ICS 07.060
A 45

中华人民共和国国家标准

GB 17378.5—2007
代替 GB 17378.5—1998

海洋监测规范
第5部分:沉积物分析

The specification for marine monitoring—
Part 5:Sediment analysis

2007-10-18 发布　　2008-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

目　次

前言 …… V
1　范围 …… 1
2　规范性引用文件 …… 1
3　术语和定义 …… 1
4　一般规定 …… 1
5　总汞 …… 4
5.1　原子荧光法 …… 4
5.2　冷原子吸收光度法 …… 6
6　铜 …… 8
6.1　无火焰原子吸收分光光度法(连续测定铜、铅和镉) …… 8
6.2　火焰原子吸收分光光度法(连续测定铜、铅和镉) …… 10
7　铅 …… 12
7.1　无火焰原子吸收分光光度法 …… 12
7.2　火焰原子吸收分光光度法 …… 12
8　镉 …… 12
8.1　无火焰原子吸收分光光度法 …… 12
8.2　火焰原子吸收分光光度法 …… 12
9　锌——火焰原子吸收分光光度法 …… 12
10　铬 …… 13
10.1　无火焰原子吸收分光光度法 …… 13
10.2　二苯碳酰二肼分光光度法 …… 15
11　砷 …… 17
11.1　原子荧光法 …… 17
11.2　砷钼酸-结晶紫分光光度法 …… 19
11.3　氢化物-原子吸收分光光度法 …… 21
11.4　催化极谱法 …… 23
12　硒 …… 25
12.1　荧光分光光度法 …… 25
12.2　二氨基联苯胺四盐酸盐分光光度法 …… 27
12.3　催化极谱法 …… 29
13　油类 …… 31
13.1　荧光分光光度法 …… 31
13.2　紫外分光光度法 …… 33
13.3　重量法 …… 35
14　666、DDT——气相色谱法 …… 37
15　多氯联苯(PCB$_n$)——气相色谱法 …… 41
16　狄氏剂——气相色谱法 …… 43
17　硫化物 …… 43

17.1 亚甲基蓝分光光度法 …… 43
17.2 离子选择电极法 …… 47
17.3 碘量法 …… 49
18 有机碳 …… 50
18.1 重铬酸钾氧化-还原容量法 …… 50
18.2 热导法 …… 52
19 含水率——重量法 …… 54
20 氧化还原电位——电位计法 …… 55
附录A (规范性附录)记录表 …… 57
附录B (资料性附录)测定项目、方法及检出限 …… 80
附录C (资料性附录)总磷——分光光度法 …… 81
附录D (资料性附录)总氮 凯式滴定法 …… 84
附录E (资料性附录)有机氯农药——毛细管气相色谱测定法 …… 87
附录F (资料性附录)多氯联苯——毛细管气相色谱测定法 …… 91
附录G (资料性附录)佛罗里十吸附容量的测定方法及用量的调整 …… 95

图1 冷原子吸收测汞装置 …… 7
图2 砷化氢发生-吸收装置 …… 20
图3 层析柱 …… 39
图4 硫化氢发生-吸收装置 …… 45
图5 半微量定氮蒸馏器(凯氏) …… 46

表1 从分析样中抽取检查样的比例 …… 3
表2 平行双样相对偏差表 …… 3
表3 有机氯农药标准溶液各组分浓度一览表 …… 38
表4 有机氯农药的相对保留时间 …… 41
表5 PCB。各峰的相对保留时间 …… 43
表A.1 沉积物采样记录 …… 57
表A.2 沉积物样品送样单 …… 58
表A.3 沉积物样品____分析标准(工作)曲线数据记录(原子荧光法) …… 59
表A.4 沉积物样品____分析记录(原子荧光法) …… 60
表A.5 沉积物样品____分析标准(工作)曲线数据记录(分光光度法) …… 61
表A.6 沉积物样品____分析记录(分光光度法) …… 62
表A.7 沉积物样品____分析标准(工作)曲线数据记录(无火焰原子吸收分光光度法) …… 63
表A.8 沉积物样品____分析记录(无火焰原子吸收分光光度法) …… 64
表A.9 沉积物样品____分析标准(工作)曲线数据记录(火焰原子吸收分光光度法) …… 65
表A.10 沉积物样品____标准(工作)曲线数据记录(催化极谱法) …… 66
表A.11 沉积物样品____分析记录(催化极谱法) …… 67
表A.12 沉积物样品____分析标准(工作)曲线数据记录(荧光分光光度法) …… 68
表A.13 沉积物样品____分析记录(荧光分光光度法) …… 69
表A.14 沉积物样品____分析记录(重量法) …… 70
表A.15 沉积物样品666、DDT、狄氏剂分析记录(气相色谱法) …… 71
表A.16 沉积物样品PCB分析记录(气相色谱法) …… 72

表 A.17　沉积物样品硫化物分析标准(工作)曲线数据记录(硫离子选择电极法) …… 73
表 A.18　沉积物样品硫化物分析记录(硫离子选择电极法) …… 74
表 A.19　沉积物样品硫化物分析记录(碘量法) …… 75
表 A.20　沉积物样品有机碳分析记录(氧化还原滴定法) …… 76
表 A.21　沉积物样品有机碳分析记录(热导法) …… 77
表 A.22　沉积物样品氧化-还原电位测定记录(电位计法) …… 78
表 A.23　海洋监测沉积物分析结果报表 …… 79
表 B.1　测定项目、方法及检出限 …… 80
表 C.1　沉积物总磷标准曲线数据记录 …… 82
表 C.2　沉积物总磷分析记录 …… 83
表 D.1　沉积物样品总氮分析记录 …… 86
表 E.1　海洋沉积物中有机氯农药分析记录表 …… 90
表 F.1　海洋沉积物中多氯联苯分析记录表 …… 94

前　言

本部分的全部技术内容为强制性。

GB 17378《海洋监测规范》分为七个部分：

——第 1 部分：总则；

——第 2 部分：数据处理与分析质量控制；

——第 3 部分：样品采集、贮存与运输；

——第 4 部分：海水分析；

——第 5 部分：沉积物分析；

——第 6 部分：生物体分析；

——第 7 部分：近海污染生态调查和生物监测。

本部分为 GB 17378 的第 5 部分，代替 GB 17378.5—1998《海洋监测规范　第 5 部分：沉积物分析》。

本部分与 GB 17378.5—1998 相比主要变化如下：

——测定“项目、方法及检出限”调整为“资料性附录”(1998 年版的第 5 章；本版的附录 B)；

——增加了总汞的“原子荧光法”(见 5.1)；

——取消了总汞的“双硫腙分光光度法”(1998 年版的 6.2)；

——增加了砷的“原子荧光测定法”(见 11.1)；

——修改了铜、铅和镉的无火焰原子吸收分光光度测定法，调整为“铜、铅和镉的连续测定法”(1998 年版的 7.1、8.1、9.1；本版的 6.1、7.1、8.1)；

