聚乙烯板制成;

——样品箱,样品瓶(125,500 mL 磨口广口瓶)和聚乙烯袋;

——塑料刀,勺;

——烧杯:50,100 mL;

——其他:记录表格,塑料标签卡,铅笔,记号笔,钢卷尺,橡皮筋,工作日记等。

4.1.1.2 分析样品的采取

4.1.1.2.1 表层沉积物分析样品的采取

用塑料刀或勺从采泥器耳盖中仔细取上部 0～1 cm 和 1～2 cm 的沉积物,分别代表表层和亚表层。如遇砂砾层,可在 0～3 cm 层内混合取样。一般情况下,每层各取 3～4 份分析样品,取样量视分析项目而定。如一次采样量不足,应再采一次。

1) 取刚采集的沉积物样品,迅速地装入 100 mL 烧杯中(约半杯,力求保持样品原状,避免空气进入)供现场测定氧化还原电位用(也可在采泥器中直接测定)。

2) 取约 5 g 新鲜湿样,盛于 50 mL 烧杯中,供现场测定硫化物(离子选择电极法)用。若用比色法或碘量法测定硫化物,则取 20～30 g 新鲜湿样,盛于 125 mL 磨口广口瓶中,充氮气后塞紧磨口塞。

3) 取 500～600 g 湿样,放入已洗净的聚乙烯袋中,扎紧袋口。供测定铜、铅、镉、锌、铬、砷及硒用。

4) 取 500～600 g 湿样,盛入 500 mL 磨口广口瓶中,密封瓶口。供测定含水率,粒度,总汞,油类,有机碳,有机氯农药及多氯联苯用。

4.1.1.2.2 柱状沉积物分析样品的采取

样柱上部 30 cm 内按 5 cm 间隔,下部按 10 cm 间隔(超过 1 m 时酌定)用塑料刀切成小段,小心地将样柱表面刮去,沿纵向剖开三份(三份比例为 1∶1∶2)。两份量少的分别盛入 50 mL 烧杯(离子选择电极法测定硫化物,如用比色法或碘量法测定硫化物时,则盛于 125 mL 磨口广口瓶中,充氮气后,密封保存)和聚乙烯袋中,另一份装入 125 mL 磨口广口瓶中。

4.1.2 样品的预处理

4.1.2.1 样品的登记

4.1.2.1.1 样品瓶及聚乙烯袋预先用(1+3)硝酸浸泡 2～3 天,用去离子水淋洗干净,晾干。

装瓶后,要挂上样品标签卡(图 1),用记号笔把海区站号,层次及采样日期写在标签卡上。

4.1.2.1.2 样品装入聚乙烯袋,并将填写好站号及层次的标签卡放入外袋中,用橡皮筋扎紧袋口。装箱保存在阴凉处。

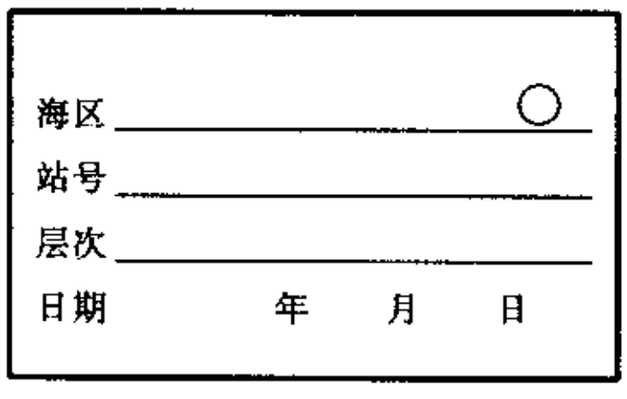


图 1 沉积物样品塑料标签卡

4.1.2.1.3 所有的样品均要将采样海区、站号、层次、数量、现场描述情况填入表 18 中。

4.1.2.2 样品的现场保存

需携带回陆地实验室的样品，均应保存在阴冷处，最好放在冰箱或冷库中，于 4℃左右保存。

4.1.2.3 样品的运送

样品应及时送往陆地实验室，送样时，应填写送样单(见表 19)一式三份。一份留底，两份随样品送交收样单位。

4.1.3 分析样品的制备

4.1.3.1 供测定铜、铅、镉、锌、铬、砷及硒的分析样品的制备。

4.1.3.1.1 将聚乙烯袋中的湿样转到洗净并编号的瓷蒸发皿中，置于 80～100℃烘箱内，排气烘干(用玻璃棒经常翻动样品并把大块压碎，以加速干燥)。将烘干的样品摊放在干净的聚乙烯板上，用聚乙烯棒将样品压碎，剔除砾石和颗粒较大的动植物残骸。将样品装入玛瑙钵中(每 500 mL 玛瑙钵中装入约 100 g干样)。放入玛瑙球，在球磨机上粉碎至全部通过 160 目(事先经试验确定大小玛瑙球的个数及粉碎时间等条件，粉碎后不再过筛)。也可用玛瑙研钵手工粉碎，用 160 目尼龙筛，盖上塑料盖过筛，严防样品逸出。将加工后的样品充分混匀。

4.1.3.1.2 四分法缩分分取 10～20 g 制备好的样品，放入样品袋(已填写样品的站号，层次等)，送各实验室进行分析测定。其余的样品盛入 250 mL 磨口广口瓶(或有密封内盖的 200 mL 广口塑料瓶中)，盖紧瓶盖，留作副样保存。

4.1.3.2 供测定油类，有机碳，有机氯农药及多氯联苯的分析样品的制备：

4.1.3.2.1 将已测定过含水率，粒度及总汞后的样品摊放在已洗净并编号的搪瓷盘内，置于室内阴凉的通风处，不时地翻动样品并把大块压碎，以加速干燥，制成风干样品。

4.1.3.2.2 将已风干的样品摊放在聚乙烯板上，用聚乙烯棒将样品压碎，剔除砾石和颗粒较大的动植物残骸。

4.1.3.2.3 在球磨机上粉碎至全部通过 80 目(事先经条件试验，粉碎后不再过筛)，也可用瓷研钵手工粉碎，用 80 目金属筛盖上金属盖过筛。严防样品逸出。将加工后的样品充分混匀。

4.1.3.2.4 四分法缩分分取 40～50 g 制备好的样品，放入样品袋(已填写样品的站号、层次等)，送各实验室进行分析测定。

注意：

操作人员要带口罩并在通风良好的条件下进行操作。碎样及取样等工具及器皿均要先净化处理，要避免样品被沾污。

4.1.4 分析副样的保存

4.1.4.1 分析副样保存的意义与目的

分析样品来之不易，为确保历次调查监测航次测试结果的质量及数据的可比性，为海洋环境保护科学的发展积累资料，应妥善地保存好分析副样，以备分析质量检查及其它用途。

4.1.4.2 分析副样的保存办法

副样的保存办法按业务主管部门的有关规定办理。

4.2 统一规定和要求

4.2.1 分析样品的烘干:未注明干燥温度及时间时,均指105±1℃,干燥2 h。

4.2.2 标准溶液配制中,所用的移液管均应事先进行容量校正。量瓶均用一级品。

4.2.3 数据处理按GB 17378.2要求执行。

4.2.4 文内pH值除注明测量方法以外,均可用精密或广泛pH试纸测量。

4.2.5 为检查分析结果的质量,由业务主管部门从一批基本样中按表1任意抽取检查样,分别装袋并另编样号,将基本样与检查样交有关人员进行测定。

表1 从分析样中抽取检查样的比例

分析样个数	<10	10～30	>30
检查样抽取百分数	50	40	30

4.2.5.1 检查样的测项与基本样相同。

4.2.5.2 当样品数量较多时,基本样与检查样不应安排在同批内进行测试。

4.2.5.3 测试所得的结果由业务主管部门汇总,按表2所列双样相对偏差容许限控制分析质量,当某测项双样检查结果超差率大于30%时,此批基本样中该测项要全部重新称样进行测定。若仍出现上述超差情况,业务主管部门应与分析人员认真检查分析原因(如标准溶液的配制,环境质量,所用仪器设备有无不正常情况等)后,再进行这批样品(基本样与检查样)的测定。当某测项双样检查结果超差率小于30%时,超差的样品需要重新称样进行测定,直至所测结果合格为止。报数据时,按平行双样结果的均值计算。

表2 平行双样相对偏差表

分析结果所在数量级	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
相对偏差容许限(%)	4	8	15	20	30	40

4.2.5.4 沉积物的含水率,氧化还原电位的测定按本规范的规定执行。沉积物中硫化物的测定不做双样检查。

4.2.6 每批分析的样品(20个左右)由业务主管部门插入2～3个海洋沉积物成份分析标准物质(分别装袋及另编样号),用来检验有无系统误差。

4.3 说明

4.3.1 各种酸碱的密度(ρ),是指20℃时的每毫升克数。

4.3.2 除船上现场测定的项目列出所用的仪器设备以外,陆地实验室内测定的项目,只列出主要的仪器及特殊的设备及器皿等。

4.3.3 干燥剂在不指明具体名称时,均指变色硅胶。

4.3.4 所配制的元素的标准溶液的浓度均指该元素的浓度。

4.3.5 没有指明溶剂的溶液都是水溶液。

4.3.6 除电化学分析法以外,也可用校准曲线的线性回归方程求出被测物的质量或浓度,再按计算公式计算样品中被测物的含量。(当校准曲线中段的某点出现异常较大的情况时,用线性回归方程计算含量会造成较大的误差,此时应舍弃该点,用作图法求结果。如异常点出现在校准曲线两端时,则校准曲线的范围就相应地变小,该时就应重新绘制校准曲线。

4.3.7 沉积物中粒度的测定按GB/T 13909—92中第14章执行。

5 测定项目、方法及检出限

表 3 测定项目、方法及检出限

编 目 号	项目及分析方法	检出限(W)	备注
6	总 汞		
6.1	冷原子吸收光度法	5×10^{-9}	
6.2	双硫腙分光光度法	30×10^{-9}	
7	铜		
7.1	无火焰原子吸收分光光度法	0.5×10^{-6}	
7.2	火焰原子吸收分光光度法	2×10^{-6}	
7.3	二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	1×10^{-6}	
8	铅		
8.1	无火焰原子吸收分光光度法	1×10^{-6}	
8.2	火焰原子吸收分光光度法	3×10^{-6}	
8.3	双硫腙分光光度法	0.5×10^{-6}	
9	镉		
9.1	无火焰原子吸收分光光度法	0.04×10^{-6}	
9.2	火焰原子吸收分光光度法	0.05×10^{-6}	
9.3	双硫腙分光光度法	0.5×10^{-6}	
10	锌		
10.1	火焰原子吸收分光光度法	6×10^{-6}	
10.2	双硫腙分光光度法	3×10^{-6}	
11	铬		
11.1	二苯碳酰二肼分光光度法	2×10^{-6}	
11.2	无火焰原子吸收分光光度法	2×10^{-6}	
12	砷		
12.1	砷钼酸-结晶紫分光光度法	1×10^{-6}	
12.2	氢化物-原子吸收分光光度法	3×10^{-6}	
12.3	催化极谱法	2×10^{-6}	
13	硒		
13.1	荧光分光光度法	0.1×10^{-6}	
13.2	3,3′-二氨基联苯胺四盐酸盐分光光度法	0.5×10^{-6}	
13.3	催化极谱法	0.03×10^{-6}	
14	油 类		
14.1	荧光分光光度法	2×10^{-6}	
14.2	重量法	20×10^{-6}	
14.3	紫外分光光度法	3×10^{-6}	
15 15.1	666,DDT 气相色谱法	α-666,3 pg γ-666,4 pg β-666,3 pg δ-666,5 pg pp′-DDE,4 pg op′-DDT,11 pg pp′-DDD,6 pg pp′-DDT,18 pg	
16 16.1	多氯联苯 气相色谱法	59 pg	

表 3(完)

编　目　号	项目及分析方法	检出限(W)	备注
17	狄氏剂		
17.1	气相色谱法	2 pg	
18	硫化物		
18.1	亚甲基蓝分光光度法	0.3×10^{-6}	可在现场测定
18.2	离子选择电极法	0.2×10^{-6}	
18.3	碘量法	4×10^{-6}	
19	有机碳		
19.1	重铬酸钾氧化-还原容量法		
19.2	热导法	3×10^{-2}	
20	含水率		
20.1	重量法		
21	氧化还原电位		
21.1	电位计法		现场测定

6　总汞

6.1　冷原子吸收光度法

6.1.1　适用范围和应用领域

本法适用于河口，近岸，大洋沉积物中总汞的测定。

检出限(W)：5×10^{-9}。

6.1.2　方法原理

试样用硝酸-过氧化氢加热消化，离子态汞经氯化亚锡还原，转变为汞蒸气，随载气进入吸收池。在 253.7 nm 波长处的特征吸收值与汞的含量成正比。

6.1.3　试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂为分析纯，水为无汞蒸馏水或等效纯水。

6.1.3.1　汞标准溶液

6.1.3.1.1　汞标准贮备溶液：1.000 mg/mL

称取 0.135 3 g 氯化汞($HgCl_2$，优级纯，预先在硫酸干燥器中放置 24 h 以上)于 50 mL 烧杯中，用硝酸溶液(6.1.3.7)溶解后，全量转入 100 mL 量瓶中，加硝酸溶液(6.1.3.7)至标线，混匀。

6.1.3.1.2　汞标准中间溶液：10.0 μg/mL

量取 1.00 mL 汞标准贮备溶液(6.1.3.1.1)于 100 mL 量瓶中，加硝酸溶液(6.1.3.7)至标线，混匀。

6.1.3.1.3　汞标准使用溶液：1.00 μg/mL

量取 5.00 mL 汞标准中间溶液(6.1.3.1.2)于 50 mL 量瓶中，加 0.5 mol/L 硫酸溶液(6.1.3.9)至标线，混匀(临用前配制)。

6.1.3.2　氯化亚锡溶液：100 g/L

称取 20 g 氯化亚锡($SnCl_2\cdot2H_2O$)于 250 mL 烧杯中，加 100 mL 盐酸溶液(6.1.3.8)和 80 mL 水，加热至氯化亚锡全溶，加水至 200 mL，混匀，转盛于 250 mL 试剂瓶中。

6.1.3.3　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，转盛于 500 mL 试剂瓶中。

6.1.3.4　高锰酸钾溶液：50 g/L

称取 10 g 高锰酸钾($KMnO_4$)于 250 mL 烧杯中，加 200 mL 水，加热溶解，冷却后转盛于棕色试剂瓶中。

6.1.3.5　过氧化氢溶液：30%，优级纯。

6.1.3.6　硝酸(HNO_3)：ρ=1.42 g/mL，优级纯。

6.1.3.7　硝酸溶液：1+19

将1份体积的硝酸(6.1.3.6)与19份体积水混合。

6.1.3.8　盐酸溶液：1+1

将等体积的盐酸(HCl，ρ=1.19 g/mL，优级纯)和水混合。

6.1.3.9　硫酸溶液：0.5 mol/L

28 mL浓硫酸徐徐地加到972 mL水中，混匀。

6.1.4　仪器及设备

——冷原子吸收测汞仪；

——真空泵；

——稳压器；

——记录仪；

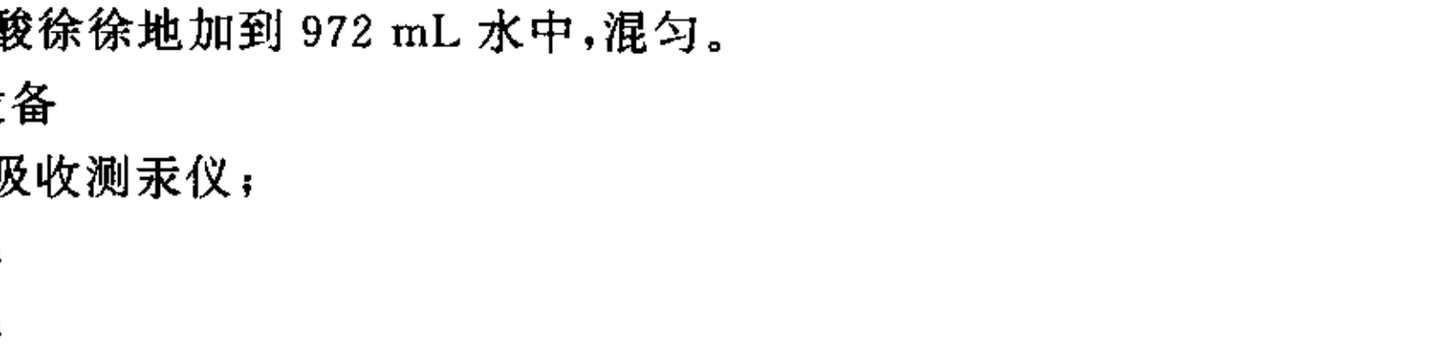
——水浴锅；

——转子流量计；

——微量移液吸管：10、20、50、100 μL；

——反应瓶：250 mL(磨口)；

——一般实验室常备仪器及设备。



1—真空泵；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—活性炭吸收器；11—气体流量计

图2　冷原子吸收测汞装置

6.1.5　分析步骤

6.1.5.1　绘制标准曲线：

在250 mL磨口反应瓶中加50 mL水，分别加入20，40，60，80，100 μL汞标准使用溶液(6.1.3.1.3)，依次加入2 mL氯化亚锡溶液(6.1.3.2)，迅速盖紧瓶塞，按图2切断气路，摇晃2 min，接通气路测定吸光值(A_i)。用同样方法测得标准空白吸光值(A_0)。并将数据记入GB 17378.4—1998附录表A1中。在厘米方格纸上以(A_i-A_0)为纵坐标，汞的纳克数为横坐标绘制汞的标准曲线，将标准曲线图贴在GB 17378.4—1998附录表A1中标准曲线图栏内。

6.1.5.2　样品的消化

6.1.5.2.1　称取约1 g沉积物湿样(±0.001 g)，盛于50 mL烧杯中，加5 mL硝酸(6.1.3.6)，于90±5℃水浴中消解30 min。同时做分析空白。

6.1.5.2.2　取出、冷却、滴加1 mL过氧化氢(6.1.3.5)，在水浴中继续消解30 min，冷却后全量转入100 mL量瓶中。

6.1.5.2.3　滴加高锰酸钾溶液(6.1.3.4)，至红色不褪为止。

6.1.5.2.4　加2 mL盐酸羟胺溶液(6.1.3.3)，使红色褪尽并加水至标线，混匀待测。

6.1.5.3　样品的测定

移取一定体积(V_2)的样品消化液于反应瓶中，加水补足至50 mL，加2 mL氯化亚锡溶液

(6.1.3.2),迅速盖紧瓶塞,切断气路,摇晃 2 min。接通气路并测定吸光值(A_s)及分析空白吸光值(A_b)。以(A_s-A_b)值从标准曲线上查出相应的汞的纳克数。

6.1.6 记录与计算

将测得的吸光值记入 GB 17378.4—1998,附录表 A2 中,按下式计算沉积物干样中总汞的含量。

$$W_{Hg}=\frac{mV_1}{V_2M(1-W_{H_2O})}$$

式中:W_{Hg}——沉积物干样中总汞的含量,质量比,10^{-9};

m——从标准曲线上查得的汞量,ng;

V_1——样品消化液的体积,mL;

V_2——样品测定分样的体积,mL;

M——样品的称取量,g;

W_{H_2O}——湿样的含水率,%。

6.1.7 精密度与准确度

6.1.7.1 重复性

五个实验室分析含汞 0.22×10^{-6}的标准参考样,得到重复性标准差$(S_r)W$ 为 0.002×10^{-6};重复性相对标准差为 0.91%;

6.1.7.2 再现性

五个实验室分析上述标准参考样,共存元素的含量分别为砷 $W56.2\times10^{-6}$,镉 $W2.4\times10^{-6}$,铬 $W49.7\times10^{-6}$,铜 $W45.4\times10^{-6}$,铅 $W71.9\times10^{-6}$,硒 $W0.38\times10^{-6}$,锌 $W262.7\times10^{-6}$,得到再现性标准差$(S_R)W$ 为 0.010×10^{-6},再现性相对标准差为 4.5%。

6.1.7.3 准确度

五个实验室分析上述标准参考样,得到相对误差为 1.8%。

6.1.8 注意事项

6.1.8.1 必须确保所用器皿清洁,新器皿要经(1+1)硝酸浸泡一天以上,用过的器皿要认真清洗后使用。

6.1.8.2 由于汞蒸气压大,实验过程中既要防止汞的逸失,又要防止空气中汞对试样及试剂的沾污。试样与空白的消解时间尽量地相同,要防止试剂与空气的接触。所配试剂的使用时间不宜太长。

6.1.8.3 为保证分析结果准确,可适当地调整试样称取量和改变所量取的样品消化液的体积,使测得值在标准曲线范围内。

6.1.8.4 由于反应瓶中溶液体积对测定有影响,加适量的水使溶液体积控制到 50 mL 左右。

6.1.8.5 在标准曲线制定时,用同一个反应瓶,操作方便并可减少随机误差的产生,该时先在反应瓶中加入 2 mL 氯化亚锡溶液,分别加入 20,40,60,80,100 μL 汞标准使用溶液(6.1.3.1.3)迅速盖紧瓶塞,以下按标准曲线绘制的步骤进行。

6.2 双硫腙分光光度法

6.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋沉积物及一般陆源沉积物中总汞的测定。对于汞污染严重的沉积物,可适当减少样品用量。

检出限(W):30×10^{-9}

6.2.2 方法原理

样品经消化处理后,其中的汞转变成离子态,进而被氯化亚锡还原成原子态汞,经曝气使汞呈气态,并随载气进入高锰酸钾吸收液中。再用双硫腙-四氯化碳溶液萃取吸收液,汞离子与双硫腙反应生成橙色螯合物,于 485 nm 波长处进行光度测定。

6.2.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂为分析纯，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：1.000 mg/mL

见 6.1.3.1.1。

6.2.3.1.2 汞标准中间溶液：10.0 μg/mL

见 6.1.3.1.2。

6.2.3.1.3 汞标准使用溶液：1.00 μg/mL

见 6.1.3.1.3。

6.2.3.2 硫酸溶液：1＋1

将 1 体积硫酸(H_2SO_4，ρ=1.84 g/mL，优级纯)慢慢地沿杯壁注入 1 体积水中(边注入边搅拌)。

6.2.3.3 高锰酸钾溶液：50 g/L

见 6.1.3.4。

6.2.3.4 吸收液

将 10 mL 硫酸溶液(6.2.3.2)和 10 mL 高锰酸钾溶液(6.2.3.3)混合，加水至 100 mL，混匀。使用前配制。

6.2.3.5 氯化亚锡溶液：100 g/L

见 6.1.3.2。

6.2.3.6 双硫腙-四氯化碳溶液：

6.2.3.6.1 双硫腙贮备溶液：0.4 mg/mL

将 100 mg 双硫腙($C_6H_5N:NCSNHNHC_6H_5$)称入 200 mL 烧杯中，加 100 mL 三氯甲烷溶解，经玻璃纤维(先用 1＋1 硝酸浸泡过夜，然后用水洗净)过滤，滤液盛于 250 mL 锥形分液漏斗中。用(1＋50)氢氧化铵溶液振荡提取两次(每次 100 mL)，弃去有机相，合并水相。用四氯化碳洗涤水相三次(每次 30 mL)，弃去有机相。加入(1＋2)盐酸至水溶液呈酸性(此时双硫腙析出)。用 250 mL 四氯化碳分两次振荡提取，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。将盐酸羟胺的硫酸溶液(10 mL 提纯的 10%盐酸羟胺和 10 mL$c_{(HSO)}$=1 mol/L 硫酸的混合液)覆于有机相液面上，置于冰箱中保存备用。

6.2.3.6.2 双硫腙使用溶液：T=70%

量取 1.00 mL 双硫腙贮备液(6.2.3.6.1)于 10 mL 具塞比色管中，加四氯化碳(6.2.3.12)至标线，混匀。用四氯化碳(6.2.3.12)为参比溶液调零点，在 500 nm 波长处，用 1 cm 测定池测定吸光值 A。

配制 V_2 mL 透光率 T=70%的双硫腙使用溶液，应量取的双硫腙贮备溶液(6.2.3.6.1)的体积(V_1 mL)可按下式计算：

$$V_2 = \frac{10AV_1}{0.155}$$

此溶液应盛于棕色磨口试剂瓶中，在使用前配制。

6.2.3.7 盐酸羟胺溶液：100 g/L

见 6.1.3.3。

6.2.3.8 氨水溶液：$C_{NH\,OH}$=1 mol/L

分别取 500 mL 氨水(ρ=0.90 g/mL)和 500 mL 水于两个烧杯中，置于同一个空干燥器中，加盖，放置两昼夜以上。吸收提纯后的氨水用 1 mol/L 盐酸标定其浓度，再用水将其稀释至 1 mol/L。

6.2.3.9 乙二胺四乙酸二钠溶液：50 g/L

称取 5 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na·$2H_2O$)，用水溶解并稀释至 100 mL。用 5 mL 双硫腙使用溶液提取数次，至有机相为绿色，弃去有机相，水相放入滴瓶中。

6.2.3.10 硝酸(HNO_3)：ρ=1.42 g/mL，优级纯。

6.2.3.11　过氧化氢(H_2O_2)：30%，优级纯。

6.2.3.12　四氯化碳(CCl_4)。

6.2.4　仪器及设备

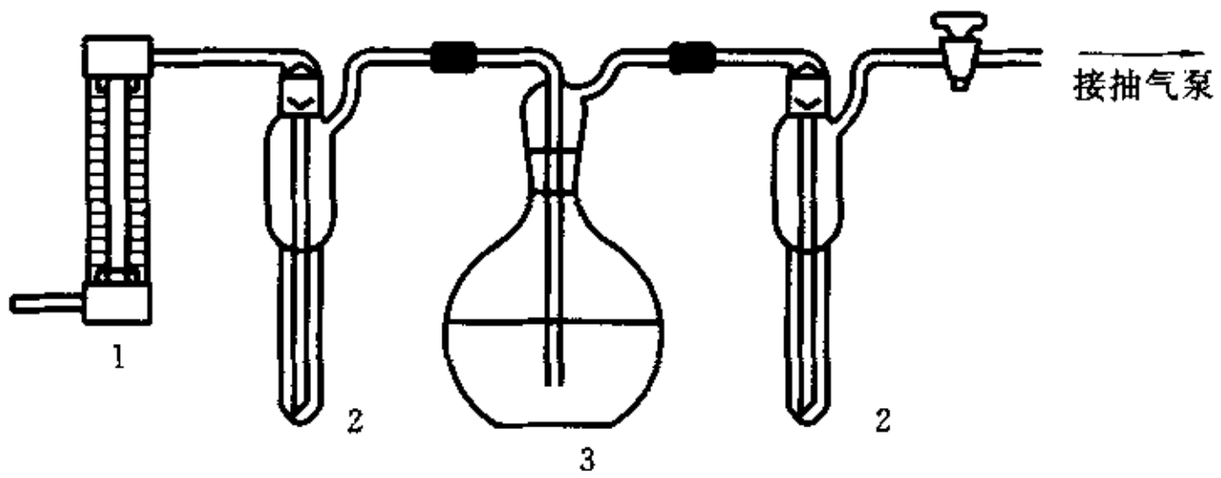
——分光光度计；

——曝气-吸收装置(图 3)；

——电热恒温水浴锅；

——水流唧筒或医用注射器；

——一般实验室常备仪器和设备。



1—气体流量计；2—活蕊气体采样管；3—汞蒸气发生瓶

图 3　曝气-吸收装置图

6.2.5　分析步骤

6.2.5.1　绘制标准曲线

6.2.5.1.1　取 6 支 25 mL 带塞比色管，分别加入汞标准使用液(6.2.3.1.3)0，1.00，2.00，3.00，4.00，5.00 mL，再各加入 10.0 mL 吸收液(6.2.3.4)，加水至 20 mL。

6.2.5.1.2　滴加与测定样品用量相等的盐酸羟胺溶液(6.2.3.7)，振摇至红色褪尽，开盖放置 30 min。

6.2.5.1.3　加入 5.0 mL 双硫腙使用溶液(6.2.3.6.2)，剧烈振荡 3 min(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，用水洗有机相二至三次(每次用水 20 mL，振荡 1 min)，吸去水相。

6.2.5.1.4　加入 10 mL 氨水溶液(6.2.3.8)及 2 滴 EDTA-2Na 溶液(6.2.3.9)，振荡 30 次，静置分层，同上法吸去水相。再加入 10 mL 氨水溶液(6.2.3.8)振荡 30 次，将有机相及水相一起倒入 50 mL 分液漏斗中，静置分层。在分液漏斗颈中塞入脱脂棉。

6.2.5.1.5　将有机相滤入干燥的 1 cm 测定池中，以四氯化碳(6.2.3.12)调零，于波长 485 nm 处测定吸光值(A_i)及标准空白吸光值(A_0)。将数据记入 GB 17378.4—1998 附录 A 表 A1 中。

6.2.5.1.6　在厘米方格纸上以(A_i-A_0)为纵坐标，相应的汞的微克数为横坐标，绘制标准曲线，将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录 A 表 A1 中校准曲线图栏内。

6.2.5.2　样品的消化

称取 4～6 g(±0.01 g)沉积物湿样，置于 150 mL 锥形瓶中，加入 20 mL 硝酸(6.2.3.10)于90℃±5℃水浴中消化 1.5 h，每 20 min 摇动一次。滴加 2 mL 过氧化氢(6.2.3.11)，继续消化 0.5 h。取出稍冷后，加入 5 mL 高锰酸钾溶液(6.2.3.3)，放置 0.5 h 以上，高锰酸钾红色应不褪，否则需补加高锰酸钾溶液(6.2.3.3)至其红色不褪。同时做分析空白。

6.2.5.3　样品的测定

6.2.5.3.1　向锥形瓶中滴加盐酸羟胺溶液(6.2.3.7)至消化液红色褪尽，将消化液及残渣移入 250 mL 汞蒸气发生瓶中，用 100 mL 水分三次洗涤锥形瓶，洗涤液合并于汞蒸气发生瓶中。

6.2.5.3.2　取两个吸收管，各加入 10 mL 吸收液(6.2.3.4)按曝气-吸收装置示意图(图 3)将气路系统接好。第一级吸收管是为除去载气中的汞，不必每次更换。

6.2.5.3.3 向汞蒸气发生瓶中加入 4 mL 氯化亚锡溶液(6.2.3.5),立即塞紧瓶塞。接通抽气泵,以 1 500 mL/min流速曝气 15 min。曝气过程中,每隔几分钟,摇动汞蒸气发生瓶一次,使残渣液充分搅动。

6.2.5.3.4 取下第二级吸收管,将吸收液移入 25 mL 具塞比色管中。用总量为 10 mL 的水分 3 次洗涤吸收管,洗涤液并入比色管中。滴加盐酸羟胺溶液(6.2.3.7)至红色褪尽,再多加 2 滴盐酸羟胺溶液(6.2.3.7),充分混匀开盖放置 30 min。以下按 6.2.5.1.3～6.2.5.1.5 步骤测定样品的吸光值(A_s)及分析空白吸光值(A_b)。以(A_s-A_b)值从标准曲线上查出相应的汞的微克数。

6.2.6 记录与计算

将测得数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A2 中,按下式计算沉积物干样中总汞的含量

$$W_{Hg}=\frac{m}{M(1-W_{H_2O})}$$

式中:W_{Hg}——沉积物干样中总汞的含量,质量比,10^{-6};

m——从标准曲线上查得的汞量,μg;

M——样品的称取量,g;

W_{H_2O}——湿样的含水率,%。

6.2.7 精密度和准确度

五个实验室分析含汞 $W0.22\times10^{-6}$的标准参考样,共存元素的含量分别为砷 $W56.2\times10^{-6}$,镉 $W2.40\times10^{-6}$,铬 $W49.7\times10^{-6}$,铜 $W45.4\times10^{-6}$,铅 $W71.9\times10^{-6}$,硒 $W0.38\times10^{-6}$,锌 $W262.7\times10^{-6}$得到重复性标准差(S_r)W 为 3.0×10^{-6}。重复性相对标准差为 1.4%。再现性标准差(S_R)W 为 20×10^{-6},再现性相对标准偏差为 9.1%。相对误差为 4.6%。

6.2.8 注意事项

6.2.8.1 消化样品时,过氧化氢需逐滴加入,以防过氧化氢剧烈分解,造成消化液溅溢。

6.2.8.2 每批样品消化冷却后,加入的高锰酸钾溶液的量应保持相等,以使试剂空白保持在同一水平上。

6.2.8.3 分析步骤 6.2.5.3.4 中,开盖放置 30 min,是为消除反应产生的氯气及氮氧化物的影响。

6.2.8.4 分析步骤 6.2.5.1.3 中,水洗有机相是为消除二价锰(Mn^{2+})的干扰。

6.2.8.5 玻璃器皿需用 1+1 硝酸溶液浸泡 1 天以上,水洗净使用。

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

本法适用于海洋沉积物中铜的测定。

检出限(W):0.5×10^{-6}。

7.1.2 方法原理

沉积物样品经硝酸-高氯酸消化,在稀硝酸介质中,铜在 324.7 nm 波长处进行无火焰原子吸收测定。

7.1.3 试剂及其配制

除非另有说明,所用试剂为分析纯,水为二次去离子水或等效纯水。

7.1.3.1 铜标准溶液

7.1.3.1.1 铜标准贮备溶液:1.000 mg/mL。

称取 0.100 0 g 铜粉(纯度 99.99%)于 25 mL 烧杯中,用水润湿,加 5 mL(1+1)硝酸溶液(7.1.3.2-a),在电热板上微热至全部溶解并蒸至约 1 mL,冷却后全量转入 100 mL 量瓶中,加(1+99)硝酸溶液(7.1.3.2-b)至标线,混匀。