——修改了铜、铅和镉的火焰原子吸收分光光度测定法，调整为“铜、铅和镉的连续测定法”(1998 年版的 7.2、8.2、9.2；本版的 6.2、7.2、8.2)；

——取消了铜的“二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法”(1998 年版的 7.3)；

——取消了铅的“双硫腙分光光度法”(1998 年版的 8.3)；

——取消了镉的“双硫腙分光光度法”(1998 年版的 9.3)；

——取消了锌的“双硫腙分光光度法”(1998 年版的 10.2)；

——修改了油类的“荧光分光光度法”(1998 年版的 14.1；本版的 13.1)；

——修改完善了各测试方法的记录表格并作为“规范性附录”(见附录 A)；

——佛罗里土吸附容量的测定方法及用量调整为“资料性附录”(1998 年版的附录 A；本版的附录 G)；

——增加了“总磷的测定法”(见附录 C)；

——增加了“总氮的测定法”(见附录 D)；

——增加了有机氯农药的“毛细管气相色谱测定法”(见附录 E)；

——增加了多氯联苯的“毛细管气相色谱测定方法”(见附录 F)。

本部分的附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F 和附录 G 为资料性附录。

本部分由国家海洋局提出。

本部分由全国海洋标准化技术委员会(SAC/TC 283)归口。

本部分起草单位：国家海洋环境监测中心。

本部分主要起草人：马永安、徐恒振、于涛、贺广凯、赵云英、傅宇众、韩庚辰、关道明、王健国、陈维岳、张春明、许昆灿、陈邦龙、顾国良。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB 17378.5—1998。

海洋监测规范
第5部分：沉积物分析

1 范围

GB 17378的本部分规定了海洋沉积物监测项目的分析方法，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。

本部分适用于大洋、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 规范性引用文件

下列文件中的条款通过GB 17378的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分，然而，鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本部分。

GB/T 12763.8 海洋调查规范 海洋地质地球物理调查

GB 17378.2 海洋监测规范 第2部分：数据处理与分析质量控制

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

3 术语和定义

下列术语和定义适用于GB 17378的本部分。

3.1

标线 standard line

计量容器体积的刻度线。

3.2

蒸至白烟冒尽 evaporating to fumeless

溶剂蒸发后的容器，置于室温处时无白烟冒出。

4 一般规定

4.1 样品的采集、预处理、制备及保存

样品的采集、预处理、制备及保存见GB 17378.3，具体内容和方法按以下要求执行。

4.1.1 样品的采集

4.1.1.1 设备和工具

采样使用的设备和工具如下：

——接样盘或接样板：用硬木或聚乙烯板制成；

——样品箱，样品瓶(125 mL，500 mL磨口广口瓶)和聚乙烯袋；

——塑料刀，勺；

——烧杯：50 mL，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 表层沉积物样品的采取

表层沉积物样品的采取按以下步骤进行：

——用塑料刀或勺从采泥器耳盖中仔细取上部 0 cm～1 cm 和 1 cm～2 cm 的沉积物，分别代表表层和亚表层。如遇砂砾层，可在 0 cm～3 cm 层内混合取样；

——通常情况下，每层各取 3 份～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；

——取刚采集的沉积物样品，迅速装入 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)；

——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 g～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；

——取 500 g～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；

——取 500 g～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 柱状沉积物样品的采取

柱状沉积物样品采取步骤如下：

——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 样品的登记、保存与运输

样品登记、保存与运输步骤如下：

——样品瓶及聚乙烯袋预先用硝酸溶液(1+3)浸泡 2 d～3 d，用去离子水淋洗干净，晾干装瓶，贴上样品标签，用记号笔把海区、站号，层次及采样日期写在标签上；

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

——所有的样品均应将采样海区、站号、层次、数量、现场描述情况填入表 A.1 中；

——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；

——样品应及时送往陆地实验室，送样时，按照表 A.2 要求填写送样单一式三份。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 供测定重金属(铜、铅、镉、锌、铬、砷及硒)的分析样品的制备

样品的制备步骤如下：

——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，烘干过程中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，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，在球磨机上研磨至全部通过 160 目(96 μm)(事先经试验确定大小玛瑙球的个数及研磨时间等条件，研磨后不再过筛)。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。将研磨后的样品充分混匀；

——四分法缩分分取 10 g～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。其余的样品盛入玻璃磨口广口瓶或有密封内盖的塑料广口瓶中，盖紧瓶盖，留作副样保存；

——操作人员应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，以避免样品被沾污。

4.1.3.2 供测定测油类，有机碳，有机氯农药及多氯联苯的分析样品的制备

样品的制备按以下步骤进行：

——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；

——将已风干的样品摊放在聚乙烯板上，剔除砾石和颗粒较大的动植物残骸；

——在球磨机上粉碎至全部通过 80 目(180 μm)(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(180 μm)金属筛盖上金属盖过筛。严防样品逸出。将研磨后的样品充分混匀；

——四分法缩分分取 40 g～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。

4.1.4 分析副样的保存

为确保历次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他用途。

4.2 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，所用的量瓶和移液管均应事先进行容量校正或检定。

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 沉积物中硫化物的测定不做双样检查。

4.3 分析结果质量检查

分析结果质量检查步骤如下：

——分析结果质量检查按表 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分析测试人员进行测定；

表 1 从分析样中抽取检查样的比例

分析样个数	<10	10～30	>30
检查样抽取比例/%	50	40	30

——检查样的测项与基本样相同；

——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；

——测试所得结果按表 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应全部重新测定。若仍出现上述超差情况，分析测试人员应认真检查分析原因(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；

——当某测项双样检验结果超差率小于 30%时，超差的样品应重新称样进行测定，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；

——每批分析的样品(20 个左右)插入 2 个～3 个海洋沉积物成分分析标准物质(分别装袋及另编样号)，以检验有无系统误差。

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

4.4 说明

4.4.1 各种酸碱的密度(ρ),是指20℃时的每毫升克数。

4.4.2 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,只列出主要的仪器和特殊设备及器皿等。

4.4.3 干燥剂在不指明具体名称时,均指变色硅胶。

4.4.4 所配制的元素的标准溶液的浓度均指该元素的浓度。

4.4.5 没有指明溶剂的溶液都是水溶液。

4.4.6 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。

4.4.7 沉积物中粒度的测定按GB/T 12763.8执行。

5 总汞

5.1 原子荧光法

5.1.1 适用范围和应用领域

本方法适用于淡水和海水水系沉积物中总汞的测定。

本方法为仲裁方法。

5.1.2 方法原理

样品在硝酸-盐酸体系中,置于沸水浴中消化,汞以离子态全量进入溶液。以硼氢化钾为还原剂,将溶液中离子态汞转变为汞蒸汽。以氩气为载气使原子汞蒸汽进入原子荧光光度计的原子化器中,以特种汞空心阴极灯为激发光源,测定汞原子荧光强度。

5.1.3 试剂及其配制

5.1.3.1 硝酸(HNO_3):ρ=1.42 g/mL,优级纯。

5.1.3.2 盐酸(HCl):ρ=1.19 g/mL,优级纯。

5.1.3.3 硼氢化钾(KBH_4)。

5.1.3.4 氢氧化钾(KOH):优级纯。

5.1.3.5 草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)。

5.1.3.6 高锰酸钾($KMnO_4$)。

5.1.3.7 氢氧化钾溶液(0.05 g/L):称取1 g氢氧化钾(见5.1.3.4)溶于200 mL去离子水中,加入0.5 g硼氢化钾(见5.1.3.3)溶解后移取20 mL于1 000 mL容量瓶中,用去离子水稀释至标线。使用前配制。

5.1.3.8 高锰酸钾溶液(1%):称取5 g高锰酸钾(见5.1.3.6)溶解于500 mL去离子水中,置于棕色试剂瓶中保存。

5.1.3.9 草酸溶液(1%):称取10 g草酸(见5.1.3.5)溶解于1 000 mL去离子水中,置于棕色试剂瓶中保存。

5.1.3.10 硝酸溶液(1+19):将1份硝酸(见5.1.3.1)与19份水混合。

5.1.3.11 汞标准贮备溶液(1.00 g/L):准确称取0.135 3 g氯化汞($HgCl_2$,基准试剂或优级纯,预先在硫酸干燥器中放置24 h以上)于50 mL烧杯中,用少量硝酸溶液(见5.1.3.10)溶解后,全量转入100 mL容量瓶中,以硝酸溶液(见5.1.3.10)定容至标线,混匀。

5.1.3.12 汞标准中间溶液A(10.0 mg/L):移取1.00 mL汞标准贮备溶液(见5.1.3.11)置于100 mL容量瓶中,加硝酸溶液(见5.1.3.10)定容至标线,混匀。

5.1.3.13 汞标准中间溶液B(0.100 mg/L):移取1.00 mL汞标准中间溶液A(见5.1.3.12)置于

100 mL容量瓶中，加硝酸溶液（见 5.1.3.10）定容至标线，混匀。

5.1.3.14 汞标准使用液（10.0 μg/L）：移取 10.00 mL 汞标准中间溶液 B（见 5.1.3.13）置于 100 mL 容量瓶中，加硝酸溶液（见 5.1.3.10）定容至标线，混匀。使用时配制。

5.1.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

—— 原子荧光光度计；

—— 容量瓶：容量 50 mL、100 mL、1 000 mL；

—— 移液管：容量 1 mL 、2 mL 、5 mL 、10 mL；

—— 烧杯：容量 50 mL、100 mL；

—— 水浴锅；

—— 氩气；

—— 实验室常用仪器与设备。

5.1.5 分析步骤

5.1.5.1 绘制标准曲线

5.1.5.1.1 于 7 个 100 mL 容量瓶中分别加入 50 mL 去离子水，后加入 10 mL 硝酸（见 5.1.3.1）和 10 mL浓盐酸（见 5.1.3.2），再分别加入汞标准使用液（见 5.1.3.14）0 mL，0.25 mL，0.50 mL，1.00 mL，2.00 mL，4.00 mL，8.00 mL，用水定容至标线，混匀。

5.1.5.1.2 分别取上述汞标准系列溶液各 2 mL，测定标准空白荧光强度读数（I_0）和标准样品荧光强度读数（I_i）。

5.1.5.1.3 将数据记入表 A.3 中，以荧光强度（I_i-I_0）为纵坐标，汞的量（ng）为横坐标，绘制标准曲线（给出线性回归方程）并计算线性回归系数。

5.1.5.2 样品测定

5.1.5.2.1 准确称取 0.1 g～0.5 g 沉积物干样或 1 g～5 g 沉积物湿样（精确至 0.000 1 g），置于 50 mL具塞比色管中，加 2 mL 硝酸（见 5.1.3.1）、6 mL 盐酸（见 5.1.3.2）。用约 10 mL 去离子水淋洗比色管内壁后混合充分，置于沸水浴中加热 1 h（其间取出充分摇动一次）。取下冷却至室温，加入 1 mL 高锰酸钾溶液（见 5.1.3.8），摇均后放置 20 min，再用草酸溶液（见 5.1.3.9）稀释至标线，摇匀后放置澄清 30 min。同时制作分析空白。

5.1.5.2.2 除不加沉积物样品外，其余步骤完全等同于样品消化（见 5.1.5.2.1）。由此制备的溶液作为分析空白液。

5.1.5.2.3 分别取 2.0 mL 分析空白（见 5.1.5.2.2）和样品消化液（见 5.1.5.2.1），测定分析空白荧光强度（I_b）和样品消化液的荧光强度（I_s）。以（I_s-I_b）值从标准曲线上查出相应的汞的纳克数或用线性回归方程计算得出汞的纳克数。

5.1.6 记录和计算

将样品测定数据记入表 A.4 中，按式（1）计算沉积物干样中汞的含量：

$$w_{Hg}=\frac{m\cdot V_1}{V_2\cdot M(1-w_{H_2O})} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

w_{Hg}——沉积物干样中总汞的含量（质量分数，10^{-9}）；

m——从标准曲线上查得的汞量，单位为纳克（ng）；

V_1——样品消化液的体积，单位为毫升（mL）；

V_2——样品测定分样的体积，单位为毫升（mL）；

M——样品的称取量，单位为克（g）；

w_{H_2O}——湿样的含水率（质量分数，%）。

5.1.7 精密度和准确度

汞含量为 0.048×10^{-6} 时，重复性相对标准偏差为 4%；再现性相对标准偏差：24%；相对误差：±5%。

5.1.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另作说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为去离子水或等效无汞水；