7.1.3.1.2 铜标准中间溶液:100 μg/mL。

量取 10.0 mL 铜标准贮备溶液(7.1.3.1.1)于 100 mL 量瓶中,加(1+99)硝酸溶液(7.1.3.2-b)至标线,混匀。

7.1.3.1.3 铜标准使用溶液:1.00 μg/mL。

量取 1.00 mL 铜标准中间溶液(7.1.3.1.2)于 100 mL 量瓶中,用(1+99)硝酸溶液(7.1.3.2-b)稀释至标线,混匀。

7.1.3.2 硝酸(HNO_3):ρ=1.42 g/mL,优级纯。

a. 硝酸溶液:1+1,用硝酸(7.1.3.2)配制。

b. 硝酸溶液:1+99,用硝酸(7.1.3.2)配制。

7.1.3.3 高氯酸($HClO_4$):ρ=1.67 g/mL,优级纯。

7.1.3.4 盐酸(HCl):ρ=1.19 g/mL,优级纯。

7.1.4 仪器及设备

——原子吸收分光光度计:配有石墨炉附件和氘灯背景校正器;

——铜空心阴极灯;

——自动进样器,配 20 μL 进样泵(或 20 μL 精密微量移液管);

——数字打印机或满标 0.5 s 台式记录仪;

——钢瓶氩气:含 Ar99.99%;

——聚四氟乙烯(或聚丙烯)杯:2 mL;

——一般实验室常备仪器及设备。

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 10 mL 具塞比色管 100 μL,分别量入 0,0.20,0.40,0.60,0.80,1.00 mL 铜标准使用溶液(7.1.3.1),加硝酸(7.1.3.2),加水至标线,混匀;

7.1.5.1.2 按选定的仪器技术参数,测定铜的标准溶液系列的吸光值。将测定数据填入 GB 17378.4—1998 附录表 A5 中;

7.1.5.1.3 以测得的吸光值(A_i)减去标准空白吸光值(A_0)为纵坐标,以相应的铜的浓度(μg/mL)为横坐标,在厘米方格纸上绘制标准曲线。将标准曲线图贴在附录表 A5 中校准曲线图栏内。

7.1.5.2 样品的消化

称取 0.1 g(±0.000 5 g)经烘干的沉积物样品于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用少许水润湿样品,加入 5 mL 硝酸(7.1.3.2),置于电热板上由低温升至 180～200℃,蒸至近干,加入 1 mL 硝酸(7.1.3.2),2 mL 高氯酸(7.1.3.5),蒸干,用少许水仔细地淋洗坩埚壁并蒸至白烟冒尽,取下稍冷,加 1.0 mL(2+1)盐酸,微热浸提,将溶液及残渣全量转入 25 mL 具塞比色管中,用水稀释至标线,混匀,澄清,上清液待测(同时做分析空白)。

7.1.5.3 样品的测定

量取样品消化液 100 μL,加 500 μL(1+99)硝酸溶液(7.1.3.2-b),混匀。按选定的仪器技术参数测定铜的吸光值(A_s)及分析空白吸光值(A_b)。以(A_s-A_b)值从标准曲线上查出相应的铜的浓度(μg/mL)。

7.1.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A3 中,按下式计算沉积物干样中铜的含量。

$$W_{Cu}=\frac{\rho V D}{M}$$

式中:W_{Cu}——沉积物干样中铜的含量,质量比,10^{-6};

ρ——从标准曲线上查得的铜的浓度,μg/mL;

V——样品消化液的体积,mL;

D——测定时样品消化液的稀释倍数($\frac{\text{稀释后的总体积}}{\text{量取样品消化液体积}}$)；

M——样品的称取量，g。

7.1.7 精密度和准确度

7.1.7.1 精密度：六个实验室分析同一样品，内含铜 W62.1×10^{-6}。重复性标准差(S_r)W 为 0.03×10^{-6}，重复性相对标准偏差为 0.1%。含铜 W31.6×10^{-6}，铅 W29.2×10^{-6}，镉 W0.18×10^{-6}，锌 W92.0×10^{-6}，铬 W59.0×10^{-6}，砷 W19.4×10^{-6}及硒 W2.0×10^{-6}，汞 W0.014×10^{-6}的标准参考样时，再现性标准差(S_R)W 为 2.0×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 6.3%。

7.1.7.2 准确度：六个实验室分析上述标准参考样，相对误差为 4.5%。

7.1.8 注意事项

7.1.8.1 所有器皿需经硝酸溶液(1+3)浸泡 12 h 以上，用二次去离子水洗净。

7.1.8.2 样品中铜的含量超出标准曲线范围时，可通过增加内气流的办法来测定，该时标准曲线制定中，所用的内气流值也要相应地变动。

7.2 火焰原子吸收分光光度法

7.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋沉积物中铜的测定。

检出限(W)：2×10^{-6}。

7.2.2 方法原理

沉积物样品用硝酸-高氯酸消化后，铜在 324.7 nm 波长处直接进行火焰原子吸收测定。

7.2.3 试剂及其配制

除非另有说明，所用试剂为分析纯，水为二次去离子水或等效纯水。

7.2.3.1 铜标准溶液

7.2.3.1.1 铜标准贮备溶液：1.000 mg/mL。同 7.1.3.1.1。

7.2.3.1.2 铜标准使用溶液：10.0 μg/mL。

量取 1.00 mL 铜标准贮备溶液(7.2.3.1.1)于 100 mL 量瓶中，加(1+99)硝酸溶液至标线，混匀。

7.2.3.2 盐酸(HCl)：ρ=1.19 g/mL。

7.2.3.3 硝酸(HNO_3)：ρ=1.42 g/mL。

7.2.3.4 高氯酸($HClO_4$)：ρ=1.67 g/mL。

7.2.4 仪器及设备

——火焰原子吸收分光光度计；

——铜空心阴极灯；

——空气压缩机；

——乙炔钢瓶；

——一般实验室常备仪器及设备。

7.2.5 分析步骤

7.2.5.1 绘制标准曲线

7.2.5.1.1 取 6 支 10 mL 具塞比色管，分别量入 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 mL 铜标准使用液(7.2.3.1.2)，用(1+59)盐酸稀释至标线，混匀。此时铜的浓度分别为 0，0.50，1.00，1.50，2.00 及 2.50 μg/mL。

7.2.5.1.2 按选定的仪器技术参数分别测定铜的标准溶液系列的吸光值(用水调零)。将测定数据填入 GB 17378.4—1998 附录表 A6 中。

7.2.5.1.3 以测得的吸光值(A_i)减去标准空白吸光值(A_0)为纵坐标，以相应的铜的浓度为横坐标，在厘米方格纸上绘制标准曲线。将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A6 中校准曲线图栏内。

7.2.5.2 样品的消化及测定

称取 0.1 g(±0.000 5 g)经烘干的沉积物样品于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中,加少许水湿润样品,加入 5 mL 硝酸(7.2.3.3),将坩埚置于电热板上,由低温升至 180～200℃,蒸至近干,加 1 mL 硝酸(7.2.3.3),2 mL 高氯酸(7.2.3.4),于 180～200℃蒸干,用少许水仔细地淋洗坩埚壁并蒸至白烟冒尽,取下稍冷却后,加 0.5 mL(2+1)盐酸,微热,将溶液及残渣全量转入 10 mL 具塞比色管中,加水至标线,混匀,澄清,上清液待测(同时做分析空白)。按选定的仪器技术参数,测定样品中铜的吸光值(A_s)及分析空白吸光值(A_b)。以(A_s-A_b)值从标准曲线上查出相应的铜的浓度(μg/mL)。

7.2.6 记录与计算

将测得的数据填入 GB 17378.4—1998 附录表 A2 中,按下式计算沉积物干样中铜的含量。

$$W_{Cu}=\frac{\rho V}{M}$$

式中:W_{Cu}——沉积物干样中铜的含量,质量比,10^{-6};

ρ——从标准曲线上查得的铜的浓度,μg/mL;

V——样品消化液的体积,mL;

M——样品的称取量,g。

7.2.7 精密度和准确度

7.2.7.1 精密度:

六个实验室分析同一沉积物标准参考样,内含铜 $W31.6\times10^{-6}$,铅 $W29.2\times10^{-6}$,镉 $W0.18\times10^{-6}$,锌 $W92.0\times10^{-6}$,铬 $W59.0\times10^{-6}$,砷 $W19.4\times10^{-6}$,硒 $W0.28\times10^{-6}$,汞 $W0.014\times10^{-6}$时,重复性标准差(S_r)W 为 0.47×10^{-6},重复性相对标准偏差为 1.5%。再现性标准差(S_R)W 为 2.2×10^{-6},再现性相对标准偏差为 7.0%。

7.2.7.2 准确度:六个实验室共同测定上述沉积物标准参考样,相对误差为 7.3%。

7.2.8 注意事项

所有器皿需经(1+3)硝酸溶液浸泡 12 h 以上,用水洗净。

7.3 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

7.3.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋、江河和湖泊沉积物中铜的测定。

检出限(W):1×10^{-6}

7.3.2 方法原理

沉积物样品经硝酸-高氯酸消化,在弱碱介质中,铜与二乙基二硫代氨基甲酸钠生成黄棕色络合物,经四氯化碳萃取分离后,在 438 nm 波长处进行光度测定。

7.3.3 试剂及其配制

除非另作说明,所用试剂为分析纯,水为去离子水用石英蒸馏器再蒸馏一次或用等效纯水。

7.3.3.1 铜标准溶液

7.3.3.1.1 铜标准贮备溶液:1.000 mg/mL

同 7.1.3.1.1。

7.3.3.1.2 铜标准中间溶液:100 μg/mL

同 7.1.3.1.2。

7.3.3.1.3 铜标准使用溶液:10.0 μg/mL

量取 10.0 mL 铜标准中间溶液(7.3.3.1.2)于 100 mL 量瓶中,加(1+99)硝酸溶液(7.3.3.7-a)至标线,混匀。

7.3.3.2 乙二胺四乙酸二钠-柠檬酸三铵溶液

称取 20 g 柠檬酸三铵[$(NH_4)_3\cdot C_6H_5O_7$]和 5 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na·$2H_2O$)溶于水

中，稀释至 100 mL，混匀。用砂芯漏斗滤去不溶物，滤液用试剂瓶承接。

7.3.3.3 甲酚红溶液：1 mg/mL

称取 0.1 g 甲酚红($C_{21}H_{18}O_5S$)溶于 100 mL(1＋4)乙醇(C_2H_5OH)中，移入棕色瓶中。

7.3.3.4 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液：10 mg/mL

称取 1.0 g 二乙基二硫代氨基甲酸钠($C_5H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$)溶于水中并稀释至 100 mL，混匀，经砂芯漏斗过滤入棕色试剂瓶中，放于暗处可用两星期。

7.3.3.5 四氯化碳(CCl_4)。

7.3.3.6 氨水(NH_4OH)：ρ＝0.90 g/mL。

7.3.3.7 硝酸(HNO_3)：ρ＝1.42 g/mL，优级纯

硝酸溶液：1＋99，用硝酸(7.3.3.7)配制。

7.3.3.8 高氯酸($HClO_4$)：ρ＝1.67 g/mL，优级纯。

7.3.3.9 盐酸(HCl)：ρ＝1.19 g/mL，优级纯。

7.3.4 仪器及设备

——分光光度计。

——电动振荡器。

——电热板沙浴：3 000 W，铺上 3 cm 厚细砂。

——砂芯漏斗：ϕ 60 mm。

——一般实验室常备仪器和设备。

7.3.5 分析步骤

7.3.5.1 绘制标准曲线

7.3.5.1.1 在 7 个 125 mL 锥形分液漏斗中依次量入 0，0.20，0.50，1.00，1.50，2.00，2.50 mL 铜标准使用溶液(7.3.3.1.3)，加水至 100 mL，混匀。

7.3.5.1.2 加入 10 mL 乙二胺四乙酸二钠-柠檬酸三铵溶液(7.3.3.2)，混匀。

7.3.5.1.3 加入 2 滴甲酚红溶液(7.3.3.3)，混匀。

7.3.5.1.4 用氨水(7.3.3.6)调至溶液呈浅紫红色(pH8.0～8.5)。

7.3.5.1.5 加入 5 mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(7.3.3.4)，混匀。放置 5 min。

7.3.5.1.6 加入 10.0 mL 四氯化碳(7.3.3.5)，于电动振荡器上振摇 2 min，静置分层。

7.3.5.1.7 在分液漏斗管顶底部塞进少量脱脂棉，将有机相滤入 1 cm 测定池中，在 438 nm 波长处，以四氯化碳参比调零，测定吸光值(A_i)和标准空白吸光值(A_0)。将数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中。

7.3.5.1.8 在厘米方格纸上以吸光值(A_i-A_0)为纵坐标，相应的铜量(μg)为横坐标，绘制标准曲线。将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中校准曲线图栏内。

7.3.5.2 样品的消化

7.3.5.2.1 称取经烘干的 2～4 g 沉积物样品(±0.001 g)于锥形瓶中，用少量水湿润，加入 20 mL 硝酸(7.3.3.7)，加一个玻璃小漏斗，(同时做分析空白)。

7.3.5.2.2 将锥形瓶置于电热板沙浴上由低温升至 180～200℃，蒸至近干，取下稍冷后，再加 10 mL 硝酸(7.3.3.7)，2 mL 高氯酸(7.3.3.8)，继续加热蒸发至干，用水仔细地淋洗瓶壁并蒸至白烟冒尽，此时残渣呈灰白色。

7.3.5.2.3 取下稍冷，加入 2 mL(1＋1)盐酸(7.3.3.9)温热浸提残渣，用水全量转入 100 mL 量瓶中，加水至标线，混匀，静置澄清。上层清液待用。

7.3.5.3 样品的测定

7.3.5.3.1 量取 20.0 mL 样品消化液于 125 mL 锥形分液漏斗中，加入 80 mL 水，混匀。

7.3.5.3.2 按 7.3.5.1.2～7.3.5.1.7 步骤测定样品和分析空白吸光值 A_a 和 A_b。以(A_a-A_b)值从标

准曲线上查出相应的铜的微克数。

7.3.6 记录与计算

将测得的数据填入 GB 17378.4—1998 附录表 A2 中，按下式计算沉积物干样中铜的含量

$$W_{Cu} = \frac{mV_1}{V_2M}$$

式中：W_{Cu}——沉积物干样中铜的含量，质量比，10^{-6}；

m——从标准曲线上查得的铜量，μg；

V_1——样品消化液的体积，mL；

V_2——样品测定分样的体积，mL；

M——样品的称取量，g。

7.3.7 精密度和准确度

7.3.7.1 精密度

六个实验室分析同一标准参考样，内含铜 $W31.6\times10^{-6}$，得到重复性标准差(Sr)$W0.47\times10^{-6}$，重复性相对标准偏差 1.5%。分析同一标准参考样内含铜 $W45.4\times10^{-6}$，铅 $W71.9\times10^{-6}$，镉 $W2.4\times10^{-6}$，锌 $W262.7\times10^{-6}$，铬 $W49.7\times10^{-6}$，砷 $W56.2\times10^{-6}$，硒 $W0.38\times10^{-6}$，汞 $W0.22\times10^{-6}$，得到再现性标准差(S_R)W 为 1.2×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 2.6%。

7.3.7.2 准确度：

六个实验室分析上述标准参考样，相对误差为 2.3%。

7.3.8 注意事项

7.3.8.1 所有玻璃仪器用(1+3)硝酸溶液浸泡 12 h 以上，用水洗净后才能使用。

7.3.8.2 配制的甲酚红溶液在酸性条件下，如不呈黄色则说明已失效，应重新配制。

7.3.8.3 含铁量较高的样品，调节 pH 时可能出现沉淀，应酌量增加乙二胺四乙酸二钠-柠檬酸三铵溶液(7.3.3.2)用量。

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

本方法适用于海洋沉积物中铅的测定。

检出限(W)：1×10^{-6}。

8.1.2 方法原理

沉积物样品经硝酸-高氯酸消化，在酸性介质中铅与碘化钾形成络合物，用甲基异丁酮萃取及用硝酸溶液反萃取，于波长 283.3 nm 处进行铅的无火焰原子吸收测定。具备背景扣除能力的仪器，可直接测定试样消化液中的铅含量。

8.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂为分析纯。

8.1.3.1 水：去离子水经石英蒸馏器蒸馏或等效纯水。

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

硝酸溶液：1+99，用硝酸(8.1.3.2)配制。

8.1.3.3 盐酸(HCl)：$\rho=1.19$ g/mL，优级纯

盐酸溶液：1+1，用盐酸(8.1.3.3)配制。

8.1.3.4 高氯酸(HCO_4)：$\rho=1.67$ g/mL，优级纯。

8.1.3.5 抗坏血酸。

8.1.3.6 甲基异丁酮(MIBK，$C_6H_{12}O$)。

8.1.3.7 碘化钾溶液：$c_{(KI)}=2$ mol/L

将 83 g 碘化钾(KI)溶于 250 mL 水(8.1.3.1)中，贮于棕色试剂瓶中，暗处保存。

8.1.3.8 铅标准贮备溶液：1.000 mg/mL

称取 1.000 0 g 铅(纯度 99.99%)于 100 mL 烧杯中，加 20 mL(1+1)硝酸溶液加热溶解，冷却后移入 1 000 mL 量瓶中，用 1+99 硝酸溶液(8.1.3.2-a)稀释至标线，混匀。

8.1.3.9 铅标准中间溶液：10.0 μg/mL

量取 1.00 mL 铅标准贮备液(8.1.3.8)于 100 mL 量瓶中，用 1+99 硝酸溶液(8.1.3.2-a)稀释至标线，混匀。贮于聚乙烯瓶中。

8.1.3.10 铅标准使用溶液系列：1.50，3.00，4.50，6.00，7.50 μg/mL

分别量取 1.50，3.00，4.50，6.00，7.50 mL 铅标准中间溶液(8.1.3.9)于 5 个 10 mL 量瓶中，用 1+99硝酸溶液(8.1.3.2-a)稀释至标线，混匀，分别贮于 10 mL 聚乙烯瓶中(当日配制)。

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。

——记录仪。

——钢瓶氩气：含 Ar99.99%。

——洁净工作台。

——石英蒸馏器。

——电热板：铺上 3 cm 厚细沙。

——聚四氟乙烯坩埚或高型硬质玻璃烧杯：50 mL。

——聚乙烯杯：2～4 mL。

——微量移液吸管：10，20，50，100，200，500，1 000 μL。

——一般实验室常备仪器和设备。

8.1.5 分析步骤

8.1.5.1 绘制标准曲线

8.1.5.1.1 萃取法标准曲线：取 6 个聚乙烯杯，分别量入经稀释(8.1.8.6)过的反萃取后的样品消化液(8.1.5.3-a)1 000 μL，第 1 个杯加 10 μL 硝酸溶液(8.1.3.2-a)，其余 5 个杯分别加10 μL铅的标准使用溶液系列(8.1.3.10)，混匀。铅的浓度分别为 0，15，30，45，60，75 ng/mL。分别量取上述系列溶液 20 μL 注入石墨管，按选定的仪器技术参数测定吸光值。将测得数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A5 中，以样品加标准的吸光值(A_{s+i})减去样品吸光值(A_s)为纵坐标，以铅的浓度为横坐标在厘米方格纸上绘制标准曲线。将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A5 中校准曲线图栏内。

8.1.5.1.2 直接法标准曲线：样品消化液不需萃取外，其余步骤与萃取法相同。

8.1.5.2 样品的消化

称取 0.1～0.5 g(±0.001 g)经烘干的沉积物样品放入高型烧杯中，加少许水(8.1.3.1)湿润，加 5 mL硝酸(8.1.3.2)，置于电热板沙浴上加热，保持微沸，待反应缓和后，加 2 mL 高氯酸(8.1.3.4)，继续加热至近干，用水仔细地淋洗杯壁并蒸至白烟冒尽(残渣应呈灰白色)。取下稍冷后，加 5 mL 硝酸溶液(8.1.3.2-a)，温热至开始微沸，取下，稍冷，用定量滤纸滤入 25 mL 量瓶中，用热水洗涤烧杯和残渣数次，洗涤液滤入量瓶中冷却至室温并加水(8.1.3.1)至标线，混匀后转入 50 mL 干燥的聚乙烯瓶中。同时做分析空白。

8.1.5.3 样品的测定

8.1.5.3.1 萃取法：量取 10.0 mL 样品消化液(8.1.5.2)于 60 mL 锥形分液漏斗中，加 4 mL 盐酸溶液(8.1.3.3-a)，2 mL 碘化钾溶液(8.1.3.7)和 0.2 g 抗坏血酸(8.1.3.5)，混匀，加 2.0 mL 甲基异丁酮(8.1.3.6)，振摇 2 min，静置分层。将水相放入另一 60 mL 锥形分液漏斗中，加 5.0 mL 甲基异丁酮

(8.1.3.6)重复萃取一次，弃去水相，将有机相并入前一分液漏斗中。

加 0.50 mL 硝酸(8.1.3.2)于有机相中，振摇半分钟，加 9.50 mL 水(8.1.3.1)，振摇 1.5 min，静置分层，将硝酸反萃取液放入干燥的 10 mL 聚乙烯瓶中。测定时根据需要用水(8.1.3.1)稀释反萃取液，稀释倍数与绘制萃取法标准曲线时相同。量取 20 μL，注入石墨管，按选定的仪器技术参数测定吸光值(A_s)和分析空白吸光值(A_b)。以(A_s-A_b)值从标准曲线上查出相应的铅的浓度(ng/mL)。

8.1.5.3.2 直接法：样品制备液不需萃取外，其余步骤与萃取法相同。

8.1.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A3 中，按下式计算沉积物干样中铅的含量。

$$W_{Pb}=\frac{\rho V D}{1\ 000M}$$

式中：W_{Pb}——沉积物干样中铅的含量，质量比，10^{-6}；

ρ——从标准曲线上查得的铅的浓度，ng/mL；

V——样品消化液的体积，mL；

D——测定时样品消化液的稀释倍数($\frac{\text{样品消化液的体积}}{\text{量取样品消化液的体积}}$)；

M——样品的称取量，g。

8.1.7 精密度和准确度

8.1.7.1 精密度：平行 6 次测定二组沉积物样品，其铅含量质量比分别为(20.6±1.3)×10^{-6}，(85.1±5.7)×10^{-6}(萃取～反萃取法)和(20.6±1.0)×10^{-6}，(82.2±5.2)×10^{-6}(直接测定法)，重复性相对标准偏差分别为 6.3%，6.7%和 4.8%，6.3%。

六个实验室分析同一标准参考样，内含铅 W29.2×10^{-6}，铜 W31.6×10^{-6}，镉 W0.18×10^{-6}，锌 W92.0×10^{-6}，铬 W59.0×10^{-6}，砷 W19.4×10^{-6}，硒 W0.28×10^{-6}，汞 W0.014×10^{-6}，得到再现性标准差(S_R)W 为 1.8×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 6.2%。

8.1.7.2 准确度：六个实验室分析上述标准参考样，得到相对误差为 8.4%。

8.1.8 注意事项

8.1.8.1 所使用的器皿，均需用 1+3 硝酸溶液浸泡 2～3 d，用蒸馏水洗涤干净，在超净台上吹干后才能使用。

8.1.8.2 实验操作应在防尘实验室或洁净工作台上进行。

8.1.8.3 本规范提供萃取测定和直接测定两种方法供选择。若原子吸收分光光度计无背景校正装置，应选择萃取测定法，以消除基体干扰。

8.1.8.4 若沉积物样品有机物含量较高，应反复用硝酸消化，使大部分有机质分解，方能加入高氯酸，以防发生爆炸。

8.1.8.5 样品消化至近干时，应摇动烧杯，以免出现棕色结块，若出现此情况，可加几滴硝酸使润湿。

8.1.8.6 绘制标准曲线时，试样消化液经萃取及反萃取后的溶液须先稀释，使铅的浓度约为 15～30 ng/mL，一般用水(8.1.3.1)稀释 4 倍(1+3)。

基体成份、酸度对测定均有影响，所以绘制标准曲线时须以样品消化液加以校准，而且样品测定与校准曲线溶液的稀释倍数须相同。此校准曲线可通用于经过反萃取的其它样品或不经反萃取(直接法)但基体效应相同的其他样品。

8.1.8.7 不同型号的原子吸收分光光度计，自行选定仪器最佳技术参数。表 4 为 WFX-IB 型无火焰原子吸收分光光度计的技术参数，仅供参考。

表 4　WFX-IB 型无火焰原子吸收分光光度计测铅的技术参数

吸收波长,nm		283.3	原子化	电　流,A	280
缝　　宽,mm		0.2		时　间,s	3
干　燥	电　　流,A	25		升温方式	阶梯
	时　间,s	25	氩气流量	主气路,mL/min	400
	升温方式	斜坡 9		外气路,mL/min	1 200
灰　化	电　流,A	70		内气路,mL/min	50
	时　间,s	25	等待时间,s		30
	升温方式	斜坡 8	进样体积,μL		20

8.2　火焰原子吸收分光光度法

8.2.1　适用范围和应用领域

本方法适用于海洋沉积物中铅的测定。

检出限(W):3×10^{-6}。

8.2.2　方法原理

沉积物样经硝酸-高氯酸消化,在酸性介质中铅与碘化钾形成络合物,用甲基异丁酮萃取后,于波长 217.0 nm 处进行铅的火焰原子吸收测定。

8.2.3　试剂及其配制

除非另作说明,所用试剂均为分析纯,水为去离子水经石英蒸馏器蒸馏或等效纯水。

8.2.3.1　铅标准贮备溶液:1.000 mg/mL

同 8.1.3.8。

8.2.3.2　铅标准中间溶液:50.0 μg/mL

量取 5.00 mL 铅标准贮备溶液(8.2.3.1)于 100 mL 量瓶中,用(1+99)硝酸溶液稀释至标线,混匀。

8.2.3.3　铅标准使用溶液:5.00 μg/mL

量取 5.00 mL 铅标准中间溶液(8.2.3.2)于 50 mL 量瓶中,用(1+99)硝酸溶液稀释至标线,混匀。(当天配制)。

其他试剂均同 8.1.3.1～8.1.3.7。

8.2.4　仪器及设备

——火焰原子吸收分光光度计;

——铅空心阴极灯;

——空气压缩机;

——钢瓶乙炔;

——电热板:铺上 3 cm 厚细沙;

——塑料管(冷饮吸管):ϕ4 mm;

——一般实验室常备仪器和设备。

8.2.5　分析步骤

8.2.5.1　绘制标准曲线

8.2.5.1.1　取 6 个 25 mL 量瓶,各加入 10 mL(1+99)硝酸溶液,分别加入 0,0.25,0.50,1.00,1.50,2.00 mL 铅标准使用溶液(8.2.3.3),混匀。

8.2.5.1.2　加 4 mL(1+1)盐酸溶液,2 mL 碘化钾溶液和 0.2 g 抗坏血酸,混匀,加入 5.00 mL 甲基异丁酮,振摇 2 min,静置分层。插一塑料管至瓶底,通过塑料管加水使有机相上升至量瓶颈部。按选定的

仪器技术参数，以甲基异丁酮(用水饱和过)调零，测定有机相的吸光值(A_i 及 A_0)。

8.2.5.1.3 将测得吸光值(A_i 及 A_0)记入 GB 17378.4—1998 附录表 A6 中，以吸光值(A_i-A_0)为纵坐标，萃取液中相应的铅的浓度为横坐标绘制标准曲线。将标准曲线图贴于 GB 17378.4—1998 附录表 A6 中校准曲线图栏内。

8.2.5.2 样品的消化

称取 1.5 g(±0.001 g)经烘干的沉积物样品，于 100 mL 高型烧杯中，加 2 mL 水湿润，加 15 mL 硝酸(8.1.3.2)，在电热板沙浴上，盖上表面皿加热微沸半小时，再补加 10 mL 硝酸(8.1.3.2)，待反应缓和后取下稍冷，移去表面皿，加入 2 mL 高氯酸，继续加热并蒸至干，用水仔细地淋洗杯壁并蒸至白烟冒尽(残渣应呈灰白色)。取下稍冷，加 10 mL(1+99)硝酸溶液，加热微沸片刻，取下，趁热用中速定量滤纸滤入 100 mL 量瓶中，用热水洗涤烧杯和残渣数次，将滤液冷却至室温，加水至标线，混匀。贮于 100 mL 干燥的聚乙烯瓶中。同时做分析空白。

8.2.5.3 样品的测定

量取 10.0 mL 样品消化液于 25 mL 量瓶中，其余按绘制标准曲线(8.2.5.1.2)步骤测定样品中铅的吸光值(A_s)，及分析空白吸光值(A_b)。以(A_s-A_b)的值从标准曲线上查出相应的铅的浓度(μg/mL)。

8.2.6 记录与计算

将测得数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A2 中，按下式计算沉积物干样中铅的含量。

$$W_{Pb}=\frac{\rho V_1 V}{V_2 M}$$

式中：W_{Pb}——沉积物干样中铅的含量，质量比，10^{-6}；

ρ——从标准曲线上查得的铅的浓度，μg/mL；

V_1——萃取液的体积，mL；

V——样品消化液的体积，mL；

V_2——样品测定分样的体积，mL；

M——样品的称取量，g。

8.2.7 精密度和准确度

8.2.7.1 精密度：平行 6 次测定二组沉积物样，其铅含量质量比分别为(19.6±0.8)×10^{-6}和(82.3±4.4)×10^{-6}，重复性相对标准偏差分别为 4.1%和 5.3%。

五个实验室分析同一标准参考样，内含铅 W29.2×10^{-6}，铜 W31.6×10^{-6}，镉 W0.18×10^{-6}，锌 W92.0×10^{-6}，铬 W59.0×10^{-6}，砷 W19.4×10^{-6}，硒 W0.28×10^{-6}，汞 W0.014×10^{-6}，得到再现性标准差(S_R)W 为 2×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 6.8%。

8.2.7.2 准确度：五个实验室分析上述标准参考样，相对误差为 6.1%。

8.2.8 注意事项

8.2.8.1 所用器皿均需用(1+3)硝酸溶液浸泡 2～3 天，水洗净后方可使用。

8.2.8.2 样品消化时，根据样品量的多寡适当增减硝酸与高氯酸用量。

8.2.8.3 若沉积物样品有机物含量较高，应反复用硝酸消化，使大部分有机物分解，方能加高氯酸，以防发生爆炸。

8.2.8.4 样品消化时应将高氯酸驱尽，以免在萃取前，当加入碘化钾后易产生大量的高氯酸钾沉淀而影响测定。但少量的沉淀并不影响测定。

8.2.8.5 样品消化液蒸至近干时，应摇动烧杯，以免出现棕色烧结块。若出现此情况，可加几滴硝酸使润湿复原。

8.2.8.6 经塑料管加水进入量瓶时，应将塑料管插至瓶底，并尽量不使气泡产生，以免搅动有机层而影响测定结果。

8.2.8.7 有机萃取液应在 2 h 内测定完毕。

8.2.8.8 根据原子吸收分光光度计的型号，选定最佳仪器技术参数。表5列出WFX-1B型原子吸收分光光度计技术参数，供参考。

表5 WFX-IB原子吸收分光光度计技术参数

波 长 nm	灯电流 mA	狭 缝 mm	阻 尼	燃烧器高度 mm	空气流量 mL/min	乙炔流量 mL/min
217.0	1.2	0.2	2	5.5	300	25

8.3 双硫腙分光光度法

注意：氰化钾剧毒！废液经处理后才能废弃(见8.3.8.3)。

8.3.1 适用范围和应用领域

本法适用于污染较重的河口、海区沉积物中铅的测定。

检出限(W)：0.5×10^{-6}。

8.3.2 方法原理

样品用硝酸-高氯酸消化，在碱性介质中(pH9.5～10.0)，铅离子与双硫腙反应生成樱红色螯合物，经四氯化碳萃取后，于518 nm波长处进行光度测定。

8.3.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂为分析纯，水为蒸馏水或等效纯水。

8.3.3.1 铅标准溶液

8.3.3.1.1 铅标准贮备溶液：1.000 mg/mL

见8.1.3.8。

8.3.3.1.2 铅标准中间溶液：40.0 μg/mL

量取10.0 mL铅标准贮备溶液(8.3.3.1.1)于250 mL量瓶中，加(1＋79)硝酸溶液(8.3.3.11-a)至标线，混匀。

8.3.3.1.3 铅标准使用溶液：4.00 μg/mL

量取10.0 mL铅标准中间溶液(8.3.3.1.2)于100 mL量瓶中，加(1＋79)硝酸溶液(8.3.3.11-a)至标线，混匀。

8.3.3.2 双硫腙贮备溶液：0.4 mg/mL

见6.2.3.6.1。

8.3.3.3 双硫腙使用溶液：$T=70\%$

见6.2.3.6.2。

8.3.3.4 盐酸羟胺溶液：100 g/L

称取10 g盐酸羟胺($NH_2OH\cdot HCl$)于200 mL烧杯中，用100 mL水溶解后移至250 mL分液漏斗中，加2滴百里酚蓝指示剂溶液(8.3.3.7)，滴加(1＋1)氨水(8.3.3.8)使溶液呈蓝色，每次用10 mL双硫腙使用溶液(8.3.3.3)萃取，直至有机相无明显红色，弃去有机相，水相加(1＋1)盐酸使其呈酸性，用10 mL四氯化碳洗至有机相无明显红色，静置分层后弃去有机相，溶液盛于试剂瓶中。