——试验用器皿用硝酸溶液(1+3)浸泡 24 h 以上，洗净，并检查空白是否合格；

——沉积物湿样先在 40℃～60℃条件下烘干研磨后，再进行消化测定；

——所用的试剂，特别是硝酸和盐酸，在使用前应作空白试验。空白高的酸将严重影响方法灵敏度和准确度；

——汞元素的气体发生条件与所在基体溶液的化学组成有一定关系，制作标准曲线用的基体溶液组成应与试样消化液组成相近；

——试样和分析空白的消化条件要一致，所配试剂的使用时间不应过长；

——为保证分析结果准确，可适当地调节样品的称取量，使得测定值在标准曲线范围内。

5.2 冷原子吸收光度法

5.2.1 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。

5.2.2 方法原理

试样用硝酸-过氧化氢加热消化，离子态汞经氧化亚锡还原，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。

5.2.3 试剂及其配制

5.2.3.1 汞标准溶液

5.2.3.1.1 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(见 5.2.3.7)溶解后，全量转入 100 mL 量瓶中，加硝酸溶液(见 5.2.3.7)至标线，混匀。

5.2.3.1.2 汞标准中间溶液(10.0 μg/mL)：量取 1.00 mL 汞标准贮备溶液(见 5.2.3.1.1)于 100 mL 量瓶中，加硝酸溶液(见 5.2.3.7)至标线，混匀。

5.2.3.1.3 汞标准使用溶液(1.00 μg/mL)：量取 5.00 mL 汞标准中间溶液(见 5.2.3.1.2)于 50 mL 量瓶中，加硫酸溶液(见 5.2.3.10)至标线，混匀。临用前配制。

5.2.3.2 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(见 5.2.3.9)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。

5.2.3.3 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。

5.2.3.4 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。

5.2.3.5 过氧化氢溶液(30%)：优级纯。

5.2.3.6 硝酸(HNO_3)：ρ=1.42 g/mL，优级纯。

5.2.3.7 硝酸溶液(1+19)：将 1 体积的硝酸(见 5.2.3.6)与 19 体积的水混合。

5.2.3.8 盐酸(HCl)：ρ=1.19 g/mL，优级纯。

5.2.3.9 盐酸溶液(1+1)：将等体积的盐酸(见 5.2.3.8)和水混合。

5.2.3.10 硫酸溶液(0.5 mol/L)：将 28 mL 浓硫酸慢慢地加到 972 mL 水中，混匀。

5.2.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——测汞装置：见图 1；

——真空泵；

——稳压器；

——记录仪；

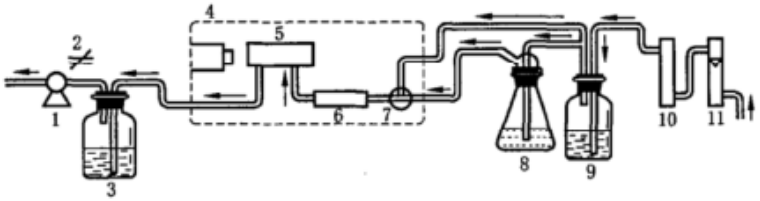
——水浴锅；

——转子流量计；

——微量移液吸管：容量 10 μL、20 μL、50 μL、100 μL；

——带磨口反应瓶：容量 250 mL；

——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 1 冷原子吸收测汞装置

5.2.5 分析步骤

5.2.5.1 绘制标准曲线

在 250 mL 磨口反应瓶中加 50 mL 水，分别加入 0 μL，20 μL，40 μL，60 μL，80 μL，100 μL 汞标准使用溶液（见 5.2.3.1.3），依次加入 2 mL 氯化亚锡溶液（见 5.2.3.2），迅速盖紧瓶塞，按图 1 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）。将数据记入表 A.5 中。以（A_i-A_0）为纵坐标，汞的量（ng）为横坐标绘制汞的标准曲线。

5.2.5.2 样品的消化

5.2.5.2.1 称取约.1 g 沉积物湿样（±0.000 1 g），盛于 50 mL 烧杯中，加 5 mL 硝酸（见 5.2.3.6），于（90±5）℃水浴中消解 30 min。同时做分析空白。

5.2.5.2.2 取出、冷却、滴加 1 mL 过氧化氢溶液（见 5.2.3.5），在水浴中继续消解 30 min，冷却后全量转入 100 mL 量瓶中。

5.2.5.2.3 滴加高锰酸钾溶液（见 5.2.3.4），至红色不褪为止。

5.2.5.2.4 加 2 mL 盐酸羟胺溶液（见 5.2.3.3），使红色褪尽并加水至标准，混匀待测。

5.2.5.3 样品的测定

移取一定体积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（见 5.2.3.2），

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量(ng)。

5.2.6 记录与计算

将测得的吸光值记入表 A.6 中，按式(2)计算沉积物干样中总汞的含量。

$$w_{Hg}=\frac{m\cdot V_1}{V_2\cdot M(1-w_{H_2O})} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

w_{Hg}——沉积物干样中总汞的含量(质量分数，10^{-9})；

m——从标准曲线上查得的汞量，单位为纳克(ng)；

V_1——样品消化液的体积，单位为毫升(mL)；

V_2——样品测定分样的体积，单位为毫升(mL)；

M——样品的称取量，单位为克(g)；

w_{H_2O}——湿样的含水率(质量分数，%)。

5.2.7 精密度和准确度

汞含量为 0.22×10^{-6} 时，重复性标准差为 0.002×10^{-6}；重复性相对标准差为 0.91%；再现性标准差为 0.010×10^{-6}，再现性相对标准差为 4.5%；相对误差为 1.8%。

5.2.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另作说明，本方法所用试剂为分析纯，水为无汞蒸馏水或等效纯水；

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

——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，以防止试剂与空气的接触。所配试剂的使用时间不宜太长；

——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；

——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；

——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，此时先在反应瓶中加入 2 mL 氯化亚锡溶液，分别加入 0.0 μL，20 μL，40 μL，60 μL，80 μL，100 μL 汞标准使用溶液(见 5.2.3.1.3)迅速盖紧瓶塞，以下按标准曲线绘制的步骤进行。

6 铜

6.1 无火焰原子吸收分光光度法(连续测定铜、铅和镉)