8.3.3.5 柠檬酸三铵溶液：500 g/L

移取50 g柠檬酸三铵[$(NH_4)_3\cdot C_6H_5O_7$]溶于100 mL水中，提纯方法同(8.3.3.4)。

8.3.3.6 氰化钾溶液：100 mg/mL

称取10 g氰化钾(KCN)于100 mL烧杯中，加20 mL水(若加水少于20 mL，致使双硫腙在水相中浓度增大，而不易洗除剩余双硫腙)。溶解后移至125 mL锥形分液漏斗中，用2.5 mL双硫腙使用溶液萃取，再用四氯化碳洗除残留双硫腙，弃去有机相。最后加水稀释至100 mL，盛于100 mL聚乙烯试剂瓶中。

8.3.3.7 百里酚蓝指示剂溶液：1 mg/mL

称取 100 mg 百里酚蓝{$C_6H_4SO_2OC[C_6H_2CH_3OHCH(CH_3)_2]_2 \cdot H_2O$}溶于 100 mL 95%乙醇，盛于棕色滴瓶中。

8.3.3.8 稀氨水溶液：等温扩散法提纯。取 2 个 100 mL 烧杯，分别盛等量水和浓氨水，置于同一干燥器内，盖好盖子，一周后取出，盛于滴瓶中。

8.3.3.9 稀盐酸溶液：同上法提纯。

8.3.3.10 高氯酸($HClO_4$)：ρ=1.67 g/mL。

8.3.3.11 硝酸(HNO_3)：ρ=1.42 g/mL

硝酸溶液：1+79，用硝酸(8.3.3.11)配制。

8.3.3.12 四氯化碳(CCl_4)：优级纯

提纯及检验方法：

取试剂于比色管中，滴加提纯过的双硫腙使用溶液(8.3.3.3)至极淡的蓝绿色，放置 24 h，如颜色不变，则说明此四氯化碳可用，否则须提纯。

取二个 1 000 mL 锥形分液漏斗，其中一个倒入 500 mL 四氯化碳，用 25 mL 5%氢氧化钾反复萃取 3～4 次，再用 25 mL 硫酸(H_2SO_4，ρ=1.84 g/mL)洗涤四氯化碳，直至酸洗溶液不变色，再用 5%碳酸氢钠溶液洗涤四氯化碳，然后反复用水洗至洗液呈中性。转入蒸馏瓶，加入无水氯化钙约 20 g，加热蒸馏，弃去 10%初馏液及残留液。

8.3.4 仪器及设备

——分光光度计；

——电热板：铺上 3 cm 厚细沙；

——一般实验室常备仪器和设备。

8.3.5 分析步骤

8.3.5.1 绘制标准曲线

取 6 个 125 mL 锥形分液漏斗，各加入 40 mL 水，分别加入 0，0.50，1.00，1.50，2.00，2.50 mL 铅标准使用溶液(8.3.3.1.3)，混匀。

加 1 mL 柠檬酸三铵溶液(8.3.3.5)，1 mL 盐酸羟胺溶液(8.3.3.4)和 5 滴百里酚蓝指示剂溶液(8.3.3.7)，混匀。滴加稀氨水(8.3.3.8)至溶液呈深蓝色。

加入 1 mL 氰化钾溶液(8.3.3.6)，混匀。

加入 10.00 mL 双硫腙使用溶液(8.3.3.3)，振荡 2 min，静置分层。

用滤纸吸去分液漏斗管颈内的水分，再塞入少许脱脂棉，将有机相放入 2 cm 测定池(弃去最初滤液 1～2 mL)，于 518 nm 波长处，以四氯化碳调零，测定吸光值(A_i)及标准空白吸光值(A_0)。并记入 GB 17378.4—1998附录表 A1 中。

以吸光值(A_i-A_0)与相应的含铅量(μg)绘制标准曲线。将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中校准曲线图栏内。

8.3.5.2 样品的消化

称取 1～2 g(±0.001 g)烘干的沉积物样品于 500 mL 烧杯中，用几滴水湿润样品，加 15 mL 硝酸(8.3.3.11)，盖上表面皿，电热板于沙浴上加热，保持微沸约半小时，水洗移去表面皿，加入 2 mL 高氯酸(8.3.3.10)，升温至 200℃左右，蒸干。仔细淋洗烧杯壁，蒸至白烟冒尽(残渣应呈灰白色)。取下冷至室温，用 5 mL 稀盐酸溶液(8.3.3.9)微热浸取，全量转入 100 mL 量瓶中，加水至标线，混匀，澄清待用。同时做分析空白。

8.3.5.3 样品的测定

量取 40 mL 样品消化液上部清液(含铅量不超过 8 μg)，置于 125 mL 锥形分液漏斗中。

以下操作同(8.3.5.1.2～8.3.5.1.5)测定样品吸光值(A_s)及分析空白吸光值(A_b)。以(A_s-A_b)的值从标准曲线上查出相应的铅的微克数。

8.3.6 记录与计算

将测得数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A2 中，按下式计算沉积物干样中铅的含量。

$$W_{Pb} = \frac{mV_1}{V_2 M}$$

式中：W_{Pb}——沉积物干样中铅的含量，质量比，10^{-6}；

m——从标准曲线上查得的铅量，μg；

V_1——样品消化液的体积，mL；

V_2——样品测定分样的体积，mL；

M——样品的称取量，g。

8.3.7 精密度和准确度

六个实验室测定同一沉积物标准参考样，内含铅 $W23.2\times10^{-6}$，铜 $W28.2\times10^{-6}$，镉 $W0.25\times10^{-6}$，锌 $W75.3\times10^{-6}$，铬 $W41.8\times10^{-6}$，砷 $W8.5\times10^{-6}$，硒 $W0.15\times10^{-6}$，汞 $W0.08\times10^{-6}$，得到重复性标准差$(S_r)W$ 为 0.43×10^{-6}，重复性相对标准偏差为 1.9%，再现性标准偏差$(S_R)W$ 为 2.7×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 11.6%。相对误差为 0.65%。

8.3.8 注意事项

8.3.8.1 若沉积物中含锡和铋，则因干扰而影响测定结果，可按下法排除干扰。

a) 量取 40 mL 样品消化液上部清液(含铅量不超过 8 μg)于烧杯中，加入 20 mL 酒石酸钠溶液(称取 10 g 酒石酸钠溶于 100 mL 水中，用透光率为 40%的双硫腙使用溶液萃取提纯，直至有机相为纯绿色，再用四氯化碳洗去残留的双硫腙至有机相无色为止)。用酒石酸(500 g/L)或(1+1)氨水在 pH 计上调节溶液的 pH 至 2.5 左右。

b) 将溶液移入 125 mL 锥形分液漏斗中，每次用 3 mL 双硫腙使用溶液萃取，直至有机相呈纯绿色为止，弃去有机相。以下同(8.3.5.1.2～8.3.5.1.5)操作。

8.3.8.2 所有器皿使用前均须用(1+3)硝酸溶液浸泡 2～3 天，用水洗净。

8.3.8.3 本实验中所用的氰化钾、四氯化碳皆系有毒试剂，操作时宜小心，避免与皮肤直接接触；含氰化钾废液用适量 10%硫代硫酸钠和 30%硫酸亚铁溶液处理 24 h 后才能经水稀释后排放。

8.3.8.4 萃取后应在 30 min 内完成比色测定。

8.3.8.5 氰化钾溶液放置过久可能变黄，应重新配制。

8.3.8.6 测定池每次用后，须用四氯化碳洗涤 2 次。

8.3.8.7 必须严格控制各测定液的 pH 值一致，否则结果偏差很大。

8.3.8.8 消化样品时，应在 200℃左右驱尽高氯酸(白烟冒尽)，以免残留的高氯酸氧化双硫腙。

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

本法适用于海洋沉积物中镉的测定。

检出限(W)：0.04×10^{-6}。

9.1.2 方法原理

沉积物样品经硝酸-高氯酸消化，在酸性介质中镉与碘化钾形成络合物，用甲基异丁酮萃取，经硝酸溶液反萃取后，于波长 228.8 nm 进行镉的无火焰原子吸收测定。具备背景扣除能力的仪器，可直接测定消化液中的镉含量。

9.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂为分析纯。

9.1.3.1 水：去离子水经石英蒸馏器蒸馏或等效纯水。

9.1.3.2 硝酸(HNO_3):ρ=1.42 g/mL,优级纯。

a) 硝酸溶液:1+1,用硝酸(9.1.3.2)配制。

b) 硝酸溶液:1+99,用硝酸(9.1.3.2)配制。

9.1.3.3 盐酸(HCl):ρ=1.19 g/mL,优级纯。

9.1.3.4 高氯酸($HClO_4$):ρ=1.67 g/mL,优级纯。

a) 盐酸溶液:1+1,用盐酸(9.1.3.3)配制。

9.1.3.5 抗坏血酸。

9.1.3.6 甲基异丁酮(MIBK,$C_6H_{12}O$)。

9.1.3.7 碘化钾溶液:2 mol/L。

将 83 g 碘化钾(KI)溶于 250 mL 水(9.1.3.1)中,贮于棕色试剂瓶,暗处保存。

9.1.3.8 镉标准贮备溶液:1.000 mg/mL

称取 0.100 0 g 镉(纯度 99.99%以上)于 100 mL 烧杯中,加 5 mL(1+1)硝酸溶液(9.1.3.2 a),加热溶解,冷却后全量转入 100 mL 量瓶中,用(1+99)硝酸溶液(9.1.3.2.b)稀至标线,混匀。

9.1.3.9 镉标准中间溶液:1.00 μg/mL。

量取 1.00 mL 镉标准贮备溶液(9.1.3.8)于 100 mL 量瓶中,用(1+99)硝酸溶液(9.1.3.2.b)稀至标线,混匀。量取上述溶液 10.0 mL 于 100 mL 量瓶中,用(1+99)硝酸溶液(9.1.3.2.b)稀至标线,混匀。贮于 100 mL 聚乙烯瓶中。

9.1.3.10 镉标准使用溶液系列:50,100,150,200 ng/mL。

分别量取 0.50,1.00,1.50,2.00 mL 镉标准中间溶液(9.1.3.9)于 4 个 10 mL 量瓶中,加(1+99)硝酸溶液至标线,混匀。分别贮于 10 mL 干燥的聚乙烯瓶中(当日配制)。

9.1.4 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;

——镉空心阴极灯;

——记录仪;

——钢瓶氩气:含 Ar99.99%;

——洁净工作台;

——石英蒸馏器;

——电热板:铺上 3 cm 厚细沙;

——聚乙烯杯:2~4 mL;

——微量移液吸管:10,20,50,100,200,500,1 000 μL;

——一般实验室常备仪器和设备。

9.1.5 分析步骤

9.1.5.1 绘制标准曲线

9.1.5.1.1 萃取法标准曲线:

取 5 个聚乙烯杯,分别量入经稀释(9.1.8.6)的反萃取后的样品消化液(9.1.5.3 a)1 000 μL,第 1 个杯加 10 μL(1+99)硝酸溶液(9.1.3.2.b),其余 4 个杯分别加 10 μL 镉的标准使用溶液系列(9.1.3.10),混匀。镉的浓度分别为 0,0.5,1.0,1.5,2.0 ng/mL。分别量取上述系列溶液 20 μL 注入石墨管,按选定的仪器技术参数测定吸光值。将测得数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A5 中,以样品加标准的吸光值(A_{s+i})减去样品的吸光值(A_s)为纵坐标,以相应的镉的浓度为横坐标,绘制标准曲线并将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A5 中校准曲线图栏内。

9.1.5.1.2 直接法标准曲线:样品消化液不需萃取外,其余步骤与萃取法相同。

9.1.5.2 样品的消化

称取 0.1~0.5 g(±0.001 g)经烘干的沉积物样品放入 50 mL 高型烧杯中,加少许水(9.1.3.1)湿

润，加5 mL硝酸(9.1.3.2)，置于电热板沙浴上加热，保持微沸，待反应缓和后，加 2 mL 高氯酸(9.1.3.4)，继续加热至近干，仔细地用水淋洗杯壁并蒸至白烟冒尽(残渣应呈灰白色)。取下稍冷后，加5 mL(1+99)硝酸溶液(9.1.3.2a)，温热至开始微沸即取下，稍冷，用定量滤纸滤入 25 mL 量瓶中，用热水洗涤烧杯和残渣数次并滤入量瓶中，冷却至室温，加水(9.1.3.1)至标线，混匀。贮于 50 mL 干燥的聚乙烯瓶中。同时做分析空白。

9.1.5.3 样品的测定

9.1.5.3.1 萃取法：量取 10.0 mL 样品消化液，于 60 mL 锥形分液漏斗中，加 4 mL(1+1)盐酸溶液(9.1.3.4a)，2 mL 碘化钾溶液(9.1.3.7)和 0.2 g 抗坏血酸(9.1.3.5)，混匀，加入 10.0 mL 甲基异丁酮(9.1.3.6)，振摇 2 min，静置分层后弃去水相，于有机相中加入 0.50 mL 硝酸(9.1.3.2)，振摇半分钟，加 9.50 mL 水(9.1.3.1)振摇 1.5 min，静置分层，将硝酸反萃取液放入 10 mL 干燥的聚乙烯瓶中。测定时根据需要用水(9.1.3.1)稀释反萃取液，稀释倍数与绘制萃取标准曲线时相同。量取 20 μL，注入石墨管中，按选定的仪器技术参数测定吸光值(A_s)及分析空白吸光值(A_b)。以(A_s-A_b)的值从标准曲线上查出相应的镉的浓度(ng/mL)。

9.1.5.3.2 直接法：样品消化液不需萃取，其余步骤与萃取法相同。

9.1.6 记录与计算

将测得数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A3 中，按下式计算沉积物干样中镉的含量：

$$W_{Cd}=\frac{\rho VD}{1\ 000M}$$

式中：W_{Cd}——沉积物干样中镉的含量，质量比，10^{-6}；

ρ——从标准曲线上查得的镉的浓度，ng/mL；

V——样品消化液的体积，mL；

D——测定时样品消化液的稀释倍数(样品消化液的体积/量取样品消化液的体积)；

M——样品的称取量，g。

9.1.7 精密度和准确度

9.1.7.1 精密度：平行 6 次测定二组沉积物样品，其平均镉含量质量比分别为$(0.27\pm0.033)\times10^{-6}$，$(2.43\pm0.16)\times10^{-6}$(萃取-反萃取法)和$(0.243\pm0.007)\times10^{-6}$，$(2.39\pm0.009)\times10^{-6}$(直接法)，相对标准偏差分别为 12%，6.6%和 2.9%，0.4%。

六个实验室分析同一标准参考样，内含镉 $W0.25\times10^{-6}$，铜 $W28.8\times10^{-6}$，铅 $W22.4\times10^{-6}$，锌 $W75.3\times10^{-6}$，铬 $W41.8\times10^{-6}$，砷 $W8.5\times10^{-6}$，硒 $W0.15\times10^{-6}$，汞 $W0.08\times10^{-6}$得到再现性标准差$(S_R)W$ 为 0.02×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 8.0%。

9.1.7.2 准确度：六个实验室分析上述标准参考样，得到相对误差为 6.0%。

9.1.8 注意事项

9.1.8.1 所使用器皿，均需用(1+3)硝酸溶液浸泡 2～3 d，用蒸馏水洗涤干净，在超净台上吹干后才能使用。

9.1.8.2 实验操作应在防尘实验室或洁净工作台进行。

9.1.8.3 本规范提供萃取测定和直接测定两种方法供选择。若原子吸收分光光度计无背景校正装置，应选择萃取测定法，以消除基体干扰。

9.1.8.4 若沉积物样品有机物含量较高，应反复用硝酸消化，使大部分有机体分解，才能加入高氯酸，以免发生爆炸。

9.1.8.5 样品消化至近干时，应摇动烧杯，以免出现棕色烧结块，若出现此情况，可加几滴硝酸润湿。

9.1.8.6 绘制标准曲线时，萃取-反萃取后的溶液须先稀释使镉的浓度约为0.5 ng/mL，一般用水(9.1.3.1)稀释 2 倍。

基体、酸度对测定均有影响，所以制定校准曲线时须以样品消化液加标准，而且样品测定液与校准

曲线溶液的稀释倍数须相同。此校准曲线可通用于经过反萃取的其他样品或不经反萃取(直接法)但基体效应相同的其他样品。

9.1.8.7 不同型号的原子吸收分光光度计,自行选定仪器的技术参数。表 6 为 WFX-IB 型无火焰原子吸收分光光度计测定镉的技术参数,仅供参考。

表 6 WFX-IB 型无火焰原子吸收分光光度计测定镉的技术参数

吸收波长,nm		228.8	原子化	电 流,A	210
缝 宽,mm		0.2		时 间,s	3
干 燥	电 流,A	25		升温方式	阶梯
	时 间,s	25	氩气流量	主气路,mL/min	400
	升温方式	斜坡 9		外气路,mL/min	1 200
灰 化	电 流,A	40		内气路,mL/min	断
	时 间,s	25	等待时间,s		25
	升温方式	斜坡 8.5	进样体积,μL		20

9.2 火焰原子吸收分光光度法

9.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋沉积物中镉的测定。

检出限(W):0.05×10^{-6}。

9.2.2 方法原理

沉积物样品经硝酸-高氯酸消化,在酸性条件下镉与碘化钾形成的络合物,用甲基异丁酮萃取后,于波长 228.8 nm 处进行镉的火焰原子吸收测定。

9.2.3 试剂及其配制

除非另作说明,所用试剂为分析纯,水为去离子水经石英蒸馏器蒸馏或等效纯水。

9.2.3.1 镉标准贮备溶液:1.000 mg/mL

同 9.1.3.8。

9.2.3.2 镉标准中间溶液:10.0 μg/mL

量取 1.00 mL 镉标准贮备溶液(9.2.3.1)于 100 mL 量瓶中,加(1+99)硝酸溶液至标线,混匀。

9.2.3.3 镉标准使用溶液:0.10 μg/mL

量取 0.50 mL 镉标准中间溶液(9.2.3.2)于 50 mL 量瓶中,加(1+99)硝酸溶液至标线,混匀(当天配制)。

其他均同 9.1.3。

9.2.4 仪器及设备

——火焰原子吸收分光光度计;

——镉空心阴极灯;

——空气压缩机;

——钢瓶乙炔;

——电热板:铺上 3 cm 厚细沙;

——塑料管(冷饮吸管):ϕ4 mm;

——一般实验室常备仪器和设备。

9.2.5 分析步骤

9.2.5.1 绘制标准曲线

9.2.5.1.1 取 6 个 50 mL 量瓶,各加入 20 mL(1+99)硝酸溶液,分别加入 0,0.40,0.80,1.60,2.40,

3.20 mL 镉的标准使用溶液(9.2.3.3),混匀。

9.2.5.1.2 加 4 mL(1+1)盐酸溶液,2 mL 2 mol/L 碘化钾和 0.2 g 抗坏血酸,混匀。加入 2.00 mL 甲基异丁酮,振荡 2 min,静置分层。插一根塑料管至瓶底,通过塑料管加水使有机相上升至瓶颈部。按选定的仪器技术参数,用甲基异丁酮(用水饱和过)调零,测定有机相的吸光值(A_i 及 A_0)。

9.2.5.1.3 将测得吸光值(A_i 及 A_0)记入 GB 17378.4—1998 附录表 A6 中,以吸光值(A_i-A_0)为纵坐标,萃取液中相应的镉的浓度为横坐标,绘制标准曲线。将标准曲线图贴于 GB 17378.4—1998 附录表 A6 中校准曲线图栏内。

9.2.5.2 样品的消化

同 8.2.5.2。

9.2.5.3 样品的测定

量取 20.0 mL 样品消化液于 50 mL 量瓶中,其余按 9.2.5.1.2 步骤测定吸光值(A_s)。同时按 9.2.5.2 和 9.2.5.3 步骤测定分析空白吸光值(A_b)。

以(A_s-A_b)的值从标准曲线上查出相应的镉的浓度(μg/mL)。

9.2.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A2 中,按下式计算沉积物干样中镉的含量:

$$W_{Cd}=\frac{\rho V_1 V}{V_2 M}$$

式中:W_{Cd}——沉积物干样中镉的含量,质量比,10^{-6};

ρ——从标准曲线上查得的镉的浓度,μg/mL;

V——样品消化液的体积,mL;

V_1——萃取液的体积,mL;

V_2——样品测定分样的体积,mL;

M——样品的称取量,g。

9.2.7 精密度和准确度

9.2.7.1 精密度

平行 6 次测定二组沉积物样,其镉含量质量比分别为$(0.25\pm0.01)\times10^{-6}$和$(1.99\pm0.02)\times10^{-6}$,重复性相对标准偏差分别为 4.0%和 1.0%。

六个实验室分析同一标准参考样,内含镉 $W0.25\times10^{-6}$,铜 $W28.8\times10^{-6}$,铅 $W22.4\times10^{-6}$,锌 $W75.3\times10^{-6}$,铬 $W41.8\times10^{-6}$,砷 $W8.5\times10^{-6}$,硒 $W0.15\times10^{-6}$,汞 $W0.08\times10^{-6}$,得到再现性标准差(S_R)W 为 0.04×10^{-6},再现性相对标准偏差为 16.0%。

9.2.7.2 准确度

六个实验室分析上述标准参考样,相对误差为 3.3%。

9.2.8 注意事项

9.2.8.1 所用器皿均需用(1+3)硝酸浸泡 2～3 天,水洗净后方可使用。

9.2.8.2 样品消化时,根据样品量的多寡,适当增减硝酸与高氯酸用量。

9.2.8.3 若沉积物样品有机物含量较高,应反复用硝酸消化,使大部分有机物分解,才能加入高氯酸,以免发生爆炸。

9.2.8.4 样品消化时,应将高氯酸尽量驱尽,以免加入碘化钾时,产生大量高氯酸钾沉淀,影响测定。少量的沉淀并不影响测定。

9.2.8.5 样品消化蒸至近干时,应摇动烧杯,以免出现棕色烧结块,若出现此情况,可加几滴硝酸润湿。

9.2.8.6 用塑料管添加水入盛萃取液的量瓶时,应将塑料管插至瓶底,并尽量不使气泡产生,以免搅动有机层而影响测定结果。

9.2.8.7 有机萃取液应在 2 h 内测定完毕。

9.2.8.8 根据原子吸收分光光度计的型号，选定最佳仪器技术参数。表7列出WFX-IB型原子吸收分光光度计技术参数，仅供参考。

表7 WFX-IB原子吸收分光光度计测定镉的技术参数

波 长 nm	灯电流 mA	狭 缝 mm	阻 尼	燃烧器高度 mm	空气流量 mL/min	乙炔流量 mL/min
228.8	1.0	0.2	2	5.5	300	25

9.3 双硫腙分光光度法

注意：氰化钾剧毒！废液经处理后才能废弃(9.3.8.2)。

9.3.1 适用范围和应用领域

本法适用于河口、近岸沉积物中镉的测定。

检出限(W)：5×10^{-6}。

9.3.2 方法原理

样品用硝酸-高氯酸消化，在强碱性介质子中，镉离子与双硫腙反应生成红色螯合物。用四氯化碳萃取，以氰化钾为掩蔽剂，排除干扰离子的影响，萃取液于518 nm波长处进行光度测定。

9.3.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂为分析纯，水为蒸馏水经离子交换法制得或用等效纯水。

9.3.3.1 镉标准溶液

a) 镉标准贮备溶液：100 μg/mL

见9.1.3.8～9.1.3.9。

b) 镉标准使用溶液：1.00 μg/mL

量取10.0 mL镉标准贮备溶液(9.3.3.1a)于1 000 mL量瓶中，加入10 mL盐酸(9.3.3.11)，加水至标线，混匀，用时配制。

9.3.3.2 双硫腙贮备溶液：0.4 mg/mL

见6.2.3.6.1。

9.3.3.3 双硫腙使用溶液：$T=20\%$，$T=50\%$

量取kmL(配制$T=20\%$双硫腙使用溶液时k为0.20。$T=50\%$时k为0.50)双硫腙贮备溶液(9.3.3.2)于10 mL具塞比色管中，加四氯化碳(9.3.3.13)至标线，以四氯化碳(9.3.3.13)做参比溶液调零点，在500 nm波长处，用1 cm测定池测定吸光值A_1。

配制V_2mL透光率$T=20\%$及$T=50\%$的双硫腙使用溶液，应量取的双硫腙贮备溶液(9.3.3.2)的体积(V_1 mL)可按下式计算：

$$V_2=\frac{10A_1V_1}{A_2}$$

式中：A_2——双硫腙使用溶液的吸光值($T=20\%$时，$A_2=0.699$；$T=50\%$时，$A_2=0.301$)

此溶液应盛于棕色磨口试剂瓶中，在临用前配制。

9.3.3.4 酒石酸溶液：20 g/L

称取酒石酸〔$HOOC(CHOH)_2COOH$〕20 g溶于水中并稀释至1 L，贮于冰箱中。

9.3.3.5 百里酚蓝指示剂溶液：1 mg/mL

称取100 mg百里酚蓝{$C_6H_4SO_2OC[C_6H_2CH_3OHCH(CH_3)_2]\cdot H_2O$}溶于100 mL 95%乙醇(9.3.3.14)中，混匀。盛于棕色滴瓶中。

9.3.3.6 酒石酸钾钠溶液：250 g/L

称取酒石酸钾钠〔$NaOOC(CHOH)_2COOK\cdot 4H_2O$〕25 g，溶于90 mL水中。按下法提纯：用稀氢氧化钠溶液调pH至8～9，用10 mL透光率为50%的双硫腙使用溶液提取，弃去有机相。用同法提取数次

至有机相无明显红色。将 pH 调至略小于 7，再加 10 mL 四氯化碳(9.3.3.13)洗涤，重复数次，直至有机相无色，然后用水稀释至 100 mL。

9.3.3.7 氢氧化钠-氰化钾溶液(Ⅰ)

称取优级纯氢氧化钠 200 g 和氰化钾 5 g，溶于水中，稀释至 1 L，贮于聚乙烯瓶中。此溶液可稳定 1～2 个月。

9.3.3.8 氢氧化钠-氰化钾溶液(Ⅱ)

称取优级纯氢氧化钠 400 g 和氰化钾 0.5 g，溶于水中，稀释至 1 L，贮于聚乙烯瓶中。此溶液可稳定 1～2 个月。

9.3.3.9 盐酸羟胺溶液：200 g/L

称取盐酸羟胺 20 g，溶于 90 mL 水中。按下法提纯：于盐酸羟胺溶液中加 2 滴百里酚蓝指示剂溶液(9.3.3.5)，滴加氨水至溶液呈蓝色，用 10 mL 透光率为 20%双硫腙使用溶液提取数次，至有机相呈绿色为止。弃去有机相，加水稀释至 100 mL。

9.3.3.10 硝酸(HNO_3)：ρ=1.42 g/mL，优级纯。

9.3.3.11 盐酸(HCl)：ρ=1.19 g/mL，优级纯。

9.3.3.12 高氯酸($HClO_4$)：ρ=1.67 g/mL，优级纯。

9.3.3.13 四氯化碳(CCl_4)：检验及提纯方法见 8.3.3.12。

9.3.3.14 乙醇(C_2H_5OH)：95%。

9.3.4 仪器及设备

见 8.3.4。

9.3.5 分析步骤

9.3.5.1 绘制标准曲线

9.3.5.1.1 取 7 个 125 mL 锥形分液漏斗，各加入 25 mL 水，分别加镉标准使用溶液(9.3.3.1b)0，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00，5.00 mL。

9.3.5.1.2 依次加入 10 mL 酒石酸钾钠溶液(9.3.3.6)，1 mL 盐酸羟胺溶液(9.3.3.9)，5 mL 氢氧化钠-氰化钾溶液(Ⅰ)(9.3.3.7)，每加入一种试剂后均需混匀。

9.3.5.1.3 各加入 15 mL 透光率为 20%的双硫腙使用溶液(9.3.3.3)，振荡 2 min(此操作应迅速进行)。

9.3.5.1.4 将有机相放入盛有 25 mL 酒石酸溶液(9.3.3.4)的第二套 125 mL 锥形分液漏斗中。用 2 mL四氯化碳(9.3.3.13)洗涤第一套分液漏斗，合并有机相于第二套分液漏斗中，再重复一次。

注意：要严防水溶液进入第二套分液漏斗中，以免产生剧毒的氰化氢气体。

9.3.5.1.5 振荡 2 min，静置分层，弃去有机相。加入 5 mL 四氯化碳(9.3.3.13)，振荡半分钟，静置分层后弃去有机相。

9.3.5.1.6 各加入 0.5 mL 盐酸羟胺溶液(9.3.3.9)，15.0 mL 透光率为 50%的双硫腙使用溶液(9.3.3.3)，5 mL 氢氧化钠-氰化钾溶液Ⅱ(9.3.3.8)，立即振荡 1 min，静置分层。

9.3.5.1.7 用滤纸条吸干分液漏斗管颈内壁的水，塞入少量脱脂棉，将有机相(弃去初流液数滴)放入 2 cm 测定池中，于 518 nm 处测定吸光值(A_i)及标准空白吸光值(A_0)并记入 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中。

9.3.5.1.8 在厘米方格纸上，以吸光值(A_i-A_0)为纵坐标，镉的微克数为横坐标绘制标准曲线并将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中校准曲线图栏内。

9.3.5.2 样品的消化

见 8.3.5.2。

9.3.5.3 样品的测定

量取 25 mL 样品消化液，置于 125 mL 锥形分液漏斗中，以下操作同 9.3.5.1.2～9.3.5.1.8。测定

样品及分析空白的吸光值(A_s及A_b)。以(A_s-A_b)的值从标准曲线上查出相应的镉的量(μg)

9.3.6 记录与计算

将测得的数据记入GB 17378.4—1998附录表A2中,按下式计算沉积物干样中镉的含量。

$$W_{Cd}=\frac{mV_1}{V_2M}$$

式中:W_{Cd}——沉积物干样中镉的含量,质量比,10^{-6};

m——从标准曲线上查得的镉的量,μg;

V_1——样品消化液的体积,mL;

V_2——样品测定分样的体积,mL;

M——样品的称取量,g。

9.3.7 精密度和准确度

9.3.7.1 精密度:

六个实验室分析同一标准参考样品,内含镉$W2.40\times10^{-6}$,铜$W45.4\times10^{-6}$,铅$W71.9\times10^{-6}$,锌$W262.7\times10^{-6}$,铬$W49.7\times10^{-6}$,砷$W56.2\times10^{-6}$,硒$W0.38\times10^{-6}$,汞$W0.22\times10^{-6}$,得到重复性标准差(S_r)W为0.10×10^{-6}。重复性相对标准偏差4.2%。再现性标准差(S_R)W为0.29×10^{-6},再现性相对标准偏差12.1%。

9.3.7.2 准确度

六个实验室分析上述标准参考样,相对误差9.2%。

9.3.8 注意事项

9.3.8.1 双硫腙溶液虽经提纯处理,长期存放仍会发生氧化。因此,使用前最好做纯度试验,方法如下:取2 mL双硫腙贮备溶液于具塞比色管中,加2 mL(1+1)氨水,加塞振荡1 min,静置分层。有机相应无色或略带淡绿色,若出现明显黄色或红色,则贮备溶液必须重新进行提纯。

9.3.8.2 氰化钾系剧毒物质,废液不得直接排入下水道,应加入适量的10%硫代硫酸钠和50%硫酸亚铁处理24 h后,才能经水稀释后排放。

9.3.8.3 所有器皿在使用前均需用(1+3)硝酸浸泡2～3 d以上,用水洗净。

9.3.8.4 氢氧化钠-氰化钾溶液放置过久可能会变黄,该时应重新配制。

9.3.8.5 消化样品时,应在200℃左右驱尽高氯酸(白烟冒尽),以免残留的高氯酸氧化双硫腙。

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

本法适用于海洋沉积物中锌的测定。

检出限(W):6×10^{-6}。

10.1.2 方法原理

沉积物样品经硝酸-高氯酸消化后,锌在213.8 nm波长处,直接进行火焰原子吸收测定。

10.1.3 试剂及其配制

除非另有说明,所用试剂为分析纯,水为二次去离子水或等效纯水。

10.1.3.1 锌标准溶液

10.1.3.1.1 锌标准贮备溶液:1.000 mg/mL

称取0.200 g金属锌(光谱纯)于50 mL烧杯中,加入5 mL(1+1)盐酸溶液(10.1.3.4),加热溶解后全量转入200 mL量瓶中,加水至标线,混匀。

10.1.3.1.2 锌标准中间溶液:100 μg/mL

量取10.0 mL锌标准贮备液(10.1.3.1.1)于100 mL量瓶中,加(1+99)盐酸溶液(10.1.3.4)至标

线，混匀。

10.1.3.1.3 锌标准使用溶液：10.0 μg/mL

量取 10.0 mL 锌标准中间溶液(10.1.3.1.2)于 100 mL 量瓶中，加(1＋99)盐酸溶液(10.1.3.4)至标线，混匀。

10.1.3.2 硝酸(HNO_3)：ρ＝1.42 g/mL，优级纯。

10.1.3.3 高氯酸($HClO_4$)：ρ＝1.67 g/mL，优级纯。

10.1.3.4 盐酸溶液：1＋1，1＋99

用优级纯盐酸(HCl，ρ＝1.19 g/mL)配制。

10.1.4 仪器及设备

——原子吸收分光光度计；

——锌空心阴极灯；

——空心压缩机；

——钢瓶乙炔；

——洁净工作台；

——一般实验室常备仪器和设备。

10.1.5 分析步骤

10.1.5.1 绘制标准曲线

将 0、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00 mL 锌标准使用液(10.1.3.1.3)分别移入 6 支 10 mL 刻度试管中，加水至标线，混匀。按选定的仪器技术参数，以水调零，直接吸喷标准溶液测定吸光值(A_i-A_0)将测得数据填入 GB 17378.4—1998 附录表 A6 中。以吸光值(A_i-A_0)为纵坐标，相应的锌的浓度(μg/mL)为横坐标，在厘米方格纸上绘制标准曲线。将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A6 中校准曲线图栏内。

10.1.5.2 样品的消化

称取 0.1 g(±0.000 5 g)经烘干的沉积物样品于 25 mL 聚四氟乙烯坩埚中，用几滴水润湿样品，加入 5 mL 硝酸(10.1.3.2)，将坩埚置于电热板上由低温升至 180～200℃，蒸至近干，加入 1 mL 硝酸(10.1.3.2)2 mL 高氯酸(10.1.3.3)，蒸干，用少许水仔细地淋洗坩埚壁并蒸至白烟冒尽(残渣应呈灰白色)。取下冷至室温，加入 1.5 mL(1＋1)盐酸溶液(10.1.3.4)，在电热板上微热浸提，将溶液及残渣全量转入 25 mL 具塞试管中，加水至标线，混匀。放置澄清，上层清液待测。同时做分析空白。

10.1.5.3 样品的测定

按选定的仪器技术参数，用水调零，吸喷样品消化液(10.1.5.2)，测定吸光值(A_s)和分析空白吸光值(A_b)。以(A_s-A_b)的值从标准曲线上查出相应的锌的浓度(μg/mL)。

10.1.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A2 中，按下式计算沉积物干样中锌的含量。

$$W_{Zn}=\frac{\rho V}{M}$$

式中：W_{Zn}——沉积物干样中锌的含量，质量比，10^{-6}；

ρ——从标准曲线上查得的锌的浓度，μg/mL；

V——样品消化液的体积，mL；

M——样品的称取量，g。

10.1.7 精密度和准确度

10.1.7.1 精密度

六个实验室分析同一标准参考样，内含锌 W472.5×10^{-6}，重复性标准差(S_r)为 W11.0×10^{-6}，重复性相对标准偏差为 2.3%。分析含锌 W75.3×10^{-6}，铜 W28.8×10^{-6}，铅 W22.4×10^{-6}，镉 W0.25×

10^{-6}，铬 $W41.8\times10^{-6}$，砷 $W8.5\times10^{-6}$，硒 $W0.15\times10^{-6}$，汞 $W0.08\times10^{-6}$的标准参考样时，得到再现性标准差(S_R)W 为 9.5×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 12.6%。

10.1.7.2 准确度

六个实验室分析上述标准参考样，相对误差为 7.1%。

10.1.8 注意事项

10.1.8.1 所用的器皿必须用(1+3)硝酸溶液浸泡 2～3 d，用水洗净后才能使用。

10.1.8.2 高氯酸必须分解驱尽，以免 $KClO_4$ 沉淀包裹被测元素，致使结果偏低。

10.1.8.3 不同型号的原子吸收分光光度计，自行选定仪器最佳技术参数。表 8 为 WFD-Y_2 型原子吸收分光光度计的仪器技术参数，仅供参考。

表 8 WFD-Y_2 型原子吸收分光光度计测锌的技术参数

吸收波长 nm	灯电源 mA	狭 缝 mm	空气流量 L/h	乙炔流量 L/h	燃烧器位置 mm
213.8	7	0.1	560	60	7

10.2 双硫腙分光光度法

10.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋及河、湖沉积物中锌的测定。

检出限(W)：3×10^{-6}。

10.2.2 方法原理

沉积物样品经硝酸-高氯酸消化，锌离子在 pH 为 5 左右时与双硫腙反应生成红色螯合物，经四氯化碳萃取后于 538 nm 波长处进行光度测定。干扰离子加硫代硫酸钠和盐酸羟胺掩蔽。

10.2.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂为分析纯，水为去离子水或等效纯水。

10.2.3.1 锌标准贮备溶液：100 μg/mL

见 10.1.3.1.2，由 10.1.3.1.1 稀释配成。

10.2.3.2 锌标准使用溶液：1.00 μg/mL

量取 1.00 mL 锌标准贮备溶液(10.2.3.1)于 100 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。使用前配制，当日有效。

10.2.3.3 柠檬酸三铵-酒石酸钾钠-氢氧化铵溶液

称取 20 g 柠檬酸三铵[$(NH_4)_3C_6H_5O_7$]及 10 g 酒石酸钾钠[$NaOOC(CHOH)_2COOK\cdot4H_2O$]于 500 mL 烧杯中，加入 200 mL(1+1)氨水(10.2.3.12)加水溶解并稀释至 500 mL，移入试剂瓶中。

10.2.3.4 双硫腙-四氯化碳溶液

10.2.3.4.1 双硫腙贮备溶液：0.5 mg/mL

见 6.2.3.6.1。

10.2.3.4.2 双硫腙使用溶液：$T=50\%$

见 9.3.3.3。

10.2.3.5 乙酸-乙酸钠缓冲溶液

称取 136 g 乙酸钠($CH_3COONa\cdot3H_2O$)于 500 mL 烧杯中，加 400 mL 水溶解，加 60 mL 冰乙酸(CH_3COOH，$\rho=1.05$ g/mL)，混匀并移入 500 mL 锥形分液漏斗中，每次用 10 mL 双硫腙使用溶液(10.2.3.4b)萃取，直至双硫腙使用溶液保持绿色不变为止。加 20 mL 四氯化碳洗除水溶液中残留的双硫腙，弃去有机相，加水至 500 mL，盛于聚乙烯瓶中。

10.2.3.6 氢氧化钠溶液：1 mol/L

称取 4 g 氢氧化钠(NaOH)于 50 mL 烧杯中，加水溶解并稀至 100 mL，混匀。

10.2.3.7 盐酸羟胺溶液:200 g/L

称取 20 g 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)于 250 mL 烧杯中,用 50 mL 水溶解,滴加氨水(NH_4OH,ρ=0.90 g/mL)调节 pH 值约为 5,移入 125 mL 锥形分液漏斗中,每次用 10 mL 双硫腙使用液(10.2.3.4.2)萃取,至双硫腙溶液保持绿色不变,弃去有机相,加 20 mL 四氯化碳洗除水相中残留的双硫腙。弃去有机相,水相加水至 100 mL,转盛于试剂瓶中。

10.2.3.8 硫代硫酸钠溶液:250 g/L

称取 25 g 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$,优级纯)于 250 mL 烧杯中,加水溶解后稀释至 100 mL,混匀。保存在棕色试剂瓶中。

10.2.3.9 盐酸溶液 1+1。用盐酸(HCl,ρ=1.19 g/mL,优级纯)与水等体积混合。

10.2.3.10 硝酸(HNO_3):ρ=1.42 g/mL,优级纯。

10.2.3.11 高氯酸($HClO_4$):ρ=1.67 g/mL,优级纯。

10.2.3.12 氨水($NH_3 \cdot H_2O$,ρ=0.9 g/mL):用等温扩散法提纯后,配成(1+1)溶液。

10.2.3.13 四氯化碳(CCl_4)

检验及提纯方法见 8.3.3.12。

10.2.4 仪器及设备

——分光光度计;

——一般实验室常备仪器和设备。

10.2.5 分析步骤

10.2.5.1 绘制标准曲线

10.2.5.1.1 取 6 支 125 mL 锥形分液漏斗,分别移入 0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL 锌标准使用溶液(10.2.3.2),加水至 50 mL,混匀。

10.2.5.1.2 加 2 mL 盐酸羟胺溶液(10.2.3.7),混匀后加 5 mL 柠檬酸三铵-酒石酸钾钠-氢氧化铵溶液(10.2.3.3),混匀。

10.2.5.1.3 加 5 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(10.2.3.5)混匀。加 1 mL 硫代硫酸钠溶液(10.2.3.8),混匀。

10.2.5.1.4 加入 10.0 mL 双硫腙使用溶液(10.2.3.4.2)用于强烈振荡 4 min,静置分层。

10.2.5.1.5 用滤纸(先经 1+4 硝酸溶液浸泡过夜,再用去离子水洗净并烘干)吸干漏斗管颈内壁的水份,再塞入空心滤纸卷,有机相(弃去初流液数滴)放入 1 cm 测定池中,以四氯化碳(10.2.3.13)调零,于 538 nm 波长处测定吸光值(A_i)及标准空白吸光值(A_0)。将测得的数据填入 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中。

10.2.5.1.6 以吸光值 A_i-A_0 为纵坐标,相应的锌的微克数为横坐标,在厘米方格纸上绘制标准曲线。将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中校准曲线图栏内。

10.2.5.2 样品的消化

见 10.1.5.2。

10.2.5.3 样品的测定

10.2.5.1.7 量取一定体积(视样品中锌的含量而定)样品消化液(10.2.5.2)于 125 mL 锥形分液漏斗中,加水至 50 mL,混匀。加 2 mL 盐酸羟胺溶液(10.2.3.7),混匀后加 5 mL 柠檬酸三铵-酒石酸钾钠-氢氧化铵溶液(10.2.3.3),混匀。用氢氧化钠溶液(10.2.3.6)调节 pH 值约为 6。

10.2.5.1.8 按 10.2.5.1.3～10.2.5.1.5 步骤测得样品吸光值(A_s)及分析空白吸光值(A_b)。以(A_s-A_b)的值从标准曲线上查出相应的锌的量(μg)。

10.2.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A2 中,按下式计算沉积物干样中锌的含量。

$$W_{Zn} = \frac{mV_1}{V_2 M}$$

式中：W_{Zn}——沉积物干样中锌的含量，质量比，10^{-6}；

m——从标准曲线上查得的锌的量，μg；

V_1——样品消化液的体积，mL；

V_2——样品测定分样的体积，mL；

M——样品的称取量，g。

10.2.7 精密度和准确度

10.2.7.1 精密度

五个实验室分析同一标准参考样，内含锌 $W261.4\times10^{-6}$，铜 $W45.4\times10^{-6}$，铅 $W71.9\times10^{-6}$，镉 $W2.40\times10^{-6}$，铬 $W49.7\times10^{-6}$，砷 $W56.2\times10^{-6}$，硒 $W0.38\times10^{-6}$，汞 $W0.22\times10^{-6}$，得到重复性标准差(S_r)W 为 5.8×10^{-6}，重复性相对标准差为 2.2%。再现性标准差(S_R)$W11.8\times10^{-6}$，再现性相对标准偏差为 4.5%。

10.2.7.2 准确度

五个实验室分析上述标准参考样，相对误差为 0.02%。

10.2.8 注意事项

10.2.8.1 测定吸光值应在萃取后 1 h 内完成，萃取液和双硫腙溶液要避免阳光直接照射。

10.2.8.2 所用器皿均需用(1+3)硝酸溶液浸泡 2～3 d 以上，用水洗净后才能使用。

11 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

本法适用于海洋沉积物中铬的测定。

检出限(W)：2×10^{-6}。

三价铁离子对本法有干扰，少量铁可用磷酸或焦磷酸钠掩蔽，大量铁共存时，用 5%亚硝基苯胲铵-三氯甲烷萃取加以分离。

11.1.2 方法原理

沉积物样品经硝酸和高氯酸消化，滤去残渣后，用高锰酸钾将三价铬氧化成六价，在尿素存在下，用亚硝酸钠还原过剩的高锰酸钾。在酸性介质中，六价铬离子与二苯碳酰二肼生成紫红色络合物，于 540 nm波长处测定吸光值。

11.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂为分析纯，水为去离子水或等效纯水。

11.1.3.1 铬标准溶液：

11.1.3.1.1 铬标准贮备溶液：100 μg/mL

称取 0.282 9 g 重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$，优级纯，预先于 105～110℃烘干 2 h)，溶于少量水中，全量转入 1 000 mL 量瓶，加水至标线，混匀。

11.1.3.1.2 铬标准使用溶液：2.00 μg/mL

量取 5.00 mL 铬标准贮备溶液(11.1.3.1.1)于 250 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。

11.1.3.2 高氯酸($HClO_4$)：$\rho=1.67$ g/mL，优级纯。

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

11.1.3.4 磷酸溶液：1+1

1 份体积磷酸($\rho=1.69$ g/mL)在搅拌下加入到 1 份体积水中。

11.1.3.5 硫酸溶液：2+7

1 份体积硫酸(H_2SO_4,ρ=1.84 g/mL,优级纯)在搅拌下慢慢地加到 3.5 份体积水中。

11.1.3.6 高锰酸钾溶液:5 g/L

称取 0.5 g 高锰酸钾($KMnO_4$),溶于 100 mL 沸水。冷却后贮存于棕色试剂瓶中。

11.1.3.7 亚硝酸钠溶液:100 g/L

称取 10 g 亚硝酸钠($NaNO_2$),溶于水并稀释至 100 mL。

11.1.3.8 尿素溶液:200 g/L

称取 20 g 尿素(COH_4N_2),溶于水并稀释至 100 mL。

11.1.3.9 二苯碳酰二肼溶液:2.5 g/L

称取 0.25 g 1,5-二苯碳酰二肼($C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$),用少量丙酮溶解,然后用(1+1)丙酮溶液(11.1.3.10)稀释至 100 mL,移入棕色瓶中,置于冰箱中保存。

11.1.3.10 丙酮溶液:1+1

丙酮与水等体积混合。

11.1.4 仪器及设备

——分光光度计;

——测定池:3 cm;

——一般实验室常备仪器及设备。

11.1.5 分析步骤

11.1.5.1 绘制标准曲线

11.1.5.1.1 分别量取 0,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00 mL 铬标准使用溶液(11.1.3.1.2)于 25 mL 量瓶中。

11.1.5.1.2 加 1.5 mL 硫酸溶液(11.1.3.5),加 1 mL 磷酸溶液(11.1.3.4),1 mL 二苯碳酰二肼溶液(11.1.3.9),立即加水至标线,混匀。放置显色 10 min。

11.1.5.1.3 用 3 cm 测定池,以水为参比,于 540 nm 波长处测定吸光值(A_i 及标准空白吸光值 A_0)。

11.1.5.1.4 将测得数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中,以吸光值 A_i-A_0 为纵坐标,相应的铬的微克数为横坐标绘制标准曲线。将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中校准曲线图栏内。

11.1.5.2 样品的消化

11.1.5.2.1 称取 0.5 g(±0.001 g)经烘干的沉积物样品,放入 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用少量水润湿样品。

11.1.5.2.2 加入 10 mL 硝酸(11.1.3.3),在电热板上加热蒸至近干,加 2 mL 硝酸(11.1.3.3)和 2 mL高氯酸(11.1.3.2)蒸至干,用水仔细地淋洗坩埚壁,再蒸至白烟冒尽(每次蒸发时温度均勿高于 180℃)。若残渣未呈灰白色,可滴加 2～3 滴硝酸(11.1.3.3),再加热至冒白烟,直至残渣呈灰白色为止。加 1 mL 硫酸溶液(11.1.3.5)及少许水,微热浸提残渣。

11.1.5.2.3 用中速定量滤纸过滤,滤液收集于 100 mL 量瓶中,用热水洗涤坩埚及残渣,洗涤液滤入量瓶中,冷却后,加水至标线,混匀。同时做分析空白。

11.1.5.3 样品的测定

11.1.5.3.1 量取 10.0 mL 样品消化液于 50 mL 高型烧杯中,加入 0.3 mL 磷酸溶液(11.1.3.4),在电炉上煮沸 1～2 min,滴加 2～4 滴高锰酸钾溶液(11.1.3.6),继续煮沸 5～10 min(加热过程中,若紫红色消褪,应补加高锰酸钾溶液使溶液保持紫红色)。

11.1.5.3.2 冷却后,加 5 mL 尿素溶液(11.1.3.8),然后边搅拌边滴加亚硝酸钠溶液(11.1.3.7)直至紫红色刚好消失。

11.1.5.3.3 将溶液全量转入 25 mL 量瓶中,以下按绘制标准曲线 11.1.5.1.2～11.1.5.1.3 步骤测定吸光值(A_s)。

同时按 11.1.5.2 和 11.1.5.3 步骤测定分析空白吸光值(A_b)。以(A_s-A_0)的值从标准曲线上查出相应的铬的量(μg)。

11.1.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A2 中,按下式计算沉积物干样中铬的含量。

$$W_{Cr}=\frac{mV_1}{V_2M}$$

式中:W_{Cr}——沉积物干样中铬的含量,质量比,10^{-6};

m——从标准曲线上查得的铬的量,μg;

V_1——样品消化液的体积,mL;

V_2——样品测定分样的体积,mL;

M——样品的称取量,g。

11.1.7 精密度和准确度

11.1.7.1 精密度:

平行测定二组沉积物样品,铬的含量质量比分别为(57.3±1.27)×10^{-6}和(48.0±2.42)×10^{-6},相对标准偏差为 2.2%和 5.0%。

三个实验室分析同一标准参考样,内含铬 W59.0×10^{-6},铜 W31.6×10^{-6},铅 W29.2×10^{-6},镉 W0.18×10^{-6},锌 W92.0×10^{-6},砷 W19.4×10^{-6},硒 W0.28×10^{-6},汞 W0.014×10^{-6},得到再现性标准差(S_R)W 为 2.3×10^{-6},再现性相对标准偏差为 3.9%。

11.1.7.2 准确度

三个实验室分析上述标准参考样,相对误差为 0.1%。

11.1.8 注意事项

11.1.8.1 所用的器皿均用(1+3)硝酸溶液浸泡 12 h 以上,水洗净后才能使用。不得使用重铬酸钾洗液,以免沾污。

11.1.8.2 样品消化时,温度不得超过 180℃。

11.1.8.3 络合物颜色的稳定性随温度的升高而下降,一般应在 2 h 内测定完毕。室温高于 30℃时,必须在半小时内完成测定。

11.1.8.4 二苯碳酰二肼的丙酮溶液若变黄或浑浊时,应该重新配制。

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

本法适用于海洋沉积物中铬的测定。

检出限(W):2×10^{-6}。

11.2.2 方法原理

沉积物样品经硝酸和高氯酸消化后,铬转化为离子态,用硝酸镁作基体改进剂,铬在 357.9 nm 波长处,进行无火焰原子吸收测定。

11.2.3 试剂及其配制

除非另作说明,所用试剂为分析纯,水为二次去离子水。

11.2.3.1 铬标准溶液

a) 铬标准贮备溶液:100 μg/mL

同 11.1.3.1.1。

b) 铬标准使用溶液:1.00 μg/mL

量取 1.00 mL 铬标准贮备溶液(11.2.3.1.1)于 100 mL 量瓶中,用(1+99)硝酸稀释至标线,混匀。

11.2.3.2 硝酸(HNO_3):ρ=1.42 g/mL,优级纯。

11.2.3.3 高氯酸($HClO_4$):ρ=1.67 g/mL,优级纯。

11.2.3.4 盐酸(HCl):ρ=1.19 g/mL,优级纯。

11.2.3.5 硝酸镁溶液:5 g/L

称取 0.5 g 硝酸镁[$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]溶于 100 mL 水中。

11.2.4 仪器及设备

——原子吸收分光光度计:配有石墨炉附件;

——铬空心阴极灯;

——自动进样器,配 20 μL 进样泵或 20 μL 精密微量移液管;

——数字打印机或满标 0.5 s 台式记录仪;

——钢瓶氩气:含 Ar99.99%;

——聚四氟乙烯(或聚丙烯)杯:2 mL;

——一般实验室常备仪器及设备。

11.2.5 分析步骤

11.2.5.1 绘制标准曲线

11.2.5.1.1 取 6 支 10 mL 具塞比色管,分别量入 0,0.20,0.40,0.60,0.80,1.00 mL 铬标准使用溶液(11.2.3.1.2),加水至标线,混匀。制得 0,0.02,0.04,0.06,0.08,0.10 μg/mL 铬的标准溶液系列。

11.2.5.1.2 按选定的仪器技术参数,对铬的标准溶液系列进行石墨炉原子吸收测定。将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A5 中。

11.2.5.1.3 以测得吸光值(A_i)减去标准空白吸光值(A_0)为纵坐标,以相应铬的浓度为横坐标,在厘米方格纸上绘制标准曲线。将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A5 中校准曲线图栏内。

11.2.5.2 样品的消化

称取 0.1 g(±0.001 g)经烘干的沉积物样品于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用少许水润湿,加入 5 mL硝酸(11.2.3.2),置于电热板上加热蒸至近干,加 1 mL 硝酸(11.2.3.2),2 mL 高氯酸(11.2.3.3)蒸至干,用水仔细地淋洗坩埚壁,再蒸至白烟冒尽(每次蒸发时温度均勿高于 180℃)。取下稍冷后,加 1.0 mL(2+1)盐酸,微热,将溶液及残渣全量转入 25 mL 具塞比色管中,加水至标线,混匀,待测。同时做分析空白。

11.2.5.3 样品的测定

量取样品消化液 100 μL 于干燥的聚四氟乙烯小杯内,加 1.00 mL 硝酸镁溶液(11.2.3.5),混匀后和标准曲线同样条件测定样品中铬的吸光值(A_s)及分析空白的吸光值(A_b)。以(A_s-A_b)的值从标准曲线上查出相应的铬的浓度(μg/mL)。

11.2.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A3 中,按下式计算沉积物干样中铬的含量。

$$W_{Cr}=\frac{\rho V D}{M}$$

式中:W_{Cr}——沉积物干样中铬的含量,质量比,10^{-6};

ρ——从标准曲线上查得的铬的浓度,μg/mL;

V——样品消化液的体积,mL;

D——测定时样品消化液的稀释倍数($\frac{\text{稀释后的总体积}}{\text{量取样品消化液的体积}}$);

M——试样的称取量,g。

11.2.7 精密度和准确度

11.2.7.1 精密度

六个实验室分析同一标准参考样,内含铬 $W41.8\times10^{-6}$,铜 $W28.8\times10^{-6}$,铅 $W22.4\times10^{-6}$,镉 $W0.25\times10^{-6}$,锌 $W75.3\times10^{-6}$,砷 $W8.5\times10^{-6}$,硒 $W0.15\times10^{-6}$,汞 $W0.08\times10^{-6}$,得到重复性标准

偏差(S_r)W 为 1.2×10^{-6}，重复性相对标准偏差为 2.9%，再现性标准偏差为(S_r)W 为 1.2×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 2.9%。

11.2.7.2 准确度

六个实验室分析上述标准参考样，相对误差为 0.6%。

11.2.8 注意事项

11.2.8.1 所有器皿均需用(1+3)硝酸溶液浸泡 12 h 以上，用水洗净后才能使用。不得使用重铬酸钾洗液，以免沾污。

11.2.8.2 样品消化时，温度不得超过 180℃。

11.2.8.3 样品中含铬太低或太高时，可通过增减内气流(在绘制标准曲线时内气流也相应地改变)或增减测定时样品的稀释倍数以适应曲线动态范围。

12 砷

12.1 砷钼酸-结晶紫分光光度法

注意：砷化氢气体剧毒，氢化-吸收装置应安放在通风橱中。

12.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于大洋、近岸、河口沉积物中砷的测定。

检出限(W)：1×10^{-6}。

12.1.2 方法原理

沉积物样品用硝酸，高氯酸和硫酸消化，于硫酸介质中，在碘化钾、氯化亚锡和初生态氢存在下，将砷还原成砷化氢气体。三价砷被高锰酸钾-硝酸银-硫酸溶液氧化吸收，五价砷与钼酸形成砷钼杂多酸并与结晶紫结合成蓝色络合物，于 545 nm 波长处进行光度测定。

12.1.3 试剂及其配制

注意：As_2O_3 剧毒。除非另作说明，所用试剂为分析纯，水为去离子水。

12.1.3.1 砷标准贮备溶液：0.500 0 mg/mL

称取 0.330 1 g 三氧化二砷(As_2O_3，予先在 105℃烘干 2 h，置于干燥器中保存)，置于 50 mL 烧杯中，加入 20 mL 氢氧化钠溶液(12.1.3.8)，加热溶解，用 20 mL(5+95)硫酸溶液(12.1.3.4)酸化至弱酸性，全量转入 500 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。

12.1.3.2 砷标准中间溶液：10.0 μg/mL

量取 1.00 mL 砷标准贮备液(12.1.3.1)，于 50 mL 量瓶中，加 5 mL(5+95)硫酸溶液(12.1.3.4)用水稀至标线，混匀。

12.1.3.3 砷标准使用溶液：1.00 μg/mL

量取 10.0 mL 砷标准中间溶液(12.1.3.2)，于 100 mL 量瓶中，加(5+95)硫酸溶液(12.1.3.4)至标线，混匀。

12.1.3.4 硫酸溶液：5+95，1+17，1+1。按上述体积比，在搅拌下将硫酸(H_2SO_4，$\rho=1.84$ g/mL，优级纯)慢慢地沿杯壁注入水中，混匀。

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

12.1.3.6 高氯酸($HClO_4$)：$\rho=1.67$ g/mL，优级纯。

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

12.1.3.8 氢氧化钠溶液：10 g/L

称取 1 g 氢氧化钠(NaOH，优级纯)溶于 100 mL 水中。贮于聚乙烯瓶中。

12.1.3.9 无砷锌粒：10～20 目。

12.1.3.10 碘化钾溶液：150 g/L

称取 15 g 碘化钾(KI，优级纯)溶于水中并稀释至 100 mL，贮于棕色试剂瓶中(若溶液变黄，应重新

配制)。

12.1.3.11 氯化亚锡溶液:400 g/L

称取 40 g 氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)溶于 50 mL 盐酸(12.1.3.7)中,加水至 100 mL,贮于棕色试剂瓶中。

12.1.3.12 高锰酸钾溶液:30 g/L

称取 3 g 高锰酸钾($KMnO_4$,优级纯)溶于水中并稀释至 100 mL,混匀。

12.1.3.13 硝酸银溶液:5 g/L

称取 0.5 g 硝酸银($AgNO_3$)溶于 100 mL 水中,加数滴硝酸(12.1.3.5)酸化。贮于棕色瓶中。

12.1.3.14 乙酸铅棉花

称取 10 g 乙酸铅[$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$],加几滴乙酸,用水溶解,加水至 100 mL。将脱脂棉花在上述溶液中浸泡 1 h,取出晾干(也可在低于 60℃处烘干),贮于广口试剂瓶中。

12.1.3.15 过氧化氢溶液:1+99

量取 1 mL 过氧化氢(H_2O_2,30%)与 99 mL 水混匀,当日配制。

12.1.3.16 钼酸铵溶液:4 g/L

称取 1.0 g 钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$],溶于 250 mL 水中。冷却后,盛于试剂瓶并贮于冰箱中。

12.1.3.17 聚乙烯醇溶液:5 g/L

称取 0.5 g 聚乙烯醇[$(C_2H_4O)_{124}$,PV-124]溶于 100 mL 沸水中,搅拌至溶液清亮。临用时配制。

12.1.3.18 结晶紫溶液:0.5 mg/mL

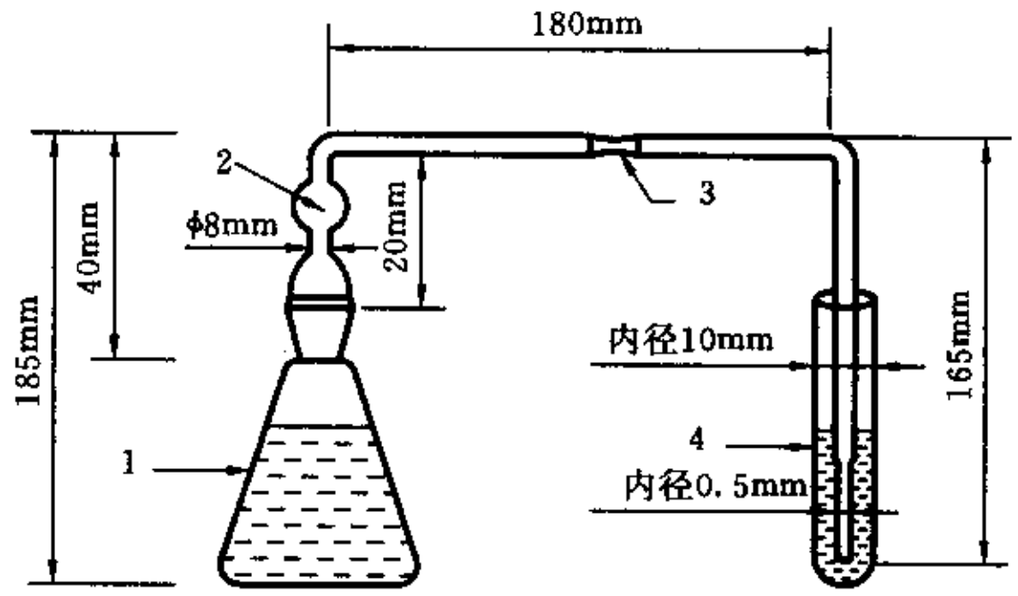
称取 50 mg 结晶紫($C_{25}H_{30}CN_3 \cdot 9H_2O$)溶于 100 mL 水中,用脱脂棉过滤后使用。

12.1.4 仪器及设备

——分光光度计;

——砷化氢发生瓶和吸收装置(图 4);

——一般实验室常备仪器及设备。



1—150 mL 磨口氢化发生瓶;2—$Pb(Ac)_2$ 棉花;3—乳胶连接管;4—10 mL 吸收管

图 4 砷化氢发生-吸收装置

12.1.5 分析步骤

12.1.5.1 绘制标准曲线

12.1.5.1.1 取 6 个氢化发生瓶,分别加入 0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL 砷标准使用溶液(12.1.3.3)。

12.1.5.1.2 加 50 mL 水,5 mL(1+1)硫酸溶液(12.1.3.4),5 mL 碘化钾溶液(12.1.3.10),3 mL 氯化亚锡溶液(12.1.3.11),混匀,放置 15 min。

12.1.5.1.3 量取 0.2 mL 高锰酸钾溶液(12.1.3.12),2 mL 硝酸银溶液(12.1.3.13),3.75 mL(1+17)硫酸溶液(12.1.3.4),至吸收管中。

12.1.5.1.4 将乙酸铅棉花填满导气管一端(见图 4)。在发生瓶中加入 4 g 无砷锌粒(12.1.3.9),立即将导气管一端接上氢化发生瓶并塞紧,一端插入吸收液中,吸收 50 min,脱开发生瓶,移去导气管。

12.1.5.1.5 把吸收液全量转入 25 mL 具塞比色管中,在室温放置 30 min。滴加(1+99)过氧化氢溶液(12.1.3.15)使红色恰褪去,加入 4 mL 钼酸铵溶液(12.1.3.16),放置 15 min。加 4 mL 聚乙烯醇溶液(12.1.3.17),混匀。加 4 mL 结晶紫溶液(12.1.3.18),立即混匀,加水至标线,混匀,放置 30～40 min。于 545 nm 波长处,以标准空白作参比,用 1 cm 测定池测定吸光值(A_i)。将数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中。

12.1.5.1.6 在厘米方格纸上,以吸光值 A_i 为纵坐标,相应的砷的微克数为横坐标,绘制标准曲线。将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中校准曲线图栏内。

12.1.5.2 样品的消化及测定

称取 0.1～1 g(±0.001 g)经烘干的沉积物样品,放入氢化发生瓶中,加少量水润湿,加 10 mL 硝酸(12.1.3.5),在电热板上于 140℃左右加热消化,待反应平缓后,加入 0.5 mL 高氯酸(12.1.3.6),升高温度至 200℃左右,蒸至约剩 3 mL,冷却后,加 2 mL(5+95)硫酸溶液(12.1.3.4),继续加热蒸至约剩 1 mL。取下冷却(同时做分析空白)。以下按 12.1.5.1.2～12.1.5.1.5 步骤测定样品的吸光值(A_s)及分析空白吸光值(A_b)。以(A_s-A_b)的值在标准曲线上查出相应的砷的量(μg)。

12.1.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A2 中,按下式计算沉积物干样中砷的含量。

$$W_{As}=\frac{m}{M}$$

式中:W_{As}——沉积物干样中砷的含量,质量比,10^{-6};

m——从标准曲线上查得的砷的量,μg;

M——样品的称取量,g。

12.1.7 精密度和准确度

12.1.7.1 精密度

六个实验室分析同一标准参考样,内含砷 $W19.4\times10^{-6}$,铜 $W31.6\times10^{-6}$,铅 $W29.2\times10^{-6}$,镉 $W0.18\times10^{-6}$,锌 $W92.0\times10^{-6}$,铬 $W59.0\times10^{-6}$,硒 $W0.28\times10^{-6}$,汞 $W0.014\times10^{-6}$得到重复性标准差(S_r)W 为 0.07×10^{-6},重复性相对标准偏差为 0.4%,再现性标准差(S_R)W 为 0.9×10^{-6},再现性相对标准偏差为 4.6%。

12.1.7.2 准确度

六个实验室分析上述样品,相对误差为 3.6%。

12.1.8 注意事项

12.1.8.1 显色必须在 20～30℃条件下进行。

12.1.8.2 吸收液的硫酸用量必需准确,否则测定的结果不稳定。

12.1.8.3 加入结晶紫溶液后必须立即混匀,否则分析结果的重现性不佳。结晶紫的纯度需予先检验,试剂空白的吸光值(水作参比)以小于 0.2 为宜。

12.1.8.4 玻管球部中装填的乙酸铅棉花要松散均匀,使气体遇到的阻力基本一致。

12.1.8.5 吸收液的液柱高度要求在 8 cm 以上。

12.1.8.6 所用的器皿均需用(1+3)硝酸溶液浸泡 12 h 以上,水洗净后才能使用。

12.2 氢化物-原子吸收分光光度法

12.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋和河流沉积物中砷的测定。

检出限(W):3×10^{-6}。

采用本法时,当硒的含量高出砷两倍及锑、铋、锡及汞的含量高出砷 10 倍时,对测定产生明显干扰。

12.2.2 方法原理

在酸性介质中，用硼氢化钾把溶液中的砷(Ⅲ)转化成砷化氢气体，由载气导入原子化器，生成原子态砷，于 193.7 nm 处进行原子吸收测定。

12.2.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂为分析纯，水为二次去离子水或等效纯水。

12.2.3.1 砷标准贮备溶液：0.500 0 mg/mL

见 12.1.3.1。

12.2.3.2 砷标准中间溶液：10.0 μg/mL

见 12.1.3.2。

12.2.3.3 砷标准使用溶液：0.100 μg/mL

量取 1.00 mL 砷标准中间溶液(12.2.3.2)于 100 mL 量瓶中，加 10 mL 硫酸溶液(12.2.3.7)，加水至标线，混匀。

12.2.3.4 混合还原剂溶液

称取 5.0 g 硫脲(CH_4H_2S 优级纯)和 3.0 g 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)，加水溶解并稀至 100 mL，混匀(当天配制)。