6.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋沉积物中铜、铅和镉的连续测定。

本方法为仲裁方法。

6.1.2 方法原理

沉积物样品用硝酸-高氯酸消化后，在稀硝酸介质中，铜在 324.7 nm 波长，铅在 283.3 nm 波长，镉在 228.8 nm 波长处进行无火焰原子吸收测定。

6.1.3 试剂及其配制

6.1.3.1 铜、铅和镉标准贮备溶液(1.000 mg/mL)：分别称取 0.100 0 g 金属铜、铅和镉(纯度 99.99%)于 3 只 50 mL 烧杯中，用水润湿，加硝酸溶液(见 6.1.3.5)溶解，必要时加热直至溶解完全。分别转入 3 只 100 mL 容量瓶中，加硝酸溶液(见 6.1.3.6)至标线，混匀。此溶液，铜、铅和镉均为1.000 mg/mL。

6.1.3.2 铜、铅和镉标准中间溶液：分别移取 10.0 mL 铜标准贮备液（见 6.1.3.1），5.0 mL 铅标准贮备液（见 6.1.3.1）和 0.25 mL 镉标准贮备液（见 6.1.3.1）于同一 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（见 6.1.3.6）稀释至标线，混匀。此溶液铜为 100 μg/mL，铅为 50.0 μg/mL，镉为 2.50 μg/mL。

6.1.3.3 铜、铅和镉标准使用溶液：各量取 1.00 mL 铜、铅和镉标准中间溶液（见 6.1.3.2）于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（见 6.1.3.6）稀释至标线，混匀。此溶液铜为 1.00 μg/mL，铅为 0.50 μg/mL，镉为 0.025 μg/mL。

6.1.3.4 硝酸（NHO_3）：ρ=1.42 g/mL，优级纯。

6.1.3.5 硝酸溶液（1+1）：1 体积的硝酸（见 6.1.3.4）和 1 体积的水混合。

6.1.3.6 硝酸溶液（1+99）：1 体积的硝酸（见 6.1.3.4）和 99 体积的水混合。

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

6.1.3.8 盐酸（HCl）：ρ=1.19 g/mL，优级纯。

6.1.3.9 盐酸溶液（1+2）：1 体积的盐酸（见 6.1.3.8）和 2 体积的水混合。

6.1.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——无火焰原子吸收分光光度计；

——铜、铅和镉空心阴极灯；

——自动进样器：配 20 μL 进样泵或 20 μL 精密微量移液管；

——钢瓶氩气：纯度 99.99%；

——聚四氟乙烯或聚丙烯杯：容量 30 mL；

——一般实验室常备仪器及设备。

6.1.5 分析步骤

6.1.5.1 绘制标准曲线

按以下步骤绘制标准曲线：

a) 取 6 支 10 mL 具塞比色管，分别加入 0 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL、1.00 mL 铜、铅和镉标准使用溶液（见 6.1.3.3），加硝酸溶液（见 6.1.3.6）稀释至标线，混匀；

b) 按选定的仪器工作条件，测定标准溶液的吸光值 A_i。将测定数据填于表 A.7 中；

c) 以测得的吸光值（A_i）减去标准空白吸光值（A_0）为纵坐标，以相应的金属元素浓度为横坐标，绘制标准曲线。

6.1.5.2 样品的消化

称取 0.1 g（±0.000 1 g）经烘干的沉积物样品于 30 mL 聚四氟乙烯杯中，用少许水润湿样品，加入 5 mL 硝酸（6.1.3.4），置于电热板上由低温升至 180℃～200℃，蒸至近干，加入 1 mL 硝酸（见 6.1.3.4），2 mL 高氯酸（见 6.1.3.7），蒸干，用少许水仔细地淋洗聚四氟乙烯杯壁并蒸至白烟冒尽，取下稍冷，加 1.0 mL 盐酸溶液（见 6.1.3.9），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。

6.1.5.3 样品的测定

量取样品消化液 100 μL，加 500 μL 硝酸溶液（见 6.1.3.6），混匀。按选定的仪器参数测定金属元素的吸光值（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金属元素的浓度（μg/mL）。

6.1.6 记录与计算

将测得的数据记入表 A.8 中，按式（3）计算沉积物干样中铜、铅和镉的含量。

$$w_{Me}=\frac{\rho \cdot V \cdot D}{M} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：

w_{Me}——沉积物干样中铜、铅和镉的含量（质量分数，10^{-6}）；

ρ——从标准曲线上查得的铜、铅和镉的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V——样品消化液的体积，单位为毫升(mL)；

D——测定时样品消化液的稀释倍数=(稀释后的总体积)/(量取样品消化液体积)；

M——样品的称取量，单位为克(g)。

6.1.7 精密度和准确度

铜含量为 62.1×10^{-6} 时，重复性标准差为 0.03×10^{-6}，重复性相对标准偏差为 0.1%；含量为 31.6×10^{-6} 时，再现性标准差为 2.0×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 6.3%；相对误差为 4.5%。

铅含量分别为 20.6×10^{-6}，85.1×10^{-6} 和 82.2×10^{-6} 时，重复性相对标准偏差分别为 6.3%，6.7% 和 4.8%，6.3%；含量为 31.6×10^{-6} 时，再现性标准差为 1.8×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 6.2%；相对误差为 8.4%。

镉含量分别为 0.27×10^{-6}、2.43×10^{-6}、0.243×10^{-6} 和 2.39×10^{-6} 时，相对标准偏差分别为 12%、6.6%、2.9% 和 0.4%；含量为 0.25×10^{-6} 时，再现性标准差为 0.02×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 8.0%；相对误差为 6.0%。

6.1.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另有说明，本方法所用试剂为分析纯，水为二次去离子水或等效纯水；

——所有器皿应经硝酸溶液(1+3)浸泡 12 h 以上，用二次去离子水洗净；

——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，这时标准曲线制定中，所用的内气流值也要相应地变动。

6.2 火焰原子吸收分光光度法(连续测定铜、铅和镉)

6.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋沉积物中铜、铅和镉的连续测定。

6.2.2 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，铅在 283.3 nm 波长，镉在 228.8 nm 波长处直接进行火焰原子吸收测定。

6.2.3 试剂及其配制

6.2.3.1 铜、铅和镉标准贮备溶液(1.000 mg/mL)：分别称取 0.100 0 g 金属铜、铅和镉(纯度 99.99%)于 3 只 50 mL 烧杯中，用水润湿，加硝酸(见 6.2.3.4)溶解，必要时加热直至溶解完全。分别转入 3 只 100 mL 量瓶中，加硝酸溶液(见 6.2.3.7)至标线，混匀。此溶液，铜、铅和镉均为1.000 mg/mL。