12.2.3.5 硼氢化钾溶液：15 g/L

称取 15 g 硼氢化钾(KBH_4)，加 100 mL 氢氧化钠溶液(NaOH，优级纯，10 g/L，贮于聚乙烯瓶中)溶解，加水至 1 L，混匀。经双层定性滤纸过滤，放入冰箱中可保存一周(使用时要与室温一致)。

12.2.3.6 去砷盐酸溶液

量取 100 mL 盐酸(HCl，ρ=1.19 g/mL)及 900 mL 水放入 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)。去砷，通氮气(流量 1.5 L/min)3 min，驱除残余的砷化氢，再重复去砷操作一次。临用前，在 1 000 mL 此溶液中加入 3.0 g 抗坏血酸及 5.0 g 硫脲，使其溶解并混匀。

12.2.3.7 硫酸溶液：5+95

5 份体积硫酸(H_2SO_4，ρ=1.84 g/mL，工艺超纯，含砷很低)在不断搅拌下，缓缓地注入 95 份体积水中。

12.2.3.8 硝酸(HNO_3)：ρ=1.42 g/mL。

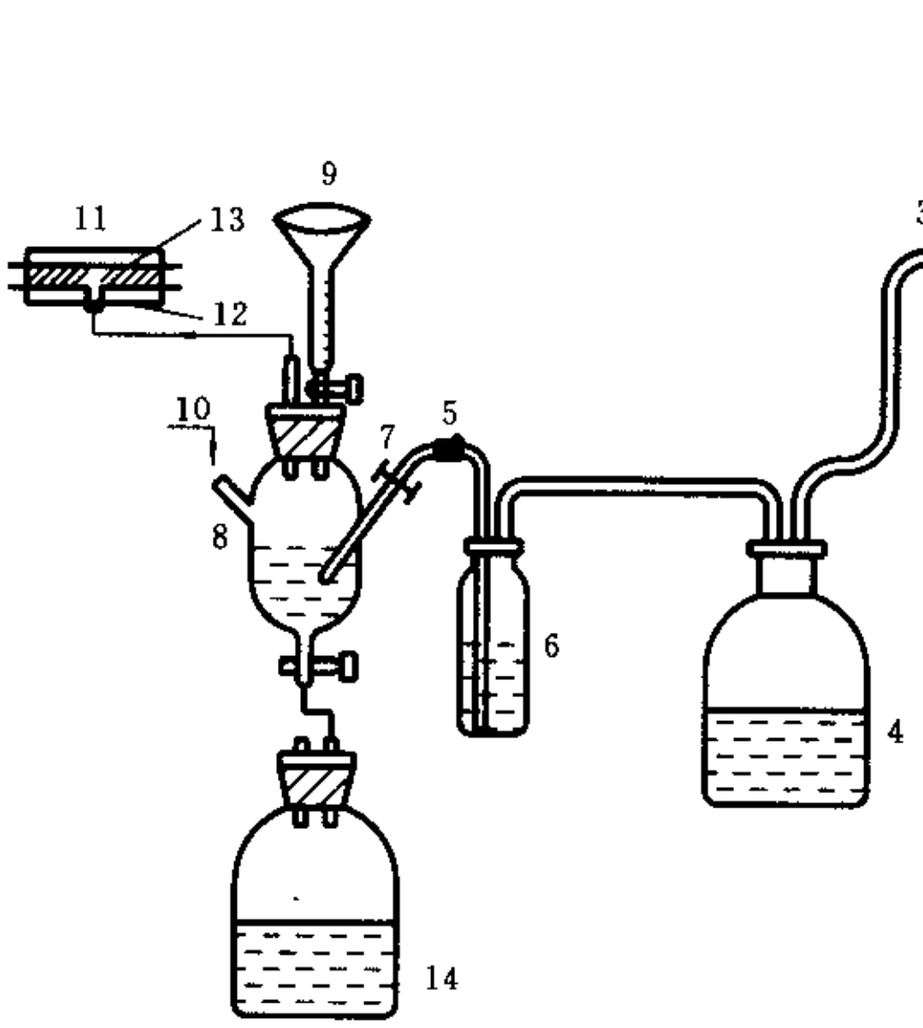
12.2.3.9 高氯酸($HClO_4$)：ρ=1.67 g/mL。

12.2.4 仪器及设备

——原子吸收分光光度计：附有氢化物发生装置(见图 5)；

——砷空心阴极灯。

——一般实验室常备仪器及设备。



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—耐火砖；13—电炉丝；14—废液瓶

图 5　氢化物发生装置

12.2.5　分析步骤

12.2.5.1　清洗管路

12.2.5.1.1　将原子化器预热半小时(仪器技术参数参考 12.2.8.2)。

12.2.5.1.2　调好氮气流速。

12.2.5.1.3　加 10 mL 去砷盐酸溶液(12.2.3.6)于反应瓶中。

12.2.5.1.4　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)。当吸收峰顶刚过，夹紧弹簧夹，关闭记录仪，放掉废液。

12.2.5.1.3 及 12.2.5.1.4 两步骤要反复操作，直至空白值稳定(以稳定后的空白值作为标准空白吸收峰值 A_0)。

12.2.5.2　绘制标准曲线

12.2.5.2.1　依次量取 0.100，0.200，0.300，0.400，0.50 mL 砷标准使用溶液(12.2.3.3)于反应瓶中，各加入 10 mL 去砷盐酸溶液(12.2.3.6)。

12.2.5.2.2　按 12.2.5.1.4 步骤测定吸收峰值(A_i)及标准空白吸收峰值(A_0)，将数据记入 GB 17378.4—1998附录表 A6 中。

以测得的净吸收峰值($A_i - A_0$)为纵坐标，相应的砷的微克数(0.010，0.020，0.030，0.040，0.050 μg)为横坐标，在厘米方格纸上，绘制标准曲线。将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A6 中校准曲线图栏内。

12.2.5.3　样品的消化

称取 0.1～0.2 g(±0.001 g)经烘干的沉积物样品于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚内，用几滴水湿润样品，加入 10 mL 硝酸(12.2.3.8)，在电热板上于约 140℃加热消化，待反应平缓后，稍冷，加入 0.5 mL 高氯酸(12.2.3.9)，升高温度至 200℃左右，蒸至冒白烟，稍冷后加入 2 mL 硫酸溶液(12.2.3.7)，继续加热，蒸至体积不足 1 mL(勿蒸干)，取下冷却。

将消化液全量转入 25 mL 量瓶中，加水至标线，混匀，静置澄清，此为样品消化液“D”。

量取上述清液 1.00 mL(如砷含量低，可适当增加体积)于 100 mL 量瓶中，加 6 mL 混合还原剂溶液(12.2.3.4)，加去砷盐酸溶液(12.2.3.6)至标线，混匀。放置 15 min 后待测。此为样品分析溶液

"D_1"。

12.2.5.4 样品的测定

量取 10.0 mL 样品分析溶液"D_1"于反应瓶中，按 12.2.5.1.4 步骤测定吸收峰值(A_s)及分析空白吸收峰值(A_b)。以(A_s-A_b)的值从标准曲线上查出相应的砷的量(μg)。

12.2.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A2 中，按下式计算沉积物干样中砷的含量。

$$W_{As}=\frac{mVV_1}{V_2V_3M}$$

式中：W_{As}——沉积物干样中砷的含量，质量比，10^{-6}；

m——从标准曲线上查得的砷的量，μg；

V——样品消化液"D"的体积，mL；

V_1——样品分析溶液"D_1"的体积，mL；

V_2——制备分析溶液"D_1"时量取样品消化溶液的体积，mL；

V_3——测定时量取样品分析溶液"D_1"的体积，mL；

M——样品的称取量，g。

12.2.7 精密度和准确度

12.2.7.1 精密度

六个实验室分析同一标准参考样，内含砷 $W19.4\times10^{-6}$，铜 $W31.6\times10^{-6}$，铅 $W29.2\times10^{-6}$，镉 $W0.18\times10^{-6}$，锌 $W92.0\times10^{-6}$，铬 $W59.0\times10^{-6}$，硒 $W0.28\times10^{-6}$，汞 $W0.014\times10^{-6}$。得到重复性标准差(S_r)W 为 0.46×10^{-6}，重复性相对标准偏差为 2.4%。再现性标准差(S_R)W 为 0.49×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 2.5%。

12.2.7.2 准确度

六个实验室分析上述标准参考样，相对误差为 12.5%。

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：

1) 要预热，使散热和加热速率平衡后，才能正式工作；

2) 加热电压要稳定；

3) 每份样品分析间隔时间要尽量保持一致；

4) 分析进行中间重做一条标准曲线，检查曲线是否有变化；

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，须保持一致。

12.2.8.2 仪器技术参数(仅供参考)

1) 灯电流 3～5 mA；

2) 波长 193.7 nm；

3) 光通带 1.0 nm；

4) 氮气流速 600 mL/min；

5) 加热电压 145 V(800 VA 炉丝)。

12.2.8.3 所用的器皿均需用(1+3)硝酸浸泡 12 h 以上，用水淋洗干净后才能使用。

12.3 催化极谱法

12.3.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋与陆地水系沉积物中砷的测定。

检出限(W)：2×10^{-6}。

12.3.2 方法原理

样品经硝酸-高氯酸消化，在硫酸介质中，用过氧化氢将砷(Ⅴ)还原成砷(Ⅲ)，用硫酸钡共沉淀铅以

排除它的干扰。砷(Ⅲ)在碲-硫酸-碘化铵介质中能得到灵敏的催化波，其催化电流随砷的浓度增加而增加，以此进行砷的定量测定。

12.3.3 试剂及其配制

除非另有说明，所用试剂为分析纯，水为二次去离子水或等效纯水。

12.3.3.1 砷标准溶液

注意：As_2O_3 剧毒。

12.3.3.1.1 砷标准贮备溶液：100.0 μg/mL

称取 0.132 0 g 三氧化二砷(As_2O_3，经 105℃烘干 2 h)于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 8 mL 氢氧化钠溶液(12.3.3.10)和 2 mL 过氧化氢(12.3.3.8)在沸水浴上加热溶解并蒸干。加入 3 mL 氨水(12.3.3.11)，蒸干，重复一次。加入 3 mL 氨水(12.3.3.11)和少量水，温热溶解盐类。加入 6 mL 硫酸溶液(12.3.3.7)，全量转入 1 000 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。

12.3.3.1.2 砷标准中间溶液：10.0 μg/mL

量取 10.0 mL 砷标准贮备溶液(12.3.3.1a)放入 100 mL 量瓶中，加 0.25 mL 硫酸溶液(12.3.3.7)，加水至标线，混匀。

12.3.3.1.3 砷标准使用溶液：0.20 μg/mL

量取 2.00 mL 砷标准中间溶液(12.3.3.1b)放于 100 mL 量瓶中，加 0.25 mL 硫酸溶液(12.3.3.7)，加水至标线，混匀。

12.3.3.2 碲溶液：50 μg/mL

称取 0.010 g 碲粉(纯度 99.99%以上)于 50 mL 烧杯中，加入 1 mL 硝酸(12.3.3.6)，于电热板上加热溶解，加入 5 mL 硫酸溶液(12.3.3.7)，加热至刚冒白烟，取下冷却，转入 200 mL 量瓶中，加水稀至标线，混匀。

12.3.3.3 动物胶溶液：1 g/L

0.1 g 动物胶溶于 100 mL 热水中。

12.3.3.4 碘化铵溶液 $c(NH_4I)=2$ mol/L

称取 14.5 g 碘化铵(NH_4I)于 50 nL 量瓶中，加水溶解并稀至标线，混匀。

12.3.3.5 氯化钡溶液：7 g/L

称取氯化钡($BaCl_2,2H_2O$)0.7 g 溶于水中并稀至 100 mL，混匀。

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

12.3.3.7 硫酸溶液：1+1

将 1 份体积硫酸(H_2SO_4，$\rho=1.84$ g/mL，优级纯)在不断搅拌下，慢慢地沿烧杯壁注入 1 份体积水中。

12.3.3.8 过氧化氢：(H_2O_2)：30%。

12.3.3.9 高氯酸($HClO_4$)：$\rho=1.67$ g/mL，优级纯。

12.3.3.10 氢氧化钠溶液：20 g/L

称取 2 g 氢氧化钠(NaOH，优级纯)溶于 100 mL 水中，混匀。

12.3.3.11 氨水(NH_4OH)：$\rho=0.90$ g/mL。

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；

——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；

——精密微量移液管：100，500，1 000 μL；

——一般实验室常备仪器和设备。

12.3.5 分析步骤

12.3.5.1 绘制工作曲线

分别量取 0,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00 mL 砷标准使用溶液(12.3.3.1c)放入 10 mL 具塞比色管中,加 3.0 mL 分析空白溶液(见 12.3.5.2),1.5 mL 硫酸溶液(12.3.3.7),0.40 mL 碲溶液(12.3.3.2),水稀至标线,混匀。加 1.0 mL 碘化铵溶液(12.3.3.4)及 0.1 mL 动物胶溶液(12.3.3.3),混匀放置半小时,于起始电压−0.44 V 处用二次导数极谱记录砷催化波的峰电流值 I_{pi}(波高×电流倍率)将数据记入GB 17378.4—1998 附录表 A8 中。用峰电流值(I_{pi})作纵坐标,用相应的砷的量(μg)作横坐标,在厘米方格纸上绘制工作曲线。将工作曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A8 中校准曲线图栏内。

12.3.5.2 样品的消化

称取 0.1 g(±0.001 g)经烘干的沉积物样品放入 50 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸(12.3.3.6)于 140℃左右电热板上加热至近干,取下稍冷,加 2 mL 高氯酸(12.3.3.9),升高温度至 180～200℃,蒸干,用水仔细地淋洗杯壁,继续蒸至白烟冒尽。加入 0.5 mL 硫酸溶液(12.3.3.7),继续加热至刚冒白烟,取下冷却后加入 2～3 mL 水,微热浸取残渣,加入 0.5 mL 过氧化氢(12.3.3.8),低温加热至刚冒白烟,用少许水微热浸取残渣并全量转入 25 mL 具塞比色管中,加入 1 mL 氯化钡溶液(12.3.3.5),加水至标线,塞紧塞子。剧烈振荡 2 min,放置澄清,待用(同时做分析空白)。

12.3.5.3 样品的测定

量取 3.0 mL 上层清液(12.3.5.2)于 10 mL 具塞比色管中,加入 1.5 mL 硫酸溶液(12.3.3.7),以下步骤同(12.3.5.1),测定样品溶液中砷催化波的峰电流值 I_{p_s}。以 I_{p_s}的值从工作曲线上查出相应的砷的量(μg)。

12.3.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A9 中,按下式计算沉积物干样中砷的含量:

$$W_{As} = \frac{mV_1}{V_2M}$$

式中:W_{As}——沉积物干样中砷的含量,质量比,10^{-6};

m——从工作曲线上查得的砷的量,μg;

V_1——样品消化液的体积,mL;

V_2——样品测定分样的体积,mL;

M——样品的称取量,g。

12.3.7 精密度和准确度

12.3.7.1 精密度

六个实验室分析同一海洋沉积物样,内含砷 W33.7×10^{-6},重复性标准偏差(S_r)W 为 0.4×10^{-6},重复性相对标准偏差为 1.2%。分析含砷 W19.4×10^{-6},铜 W31.6×10^{-6},铅 W29.2×10^{-6},镉 W0.18×10^{-6},锌 W92.0×10^{-6},铬 W59.0×10^{-6},硒 W0.28×10^{-6},汞 W0.014×10^{-6}的标准参考样时,再现性标准偏差(S_R)W 为 1.4×10^{-6},再现性相对标准偏差为 7.2%。

12.3.7.2 准确度

六个实验室分析同一标准参考样,内含砷 W56.2×10^{-6},铜 W45.4×10^{-6},铅 W71.9×10^{-6},镉 W2.40×10^{-6},锌 W26.14×10^{-6},铬 W49.7×10^{-6},硒 W0.38×10^{-6},汞 W0.22×10^{-6},相对误差为 1.4%。

12.3.8 注意事项

12.3.8.1 样品消化中,有机物务必彻底除尽,消化开始温度不要太高,待反应基本结束后,升高温度蒸干至白烟冒尽,残渣不呈灰褐色,即表明有机物已破坏殆尽。

12.3.8.2 硝酸及高氯酸要除尽,否则加入过氧化氢后不能将砷(V)还原成砷(Ⅲ)。样品消化中,用水淋洗杯壁及蒸干,然后加入硫酸蒸至刚冒白烟,就是为了驱尽硝酸及高氯酸。

12.3.8.3 测定时溶液中的铁量如超过 1 mg，峰电流值将会下降。本法测定时溶液中相当有 12 mg 样品，在样品中铁含量为 8.3%时，还不影响测定。

12.3.8.4 配制好的极谱底液必须放置半小时后测定，否则极谱波不稳定，无法测得准确的峰电流。

12.3.8.5 起始电压必须固定，因为峰电流值随起始电压改变而改变。

12.3.8.6 测试时，室温必须高于 14℃，低于此温度波形不好，甚至得不到极谱波，温度最好控制在 20～28℃之间。温度过高时，易析出 I_2。因之，极谱室应有空调装置。

12.3.8.7 若样品中砷的含量质量比低于 5×10^{-6}时，可在测定液中加入 0.100 μg As，从测得值中减去 0.100 μg。这是因为标准曲线在砷的浓度低于 5 ng/mL 时，曲线向下弯曲。

12.3.8.8 所用的器皿均需用(1+3)硝酸溶液浸泡 12 h 以上，水洗净后才能使用。

13 硒

13.1 荧光分光光度法

13.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于河流及海洋沉积物中硒的测定。

检出限(W)：0.1×10^{-6}。

13.1.2 方法原理

样品经硝酸-高氯酸消化，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-苯并苯硒脑。用环已烷萃取，用激发波长 376 nm 及发射波长 520 nm 进行荧光分光光度测定。其荧光强度和硒(Ⅳ)的含量成正比。

13.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂为分析纯，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：0.200 mg/mL

称取 0.014 05 g 二氧化硒(SeO_2，纯度 99%)盛入 50 mL 烧杯，溶于少量水，全量转入 500 mL 量瓶中，加 4 mL 盐酸(HCl，ρ=1.19 g/mL)，加水至标线，混匀。

13.1.3.1.2 硒标准中间溶液：4.00 μg/mL

量取 5.00 mL 硒标准贮备溶液(13.1.3.1)于 250 mL 量瓶中，加 2 mL 盐酸(HCl，ρ=1.19 g/mL)，加水至标线，混匀。

13.1.3.1.3 硒标准使用溶液：0.100 μg/mL

量取 5.00 mL 硒标准中间溶液(13.1.3.1b)于 200 mL 量瓶中，加 5 mL 盐酸溶液(13.1.3.4)，加水至标线，混匀。临用前配制。

13.1.3.2 硝酸(HNO_3)：ρ=1.42 g/mL。

13.1.3.3 高氯酸($HClO_4$)：ρ=1.67 g/mL。

13.1.3.4 盐酸溶液：1+2

1 体积盐酸(HCl，ρ=1.19 g/mL)与 2 体积水混合。

13.1.3.5 乙二胺四乙酸(二钠)-盐酸羟胺混合溶液：

13.1.3.5.1 乙二胺四乙酸(二钠)溶液：0.2 mol/L

称取 37 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na·$2H_2O$)于 250 mL 烧杯中，加适量水加热溶解，冷却后，加水至 500 mL，混匀；

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，加水溶解后稀至 100 mL，混匀。

量取 100 mL EDTA-2Na 溶液(13.1.3.5.1)与 10 mL 盐酸羟胺溶液(13.1.3.5.2)混合，加水至 1 L，混匀。

13.1.3.6 甲酚红指示剂溶液:0.4 mg/mL

称取 20 mg 甲酚红于 50 mL 量瓶中,加少许水及 2 滴氨水溶液(13.1.3.7)溶解,加水至标线,混匀。

13.1.3.7 氨水溶液:1+2

1 体积氨水(NH_4OH,ρ=0.90 g/mL)与 2 体积水混匀。

13.1.3.8 2,3-二氨基萘($C_{10}H_{10}N_2$,简称 DAN)溶液:1.0 mg/mL

称取 400 mg DAN 倒入 1 L 锥形分液漏斗中(漏斗颈部塞有脱脂棉),加入 10 mL 盐酸溶液(13.1.3.4)及 390 mL 水,在振荡器上振荡 15 min,使其全部溶解,加入 80 mL 环已烷,振荡 5 min,静置分层,收集水相,弃去有机相,水相再用环已烷萃取,检查有机相的荧光强度,至有机相的荧光强度与纯环已烷的荧光强度相近,即停止萃取。将纯化后的 DAN 溶液贮于棕色试剂瓶中,并覆盖 1 cm 厚液层的环已烷,于冰箱中保存(可使用一个月)。

13.1.3.9 环已烷(C_6H_{12}) 若有荧光杂质时,应蒸馏提纯。用过的环已烷经蒸馏提纯后可再使用。

13.1.4 仪器及设备

——荧光分光光度计;

——电动振荡机;

——离心机:配有 60 mL 离心管;

——电热板:铺上 3 cm 厚的细沙;

——一般实验室常备仪器及设备。

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 250 mL 锥形瓶,分别加入 0,0.25,0.50,1.00,2.00,3.00 mL 硒标准使用溶液(13.1.3.1.3),加水至 10 mL。

13.1.5.1.2 加入 5 mL 硝酸(13.1.3.2),2 mL 高氯酸(13.1.3.3)混匀。在瓶口上放一个小漏斗,放在电热板沙浴上。沙浴温度为 150～180℃,至刚冒白烟,持续 10 min(不能蒸干),取下冷却,缓慢地加入 10 mL盐酸溶液(13.1.3.4),在沙浴表面加热微沸还原 10 min,取下冷却,加水至约为 40 mL。

13.1.5.1.3 加入 10 mL EDTA-2Na-盐酸羟胺混合溶液(13.1.3.5)及 4～5 滴甲酚红指示剂溶液(13.1.3.6),用氨水溶液(13.1.3.7)及盐酸溶液(13.1.3.4)调节至溶液刚呈粉橙色,加 3 mL DAN 溶液(13.1.3.8),混匀。在沸水浴中加热 5 min,取下用冷水流冷却溶液到室温。将溶液转入 125 mL 锥形分液漏斗中,加 3.0 mL 环已烷(13.1.3.9),振荡 4 min,分层后弃去水相。

13.1.5.1.4 将环已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,环已烷(13.1.3.9)为参比溶液,测定硒的荧光强度(I_i)及标准空白的荧光强度(I_0)。将数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A11 中。

13.1.5.1.5 以(I_i-I_0)为纵坐标,相应的硒量(μg)为横坐标,在厘米方格纸上绘制工作曲线将工作曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A11 中校准曲线栏内。

13.1.5.2 样品的消化与测定

13.1.5.2.1 称取 0.2 g(±0.001 g)经烘干的沉积物样品,放于 250 mL 锥形瓶中(同时做分析空白),加几滴水润湿,加入 5 mL 硝酸(13.1.3.2),在瓶口上放一个小漏斗,于电热板沙浴上加热,待反应缓和后,取下稍冷,加入 2 mL 高氯酸(13.1.3.3),于 150～180℃加热蒸至刚冒白烟,持续 10 min 后,取下放冷却。

13.1.5.2.2 加入 10 mL 盐酸溶液(13.1.3.4),置于沙浴表面加热微沸还原 10 min,取下放冷,加少量水,将溶液及残渣全量转入离心管中,控制体积约 40 mL。

13.1.5.2.3 离心 15 min,将清液倒入原锥形瓶中,以下按 13.1.5.1.3～13.1.5.1.4 步骤测定样品的荧光强度(I_s)及分析空白荧光强度(I_b)。以(I_s-I_b)的值从工作曲线上查出相应的硒的量(μg)。

13.1.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A10 中，按下式计算沉积物干样中硒的含量。

$$W_{Se} = \frac{m}{M}$$

式中：W_{Se}——沉积物干样中硒的含量，质量比，10^{-6}；

m——从工作曲线上查得的硒的量，μg；

M——样品的称取量，g。

13.1.7 精密度与准确度

13.1.7.1 精密度

六个实验室分析同一标准参考样，内含硒 $W0.15\times10^{-6}$，重复性标准差$(S_r)W$ 为 0.003×10^{-6}，重复性相对标准偏差为 2.0%。分析另一个标准参考样，内含硒 $W0.38\times10^{-6}$，铜 $W45.4\times10^{-6}$，铅 $W71.9\times10^{-6}$，镉 $W2.40\times10^{-6}$，锌 $W261.4\times10^{-6}$，铬 $W49.7\times10^{-6}$，砷 $W56.2\times10^{-6}$，汞 $W0.22\times10^{-6}$，得到再现性标准差$(S_R)W$ 为 0.03×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 20%。

13.1.7.2 准确度

六个实验室分析上述二个标准参考样，相对误差分别为 14.7%及 8.3%。

13.1.8 注意事项

13.1.8.1 所用的器皿均需用(1+3)硝酸浸泡 12 h 以上，水淋洗干净后才能使用。

13.1.8.2 DAN 溶液的配制应在光线较暗的地方进行，避免阳光照射。

13.1.8.3 样品消化时，为防止硒的挥发损失，切忌长时间高温加热，若由此造成残渣干涸，则需重新称样消化。

13.1.8.4 溶液在沸水浴上加热 5 min 后，溶液冷却至室温的时间应少于 10 min，否则分析结果易偏低。

13.2 3,3′-二氨基联苯胺四盐酸盐分光光度法

13.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于河流及海洋沉积物中硒的测定。

检出限(W)：0.5×10^{-6}。

13.2.2 方法原理

样品经硝酸-高氯酸消化，用盐酸将硒(Ⅵ)还原为硒(Ⅳ)。在酸性介质中，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，所用试剂为分析纯，水为去离子水或等效纯水。

13.2.3.1 硒标准贮备溶液：0.200 mg/mL

见 13.1.3.1.1。

13.2.3.2 硒标准中间溶液：100 μg/mL

量取 50.0 mL 硒标准贮备溶液(13.2.3.1)于 100 mL 量瓶中，加(1+119)盐酸溶液(13.2.3.13)至标线，混匀。

13.2.3.3 硒标准使用溶液：1.00 μg/mL

量取 1.00 mL 硒标准中间溶液(13.2.3.2)于 100 mL 量瓶中，加(1+119)盐酸溶液(13.2.3.13)至标线，混匀。

13.2.3.4 阳离子交换树脂：732 型，用(1+119)盐酸溶液(13.2.3.13)浸泡 24 h，水洗至中性，装柱(见图 6)。

13.2.3.5 甲苯：经活性碳(13.2.3.7)处理，滤纸过滤后使用。

13.2.3.6 无水硫酸钠：500℃灼烧 4 h。

13.2.3.7　活性碳：20～40 目，于 300℃下活化 4 h。

13.2.3.8　乙二胺四乙酸二钠溶液：0.2 mol/L

称取 74 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na·$2H_2O$)溶于 1 L 水中，混匀。

13.2.3.9　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。

13.2.3.10　3.3′-二氨基联苯胺四盐酸盐溶液：5 mg/mL

称取 0.5 g3.3′-二氨基联苯胺四盐酸盐($C_{12}H_{18}N_4Cl_4 \cdot 2H_2O$，简称 DAB)加水溶解(如有残渣需过滤除去)。用水稀至 100 mL。使用时配制。

13.2.3.11　硝酸(HNO_3)：ρ=1.42 g/mL，优级纯。

13.2.3.12　高氯酸($HClO_4$)：ρ=1.67 g/mL，优级纯。

13.2.3.13　盐酸溶液：1+1，1+119

将盐酸(HCl，ρ=1.19 g/mL，优级纯)与水按上述体积比混合。

13.2.3.14　氨水($NH_3 \cdot H_2O$)：ρ=0.90 g/mL。

13.2.4　仪器及设备

——分光光度计；

——酸度计；

——离心机：配 10 mL 离心管；

——电热板：铺上 3 cm 厚细沙；

——水浴锅；

——离子交换柱(见图 6)。

——一般实验室常用仪器及设备。

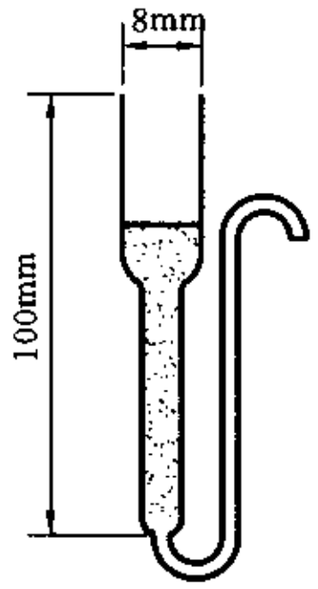


图 6　离子交换柱

13.2.5　分析步骤

13.2.5.1　绘制工作曲线

13.2.5.1.1　取 6 个锥形瓶，分别加入硒标准使用液 0，0.50，1.00，2.00，3.00，5.00 mL，加水至 10 mL。

13.2.5.1.2　各加 8 mL 硝酸(13.2.3.11)，瓶口放一个小玻璃漏斗，于 150～180℃电热板沙浴上加热 20 min，取下冷却，加 2 mL 高氯酸(13.2.3.12)升高温度至 200℃左右，继续加热蒸至刚冒白烟，持续 10 min(不能蒸干)，取下冷却。

13.2.5.1.3　加 4 mL(1+1)盐酸溶液(13.2.3.13)，在电热板沙浴表面上加热微沸还原 10 min。取下冷却后用约 10 mL 水淋洗漏斗和器壁。用中速定量滤纸过滤，用少量水洗涤滤纸，滤液收集于锥形瓶中。

13.2.5.1.4　用氨水(13.2.3.14)调节滤液至 pH=1，以 2 mL/min 流速通过阳离子交换树脂柱，弃去最初 8～10 mL 流出液，随后收集流出液于 100 mL 烧杯中。至溶液流完后，用 60 mL 水分 3 次淋洗树脂柱，共收集流出液约 80 mL。

13.2.5.1.5 加 2 mL 盐酸羟胺溶液(13.2.3.9),2 mLEDTA-2Na 溶液(13.2.3.8),调节溶液酸度为 pH1～2,加 2 mLDAB 溶液(13.2.3.10),于室温放置 1 h,用氨水(13.2.3.14)调节使溶液酸度至 pH6～8。

13.2.5.1.6 用少许水将溶液全量转入 125 mL 分液漏斗中,加 5.00 mL 甲苯(13.2.3.5),振荡 1 min,静置分层,弃去水相,有机相经离心分离,或通过无水硫酸钠(13.2.3.6)脱水,收集于 3 cm 测定池中,以甲苯调零,于 420 nm 处测定吸光值(A_i 及 A_0)。

13.2.5.1.7 将测得的数据记录于 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中,以吸光值 A_i-A_0 中为纵坐标,相应的硒量(μg)为横坐标,绘制工作曲线。将工作曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中校准曲线图栏内。

13.2.5.2 样品消化与测定

13.2.5.2.1 称取 0.5～1 g(±0.001 g)经烘干的沉积物样品,于 150 mL 锥形瓶中,加 1 mL 水润湿(同时做分析空白);

13.2.5.2.2 加 8 mL 硝酸(13.2.3.11),瓶口放一个小玻璃漏斗,于 150～180℃沙浴上消化。待反应缓和后取下冷却,加 2 mL 高氯酸(13.2.3.12),升高温度至 200℃左右,继续消化蒸至刚冒白烟,持续 10 min(不能蒸干),取下冷却。以下操作按(13.2.5.1.3～13.2.5.1.5)步骤操作,测定样品的吸光值(A_s)及分析空白吸光值(A_b)。以(A_s-A_b)的值从工作曲线上查出相应的硒的量(μg)。

13.2.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A2 中,按下式计算沉积物干样中的硒的含量:

$$W_{Se}=\frac{m}{M}$$

式中:W_{Se}——沉积物干样中的硒的含量,质量比,10^{-6};

m——从工作曲线上查得的硒的量,μg;

M——样品的称取量,g。

13.2.7 精密度与准确度

13.2.7.1 精密度

平行 6 次测定三个海洋沉积物样品,其结果分别为$(0.75\pm0.06)\times10^{-6}$,$(2.15\pm0.16)\times10^{-6}$和$(4.81\pm0.16)\times10^{-6}$,重复性相对标准偏差分别为 8.6%,7.4%和 3.3%。

五个实验室分析同一标准参考样,内含硒 $W0.38\times10^{-6}$,铜 $W45.4\times10^{-6}$,铅 $W71.9\times10^{-6}$,镉 $W2.40\times10^{-6}$,锌 $W261.4\times10^{-6}$,铬 $W49.7\times10^{-6}$,砷 $W56.2\times10^{-6}$,汞 $W0.22\times10^{-6}$,得到的再现性标准差(S_R)W 为 0.06×10^{-6},再现性相对标准偏差为 15.8%。

13.2.7.2 准确度

五个实验室分析上述标准参考样,相对误差为 0.5%。

13.2.8 注意事项

13.2.8.1 所用的器皿均需用(1+3)硝酸浸泡 12 h 以上,用水洗净后才能使用。

13.2.8.2 DAB 在空气中和阳光下易分解,需避光密封保存。

13.2.8.3 消化样品时,为防止硒的挥发损失,切忌长时间高温加热,若由此造成残渣干涸,则需重新称样分析。

13.3 催化极谱法

13.3.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋及陆地水系沉积物中硒的测定。

检出限(W):0.03×10^{-6}。

13.3.2 方法原理

样品经硝酸-高氯酸消化,制备成盐酸溶液。用柠檬酸三铵及 EDTA 作掩蔽剂,Se(Ⅳ)被亚硫酸还

原成单质，在氟化铵-氢氧化铵缓冲溶液中(pH＝10)Se 与亚硫酸根生成 $SeSO_3^{2-}$，在 IO_3^- 存在下，$SeSO_3^{2-}$ 产生一个很灵敏的极谱催化波。其峰电流值随硒浓度增加而增加，以此进行硒的定量测定。

13.3.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用的试剂为分析纯，水为二次去离子水再经石英亚沸蒸馏或等效纯水。

13.3.3.1 硒标准溶液：

13.3.3.1.1 硒标准贮备溶液：0.200 mg/mL

见 13.1.3.1.1。

13.3.3.1.2 硒标准中间溶液：100 ng/mL

见 13.1.3.1.2 和 13.1.3.1.3。

13.3.3.1.3 硒标准使用溶液：5.00 ng/mL

量取硒标准中间溶液(13.3.3.1.2)5.00 mL 于 100 mL 量瓶中，加入 2 mL(1＋2)盐酸溶液(13.3.3.6)加水至标线，混匀(临用前配制)。

13.3.3.2 亚硫酸钠溶液：50 g/L

称取 5 g 亚硫酸钠($Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$)于 50 mL 烧杯中，加水溶解，转入 100 mL 量瓶，加水至标线，混匀。

13.3.3.3 柠檬酸三铵-EDTA-2Na 混合溶液

称取 5 g 柠檬酸三铵[$(NH_4)_3 \cdot C_6H_5O_7$]和 2 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na $\cdot$ $2H_2O$，优级纯)于 100 mL 烧杯中，加水溶解并稀释至 100 mL，混匀。

13.3.3.4 碘酸钾溶液：12 g/L

称取 1.2 g 碘酸钾(KIO_3，优级纯)加水溶解并稀释至 100 mL，混匀。

13.3.3.5 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，加水溶解后转入 200 mL 量瓶中，加入 60 mL 氢氧化铵(NH_4OH，ρ＝0.90 g/mL，优级纯)，加水至标线，混匀后转存于聚乙烯塑料瓶中。

13.3.3.6 盐酸溶液：1＋2

1 份体积盐酸(HCl，ρ＝1.19 g/mL，超纯)与 2 份体积水混合。

13.3.3.7 硝酸(HNO_3)：ρ＝1.42 g/mL，优级纯。

13.3.3.8 高氯酸溶液：1＋1

高氯酸($HClO_4$，ρ＝1.67 g/mL 优级纯)缓缓地注入等体积水中，混匀。

13.3.4 仪器及设备

——极谱仪：具有二次导数性能的示波谱仪；

——三电级系统：滴汞电极、甘汞电极，铂电极；

——电热板：铺上 3 cm 厚的细沙(沙浴)；

——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

分别量取 0，0.20，0.40，0.60，0.80 及 1.20 mL 硒标准使用溶液(13.3.3.1c)于 5 mL 烧杯中，加入 0.3 mL 高氯酸溶液(13.3.3.8)，于 200℃沙浴上加热至刚冒浓白烟，取下冷却；

13.3.5.1.1 加入 0.5 mL 柠檬酸三铵-EDTA-2Na 盐混合溶液(13.3.3.3)，0.5 mL 亚硫酸钠溶液(13.3.3.2)，混匀。放置 20 min。

13.3.5.1.2 加入 1.0 mL 氟化铵-氢氧化铵缓冲溶液(13.3.3.5)，混匀。加入 0.5 mL 碘酸钾溶液(13.3.3.4)，混匀后加盖放置 10 min。

13.3.5.1.3 于起始电压－0.60 V 处，用导数部分记录硒的催化波的峰电流值(I_{pi})及标准空白的峰电流值(I_{p0})。峰电位为－0.86 V。将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A8 中。

13.3.5.1.4 用峰电流值($I_{pi}-I_{po}$)为纵坐标,相应的硒量(ng)为横坐标,绘制标准曲线。将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A8 中校准曲线图栏内。

13.3.5.2 样品的消化

称取 0.1 g(±0.001 g)经烘干的沉积物样品于 50 mL 石英烧杯中,用几滴水润湿,加入 2 mL 硝酸(13.3.3.7)盖上表面皿,于 150～180℃沙浴上加热 20 min 左右,取下稍冷,加入 1.5 mL 高氯酸溶液(13.3.3.8),于 200℃沙浴上蒸至刚冒浓白烟,取下稍冷,补加 2 mL 硝酸(13.3.3.7),继续加热冒烟至溶液剩下约 0.5 mL(不能蒸干),用少许水淋洗杯壁及表面皿,再蒸至刚冒浓白烟。取下冷却后,加入 2.0 mL(1+2)盐酸溶液(13.3.3.6),加盖于 100℃的电热板上微热 5 min,浸提残渣。用水洗去表面皿,全量转入 25 mL 量瓶,加水至标线,混匀,放置澄清。

13.3.5.3 样品的测定

量取样品消化澄清溶液 1～5 mL,于 5 mL 烧杯中,加入 0.2 mL 高氯酸溶液(13.3.3.8),于 200℃沙浴上蒸至刚冒浓白烟,取下冷却后,以下同 13.3.5.1.2～13.3.5.1.4 步骤,记录样品溶液的峰电流值(I_{ps})及分析空白峰电流值(I_{pb})。用($I_{ps}-I_{pb}$)的值从标准曲线中查出相应的硒量(ng)。

13.3.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A9 中,按下式计算沉积物干样中硒的含量。

$$W_{Se}=\frac{mV_1}{MV_2}\times 10^{-3}$$

式中:W_{Se}——沉积物干样中硒的含量,质量比,10^{-6};

m——标准曲线上查得的硒量,ng;

V_1——样品消化溶液的体积,mL;

V_2——样品测定分样的体积,mL;

M——样品的称取量,g。

13.3.7 精密度和准确度

13.3.7.1 精密度

六个实验室分析同一沉积物标准参考样,内含硒 W0.38×10^{-6},铜 W45.4×10^{-6},铅 W71.9×10^{-6},镉 W2.40×10^{-6},锌 W261.4×10^{-6},铬 W49.7×10^{-6},砷 W56.2×10^{-6},汞 W0.22×10^{-6},重复性标准偏差(S_r)W 为 0.04×10^{-6},重复性相对标准偏差为 10.5%。再现性标准偏差(S_R)W 为 0.014×10^{-6}。再现性相对标准偏差为 3.7%。

13.3.7.2 准确度

六个实验室分析上述标准参考样,相对误差为 3.3%。

13.3.8 注意事项

13.3.8.1 在样品消化中,加高氯酸于电热板上加热冒白烟时不能蒸干,否则结果会偏低。样品消化液加高氯酸加热这一步,其蒸发后剩下的高氯酸体积应与标准溶液加高氯酸蒸至刚冒浓白烟取下的体积相同。

13.3.8.2 样品消化时,有机质必须除尽。加入(1+2)盐酸提取前的溶液应呈无色,含铁量较高时应呈淡黄色。

13.3.8.3 样品消化溶液中硒的浓度若超过 6 ng/mL 时,必须经过适当稀释后测定。

13.3.8.4 测试时的适宜室温为 15～25℃,若室温高于 25℃,加入缓冲溶液及碘酸钾溶液后,需在冷水浴中放置 10 min,再进行测定,否则测定的结果不稳。

13.3.8.5 为了使测试结果稳定,样品消化液在加入碘酸钾溶液后应在半小时内测定完毕。若样品数目多,应分小批量加入极谱底液。但标准曲线制定时不受时间影响。

14 油类

14.1 荧光分光光度法

14.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于沉积物中油类的测定。

检出限(W):2×10^{-6}。

14.1.2 方法原理

沉积物风干样中的油类经环已烷萃取,用激发波长 310 nm 照射,于 360 nm 波长处测定相对荧光强度,其相对荧光强度与环已烷中芳烃的浓度成正比。

14.1.3 试剂及其配制

除非另作说明,所用试剂为分析纯,水为蒸馏水或等效纯水。

14.1.3.1 活性碳:市售色层分析用活性碳,60 目。

处理:用 2 mol/L 盐酸浸泡 2 h,依次用自来水、蒸馏水冲洗至中性。倾出水分后,用 2 mol/L 氢氧化钠浸泡 2 h,同上步骤依次冲洗至中性,于 100℃烘干。

活化:将烘干的活性碳放入瓷坩埚中,盖好盖子,于 500℃高温炉内活化 2 h。

14.1.3.2 环已烷:市售环已烷(C_6H_{12})经层析柱脱芳后才可使用。

处理方法:用环已烷充分地浸泡活性碳(14.1.3.1,排除尽活性碳中的空气),边搅拌边倒入玻璃层析柱中,装柱时要注意避免出现气泡。将环已烷倾入柱中,初始流出的环已烷质量较差,注意检查流出的环已烷的相对荧光强度,当其小于标准油品(0.1 mg/mL)相对荧光强度的 1%时,以每分钟 60～100 滴的流速,将流出的环已烷收集于清洁的玻璃容器中。

14.1.3.3 标准油:统一提供的指定油品。

14.1.3.4 油标准贮备溶液:1.00 mg/mL

于称量瓶中准确称取 100 mg 标准油,加环已烷(14.1.3.2)溶解,全量转入 100 mL 量瓶中并稀释至标线,混匀。

14.1.3.5 油标准使用溶液:0.500 g/L

量取 25.0 mL 油标准贮备溶液(14.1.3.4)于 50 mL 量瓶中,加环已烷(14.1.3.2)至标线,混匀。

14.1.4 仪器及设备

——荧光分光光度计:

仪器测定参数:激发波长 310 nm,发射波长 360 nm,激发和发射狭缝 10±1 nm,负高压及增益值适度即可;

——玻璃层析柱:直径约 25 mm,长度约 900 mm;

——一般实验室常备仪器和设备。

14.1.5 分析步骤

14.1.5.1 绘制标准曲线

14.1.5.1.1 分别量取 0,0.10,0.30,0.50,0.70,0.90 mL 油标准使用溶液(14.1.3.5)于 6 支 25 mL 具塞比色管中,加环已烷(14.1.3.2)至标线,混匀(油浓度分别为 0,2.00.6.00,10.0,14.0,18.0 μg/mL);

14.1.5.1.2 依次用 1 cm 石英测定池,按选定的仪器技术参数测定荧光强度(I_i 及 I_0),将数据记入 GB 17378.4—1998附录表 A11 中。以荧光强度(I_i-I_0)为纵坐标,相应油浓度为横坐标,绘制标准曲线。将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A11 中校准曲线图栏内。

14.1.5.2 样品的测定

称取 0.3～3 g(±0.01 g)风干的沉积物样品,于 25 mL 具塞比色管中,于 20℃以上环境条件下,加环已烷(14.1.3.2)至标线,塞紧管塞,强烈振荡 2 min,在相同温度下放置 1 h,再强烈振荡 2 min,静置

浸泡 5 h，其间不时摇动，制成样品浸取液。移取上清液于 1 cm 石英测定池中，按选定的仪器技术参数，测定样品的荧光强度(I_s)及分析空白荧光强度(I_b)。以(I_s-I_b)的值从标准曲线上查出相应的油的浓度(μg/mL)。

14.1.6 记录与计算

将测得的数据记录在 GB 17378.4—1998 附录表 A10 中，按下式计算沉积物干样中油类的含量。

$$W_{oil}=\frac{\rho V}{M(1-W_{H_2O})}$$

式中：W_{oil}——沉积物干样中油类的含量，质量比，10^{-6}；

ρ——从标准曲线上查得的油的浓度，μg/mL；

V——样品浸取液的体积，mL；

M——样品的称取量，g。

W_{H_2O}——风干样的含水率，%。

14.1.7 精密度

五个实验室测定添加大庆原油其质量比为 400×10^{-6}的水系沉积物样品，重复性相对标准偏差为 2.9%。

14.1.8 注意事项

14.1.8.1 整个操作程序应严防沾污。

14.1.8.2 玻璃容器用过后用(1+1)硝酸浸泡、洗涤、烘干。

14.2 重量法

14.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于油污较重海区沉积物中油类含量的测定。

检出限(W)：20×10^{-6}。

14.2.2 方法原理

沉积物样品中的油类用正己烷萃取，蒸发除去正己烷，称重，计算沉积物中油类的含量。

14.2.3 试剂及其配制

未另作说明的试剂均为分析纯。

14.2.3.1 水：用加有高锰酸钾的自来水蒸馏后制得。

14.2.3.2 正己烷：(C_6H_{14})。

14.2.3.3 层析活性炭：

300℃活化 7 h。

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

14.2.3.5 无水硫酸钠

无水硫酸钠(Na_2SO_4)于 500℃灼烧 4 h，贮于小口试剂瓶中。

14.2.3.6 硫酸钠溶液：30 g/L

称取 30 g 硫酸钠($Na_2SO_4\cdot9H_2O$)溶于水中，加水至 1 L，混匀。

14.2.3.7 氢氧化钾-乙醇溶液：0.5 mol/L

称取 28 g 氢氧化钾溶于少量水(14.2.3.1)中，加 95%乙醇至 1 L，混匀后贮于聚乙烯瓶中。

14.2.3.8 油标准溶液：5.00 mg/mL

称取 0.500 g 统一提供的指定油品于 10 mL 烧杯中，加入少量正己烷(14.2.3.2)溶解，用定量滤纸滤入 100 mL 量瓶中，用正己烷(14.2.3.2)洗涤烧杯数次，滤液并入量瓶中，用正己烷(14.2.3.2)稀释至标线，混匀。置于冰箱中可保存 3 个月。

14.2.4 仪器及设备

——分析天平：感量 0.01 mg；

——康氏振荡器；

——恒温水浴锅；

——K·D 浓缩器；

——玻璃注射器(带穿刺针头)：10 mL；

——铝箔槽：用铝箔自制，体积约 2 mL。使用前于 70℃烘至恒重(两次称重的重量差小于 0.2 mg)；

——一般实验室常备仪器及设备。

14.2.5 分析步骤

14.2.5.1 校正系数的测定

14.2.5.1.1 分别称取 5.000 g 未受油沾污的已风干的沉积物样品，放入 9 个 50 mL 具塞比色管中，其中 6 支各加 0.50 mL 油标准溶液(14.2.3.8)，另三支是用来测试沉积物本底加分析空白的残渣重。

14.2.5.1.2 加 15 mL 正己烷(14.2.3.2)，加盖振荡 2 min，静置分层，用玻璃注射器吸出正己烷萃取液，注入盛有 20 mL 硫酸钠溶液(14.2.3.6)的 60 mL 锥形分液漏斗中。再用 10 mL 正己烷(14.2.3.2)萃取 1 次，静置分层，吸出萃取液，合并于锥形分液漏斗中。

14.2.5.1.3 于原比色管中加入 10 mL 硫酸钠溶液(14.2.3.6)，将正己烷相吸出合并于上述锥形分液漏斗中。

14.2.5.1.4 振荡锥形分液漏斗 2 min，静置分层后，弃去水相(下层)。再用 20 mL 硫酸钠溶液(14.2.3.6)重复洗涤 2 次，弃去水相。用滤纸卷吸干锥形分液漏斗下端管颈内水份。将萃取液放入 25 mL具塞比色管中。

14.2.5.1.5 加 2 g 无水硫酸钠(14.2.3.5)，振荡后放置 30 min。

14.2.5.1.6 将脱水的萃取液倾入 K·D 浓缩器中，并用少量正己烷(14.2.3.2)洗涤含脱水剂的具塞比色管 2 次，合并于 K·D 浓缩器中。在 70～78℃水浴上浓缩至 0.5～1 mL。

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

14.2.5.1.8 将铝箔槽置于干燥器内，1 h 后称重。

14.2.5.1.9 校正系数按下式计算：

$$K = \frac{\overline{m}_1 - \overline{m}_2}{m_0}$$

式中：K——校正系数；

$\overline{m}_1$——沉积物本底加油标准的回收量平均值，mg；

$\overline{m}_2$——沉积物本底加分析空白的残渣重的平均值，mg；

m_0——油标准的加入量，mg。

14.2.5.2 样品的测定

称取 5 g 已风干的样品(±0.001 g)，于 50 mL 具塞比色管中，按 14.2.5.1.2.～14.2.5.1.8 步骤测定样品中油类的重量(m_s)。

按 14.2.5.1.2～14.2.5.1.8 步骤称量分析空白残渣重(m_b)。

14.2.6 记录与计算

将称得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A12 中，按下式计算沉积物干样中油类的含量：

$$W_{oil} = \frac{m_s m_b}{KM(1 - W_{H_2O})} \times 1\,000$$

式中：W_{oil}——沉积物干样中油类的含量，质量比，10^{-6}；

m_s——样品萃取液中的油类重，mg；

m_b——分析空白萃取液中的残渣重，mg；

K——校正系数；

M——样品的称取量，g；

W_{H_2O}——风干样的含水率，%。

14.2.7 精密度和准确度

平行 6 次测定二组沉积物试样，油类含量质量比分别为(720±40)×10^{-6}和(5 660±290)×10^{-6}，相对标准偏差，分别为 6.1 和 5.1%。

五个实验室用大港原油试验本法的回收率，结果为(85±5)%。

14.2.8 注意事项

14.2.8.1 所用玻璃器皿用去污粉和重铬酸钾洗液洗净，依次用自来水，蒸馏水漂洗，在 150℃烘箱中烘干。量瓶、吸液管自然晾干，使用前用正己烷洗涤 2 次。

14.2.8.2 用过的活性炭和正己烷经处理后可重复使用。

14.2.8.3 铝箔槽的铝箔自重应尽量轻些，以提高测定准确度。制作时，边缘应避免有折痕，以防止石油由折线处爬出损失。

14.2.8.4 若用重量法测定沉积物干样中石油的含量，则在称样后加入 30 mL 氢氧化钾-乙醇溶液(14.2.3.7)混匀后加盖，在室温下皂化 15 h，最初 2 h 内，每 0.5 h 振摆试管一次。以下按 14.2.5.1.1～14.2.5.1.7 步骤进行。校正系数的测定中也相应地增加此皂化步骤。

14.3 紫外分光光度法

14.3.1 适用范围和应用领域

本法适用于近岸，河口沉积物油类的测定。

检出限(W)：3×10^{-6}。

14.3.2 方法原理

沉积物用正己烷萃取，萃取液进行紫外分光光度测定，用统一提供的标准油品作参考标准，计算沉积物中油类的含量。

14.3.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂均为分析纯。

14.3.3.1 水：用加有高锰酸钾的自来水蒸馏后制得。

14.3.3.2 正己烷：(C_6H_{14})。

市售正己烷(C_6H_{14})使用前于波长 225 nm 处，以水(14.3.3.1)作参比，测定其透光率，当透光率大于 90%时，才可使用，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(14.3.3.4)，在康氏振荡器上振荡 1 h，弃去硫酸相。重复上述操作，直至硫酸相近无色为止。经酸洗的正己烷用蒸馏法提纯或转入另一小口试剂瓶中，加 7 g 层析活性碳(14.3.3.3)，在康氏振荡器上振荡 4 h，澄清后把正己烷倾出，贮存于小口试剂瓶中。纯化后的正己烷需再检查透光率，合格后才可使用。

14.3.3.3 层析活性炭：300℃活化 7 h。

14.3.3.4 硫酸(H_2SO_4)：ρ=1.84 g/mL。

14.3.3.5 硫酸钠溶液：30 g/L

称取 30 g 硫酸钠($Na_2SO_4 \cdot 9H_2O$)溶于水中，加水至 1 L，混匀。

14.3.3.6 油标准贮备溶液：5.00 mg/mL

同 14.2.3.8。

14.3.3.7 油标准使用溶液：200 μg/mL

量取 2.00 mL 油标准贮备溶液(14.3.3.6)于 50 mL 量瓶中，加正己烷至标线，混匀。置于冰箱中可保存 1 个月。

14.3.4 仪器及设备

——紫外分光光度计；

——石英测定池:1 cm;

——康氏振荡器;

——玻璃注射器(带穿刺针头):10 mL;

——一般实验室常备仪器及设备。

14.3.5 分析步骤

14.3.5.1 绘制标准曲线

14.3.5.1.1 分别量取 0,0.25,0.50,0.75,1.00,1.25 mL 油标准使用溶液(14.3.3.7)放入盛有少量正己烷(14.3.3.2)的 10 mL 量瓶中,加正己烷(14.3.3.2)至标线,混匀。此溶液每毫升分别含 0,5.00,10.0,15.0,20.0,25.0 μg 油。

14.3.5.1.2 将溶液盛于 1 cm 石英测定池中,于波长 225 nm 处,以标准空白液作参比,测定吸光值(A_i)。

将测得的吸光值 A_i 记入 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中,以吸光值 A_i 为纵坐标,相应的油浓度(μg/mL)为横坐标,绘制标准曲线。将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中校准曲线图栏内。

14.3.5.2 样品的测定

14.3.5.2.1 萃取

称取 2 g(±0.001 g)风干的沉积物样品,于 50 mL 具塞比色管中,加 15.0 mL 正己烷(14.3.3.2),加盖振荡 2 min,待分层后,用玻璃注射器吸出正己烷萃取液,注入盛有 20 mL 硫酸钠溶液(14.3.3.5)的 60 mL 锥形分液漏斗中,用 10.0 mL 正己烷(14.3.3.2)重复萃取一次,静置分层,将萃取液吸出并入分液漏斗中。

于原比色管中加入 10 mL 硫酸钠溶液(14.3.3.5),将析出的正己烷吸出合并于上述分液漏斗中。振荡分液漏斗 2 min,静置分层后,弃去水相(下层)。再用 20 mL 硫酸钠溶液(14.3.3.5)重复洗涤 2 次,弃去水相,用滤纸卷吸干锥形分液漏斗下端管颈内的水分,将萃取液放入 25 mL 具塞比色管中。

14.3.5.2.2 测定

按 14.3.5.1 步骤测定萃取液的吸光值(A_s)。同时测定分析空白吸光值(A_b)。

14.3.5.3 萃取效率系数的测定

分别称取 2 g 已风干未受油沾污的沉积物样品于 9 支 50 mL 具塞比色管中,其中 6 支各加入 1.00 mL石油标准使用溶液(14.3.3.7)以下按(14.3.5.2.1)步骤进行萃取,按(14.3.5.1.2)步骤测定吸光值,从标准曲线上查出相应的油的浓度及计算出回收量并按下式计算萃取效率系数。

$$K = \frac{\overline{m}_1 - \overline{m}_2}{m_0}$$

式中:K——萃取效率系数;

$\overline{m}_1$——沉积物本底加油标准的回收量平均值,μg;

$\overline{m}_2$——沉积物本底加分析空白的平均值,μg;

m_0——油标准的加入量,μg。

14.3.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A2 中,按下式计算沉积物干样中油的含量:

$$W_{oil} = \frac{\rho V}{KM(1 - W_{H_2O})}$$

式中:W_{oil}——沉积物干样中油类的含量,质量比,10^{-6};

ρ——从标准曲线上查出的油的浓度,μg/mL;

V——正己烷萃取液体积,mL;

K——萃取效率系数;

M——样品的称取量，g；

W_{H_2O}——风干样的含水率，%。

14.3.7 精密度和准确度

14.3.7.1 精密度

平行 6 次测定二组沉积物样，油含量质量比分别为$(80.1\pm1.4)\times10^{-6}$和$(300\pm8.3)\times10^{-6}$，相对标准偏差分别为 1.7%和 2.8%。

14.3.7.2 准确度

六个实验室用大港原油考核本方法准确度，回收率为(96±5)%。

14.3.8 注意事项

14.3.8.1 所用玻璃器皿用去污粉和重铬酸钾洗液洗净，依次用自来水，蒸馏水淋洗，在 150℃烘箱中烘干。量瓶、吸管自然晾干，使用前用脱芳正己烷洗涤 2 次。

14.3.8.2 测定池易被沾污，要注意保持洁净，使用前须校正测定池的误差。

14.3.8.3 用过的活性炭和正己烷经处理后可重复使用。

14.3.8.4 塑料、橡胶材料对测定有干扰，应避免接触。

14.3.8.5 若用本法测定沉积物中石油的含量，则在称样后加 20 mL 氢氧化钾-乙醇溶液(14.2.3.7)，混匀后加盖，在室温下皂化 15 h(最初 2 h 内，每隔半小时振摆试管一次)后再用正己烷萃取测定。萃取效率系数的测定中也相应地增加此皂化步骤。该时，氢氧化钾-乙醇溶液的用量为 1.00 mL。95%乙醇的试剂空白吸光值大于 0.01 时，应该用蒸馏法提纯。

15 666、DDT

15.1 气相色谱法

15.1.1 适用范围和应用领域

本方法适用于沉积物样品中 666、DDT、狄氏剂的测定。

与农药共萃取的硫化物，脂肪，类脂物及色素是测定的主要干扰物。分别用铜粉和佛罗里土除去。

多氯联苯与 666、DDT，狄氏剂的色谱峰互相重叠而干扰测定，用微型活性碳柱使之相互分离。

检出限(W)分别为：α-666，3 pg，γ-666，4 pg，β-666，3pg，δ-666，5 pg，pp′-DDE，4pg，op′-DDT，11 pg，pp′-DDD，6pg，pp′-DDT，18 pg，狄氏剂 2 pg。

15.1.2 方法原理

沉积物中 666、DDT，狄氏剂用正己烷-丙酮混合溶剂作为提取剂，用索氏提取器回流提取，将提取液浓缩，柱分离，再浓缩后注入色谱柱被层析分离为具有不同保留时间的单一纯组份。通过电子捕获检测器时，各组分的响应值与各组份含量成正比。将所得色谱图与标准色谱图相比较，计算出各被测物的含量。

15.1.3 试剂及其配制

除非另有说明，所有试剂为分析纯，水为纯水。

15.1.3.1 正己烷、丙酮、苯、二氯甲烷均分别用全玻璃蒸馏器蒸馏提纯。在常压下分别收集馏分。正己烷〔$H_3C(CH_2)_4CH_3$〕收集 68℃馏分，丙酮(CH_3COCH_3)收集 56℃馏分，苯(C_6H_6)收集 80℃馏分，二氯甲烷(CH_2Cl_2)收集 38～39℃馏分。各取 100 mL 浓缩至 1 mL，分别注入色谱柱，应无明显的杂质峰(允许有可忽略不计的杂质峰存在)。

15.1.3.2 无水硫酸钠：粒状。

无水硫酸钠(Na_2SO_4)在高温炉中于 300℃处理 2 h，冷至室温，用正己烷在索氏抽提器中萃取 2 h，冷却，待溶剂挥发后，于 130℃干燥。

15.1.3.3 佛罗里土(即硅镁吸附剂)：100～200 目。

在 650℃高温炉中处理 2 h，用前在恒温箱内于 130℃活化 4 h，冷至室温，每 100 g 佛罗里土加

3～5 mL水去活性。置于具塞瓶中备用，7 天内有效。逾期须重新进行活化-去活性处理。

15.1.3.4 活性碳：40～180 目

将 20～35 目色谱用活性碳研细，筛取 40～180 目部分，置于滤纸筒内，放入索氏抽提器中，用丙酮(15.1.3.1)提取 4 h，冷却后，用烧结玻璃漏斗或布氏漏斗抽滤，滤饼用冷的丙酮洗两次，抽干。待丙酮挥发干尽后于 130℃恒温箱内活化 2 h，冷却，保存在具塞玻璃瓶中备用。

15.1.3.5 铜粉：200 目，纯度 99.8%

用(1+1)盐酸溶液浸洗半分钟，倾去酸，用水洗至中性，再用丙酮(15.1.3.1)洗数次，通氮气吹干，保存在充有氮气的具塞玻璃瓶中备用。

15.1.3.6 玻璃棉

先用正己烷(15.1.3.1)后用丙酮(15.1.3.1)浸泡，洗涤，待溶剂挥发干尽后，于 200℃恒温箱内处理 2 h，冷却，保存在具塞玻璃瓶中。

15.1.3.7 气相色谱材料

固定液 OV-17，OV-210，担体 80～100 目，Chromosorb W · AW · DMCS，硅烷化玻璃棉。

15.1.3.8 月桂酸(十二碳酸，$CH_3(CH_2)_{10}COOH$)。

15.1.3.9 氢氧化钠：粒状。

15.1.3.10 有机氯农药标准物：α-666，γ-666，β-666，δ-666，pp′-DDE，op′-DDT，pp′-DDD，pp′-DDT，狄氏剂，纯度均为 99.0%。

15.1.3.11 有机氯农药标准溶液

用正己烷(15.1.3.1)配制标准溶液，贮存于量瓶中。

15.1.3.11.1 有机氯农药标准贮备溶液：1.00 mg/mL

分别称取 α-666，γ-666，β-666，δ-666，pp′-DDE，op′-DDT，pp′-DDD，pp′-DDT，狄氏剂(15.1.3.10)各 25.0 mg，放入 9 个 25 mL 量瓶中，以正己烷(15.1.3.1)(β-666 先用少量苯)溶解并稀释至标线，混匀。

15.1.3.11.2 有机氯农药混合标准中间溶液

各组分浓度见表 9。

分别量取 1.00 mL α-666，γ-666，δ-666；5.00 mL β-666，pp′-DDE，op′-DDT，10.0 mL，pp′-DDD，pp′-DDT 及 2.00 mL 狄氏剂标准贮备溶液(15.1.3.11.1)，合并于 100 mL 量瓶中，加正己烷(15.1.3.1)至标线，混匀。

15.1.3.11.3 有机氯农药混合标准使用溶液

各组分浓度见表 9。

a) 标准使用溶液 A

量取 1.00 mL 有机氯农药混合标准中间溶液(15.1.3.11.2)于 100 mL 量瓶中，加正己烷(15.1.3.1)至标线，混匀。

b) 标准使用溶液 B

各组分浓度见表 9。

移取 1.00 mL 标准使用溶液 A(15.1.3.11.3)于 10 mL 量瓶中，加正己烷(15.1.3.1)至标线，混匀。

表 9　标准溶液一览表

名　　称	贮备溶液		中间溶液		标准 A 液		标准 B 液	
	mg 数	mg/mL	贮备溶液 mL	μg/mL	取中间溶液 mL	浓　度 μg/mL	取 A 液 mL	μg/mL
α-666	25	1.00	1.00	10.0		0.10		0.010
γ-666	25	1.00	1.00	10.0		0.10		0.010
β-666	25	1.00	5.00	50.0		0.50		0.050
δ-666	25	1.00	1.00	10.0		0.10		0.010
pp′-DDE	25	1.00	5.00	50.0	1.00	0.50	1.00	0.050
op′-DDT	25	1.00	5.00	50.0		0.50		0.050
pp′-DDD	25	1.00	10.0	100		1.00		0.100
pp′-DDT	25	1.00	10.0	100		1.00		0.100
狄氏剂	25	1.00	2.00	20.0		0.20		0.020
定容体积(mL)	25		100		100		10.0	
溶剂	正己烷		正己烷		正己烷		正己烷	

15.1.4　仪器及设备

——气相色谱仪：配有 Ni^{63} 电子捕获检测器；

——索氏(Soxhlet)抽提器；

——K-D 浓缩器：附有 1、5、10 mL 刻度浓缩管；

——高温炉；

——电热恒温水浴锅；

——电热恒温烘箱；

——真空泵；

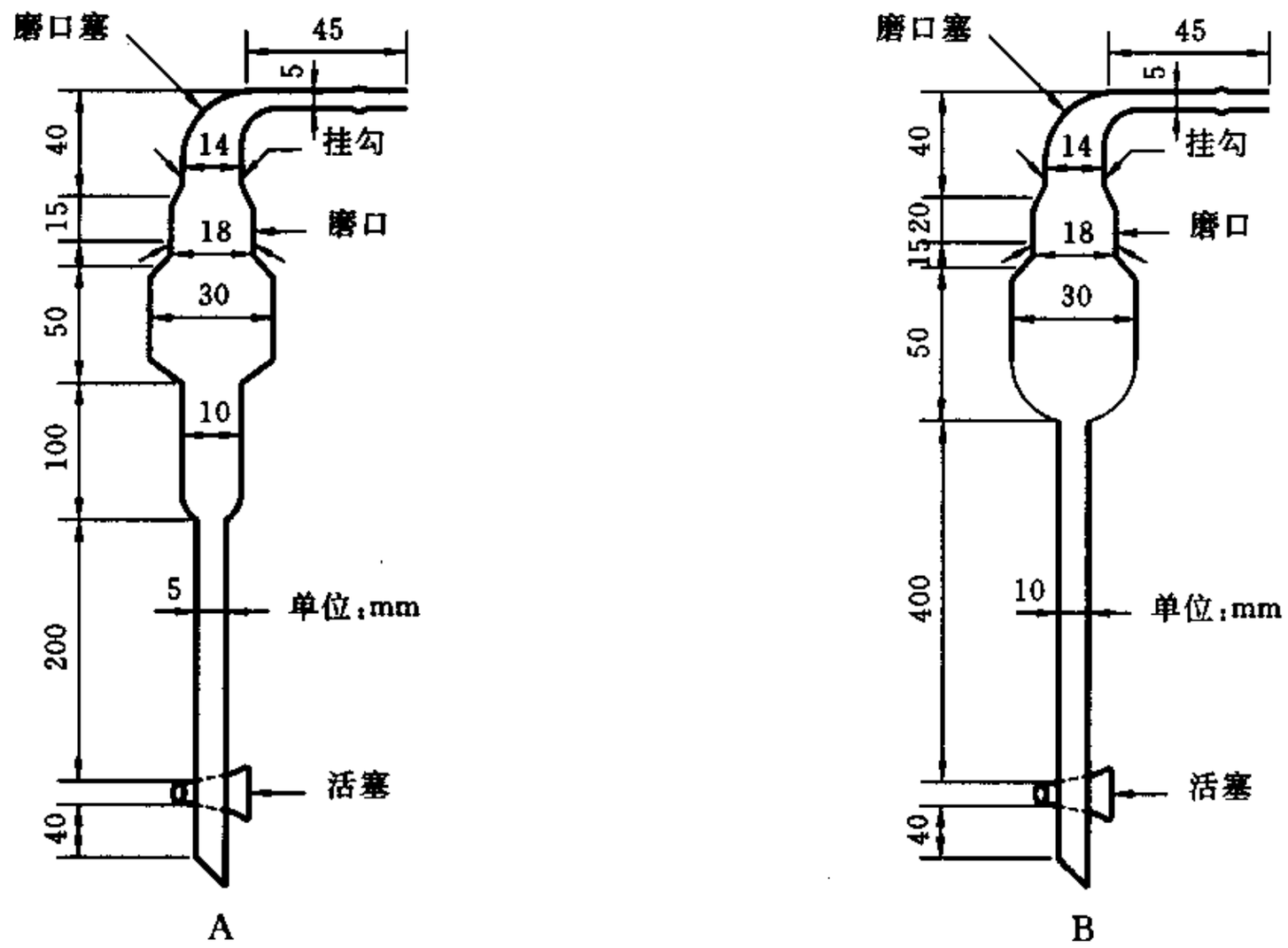
——活性碳玻璃层析柱；

见图 7A；

——佛罗里土玻璃层析柱：

见图 7B；

——一般实验室常备仪器和设备。



A—活性炭分离玻璃柱；B—佛罗里土净化(玻璃)柱

图 7　层析柱

15.1.5 分析步骤

15.1.5.1 气相色谱仪的准备

15.1.5.1.1 色谱柱:长 2 m,内径 3 mmU 形硬质玻璃管,填充 2%OV-17 和 4%OV-210〔担体为 80～100 目,Chromosorb W·AW·DMCS 固定相(15.1.3.7)〕。