6.2.3.2 铜、铅和镉标准中间溶液：分别移取 10.0 mL 铜标准贮备液(见 6.2.3.1)、2.0 mL 铅标准贮备液(见 6.2.3.1)和 0.20 mL 镉标准贮备液(见 6.2.3.1)于同一 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液(见 6.2.3.7)稀释至标线，混匀。此溶液铜为 100 μg/mL，铅为 20.0 μg/mL，镉为 2.00 μg/mL。

6.2.3.3 铜、铅和镉标准使用溶液：各量取 10.0 mL 铜、铅和镉标准中间溶液(见 6.2.3.2)于 100 mL 量瓶中，用硝酸溶液(见 6.2.3.7)稀释至标线，混匀。此溶液铜为 10.0 μg/mL，铅为 2.0 μg/mL，镉为 0.20 μg/mL。

6.2.3.4 硝酸(NHO_3)：ρ=1.42 g/mL，优级纯。

6.2.3.5 盐酸溶液(1+2)：1 体积的盐酸(见 6.1.3.9)和 2 体积水混合。

6.2.3.6 盐酸溶液(1+59)：1 体积的盐酸(见 6.1.3.9)和 59 体积的水混合。

6.2.3.7 硝酸溶液(1+99)：1 体积的硝酸(见 6.1.3.4)和 99 体积的水混合。

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

6.2.3.9 盐酸(HCl)：ρ=1.19 g/mL，优级纯。

6.2.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——火焰原子吸收分光光度计；

——铜、铅和镉空心阴极灯；

——空气压缩机；

——乙炔钢瓶；

——一般实验室常备仪器及设备。

6.2.5 分析步骤

6.2.5.1 绘制标准曲线

按以下步骤绘制标准曲线：

a) 取 6 支 10 mL 容量瓶，分别加入 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL 铜、铅和镉标准使用溶液（见 6.2.3.3），加盐酸溶液（见 6.2.3.6）稀释至标线，混匀；

b) 按选定的仪器工作条件，分别测定混合标准系列溶液的吸光值 A_i。将测定数据填于表 A.9 中；

c) 以测得的吸光值（A_i）减去标准空白吸光值（A_0）为纵坐标，以相应的金属元素浓度为横坐标绘制标准曲线。

6.2.5.2 样品的消化及测定

称取 0.1 g（±0.000 1 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（见 6.2.3.4），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（见 6.2.3.4），2 mL 高氯酸（见 6.2.3.8），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 盐酸溶液（见 6.2.3.5），微热，将溶液及残渣全量转入 10 mL 容量瓶中，加水至标线，混匀，澄清，上清液待测（同时做分析空白）。按选定的仪器参数，测定样品中金属元素的吸光值（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金属元素的浓度（μg/mL）。

6.2.6 记录与计算

将测得的数据记入表 A.8 中，按式（4）计算沉积物干样中铜、铅和镉的含量。

$$w_{Me}=\frac{\rho \cdot V}{M} \qquad \cdots\cdots (4)$$

式中：

w_{Me}——沉积物干样中铜、铅和镉的含量（质量分数，10^{-6}）；

ρ——从标准曲线上查得的铜、铅和镉的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

V——样品消化液定容体积，单位为毫升（mL）；

M——样品的称取量，单位为克（g）。

6.2.7 精密度和准确度

铜含量为 31.6×10^{-6} 时，重复性标准差为 0.47×10^{-6}，重复性相对标准偏差为 1.5%；再现性标准差为 2.2×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 7.0%；相对误差为 7.3%。

铅含量分别为 19.6×10^{-6} 和 82.3×10^{-6} 时，重复性相对标准偏差分别为 4.1% 和 5.3%；含量为 29.2×10^{-6} 时，再现性相对标准偏差为 6.8%；相对误差为 6.1%。

镉含量分别为 0.25×10^{-6} 和 1.99×10^{-6} 时，重复性相对标准偏差分别为 4.0% 和 1.0%；含量为 0.25×10^{-6} 时，再现性标准差为 0.04×10^{-6}；再现性相对标准偏差为 16.0%；相对误差为 3.3%。

6.2.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另有说明，本方法所用试剂为分析纯，水为二次去离子水或等效纯水；

——所有器皿应经硝酸溶液（1+3）浸泡 12 h 以上，用水洗净。

7 铅

7.1 无火焰原子吸收分光光度法

无火焰原子吸收分光光度法见 6.1。

7.2 火焰原子吸收分光光度法

火焰原子吸收分光光度法见 6.2。

8 镉

8.1 无火焰原子吸收分光光度法

无火焰原子吸收分光光度法见 6.1。

8.2 火焰原子吸收分光光度法

火焰原子吸收分光光度法见 6.2。

9 锌——火焰原子吸收分光光度法

9.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋沉积物中锌的测定。

本方法为仲裁方法。

9.2 方法原理

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

9.3 试剂及其配制

9.3.1 锌标准贮备溶液(1.000 mg/mL)：称取 0.200 g 金属锌(纯度 99.99%以上)于 50 mL 烧杯中，加入 5 mL 盐酸溶液(见 9.3.7)，加热溶解后全量转入 200 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。

9.3.2 锌标准中间溶液(100 μg/mL)：量取 10.0 mL 锌标准贮备溶液(见 9.3.1)于 100 mL 量瓶中，加盐酸溶液(见 9.3.8)至标线，混匀。

9.3.3 锌标准使用溶液(10.0 μg/mL)：量取 10.0 mL 锌标准中间溶液(见 9.3.2)于 100 mL 量瓶中，加盐酸溶液(见 9.3.8)至标线，混匀。

9.3.4 硝酸(HNO_3)：ρ=1.42 g/mL，优级纯。

9.3.5 高氯酸($HClO_4$)：ρ=1.67 g/mL，优级纯。

9.3.6 盐酸(HCl)：ρ=1.19 g/mL，优级纯。

9.3.7 盐酸溶液(1+1)：1 体积盐酸(见 9.1.3.6)和 1 体积水混合。

9.3.8 盐酸溶液(1+99)：1 体积的盐酸(见 9.1.3.6)和 99 体积的水混合。

9.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——火焰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。