15.1.5.1.2 色谱柱的制备和老化

1) 涂渍固定相

称取 0.20 gOV-17 和 0.40 gOV-210(15.1.3.7)于烧杯中,加适量丙酮(15.1.3.1)溶解,将 10 g Chromosorb W·AW·DMCS 担体(15.1.3.7)倒入丙酮溶液中,搅匀并使液面高于担体层,轻轻搅拌。待溶剂自然挥发近干后,于 50℃干燥。

2) 装柱

将 U 形玻璃管一端塞上玻璃棉(15.1.3.6),外包纱布,接在真空泵上,另一端接一小漏斗,将涂渍好固定相的担体(15.1.5.1.2)装入柱中,边装边抽气,轻轻敲打使玻璃柱填实,取下小漏斗及玻璃棉。塞入硅烷化玻璃棉(15.1.3.7)。

3) 老化

将色谱柱与色谱仪柱炉连接,一端与进样口连接,另一端暂不接检测器,通入流速为 30 mL/min 的高纯氮气,炉温升至 110℃处理 1 h 后再升至 200℃处理 2 h,最后于 240℃老化 16 h,冷至室温,将色谱柱一端与检测器连接,将炉温升至操作温度,将载气流速调至 60 mL/min 冲洗 8 h,直至基线漂移不大于规定值。稳定后,可用于分析。

15.1.5.2 色谱技术参数

柱温:200℃。

注射室和检测室温度:240℃。

载气:高纯氮气(99.99%),柱后流速 60 mL/min。

电流:1.0 mA。

量程:10。

用微处理机记录谱图,纸速:2.5 mm/min,衰减:2 或 4,其余参数根据要求设定。

15.1.5.3 色谱柱分离性能的检查

按色谱仪技术参数注射混合标准使用溶液 B(15.1.3.11)进行测定。若 666 四个异构体的谱峰能分开,pp′-DDE 与狄氏剂两相邻峰在峰高一半处能分开,说明色谱柱分离性能良好,可用于分析。若在半峰高三分之一处分开,说明分离性能差,应重新制备色谱柱,直至达到上述分离要求。

15.1.5.4 样品的萃取

称取 20.0 g 风干的沉积物样品于 100 mL 烧杯中,加入 4 g 无水硫酸钠(15.1.3.2),混匀。装入预先用正己烷(15.1.3.1)处理过的圆形滤纸筒内,放入索氏提取器中,加 150 mL 正己烷-丙酮(1+1)溶剂(15.1.3.1),于 60℃水浴中回流提取 8 h,冷至室温。

加入 1.0 g 铜粉(15.1.3.5)不定时地摇动半小时,静置后,提取液通过装有 5.0 g 硫酸钠(15.1.3.2)的层析玻璃柱(400 mm×10 mm 内径)滤去铜粉,收集于 K-D 浓缩器中,置于约 60℃水浴中,通入氮气,浓缩至 1.0 mL,待净化。

15.1.5.5 净化和分离

15.1.5.5.1 佛罗里土净化

1) 装柱:在柱(图 7B)的底部放置少量玻璃棉(15.1.3.6),关闭活塞,加入 20 mL 正己烷(15.1.3.1)后,依次加入 10 mm 高的硫酸钠(15.1.3.2)和 5.0 g 佛罗里土(15.1.3.3,佛罗里土用量见附录 A),轻轻敲击柱子使之填充均匀并无气泡。于佛罗里土上部再加 10 mm 高的硫酸钠(15.1.3.2)层。排出过量正己烷至刚淹没硫酸钠层,关并闭活塞。

2) 净化:将浓缩至 1.0 mL 的正己烷-丙酮提取液(15.1.5.4)放入柱内,并用少量正己烷

(15.1.3.1)洗涤浓缩管,洗涤液也倒入柱内。打开活塞,流出液收集于K-D浓缩器中,当液面流至刚淹没硫酸钠层时,加入100 mL二氯甲烷-正己烷(15.1.3.1)(30＋70)混合溶剂进行淋洗(流速2～4 mL/min)。将盛洗脱液的K-D浓缩器置于75～80℃水浴中,通入氮气,浓缩至0.5 mL,加正己烷(15.1.3.1)至1.0 mL。取1～5 μL进行色谱分析,在相同色谱技术参数条件下,注入与样品中666浓度接近和体积相同的标准使用溶液(15.1.3.11.3)进行色谱分析,根据样品谱图和标准谱图,用(15.1.6.1)方法定性,用(15.1.6.2)方法计算沉积物中666的含量。

15.1.5.5.2 微型活性碳层析柱分离

装柱:先于柱(图5-7A)的底部放置少量玻璃棉(15.1.3.6),关闭活塞。加入20 mL丙酮(15.1.3.1),随后边轻敲柱子边依次装入10 mm高的硫酸钠(15.1.3.2)层和1.0 g活性碳(15.1.3.4)。为了使填充均匀、紧密及无气泡,可在柱顶空气导管处接上双联橡皮球并压入空气,同时打开活塞排出丙酮。观察柱内填充物中有无气泡,(如仍有气泡,可加入10～20 mL丙酮,压入空气,同时打开活塞,将丙酮连同气泡排出)。最后在活性碳上部加入10 mm高的硫酸钠(15.1.3.2)层,排出过量丙酮至刚淹没硫酸钠层,关闭活塞。

分离:将1.0 mL净化液(15.1.5.5.1)放入上述柱内,用1～2 mL正己烷(15.1.3.1)洗涤浓缩管,洗涤液合并到柱内,打开活塞。流出液收集于K-D浓缩器中。当液面下降至硫酸钠层界面时,加入100 mL丙酮(15.1.3.1)淋洗(流速2～4 mL/min),收集的洗脱液含有DDT和狄氏剂,而多氯联苯被吸附在柱中不被洗脱。将盛洗脱液的K-D浓缩器置于70℃水浴中,通入氮气,浓缩至0.5 mL,加正己烷至1.0 mL。取1～5 μL进行色谱分析。在相同色谱条件下,注射与样品中DDT,狄氏剂浓度接近和体积相同的标准使用溶液(15.1.3.11.3)进行色谱分析。根据样品谱图和DDT,狄氏剂标准谱图计算样品中DDT、狄氏剂的含量。

15.1.6 记录与计算

将测得的数据记入GB 17378.4—1998附录表A13中。

15.1.6.1 定性

对比样品谱图和标准谱图中各相应组份的保留时间或相对于pp′-DDE的保留时间(pp′-DDE＝100)定性。

$$RRT = \frac{100RT}{RT_{\text{pp′-DDE}}}$$

式中:RRT——相对保留时间;

RT——农药的保留时间,min;

$RT_{\text{pp′-DDE}}$——pp′-DDE的保留时间,min。

15.1.6.2 定量

各组分的出峰顺序为α-666,γ-666,β-666,δ-666,pp′-DDE,狄氏剂op′-DDT,pp′-DDD,pp′-DDT。

用外标法以峰高或峰面积按下式计算沉积物干样中有机氯农药的含量:

666,DDT(ng/g)等于各异物体(A_1)之和。

$$W_i = \frac{khV_1}{V_2M(1 - W_{H_2O})}1\ 000$$

式中:W_i——沉积物干样中农药各异构体的残留量,质量比,10^{-9};

k——农药各异构体的仪器响应系数,ng/mm或ng/mm²;

$$k = \frac{\text{标准使用溶液中农药异构体的量(ng)}}{\text{产生的峰高(mm)或峰面积(mm}^2\text{)}}$$

h——注入待测样品中农药异构体的峰高或峰面积,mm或mm²;

V_1——净化浓缩液(15.1.5.5.1)或分离浓缩液(15.1.5.5.2)的体积,mL;

V_2——注入色谱柱的待测液的体积,μL;

M——样品的称取量，g；

W_{H_2O}——风干样的含水率，%。

15.1.7 精密度和准确度

五个实验室分析经定量添加标准的 20 g 沉积物样品，测得的精密度和准确度的平均值列于表 10。

表 10 精密度与准确度

农　药	加入量 μg	回收量 μg	平均回收率 %	重复性标准差%
666	0.814	0.157	85.32	4.0
	0.368	0.350	95.10	3.3
	0.736	0.715	97.14	3.6
DDT	1.574	1.430	90.85	4.4
	3.148	3.084	97.97	3.6
	6.296	6.249	99.25	4.7
狄氏剂	0.076	0.065	85.52	2.9
	0.152	0.134	88.16	2.8
	0.304	0.280	92.10	2.9
注：将上述农药加到 20 g 样品中进行测定				

15.1.8 注意事项

15.1.8.1 每批佛罗里土的吸附容量不完全相同，佛罗里土的用量可用佛罗里土的吸附容量来确定（见附录 A）。

15.1.8.2 在定量分析中，应注意如下几个问题：

1）需要经常注射标准来检查电子捕获检测器被污染的情况，及由此而产生的响应值和线性范围的变化。

2）标准使用溶液和待测样品的注入体积应相同。

3）注意同一标准使用溶液在实验开始和终了时的峰高的变化，相对值应不超过 5%。在一般情况下，注入待测样品净化液后，应接着注入标准使用溶液，两者不能相隔太久。

15.1.8.3 几种有机氯农药在色谱柱（2%OV-17＋4%OV-210/80～100 目 Chromosorb W・AW・DMCS）上相对于 pp′-DDE 的相对保留时间（*RRT*）（pp′-DDE＝100）列于表 11 供参考。

表 11 几种有机氯农药的相对保留时间

农药	α-666	γ-666	β-666	δ-666	pp′-DDE	狄氏剂	op′-DDT	pp′-DDD	pp′-DDT
RRT	24	30	36	42	100	110	140	158	188

15.1.8.4 对于脂肪、类脂物及色素含量较高的样品，需用第二支佛罗里土柱净化。

15.1.8.5 所有的器皿必须用纯水反复地洗净。

16 多氯联苯（PCB_5）

16.1 气相色谱法

16.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋、河流、湖泊沉积物中多氯联苯的测定。

与多氯联苯共萃取的硫化物、类脂物、色素及有机氯农药是主要干扰物，需分离除去。

检出限（W）：59 pg。

16.1.2 方法原理

沉积物中的多氯联苯（PCB_5），用索氏提取法萃取于正己烷-丙酮溶剂中。与 PCB_5 一起共萃取的类脂物、色素、有机氯农药、硫和硫化物等干扰物，按本方法中给定的程序被全部除尽。将仅含有 PCB_5 的

样品液注入色谱柱，当其通过电子捕获检测器时，给出响应信号值的大小与 PCB_5 含量成正比。

16.1.3 试剂及其配制

16.1.3.1 PCB_5 标准贮备溶液：500.0 μg/mL

分别称取 12.50 mg 的 PCB_3 和 PCB_5 标准物，置于 2 个 25 mL 量瓶中，用正己烷溶解并稀释至标线，混匀。

16.1.3.2 PCB_5 标准中间溶液：10.0 μg/mL

分别量取 1.00 mL 标准贮备溶液(16.1.3.1)于 2 个 50 mL 量瓶中，加正己烷至标线，混匀。

16.1.3.3 PCB_5 标准使用溶液：1.00 μg/mL

分别量取 5.00 mL 标准中间溶液(16.1.3.2)于 2 个 50 mL 量瓶中，加正己烷至标线，混匀。

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℃冰箱中，可长期保存，临用时打开。

16.1.3.4 PCB_5 混合标准使用溶液：1.00 μg/mL

分别量取等体积的 PCB_3 与 PCB_5 标准使用溶液(16.1.3.3)置于同一个具塞玻璃容器中，混匀。

其他试剂同 15.1.3。

16.1.4 仪器及设备

见 15.1.4。

16.1.5 分析步骤

16.1.5.1 气相色谱仪的准备

见 15.1.5.1。

16.1.5.2 色谱技术参数和色谱柱分离性能考查

见 15.1.5.2。

16.1.5.3 样品的萃取

见 15.1.5.4。

16.1.5.4 净化和分离

a) 佛罗里土净化

见 15.1.5.5.1。

b) 微型活性碳层析柱分离

装柱：见 15.1.5.5.2。

将定容 1.0 mL 净化液加入上述柱内，用 1～2 mL 正己烷洗涤浓缩管，洗涤液也合并到柱内。打开活塞，流出液收集于 K-D 浓缩器中。当液面下降至硫酸钠界面时，加入100 mL丙酮淋洗，流速 2～4 mL/min，收集的洗脱液为第一馏份(该馏分除含有机氯农药外，尚含少量 PCB_5)。接着改用 100 mL苯淋洗，流速同样为 2～4 mL/min，洗脱液收集于另一个 K-D 浓缩器中，为第二馏份(含多氯联苯)。将第一馏分在 70℃水浴，第二馏分在 85～90℃水浴，通入氮气，分别浓缩至 0.5 mL，加正己烷定容至1.0 mL，各取 1～5 μL 进行色谱分析。相同色谱条件下注入与样品中 PCB 浓度接近但体积相同的 PCB_5 混合标准使用溶液(16.1.3.4)进行分析。根据样品谱图和 PCB_5 标样谱图，定量出第一馏分和第二馏分中 PCB_5 的含量。第一馏分和第二馏分中的 PCB_5 含量之和，为欲测沉积物样中的 PCB_5 残留量。

16.1.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A14 中。

a) 定性：对比样品谱图和标样图谱中各相 PCB 组分峰的保留时间或相对于 pp′-DDE 的相对保留时间(pp′-DDE＝100)定性。

PCB_5 各组分在色谱柱 2%OV-17＋4%OV-210/80～100 目 Chromosorb W·AW·DMCS 上相对于 pp′-DDE 的相对保留时间(*RRT*)列于表 12 中供参考(pp′-DDE＝100)。

表 12　PCB_5 各峰的相对保留时间

PCB 峰号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
RRT	46	56	60	72	82	104	112	129	145	165	187

$$RRT = \frac{100RT}{RT_{pp'\text{-DDE}}}$$

式中：*RRT*——相对保留时间；

RT——PCB 各峰的保留时间，min；

$RT_{pp'\text{-DDE}}$——pp′-DDE 的保留时间，min；

b）定量：采用峰高外标法或峰面积外标法定量，结果按下式计算。

$$W_{PCB_i} = \frac{1\,000khV_1}{V_2M(1 - W_{H_2O})}$$

式中：W_{PCB_i}——沉积物干样中 PCB_i 的含量，质量比，10^{-9}；

k——PCB 的仪器响应系数，ng/mm 或 ng/mm^2；

$$k = \frac{\text{注入标准 } PCB_5 \text{ 的量(ng)}}{\text{产生的峰高(mm) 或峰面积(mm}^2\text{)}}$$

h——样品测试中 PCB_i 产生的峰高(mm)或峰面积(mm^2)；

V_1——第一馏分(或第二馏分)浓缩液的体积，mL；

V_2——注入色谱柱的待测液的体积，μL；

M——样品的称取量，g；

W_{H_2O}——风干样的含水率，%。

16.1.7　精密度和准确度

五个实验室分析经定量添加标准的沉积物样品，测得的精密度及准确度的平均值列于表 13。

表 13　精密度与准确度

加　入　量 μg	平均回收率 %	重复性相对标准偏差 %
1.044	81.99	3.4
2.088	93.39	3.9
4.176	95.62	4.0

16.1.8　注意事项

见 16.1.8。

17　狄氏剂

17.1　气相色谱法

见 15.1。

18　硫化物

18.1　亚甲基蓝分光光度法

18.1.1　适用范围和应用领域

本法适用于海洋、河流沉积物中硫化物的测定。

检出限(*W*)：0.3×10^{-6}。

18.1.2　方法原理

沉积物样品中的硫化物与盐酸反应生成硫化氢，随水蒸汽一起蒸馏出来，被乙酸锌溶液吸收，反应生成硫化锌。在酸性介质中当三价铁离子存在时，硫离子与对氨基二甲基苯胺反应生成亚甲基蓝，在

650 nm 波长处进行光度测定。

18.1.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂为分析纯，水为去离子水或等效纯水。

18.1.3.1 乙酸锌溶液：100 g/L

称取 50 g 乙酸锌〔$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$〕加水溶解并稀释至 500 mL，混匀。

18.1.3.2 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，预先在 120℃干燥 2 h，于干燥器中冷却至室温)溶于水中，全量转入 1 000 mL容量瓶中并加水至标线，混匀(此溶液浓度为 0.100 0 mol/L)，置于阴暗处保存(有效期为一个月)。使用前用水稀释至 0.010 0 mol/L。

18.1.3.3 无水碳酸钠(Na_2CO_3)。

18.1.3.4 碘化钾(KI)。

18.1.3.5 盐酸溶液：1+2 及 1+9

1 体积盐酸(HCl，$\rho=1.19$ g/mL)与 2 或 9 体积水混合。

18.1.3.6 硫酸溶液：$c(H_2SO_4)=3$ mol/L

量取 167 mL 硫酸(H_2SO_4，$\rho=1.84$ g/mL)在搅拌下慢慢加入水中，冷后用水稀释至 1 000 mL。

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

18.1.3.8 淀粉溶液：5 g/L

称取 1 g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，加入 100 mL 沸水，调匀，继续加热至溶液透明。冷却后加 1 mL 冰乙酸(18.1.3.7)，用水稀释至 200 mL。

18.1.3.9 硫代硫酸钠标准溶液的配制及标定：$c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)=0.01$ mol/L

称取 25 g 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)，用新煮沸并冷却的水溶解，加入 2 g 碳酸钠(18.1.3.3)，溶解后转入棕色试剂瓶中，加水至 10 L，混匀。置于阴凉处，8～10 d 后标定其浓度。

标定：量取碘酸钾溶液(18.1.3.2)15.00 mL，沿壁注入 100 mL 碘量瓶中，用少许水淋洗瓶壁，加入 0.5 g 碘化钾(18.1.3.4)，用刻度吸管沿瓶壁注放 1 mL(1+3)硫酸溶液，塞好瓶塞，轻摇混匀，用少许水封口，在暗处放置 2 min，半开瓶塞，沿瓶壁加 50 mL 水，在不断摇动下，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈浅黄色，加入 1 mL 淀粉溶液(18.1.3.8)，继续滴定至蓝色刚刚消失为止，记录滴定管读数，用下式计算硫代硫酸钠溶液的浓度。

$$c(Na_2S_2O_3)=\frac{0.010\ 0\times 15.00}{\overline{V}_S}$$

式中：$c(Na_2S_2O_3)$——硫代硫酸钠的浓度，mol/L；

$\overline{V}_S$——硫代硫酸钠滴定液体积的平均值，mL。

18.1.3.10 碘片(I_2)。

18.1.3.11 碘溶液：$c(1/2I_2)=0.010\ 0$ mol/L

称取 10 g 碘化钾(KI)溶于 50 mL 水中，加入 1.27 g 碘片(18.1.3.10)，溶解后，全量转入 1 000 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。贮存于棕色磨口试剂瓶中，于阴凉处保存。

18.1.3.12 硫化物标准贮备溶液的制备及标定

制备：在通风柜中进行。

使用硫化氢发生装置(见图 8)，向 200 mL 硫化钠溶液($Na_2S \cdot 9H_2O$，10 g/L)中缓缓地滴加 5.0 mL(1+2)盐酸溶液(18.1.3.5)，产生的硫化氢气体被氮气带出，用 500 mL 乙酸锌溶液〔$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$，1 g/L〕吸收生成的硫化锌。将吸收液用中速定量滤纸过滤，混匀。

标定：

量取 20.00 mL 硫标准贮备溶液于 3 个 250 mL 碘量瓶中，依次加 40 mL 水，20.00 mL 碘溶液(18.1.3.11)，10 mL(1+9)盐酸溶液(18.1.3.5)，混匀。于暗处放置 5 min，用硫代硫酸钠标准溶液

(18.1.3.9)滴定至溶液呈浅黄色。加入 1 mL 淀粉溶液(18.1.3.8),继续滴定至蓝色刚刚消失,记录滴定液耗去的毫升数。

同时量取 20.00 mL 水(3 份),按上法进行空白滴定。

按下式计算硫化物标准贮备溶液的浓度。

$$\rho_s^{2-} = \frac{(\overline{V}_2 - \overline{V}_1)c_S \times 16.04 \times 1\,000}{V}$$

式中:ρ_s^{2-}——硫的浓度,μg/mL;

$\overline{V}_2$——空白滴定时耗用的硫代硫酸钠标准溶液的平均体积,mL;

$\overline{V}_1$——滴定硫化物标准溶液时耗用的硫代硫酸钠标准溶液的平均体积,mL;

c_S——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,mol/L;

V——硫化物标准贮备溶液的体积,mL。

18.1.3.13 硫化物标准使用溶液:10 μg/mL

量取一定体积的硫化物标准贮备溶液(18.1.3.12),按下式计算,将其质量浓度调整为 10 μg/mL。

$$V_4 = \frac{\rho_3 V_3}{\rho_4}$$

式中:V_4——应量取的硫化物标准贮备溶液(18.1.3.12)的体积,mL;

V_3——欲配制的硫化物标准使用溶液的体积,mL;

ρ_3——硫化物标准使用溶液的浓度,μg/mL;

ρ_4——硫化物标准贮备溶液的浓度,μg/mL。

18.1.3.14 硫酸铁铵溶液:125 g/L

称取 25 g 硫酸铁铵〔$Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$〕于 250 mL 烧杯中,加水 100 mL,加 5 mL 硫酸(H_2SO_4,ρ=1.84 g/mL),稍加热使溶解,加水至 200 mL,混匀。如浑浊则应过滤。

18.1.3.15 对氨基二甲基苯胺二盐酸盐溶液:1 g/L

称取 1 g 对氨基二甲基苯胺二盐酸〔$NH_2C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot 2HCl$,化学纯〕溶于 700 mL 水中,在不断搅拌下,缓缓地加入 200 mL 硫酸(H_2SO_4,ρ=1.84 g/mL),冷却后,加水至 1 L,混匀,盛于棕色试剂瓶中,置于冰箱中保存。

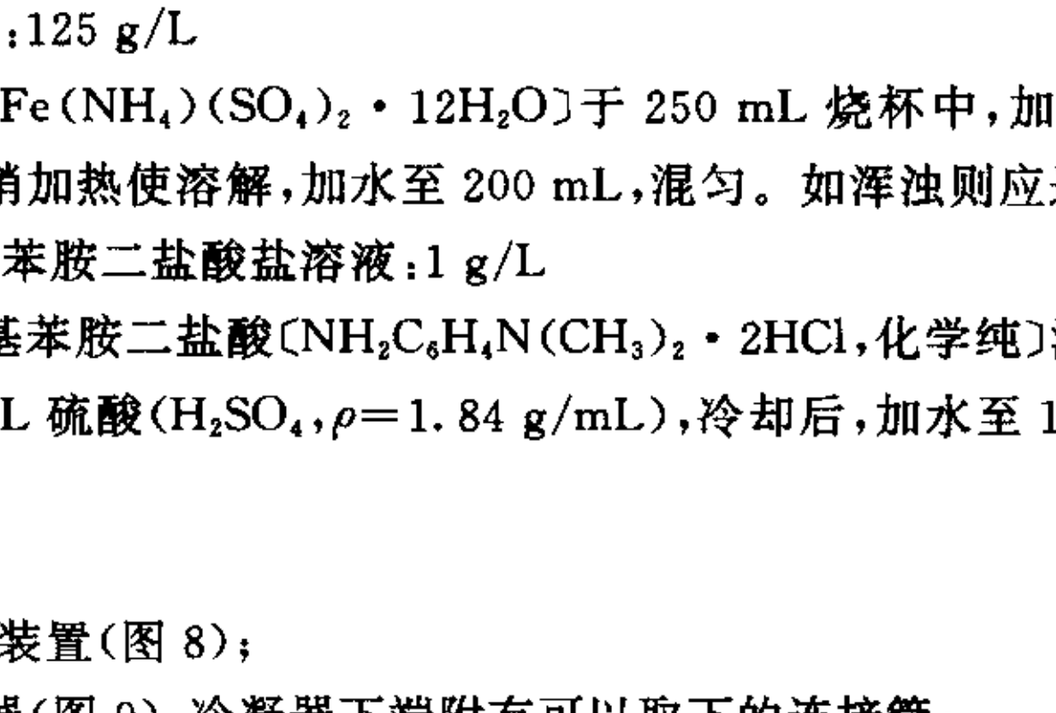
18.1.4 仪器及设备

——硫化氢发生-吸收装置(图 8);

——半微量定氮蒸馏器(图 9),冷凝器下端附有可以取下的连接管;

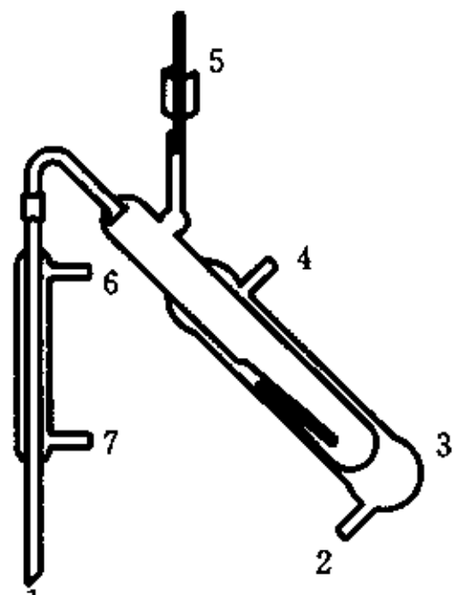
——分光光度计;

——一般实验室常备仪器和设备。



1—转子流量计(0.5～3 L/min);2—分液漏斗(50 mL);3—250 mL 斜形三口烧瓶;4—500 mL 洗气瓶

图 8 硫化氢发生-吸收装置



1—冷凝管;2—残液泄放口;3—蒸馏管;4—水蒸气进口;
5—样品进口;6—冷凝水出口;7—冷凝水进口

图 9　半微量定氮蒸馏器(凯氏)

18.1.5　分析步骤

18.1.5.1　绘制标准曲线

18.1.5.1.1　取 6 个 100 mL 量瓶,分别加 10 mL 乙酸锌溶液(18.1.3.1)依次加入 0,0.50,1.00,1.50,2.00,2.50 mL 硫化物标准使用溶液(18.1.3.13),混匀。

18.1.5.1.2　各加入 5 mL 对氨基二甲基苯胺二盐酸盐溶液(18.1.3.15),1 mL 硫酸铁铵溶液(18.1.3.14),加水至标线,充分混匀。标准系列的浓度(以 S^{2-} 计)分别为 0、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 μg/mL。

18.1.5.1.3　静置 10 min,将溶液移入 1 cm 测定池中,用水参比调零,于 650 nm 波长处测定吸光值(A_i)及标准空白吸光值(A_0)。

18.1.5.1.4　将数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中,在厘米方格纸上,以吸光值(A_i-A_0)为纵坐标,相应的硫的浓度(μg/mL)为横坐标,绘制标准曲线。并将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中校准曲线图栏内。

18.1.5.2　样品的测定

18.1.5.2.1　称取 3 g(±0.01 g)混匀的湿样,于 50 mL 烧杯中,加 5 mL 水,2～3 mL 乙酸锌溶液(18.1.3.1),调成糊状,用少许水全量转入定氮装置中。

18.1.5.2.2　量取 10 mL 乙酸锌溶液(18.1.3.1)于 100 mL 刻度试管中,将冷凝器下端的玻璃连接管插入刻度试管至接近其底部,通水蒸汽蒸馏(见图 9)。

18.1.5.2.3　打开冷凝器的冷却水,当定氮装置中的样品被蒸气充分搅动并加热近沸时,迅速加入 15 mL(1+2)盐酸溶液(18.1.3.5)并立即盖紧盖子,继续通水蒸汽。

18.1.5.2.4　当刻度试管中的吸收液达到 50～60 mL 时,将连接管和刻度试管一并取下,停止通水蒸汽,用少量水冲洗连接管,冲洗液并入吸收管中。

18.1.5.2.5　加入 5 mL 对氨基二甲基苯胺二盐酸盐溶液(18.1.3.15),1 mL 硫酸铁铵溶液(18.1.3.14),加水至标线,混匀。

18.1.5.2.6　静置 10 min,将溶液移入 1 cm 测定池中,用水调零,于 650 nm 波长处测定吸光值(A_s)及分析空白吸光值(A_b)。以(A_s-A_b)的值从标准曲线上查出相应的硫的浓度(μg/mL)。

18.1.6　记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A2 中,按下式计算沉积物干样中硫的含量。

$$W_{S^{2-}} = \frac{\rho V}{M(1 - W_{H_2O})}$$

式中:$W_{S^{2-}}$——沉积物干样中硫化物的含量,质量比,10^{-6};

ρ——从标准曲线上查得的硫的浓度，μg/mL；

V——吸收液定容的体积，mL；

M——样品的称取量，g；

W_{H_2O}——湿样的含水率，%。

18.1.7 精密度

六个实验室分析同一沉积物样品，硫化物(S^{2-})含量质量比为 3.97×10^{-6}，重复性相对标准偏差为5.5%。

18.1.8 注意事项

18.1.8.1 硫化物标准使用溶液应在使用前临时配制。

18.1.8.2 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。

18.1.8.3 硫代硫酸钠及硫化物标准贮备溶液标定中，各进行六份测定，滴定液体积的平均值是以极差为 0.05 mL 以内诸数据进行平均而求得。

18.2 离子选择电极法

18.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋沉积物中硫化物的测定。可用于船上现场测定。

检出限(W)：0.2×10^{-6}。

18.2.2 方法原理

固态硫化银膜电极对银离子和硫离子均有响应，当该电极同溶液接触时，所产生的电极电位与银离子活度呈正相关，而电极对硫离子的响应是通过 Ag_2S 的溶度积间接实现的，因此硫离子选择电极在溶液中所产生的电极电位与硫离子的活度的负对数呈线性关系。当标准系列与被测液的离子强度相近时，若两者硫离子的活度相等其浓度也相等。

海洋沉积物中的硫化物以多种形态存在，对于某些难溶硫化物，当加入 EDTA 络合剂后，有利于硫离子释出。用来浸提沉积物的浸提液中常含溶解氧，会氧化硫离子。硫含量越低，这种氧化作用越显著。为此，在测试液中加入一定量的抗坏血酸，以防止 S^{2-} 被氧化，并可提高方法的灵敏度。

18.2.3 试剂及其配制

除非另作说明，所有试剂为分析纯，水为去离子水或等效纯水。

18.2.3.1 抗氧化络合剂贮备溶液

分别称取 40 g 氢氧化钠(NaOH)，40 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na·$2H_2O$)，于聚乙烯烧杯中，各加入 60 mL 水(新煮沸后冷却或通氮气除氧)，待溶解后，全量转入 200 mL 量瓶中，加水至标线，混匀后转入聚乙烯试剂瓶中，于阴凉处保存备用。

18.2.3.2 抗氧化络合剂使用溶液

量取 100 mL 抗氧络合贮备溶液(18.2.3.1)，加 5 g 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)加水至 500 mL，混匀，临用时现配。

18.2.3.3 硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定

参照 18.1.3.9(硫代硫酸钠溶液配制成约 0.1 mol/mL，用 0.100 mol/L 碘酸钾标准溶液参照(18.1.3.2)标定。滴定时加碘化钾 4 g。

18.2.3.4 淀粉溶液：5 g/L

见 18.1.3.8。

18.2.3.5 碘溶液：$c(1/2I_2)=0.100$ mol/L

称取 10 g 碘化钾(KI)，溶于 250 mL 水中，加入 6.35 g 碘片(I_2)，溶解后，全量转入 500 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。转入棕色磨口试剂瓶中，于阴凉处保存。

18.2.3.6 硫化物标准贮备溶液的配制与标定

18.2.3.6.1 配制：称取 5.0 g 硫化钠($Na_2S\cdot9H_2O$)溶于新煮沸并冷却的水中，加入 1 g 氢氧化钠，搅

拌使溶解，全量转入 200 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。

18.2.3.6.2 标定：各量取 2.00 mL 上述溶液于 6 个 250 mL 碘量瓶中，各加入 50 mL 水，20.00 mL 碘溶液(18.2.3.5)，2 mL 盐酸溶液(18.2.3.10)，混匀后用硫代硫酸钠标准溶液(18.2.3.3)滴定到溶液呈淡黄色，加入 1 mL 淀粉溶液(18.2.3.4)，继续滴定至蓝色刚刚消失。

另量取 6 份 50 mL 水，20.00 mL 碘溶液(18.2.3.5)，2 mL 盐酸溶液(18.2.3.10)混匀后如上法滴定。

18.2.3.6.3 计算：

$$S^{-2}(\mu g/mL) = \frac{(\overline{V}_2 - \overline{V}_1)c_S \times 16.04 \times 1\,000}{V}$$

式中：$\overline{V}_2$——空白滴定所耗用的硫代硫酸钠标准溶液的平均体积，mL；

$\overline{V}_1$——滴定硫化物标准贮备液时所耗用的硫代硫酸钠标准溶液的平均体积，mL；

c_S——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V——硫化物标准贮备溶液的体积，mL。

18.2.3.7 硫化物标准使用溶液：200 μg/mL

量取硫化物标准贮备溶液的体积(V_4)参见 18.1.3.13。最终以抗氧化络合剂使用溶液(18.2.3.2)稀释至标线。

18.2.3.8 氯化钾饱和溶液。

18.2.3.9 硝酸钾溶液：0.1 mol/L

称取 10.1 g 硝酸钾(KNO_3)溶于水，加水至 1 L，混匀。

18.2.3.10 盐酸溶液：1+1

1 体积盐酸(HCl，ρ=1.19 g/mL)与等体积水混合。

18.2.4 仪器及设备

——离子计或精密 pH 计；

——硫离子选择电极；

——活化方法；

将电极在 0.03 mg/mL 硫离子标准溶液中浸泡 2 h 以上，用水洗至电势值为 160 mV；

——双盐桥饱和甘汞电极，外套管充有硝酸钾溶液(18.2.3.9)；

——磁力搅拌器，附电极架及铁磁芯转子；

——一般实验室常用仪器和设备。

18.2.5 分析步骤

18.2.5.1 绘制标准曲线

18.2.5.1.1 取 5 个 100 mL 量瓶，分别量入 0.10，1.00，2.00，10.00 和 20.00 mL 硫化物标准使用溶液(18.2.3.7)，加抗氧化络合剂使用溶液至标线，混匀。该时硫(S^{2-})的浓度分别为 0.20，2.00，4.00，20.00 和 40.00 μg/mL。

18.2.5.1.2 依次将上述溶液各 25 mL 分别移入 50 mL 烧杯中，加入一个铁磁芯转子，插入硫离子选择电极和双盐桥饱和甘汞电极。

18.2.5.1.3 开启离子计，将仪器选择开关调至“mV”档。

18.2.5.1.4 开启磁力搅拌器，调节至适当速度。

18.2.5.1.5 按下读数开关，待电位值(E)稳定后，将读数 E_i 记入 GB 17378.4—1998 附录表 A16 中。每次测定后均需用水洗涤电极并用滤纸吸干。

18.2.5.1.6 在半对数坐标纸上，以 E_i 为纵坐标，相应的硫离子浓度为对数坐标，绘制 $E_i$lg$c$ 准曲线。将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A16 中校准曲线图栏内。

18.2.5.2 样品的测定

18.2.5.2.1 称取 5 g(±0.01 g)混匀的湿样于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 抗氧化络合剂使用溶液(18.2.3.2),在磁力搅拌器上充分搅拌约 5 min,静置,待沉积物完全沉淀后,用倾斜法将上清液倒入 50 mL量瓶中。

18.2.5.2.2 每次用 15 mL 抗氧化络合剂使用溶液(18.2.3.2)按 18.2.5.2.1 步骤浸取残留的沉积物,重复两次,将上清液并入上述量瓶中,加抗氧化络合剂使用溶液(18.2.3.2)至标线,混匀。

18.2.5.2.3 按 18.2.5.1.2～18.2.5.1.5 步骤测定电位差值 E_s。

18.2.5.2.4 从标准曲线上查得相应的硫的浓度。

18.2.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A17 中,按下式计算沉积物干样中硫的含量。

$$W_{S^{2-}} = \frac{\rho_{S^{2-}} V}{M(1 - W_{H_2O})}$$

式中:$W_{S^{2-}}$——沉积物干样中硫化物的含量,质量比,10^{-6};

$\rho_{S^{2-}}$——从标准曲线上查得的样品浸提液中硫的浓度,μg/mL;

V——样品浸提液的体积,mL;

M——样品的称取量,g;

W_{H_2O}——湿样的含水率,%。

18.2.7 精确度

六个实验室分析同一沉积物样品,内含硫质量比 $1\,041.5\times10^{-6}$,重复性相对标准偏差为 8.4%。

18.2.8 注意事项

18.2.8.1 现场(船上)采样后应立即进行测定。

18.2.8.2 电极性能的好坏是决定测试准确性的关键,为此,电极要注意保护,使用后要用去离子水反复地清洗,用滤纸擦干并避光保存。

18.2.8.3 溶液中 CN^- 的存在使电极中毒,干扰测定,可加入适量(1+1)甲醛进行掩蔽。

18.2.8.4 电极在硫离子的稀溶液中的响应速度较慢,应迅速搅拌,读取稳定的电位差值。

18.2.8.5 此法测定结果中不包括 PbS、CuS 和 HgS。

18.2.8.6 见 18.1.8.3。

18.3 碘量法

18.3.1 适用范围和应用领域

本法适用于近海、河口、港湾污染较重的沉积物中硫化物的测定。

检出限(W):4×10^{-6}。

18.3.2 方法原理

沉积物样品中硫化物(S^{2-})在盐酸酸性介质中产生硫化氢,同水蒸汽一起蒸出,被乙酸锌溶液吸收,生成硫化锌沉淀。此沉淀与盐酸反应,生成的硫化氢被碘氧化,过剩的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

18.3.3 试剂及其配制

除非另作说明,所有的试剂为分析纯,水为去离子水或等效纯水。

18.3.3.1 乙酸锌溶液:100 g/L

见 18.1.3.1。

18.3.3.2 硫代硫酸钠标准溶液的配制及标定:$c(Na_2S_2O_3\cdot5H_2O)=0.01$ mol/L

见 18.1.3.9。

18.3.3.3 碘溶液:$c(1/2I_2)=0.010\,0$ mol/L

见 18.1.3.11。

18.3.3.4 碘酸钾标准溶液:$c(1/6KIO_3)=0.100$ mol/L

见 18.1.3.2。

18.3.3.5 盐酸溶液:1+1

1 体积盐酸(HCl,ρ=1.19 g/mL)与 1 体积水混合。

18.3.3.6 淀粉溶液:5 g/L

见 18.1.3.8。

18.3.4 仪器及设备

a) 半微量凯氏定氮装置:250 mL,冷凝器下端附有可以取下的连接管。

b) 溶解氧滴定管:25 mL。

c) 一般实验室常备仪器和设备。

18.3.5 分析步骤

18.3.5.1 称取混匀的湿样 2～5 g(±0.01 g)于 50 mL 烧杯中,加入 3 mL 乙酸锌溶液(18.3.3.1)及 5 mL水,用玻璃棒搅至稀糊状,转入定氮装置中,用 30 mL 水分 4 次洗净烧杯,洗液并入定氮装置中,接上冷凝器并接通冷凝水。

18.3.5.2 量取 10 mL 乙酸锌溶液(18.3.3.1)放入 150 mL 锥形瓶(接受瓶),套入连接管,使连接管下端插入液面并接近瓶底。

18.3.5.3 向定氮装置中开通水蒸汽,当定氮装置中的样品被搅动并加热近沸时,迅速加入 15 mL(1+1)盐酸溶液(18.3.3.5),迅速加盖,通水蒸汽蒸馏至馏出液为 50～60 mL 时,取下锥形瓶及连接管。

18.3.5.4 在锥形瓶中加入 5.00 mL 碘溶液(18.3.3.3)及 2 mL(1+1)盐酸溶液(18.3.3.5),混匀,待白色片状沉淀溶解后,取出连接管,用硫代硫酸钠(18.3.3.2)滴定至淡黄色,加入 1 mL 淀粉溶液(18.3.3.6)继续滴定至蓝色刚褪尽。

18.3.5.5 另取 10 mL 乙酸锌溶液(18.3.3.1),于 150 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 水,5.00 mL 碘溶液(18.3.3.3)及 2 mL(1+1)盐酸溶液(18.3.3.5)混匀。按 18.3.5.4 步骤滴定分析空白。

18.3.6 记录与计算

将测得的数据记入表 14 中,按下式计算沉积物干样中硫化物的含量。

$$W_{S^{2-}} = \frac{(V_1 - V_2)c_S \times 16.04 \times 1\,000}{M(1 - W_{H_2O})}$$

式中:$W_{S^{2-}}$——沉积物干样中硫化物的含量,质量比,10^{-6};

V_1——滴定分析空白时耗用的硫代硫酸钠标准溶液的体积,mL;

V_2——测定样品时耗用的硫代硫酸钠标准溶液的体积,mL;

c_S——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,mol/L;

M——样品的称取量,g;

W_{H_2O}——湿样的含水率,%。

18.3.7 精密度

五个实验室分析同一沉积物样品,内含硫 100.7×10^{-6},重复性相对标准偏差为 3.0%。

18.3.8 注意事项

欲测游离硫化物[硫化氢(H_2S)及在该条件下能够水解产生硫化氢(H_2S)的物质],只要不向蒸馏装置中加盐酸即可,其他过程均同上。

表 14　沉积物样品硫化物分析记录

（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	称样重 M g	水分 %	样品滴定耗量 B mL	A-B mL	干样中含量 $W_{S^{2-}}$ 10^{-6}
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								
备　注					空白滴定耗量 A(mL)			

分析者_____计算者_____校对者_____

19　有机碳

19.1　重铬酸钾氧化-还原容量法

19.1.1　适用范围和应用领域

本法适用于沉积物中有机碳含量低于 15%的样品的测定。

19.1.2　方法原理

在浓硫酸介质中，加入一定量的标准重铬酸钾，在加热条件下将样品中有机碳氧化成二氧化碳。剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁标准溶液回滴，按重铬酸钾的消耗量，计算样品中有机碳的含量。

19.1.3　试剂及其配制

除另作说明，所有试剂为化学纯，水为普通蒸馏水。

19.1.3.1 重铬酸钾-硫酸标准溶液：$c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.400$ mol/L

称取重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$，优级纯，研细并在120℃烘干4 h，保存于干燥器中)19.615 g于1 L烧杯中，加入250 mL水，微热溶解，冷后，在不断搅拌和冷却下，沿杯壁缓缓地注入500 mL硫酸(H_2SO_4，$\rho=1.84$ g/mL，优级纯)，冷却后全量转入1 000 mL量瓶中，加水至标线，混匀。

19.1.3.2 硫酸亚铁标准溶液：$c(FeSO_4\cdot 7H_2O)=0.2$ mol/L

称取56 g硫酸亚铁($FeSO_4\cdot 7H_2O$)或80 g硫酸亚铁铵〔$(NH_4)_2SO_4\cdot FeSO_4\cdot 6H_2O$〕，溶于500 mL水中，在不断搅拌下，沿杯壁缓缓地注入20 mL硫酸(H_2SO_4，$\rho=1.84$ g/mL)，冷却后，水稀至1 L，转入棕色试剂瓶中，待标定。

标定：各量取10.00 mL重铬酸钾-硫酸溶液(19.1.3.1)于6个250 mL锥形瓶中，加水70 mL，加入5 mL磷酸溶液(19.1.3.5)，用硫酸亚铁标准溶液(19.1.3.2)滴定至黄色大部分褪去，加入2～3滴苯基代邻氨基苯甲酸指示剂溶液(19.1.3.3)，继续滴至溶液由紫色突变到绿色即为终点。

按下式计算硫酸亚铁标准溶液的浓度。

$$c(FeSO_4)=\frac{c_1V_1}{\overline{V}}$$

式中：$c(FeSO_4)$——硫酸亚铁标准溶液的浓度，mol/L；

$\overline{V}$——硫酸亚铁标准溶液的平均体积，mL；

c_1——重铬酸钾-硫酸标准溶液的浓度，mol/L；

V_1——重铬酸钾-硫酸标准溶液的体积，mL。

19.1.3.3 苯基代邻氨基苯甲酸指示剂溶液：10 g/L

称取0.5 g苯基代邻氨基苯甲酸($C_6H_5NHC_6H_4COOH$)溶于50 mL碳酸钠溶液中(Na_2CO_3，2 g/L)。

19.1.3.4 硫酸银(Ag_2SO_4)。

19.1.3.5 磷酸溶液：1+1

1份体积磷酸(H_3PO_4，$\rho=1.69$ g/L)徐徐倒入1份体积的水中，混匀。

19.1.4 仪器及设备

——硬质玻璃试管：18×160 mm；

——油浴锅：内盛液体石蜡或植物油；

——铁丝笼：插试管用，能浸入油浴锅中；

——一般实验室常备仪器和设备。

19.1.5 分析步骤

19.1.5.1 称取0.1～0.5 g(±0.000 5 g，依有机碳含量而定)，风干的样品于试管中，加0.1 g硫酸银(19.1.3.4)，10.00 mL重铬酸钾-硫酸标准溶液(19.1.3.1)，在加入1～3 mL上述溶液时，应将样品摇散，勿使结块。在试管口放一小漏斗，以防止加热时溶液溅出。

19.1.5.2 将一批试管插入铁丝笼中(内有空白样二个：经500℃左右焙烧2 h后，磨细至80目的沉积物样品)，将铁丝笼置于185～190℃油浴锅中，于175±5℃加热，待试管内溶物沸腾5 min后，取出铁丝笼，将试管外壁的油液擦净。

19.1.5.3 将试管内的溶液及残渣倒入250 mL烧杯中，将冲洗小漏斗及试管的水洗液并入烧杯中(控制总体积为60～70 mL)。加入5 mL磷酸溶液(19.1.3.5)用硫酸亚铁标准溶液(19.1.3.2)滴定至黄色大部分褪去，加入2～3滴苯基代邻氨基苯甲酸指示剂溶液(19.1.3.3)，继续滴至溶液由紫色突变到绿色即为终点。

19.1.6 记录与计算

将滴定的毫升数记入表15中，按下式计算沉积物干样中有机碳的百分含量。

$$W_{oc} = \frac{c\mathrm{Fe}^{2+}(V_1 - V_2) \times 0.003\,0}{M(1 - W_{\mathrm{H_2O}})} \times 100\%$$

式中：W_{oc}——沉积物干样中有机碳的含量，%；

$c\mathrm{Fe}^{2+}$——硫酸亚铁标准溶液的浓度，mol/L；

V_1——滴定空白样时，硫酸亚铁标准溶液的用量，mL；

V_2——滴定样品时，硫酸亚铁标准溶液的用量，mL；

M——样品的称取量，g；

$W_{\mathrm{H_2O}}$——风干样品的含水率，%。

19.1.7 注意事项

19.1.7.1 称样量视有机碳含量而定，含量在5%～15%时，称取0.1 g，含量在1%～5%时，称取0.3 g，含量小于1%时，称取0.5 g。

19.1.7.2 应注意勿将样品沾在试管壁上，否则，测定的结果易偏低。

19.1.7.3 消化后的溶液应为黄色，黄褐色或黄绿色，如以绿色为主，则说明氧化不完全。应减少称样重量，重新测定。

19.1.7.4 滴定时，如消耗的硫酸亚铁标准溶液的体积小于空白样用量三分之一时，有氧化反应不完全的可能，应减少称样量，重新测定。

19.1.7.5 样品消化温度及时间应保持一致。

19.1.7.6 用含铁量低的沉积物经焙烧及磨细后制成空白样。否则，由于焙烧后样品呈红色，使滴定终点难辨。

19.1.7.7 硫酸亚铁溶液浓度易变化，每次使用前均要标定。

19.1.7.8 试管外壁的油液应擦净，不能混入试液中，否则结果会偏高。

19.1.7.9 也可用二苯胺磺酸钠($C_6H_5NHC_6H_4SO_3Na$)做指示剂(1 mg/mL，1+35 硫酸溶液)，该时溶液颜色由蓝紫色突变为亮绿色为终点。

19.1.7.10 如样品中存在其他还原性物质(如Fe^{2+}及S^{2-}等)较多时，测定的结果会明显偏高。该时宜将待测样摊成薄层，风干，使这些无机还原物质充分地被氧化后再行测定。

19.1.7.11 硫酸亚铁标准溶液的浓度标定时，滴定液平均体积是以极差为0.05 mL以内诸数据进行平均而求得。

19.2 热导法

19.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于河口排污口、港湾、近岸及大洋沉积物和悬浮颗粒中有机碳的测定。本法取样量小，精密度高；但当测定钙质沉积物时，因碳酸盐含量高，会产生正误差。通常，样品中碳酸盐($CaCO_3$)超过10%时，正误差较为显著，尚需经过校正计算，使其结果更正确。此外，冶金、机械、原子工业及涂料、染料、铅笔等工厂排放的沉积物中，因其含有碳(如活性碳、碳粉及石墨等)，会使测定结果偏高。所以在测定上述排污口沉积物中有机碳时，应考虑其影响。可选用氧化-还原容量法19.1进行测定。

检出限(W)：3×10^{-2}。

19.2.2 方法原理

样品经稀盐酸处理后，在纯氧环境中，于静态条件下燃烧(960～970℃)，样品中的有机碳被氧化生成二氧化碳。以氮气为载气，通过仪器的热导检测器进行测定，并由测得的信号值计算有机碳含量。

19.2.3 试剂及其配制

除非另作说明，所用试剂为分析纯，水为蒸馏水或等效纯水。

19.2.3.1 盐酸溶液：0.1 mol/L

量取8 mL盐酸(HCl，ρ=1.19 g/mL)，用水稀释至1 L。

19.2.3.2 涂有钨酸银的氧化镁。

19.2.3.3 涂有氧化银和钨酸银的硅藻土色谱载体 *P*。

19.2.3.4 钒酸银。

19.2.3.5 高氯酸镁〔$Mg(ClO_4)_2$〕。

19.2.3.6 色碳。

19.2.3.7 还原铜。

19.2.4 仪器及设备

——锥形烧瓶:100 mL,配有玻璃管(长 30 cm)的橡皮塞。

——离心机:最高转速 4 000 r/min,附 50 mL 离心管。

——元素分析仪。

——一般实验室常备仪器和设备。

19.2.5 分析步骤

19.2.5.1 样品的制备

19.2.5.1.1 取 100 mg 风干的样品于 100 mL 锥形烧瓶中,用几滴水润湿,加 10 mL 盐酸溶液(19.2.3.1),混匀。

19.2.5.1.2 盖上带玻璃管的橡皮塞,在电炉上加热,微沸 3～5 min。并不时地摇匀。

19.2.5.1.3 移至 80℃水浴上,加热 15～20 min,取下冷却,用水冲洗玻璃管及瓶壁并转入 50 mL 离心管。

19.2.5.1.4 用离心机离心,倾去上清液,加 50 mL 水,重复操作二次,残渣在 80℃烘干并压碎至粉状,装入磨口玻璃小瓶内,于干燥器中保存,待用。

19.2.5.2 仪器校正与样品的测定

待燃烧炉(960～970℃)、还原炉(670℃)、恒温炉(75±0.1℃)达到设定温度后,为了稳定仪器条件,首先进行一次未称重样品的运行,不记数据,然后进行空白运行,以标准物(1～3 mg,准确至 0.005 mg)校准检测器,以获得灵敏度系数(K_c),并重复测定标样及空白值。待空白稳定,K_c 值的最大偏差在允许范围内(当标准物中有机碳含量低于 1%时,测得结果的绝对误差要控制在 0.2%以内),才开始测定样品。

称取 5～10 mg(±0.005 mg)经酸处理后的样品于已知重量的铂小舟内,然后按仪器操作程序进行测定。

19.2.6 记录与计算

将测定的数据记入表 16 中。根据空白值,检测器灵敏度系数(K_c),检测信号值以及样品重量计算沉积物干样中有机碳含量。计算公式如下:

$$W_{\infty} = \frac{S}{K_c \dfrac{W_1}{1-C}(1-W_{H_2O})} \times 100\%$$

式中:W_{∞}——沉积物干样中有机碳的含量,%;

S——总信号值(读数值－空白值－零读数值),mV;

K_c——检测器灵敏度系数(对于每毫克标准物中的有机碳检测器所响应的信号值),mV/mg;

W_1——酸处理过的样品的称取量,mg;

C——样品中碳酸盐的百分含量,%;

W_{H_2O}——风干样的含水率,%。

19.2.7 精密度和准确度

六个实验室共同测定同一天然沉积物样品,有机碳含量为 2.64%。得到重复性相对标准偏差为 9.5%。有机碳含量为 3.19%时,再现性相对标准偏差为 0.63%,相对误差为 0.42%。

19.2.8 注意事项

19.2.8.1 实验室保持清洁、干燥、周围无污染源(碳酸气和氨气)、电压要稳定。

19.2.8.2 称量前,将小舟内样品轻压一下,避免烧样时残渣溅在燃烧管内。

19.2.8.3 对碳酸盐含量低于10%的样品,在计算结果时可将C值忽略不计。

表15 沉积物样品有机碳分析记录

(氧化还原滴定法)

海区_____调查船_____采样日期:_____年____月____日　　第_____页

分析时期:_____年____月____日　　共_____页

序　号	站号	层次 m	试管号	烧杯号	取样量 g	硫酸亚铁溶液体积(V) mL	$\overline{V}_0-V$	有机碳含量 %	有机质含量 %
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									
19									
20									
备注	$c(FeSO_4)$(mol/L):			空白滴定体积(V_0mL):			有机质(%)=有机碳(%)×1.724 1		
				平均值($\overline{V}_0$):	mL				

分析者_____计算者_____校核者_____

表 16　沉积物样品中有机碳分析记录

（热导法）

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	原样重 mg	空瓶重 g		处理后空瓶＋残渣重 g	残渣重 mg	测定时样重 mg	总信号值 S mV	有机碳含量 %	有机质含量 %	备注
					第一次	第二次							
1													
2													
3													
4													
5													
6													
7													
8													
9													
0													
备注	灵敏度系数 K_c：　　mV/mg　　有机质(%)＝有机碳(%)×1.724 1												

分析者_____计算者_____校核者_____

20　含水率

20.1　重量法

20.1.1　适用范围和应用领域

本法适用于潮间带、河口及海洋沉积物中含水率的测定。

考虑到船上现场称量的准确度难以保证，因之，将现场采集的沉积物湿样密封冷冻保存，送回实验室后再行测定含水率。风干样与湿样的含水率的测定步骤相同。此含水率在指定称取风干样或湿样的各测项换算成干样重量时使用。

20.1.2　方法原理

将已知重量的沉积物湿样(或风干样)，于 105℃±1℃烘至恒重。用两次重量的差值计算样品的含水率。

20.1.3　仪器及设备

——带盖聚四氟乙烯盒：直径 4 cm，高 2 cm；

——有机玻璃分样刀；

——分析天平：感量 0.001 g；

——恒温烘箱:有排气设备。

20.1.4 分析步骤

20.1.4.1 将聚四氟乙烯盒微启盒盖放在105℃±1℃烘箱内,干燥40 min。取出冷至40～50℃,在盛有变色硅胶的干燥器中放置30 min,称重。按以上步骤操作,称至恒重。

20.1.4.2 将放沉积物湿样的磨口瓶塞打开,快速地用有机玻璃分样刀取出约20 g湿样。放入100 mL干燥的烧杯中,搅匀。立即小心地分装于两个聚四氟乙烯盒内,(如为风干样则按以下步骤操作)每盒装入约5 g样品(注意勿将样品沾在盒口处)。盖上盒盖,分别称重。

20.1.4.3 半开盒盖,放在105℃±1℃烘箱内干燥6～8 h(每干燥2 h后开启排气扇20 min,排除掉烘箱内的水份,风干样只需烘干2 h)。取出后冷至40～50℃,盖好盒盖,在盛有变色硅胶的干燥器中放置30 min,称重。半开盒盖放入烘箱中,于105℃±1℃干燥2 h,(风干样干燥半小时),取出后冷至40～50℃,盖好盒盖,在上述干燥器中放置30 min,称重,直至恒重为止。

20.1.5 记录与计算

将称重的数据记入GB 17378.4—1998附录表A12中,按下式计算海洋沉积物的含水率。

$$W_{H_2O} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100\%$$

式中:W_{H_2O}——海洋沉积物的含水率,%;

m_1——盒重,g;

m_2——盒与湿样或风干样的重量,g;

m_3——盒与干样的重量,g。

20.1.6 注意事项

20.1.6.1 每个样品做两次测定,含水率的差值不得大于1%。

20.1.6.2 取样时,应注意代表性,明显的生物残骸及砾石等不能混入。

20.1.6.3 每次称重准确至0.001 g。所谓恒重,是指两次干燥后重量的差值小于0.005 g。

21 氧化还原电位

21.1 电位计法

21.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于现场测定沉积物氧化还原电位。

21.1.2 方法原理

氧化还原电位反应可用通式:

$$氧化剂^{m+} + ne \rightleftharpoons 还原剂^{m-n}$$

氧化还原电位(E_h)值与沉积物中氧化剂和还原剂相对含量之间的关系依赖于萘斯特公式:$E = E^\circ + 59\ \lg(氧化剂/还原剂)$。

因此,氧化还原电位(E)的数值越大,说明沉积物中氧化剂所占的比例越大,氧化能力越强。

21.1.3 试剂及其配制

所有试剂为分析纯,水为蒸馏水或等效纯水。

缓冲溶液:称取1.012 g邻苯二甲酸氢钾($C_8H_5KO_4$,在115±5℃干燥2～3 h,于干燥器中冷却至室温),置于100 mL烧杯中,加水溶解。全量转入100 mL量瓶中,加水至标线。加入少量醌氢醌($C_{12}H_{10}O_4$),使其饱和。贮存于聚乙烯瓶中,此溶液pH为4.01(25℃)。

21.1.4 仪器及设备

——电位仪;

——铂丝电极;

——饱和甘汞电极;

——烧杯：100 mL、250 mL；

——量瓶：100 mL。

21.1.5 分析步骤

21.1.5.1 电极的检查及校正，以铂电极为指示电极，连接仪器的(+)极，以饱和甘汞电极为参比电极，连接仪器的(−)极。接好线路，将两电极浸入 pH 值为 4.01 用醌氢醌饱和的缓冲溶液中，开启电源，测定 E 值，看是否与理论值(25℃时为 221 mV)相符。当测定值与理论值之差超过 5 mV，应处理或更换铂电极。

21.1.5.2 样品测定

21.1.5.2.1 取刚采集的沉积物样品迅速装入 100 mL 烧杯中(约半杯)，样品力求保持原状，避免空气进入；

21.1.5.2.2 将已固定好的铂电极和饱和甘汞电极插入样品，深度约 3 cm，电极间距 3～5 cm；

21.1.5.2.3 开启电源，按下读数开关，待电位平衡后读数(一般约数分钟)；

21.1.5.2.4 改变电极位置，重复测定三次，取平均值；

21.1.5.2.5 也可在采泥器中直接测定：打开采泥器耳盖，按 21.1.5.2.1～21.1.5.2.4 步骤操作。

21.1.6 记录与计算

将测得的数据记入表 17 中，由于仪器上测得的电位值是 E 值与饱和甘汞电极的电位差，需按下式换算得沉积物的 E 值：

$$E = E_a + E_b$$

式中：E_a——饱和甘汞电极的电位，mV；

E_b——仪器上测得的电位，mV。

25℃时，E_a=243 mV，温度每增加 10℃，E_a 约降低 6～7 mV，由于 E 的最小读数误差为 5 mV，故温度变化不显著时，可不作校正。

21.1.7 注意事项

21.1.7.1 沉积物的 E 值受空气及微生物活动影响而极不稳定，采样后应立即测定。

21.1.7.2 铂丝电极处理：先将铂丝洗净，然后浸入三氯甲烷或乙醚中搅动约 1 min，用水冲洗后，再浸入 50 mg/mL 重铬酸钾或 5%～10%过氧化氢溶液中搅动约 1 min，用水洗净后备用。

21.1.7.3 检查饱和甘汞电极中氯化钾溶液是否过饱和，若发现电极内无氯化钾结晶时，从电极侧面小口加入固体氯化钾至过饱和。

21.1.7.4 当温度不是 25℃，可由下式来计算缓冲液 pH 值：

$$\mathrm{pH}=\frac{455-0.09(t-25)-E}{59.1+0.2(t-25)}$$

式中：E——测得值，mV；

t——测定时溶液温度，℃。

表 17　沉积物样品氧化-还原电位测定记录

（电位计法）

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	水深 m	时间,d,h,min		沉积物温度 ℃	$E_{测定值}$				E
			采样	测定		1	2	3	平均	
1										
2										
3										
4										
5										
6										
7										
8										
9										
10										
11										
12										
13										
14										
15										
16										
17										
18										
19										
20										
备注										$E_{测定值}+E_{饱和甘汞电极}$

测定者_____计算者_____校对者_____

表 18　沉积物采样记录

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	沉积物 类型	厚度 cm	颜色	嗅	生物 现象	其他 特征	瓶号	处理 方法	分析 项目
1												
2												
3												
4												
5												
6												
7												
8												
9												
10												
备 注											采样器型号	

取样者_____记录者_____核对者_____

表 19　_____样品送样单

送样单位(人)_____收样单位(人)_____　　_____年____月____日

序　号	站　号	层次,m	采样日期	分析项目	序　号	站　号	层次,m	采样日期	分析项目
1					16				
2					17				
3					18				
4					19				
5					20				
6					21				
7					22				
8					23				
9					24				
10					25				
11					26				
12					27				
13					28				
14					29				
15					30				
备 注	_____号至_____号为_____海区,调查船_____								

表 20　海洋监测沉积物分析结果报表

海区_____调查船_____监测部门_____调查日期：_____年_____月_____日至_____月_____日　　第_____页

分析日期：_____年_____月_____日至_____月_____日　　共_____页

序号	站号	样品层次 cm	采样时间 d,h,min	采样工具	沉积物类型	颜色	嗅	粒度	总汞 W (10^{-9})	铜 W (10^{-6})	铅 W (10^{-6})	镉 W (10^{-6})	油类 W (10^{-6})	666 W (10^{-9})	DDT W (10^{-9})	有机质 %	硫化物 (S^{2-}) $W(10^{-6})$		
1																			
2																			
3																			
4																			
5																			
6																			
7																			
8																			
9																			
10																			
备注																			

制表者_____校对者_____复校者_____负责人_____　　制表日期：_____年_____月_____日

附 录 A
（提示的附录）
佛罗里土吸附容量的测定方法及用量的调整

快速法测定佛罗里土的吸附容量是根据它在正己烷溶液中对月桂酸的吸附值来计算的。加入过量的月桂酸，未被吸附的月桂酸用碱量法测定。

A1 试剂及其配制

A1.1 正己烷：$H_3C(CH_2)_4CH_3$，用全玻璃蒸馏器蒸馏，收集 67.5～68℃馏分。

A1.2 中性乙醇：用酚酞做指示剂，将无水乙醇中和至刚呈无色。

A1.3 月桂酸标准溶液：20.00 mg/mL。

称取 10.000 g 月桂酸，放入 500 mL 量瓶中，加正己烷(A1.1)溶解并稀至标线，混匀。

A1.4 酚酞指示剂溶液：10 g/L。称取 1 g 酚酞溶于乙醇并稀至 100 mL，混匀。

A1.5 氢氧化钠溶液：0.05 mol/L。称取 1 g 氢氧化钠，溶于水并稀至 500 mL，混匀。

量取 10.0 mL 月桂酸标准溶液(A1.3)，放入 125 mL 锥形瓶中，加 25 mL 中性乙醇(A1.2)及 3 滴酚酞指示剂溶液(A1.4)，用氢氧化钠溶液滴定于稳定的红色为终点。计算氢氧化钠溶液对月桂酸的滴定度(T，mg/mL)。

A2 测定步骤

称取 2.00 g 去活性的佛罗里土于 125 mL 具塞锥形瓶中，加 20 mL 月桂酸溶液(A1.3)，加塞，不时地摇动 15 min 后静置澄清。量取 10.0 mL 上清液，放入 125 mL 锥形瓶中，加 50 mL 中性乙醇(A1.2)及 3 滴酚酞指示剂溶液(A1.4)，用氢氧化钠溶液(A1.5)滴定至稳定的红色为终点。

A3 月桂酸值及佛罗里土用量的调整

月桂酸值用下式计算：

$$W = \frac{M_1 - (V_1VT/V_2)}{M_2} \qquad \text{……(A1)}$$

式中：W——月桂酸值(每克佛罗里土可吸附的月桂酸的量)，10^{-3}；

M_1——测定中加入的月桂酸的量，mg；

V_1——测定中加入的月桂酸标准溶液的体积，mL；

V——氢氧化钠溶液消耗的体积，mL；

T——氢氧化钠溶液对月桂酸的滴定度，g/L；

V_2——滴定时量取的月桂酸溶液的体积，mL；

M_2——佛罗里土的用量，g。

根据测得的月桂酸值来计算处理 20 g 沉积物风干样时所需填装入层析柱的佛罗里土的用量。通常，月桂酸值为 117×10^{-3}的 5 g 佛罗里土，可处理 20 g 沉积物干样。