9.5 分析步骤

9.5.1 绘制标准曲线

分别将 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、3.00 mL 锌标准使用液(见 9.1.3.3)移入 6 支10.0 mL 容量中，加水至标线，混匀。按选定的仪器参数，以水调零，测定吸光值(A_i-A_0)，将测得数

据填入表 A.9 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，绘制标准曲线。

9.5.2 样品的消化

称取 0.1g(±0.000 1 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(见 9.3.4)，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(见 9.3.4)，2 mL 高氯酸(见 9.3.5)，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 盐酸溶液(见 9.3.7)，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。

9.5.3 样品的测定

按选定的仪器参数，用水调零，测定样品消化液(见 9.5.2)，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)。

9.6 记录与计算

将测得数据记入表 A.6 中，按式(5)计算沉积物干样中锌的含量。

$$w_{Zn}=\frac{\rho \cdot V}{M} \quad \cdots\cdots (5)$$

式中：

w_{Zn}——沉积物干样中锌的含量(质量分数，10^{-6})；

ρ——从标准曲线上查得的锌的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V——样品消化液的体积，单位为毫升(mL)；

M——样品的称取量，单位为克(g)。

9.7 精密度和准确度

锌含量为 472.5×10^{-6} 时，重复性标准差为 11.0×10^{-6}，重复性相对标准偏差为 2.3%；含量为 75.3×10^{-6} 时，再现性标准差为 9.5×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 12.6%；相对误差为 7.1%。

9.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另有说明，本方法所用试剂为分析纯，水为二次去离子水或等效纯水；

——所用的器皿应用硝酸溶液(1+3)浸泡 2 d～3 d，用水洗净后才能使用；

——高氯酸应分解驱尽，以免 $KClO_4$ 沉淀包裹被测元素，致使结果偏低；

——不同型号的原子吸收分光光度计，自行选定仪器最佳操作参数。

10 铬

10.1 无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铬的测定。

本方法为仲裁方法。

10.1.2 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，在 357.9 nm 波长处，进行无火焰原子吸收测定。

10.1.3 试剂及其配制

10.1.3.1 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。

10.1.3.2 铬标准使用溶液(1.00 μg/mL)：量取 1.0 mL 铬标准贮备溶液(见 10.1.3.1)于 100 mL 量瓶中，用硝酸溶液(见 10.1.3.4)稀释至标线，混匀。

10.1.3.3 硝酸(HNO_3)：ρ—1.42 g/mL，优级纯。

10.1.3.4 硝酸溶液(1+99):1 体积的硝酸(见 10.1.3.3)和 99 体积的水混合。

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

10.1.3.6 盐酸(HCl):ρ=1.19 g/mL,优级纯。

10.1.3.7 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。

10.1.4 仪器及设备

仪器和设备如下:

——无火焰原子吸收分光光度计;

——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;

——钢瓶氩气:含 Ar 99.99%;

——聚四氟乙烯或聚丙烯杯;

——一般实验室常备仪器及设备。

10.1.5 分析步骤

10.1.5.1 绘制标准曲线

按以下步骤绘制标准曲线:

a) 取 6 支 10 mL 容量瓶,分别量入 0 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL、1.00 mL 铬标准使用溶液(见 10.1.3.2),加水至标线,混匀;

b) 按选定的仪器操作参数,测定铬的标准溶液系列,将测得数据记入表 A.7 中;

c) 以吸光值(A_i)减去标准空白吸光值(A_b)为纵坐标,相应铬的浓度为横坐标,绘制标准曲线。

10.1.5.2 样品的消化

称取 0.1 g(±0.000 1 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(见 10.1.3.3),置于电热板上加热至近干,加 1 mL 硝酸(见 10.1.3.3),2 mL 高氯酸(见 10.1.3.5)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 盐酸溶液(1+2),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。

10.1.5.3 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(见 10.1.3.7),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)。

10.1.6 记录与计算

将测得数据记入表 A.8 中,按式(6)计算沉积物干样中铬的含量。

$$w_{Cr}=\frac{\rho \cdot V \cdot D}{M} \quad \cdots\cdots (6)$$

式中:

w_{Cr}——沉积物干样中铬的含量(质量分数,10^{-6});

ρ——从标准曲线上查得的铬的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

V——样品消化液的体积,单位为毫升(mL);

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

M——试样的称取量,单位为克(g)。

10.1.7 精密度和准确

铬含量为 41.8×10^{-6}时,重复性标准偏差为 1.2×10^{-6},重复性相对标准偏差为 2.9%,再现性标准偏差为 1.2×10^{-6},再现性相对标准偏差为 2.9%;相对误差为 0.6%。

10.1.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另作说明，本方法所用试剂为分析纯，水为二次去离子水；

——所有器皿均应用硝酸溶液(1+3)浸泡 12 h 以上，用水洗净后才能使用。不应使用重铬酸钾洗液，以免沾污；

——样品消化时，温度不应超过 180℃；

——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。

10.2 二苯碳酰二肼分光光度法

10.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋沉积物中铬的测定。

10.2.2 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。

10.2.3 试剂及其配制

10.2.3.1 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。

10.2.3.2 铬标准使用溶液(2.00 μg/mL)：量取 5.00 mL 铬标准贮备溶液(见 10.2.3.1)于 250 mL 量瓶中，加水至标线，混匀。

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

10.2.3.4 硝酸(HNO_3)：ρ=1.42 g/mL，优级纯。

10.2.3.5 磷酸溶液(1+1)：1 体积磷酸(ρ=1.69 g/mL)在搅拌下加入到 1 体积水中。

10.2.3.6 硫酸溶液(2+7)：2 体积硫酸(HSO_4，ρ=1.84 g/mL，优级纯)在搅拌下慢慢地加到 7 体积水中。

10.2.3.7 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。

10.2.3.8 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。

10.2.3.9 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。

10.2.3.10 二苯碳酰二肼溶液(2.5 g/L)：称取 0.25 g 二苯碳酰二肼($C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$)，用少量丙酮溶解，然后用丙酮溶液(见 10.2.3.11)稀释至 100 mL，移入棕色瓶中，置于冰箱中保存。

10.2.3.11 丙酮溶液(1+1)：丙酮与水等体积混合。

10.2.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——分光光度计；

——测定池：3 cm；

——一般实验室常备仪器及设备。

10.2.5 分析步骤

10.2.5.1 绘制标准曲线

按以下步骤绘制标准曲线：

a) 分别量取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 铬标准使用溶液(见 10.2.3.2)于 25 mL 容量瓶中；

b) 加 1.5 mL 硫酸溶液(见 10.2.3.6)、1 mL 磷酸溶液(见 10.2.3.5)、1 mL 二苯碳酰二肼溶液

(见 10.2.3.10),立即加水至标线,混匀。放置显色 10 min;

c) 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);

d) 将测得数据记入表 A.5 中,以吸光值(A_i-A_0)为坐标,相应的铬的量(μg)为横坐标绘制标准曲线。

10.2.5.2 样品的消化

按以下步骤消化样品:

a) 称取 0.5 g(±0.000 1 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;

b) 加入 10 mL 硝酸(见 10.2.3.4),在电热板上加热蒸至近干,加 2 mL 硝酸(见 10.2.3.4)和 2 mL高氯酸(见 10.2.3.3)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℃。若残渣未呈灰白色,可滴加 2 滴～3 滴硝酸(见 10.2.3.4),再蒸至冒白烟,直至残渣呈灰白色为止。加 1 mL 硫酸溶液(见 10.2.3.6)及少许水,微热浸提残渣;

c) 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。

10.2.5.3 样品的测定

样品的测定按以下步骤进行:

a) 量取 10.0 mL 样品消化液于 50 mL 烧杯中,加入 0.3 mL 磷酸溶液(见 10.2.3.5),在电炉上煮沸(1～2)min,滴加 2 滴～4 滴高锰酸钾溶液(见 10.2.3.7),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;

b) 冷却后,加 5 mL 尿素溶液(见 10.2.3.9),然后边搅拌边滴加亚硝酸钠溶液(见 10.2.3.8)直至紫红色刚好消失;

c) 将溶液全量转入 25 mL 容量瓶中,以下按给制标准曲线 10.2.5.1.b)～10.2.5.1.c)步骤测定吸光值(A_s)。同时按 10.2.5.2 和 10.2.5.3 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铬的量(μg)。

10.2.6 记录与计算

将测得数据记入表 A.6 中,按式(7)计算沉积物干样中铬的含量。

$$w_{Cr}=\frac{m\cdot V_1}{V_2\cdot M} \qquad (7)$$

式中:

w_{Cr}——沉积物干样中铬的含量(质量分数,10^{-6});

m——从标准曲线上查得的铬的量,单位为微克(μg);

V_1——样品消化液的体积,单位为毫升(mL);

V_2——样品测定分样的体积,单位为毫升(mL);

M——样品的称取量,单位为克(g)。

10.2.7 精密度和准确度

铬含量分别为 57.3×10^{-6} 和 48.0×10^{-6} 时,相对标准偏差为 2.2%和 5.0%;含量为 59.0×10^{-6} 时间,再现性标准差为 2.3×10^{-6},再现性相对标准偏差为 3.9%;相对误差为 0.1%。

10.2.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项:

——除非另作说明,本方法所用试剂为分析纯,水为去离子水或等效纯水;

——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% 亚硝基本胺铵-三氯甲烷萃取加以分离;

——所用的器皿均用硝酸溶液(1+3)浸泡 12 h 以上,水洗净后才能使用。不应使用重铬酸钾洗

液，以免沾污；

——样品消化时，温度不应超过 180 ℃；

——铬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，应在半小时内完成测定；

——二苯碳酰二肼的丙酮溶液若变黄或浑浊时，应重新配制。

11 砷

11.1 原子荧光法

11.1.1 适用范围和应用领域

本方法适用于海洋沉积物中砷的测定。

本方法为仲裁方法。

11.1.2 方法原理

沉积物样品在酸性介质中消化，用硼氢化钾将溶液中的砷(Ⅲ)转化成砷化氢气体，由氩气载入石英原子化器，在特制砷空心阴极灯下进行原子荧光测定。

11.1.3 试剂及其配制

11.1.3.1 盐酸(HCl)：优级纯，ρ=1.19 g/mL。

11.1.3.2 硝酸 (HNO_3)：优级纯，ρ=1.42 g /mL。

11.1.3.3 氢氧化钠(NaOH)：优级纯。

11.1.3.4 硫脲(CH_4N_2S)：优级纯。

11.1.3.5 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)。

11.1.3.6 硼氢化钾(KBH_4)。

11.1.3.7 氢氧化钾(KOH)：优级纯。

11.1.3.8 王水：1 体积硝酸(见 11.1.3.2)与 3 体积盐酸(见 11.1.3.1)混和而成。

11.1.3.9 王水溶液(1+1)：1 体积的王水(见 11.1.3.8)和 1 体积的水混合。

11.1.3.10 盐酸溶液(1+1)：1 体积的盐酸(见 11.1.3.1)和 1 体积的水混合。

11.1.3.11 氢氧化钠溶液(40 g / L)：称取 4.0 g 氢氧化钠(见 11.1.3.3)加水溶解并稀释至 100 mL。

11.1.3.12 混合还原剂溶液(5%)：称取 5.0 g 硫脲(见 11.1.3.4)和 5.0 抗坏血酸(见 11.1.3.5)，加水溶解并稀释至 100 mL，混匀。当天配制。

11.1.3.13 硼氢化钾溶液(0.7%)：称取 2.00 g 氢氧化钾(见 11.1.3.7)溶于 1 000 mL 水中，溶解后加入 7.00 g 硼氢化钾(见 11.1.3.6)。此溶液现用现配。

11.1.3.14 砷标准贮备溶液(0.100 0 mg/mL)：称取 0.132 0 g 三氧化二砷(As_2O_3，优级纯，预先在 105℃烘干 2 h，置于干燥器中保存)置于 50 mL 烧杯中，加入 10 mL 氢氧化钠溶液(见 11.1.3.11)，使之溶解后，加 10 mL 盐酸溶液(见 11.1.3.10)，转入 1 000 mL 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。

11.1.3.15 砷标准中间溶液(1.00 μg/mL)：移取 1.00 mL 砷标准贮备溶液(见 11.1.3.14)于 100 mL 容量瓶中，用盐酸溶液(见 11.1.3.10)稀释至标线，混匀。

11.1.3.16 砷标准使用溶液(0.10 μg/mL)：移取 10.00 mL 砷标准中间溶液(见 11.1.3.15)于100 mL 容量瓶中，用盐酸溶液(见 11.1.3.10)稀释至标线，混匀。

11.1.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——原子荧光光度计；

——砷空心阴极灯；

——氩气：氩气纯度 99.99%；

——恒温水浴：100℃；

——玻璃器皿：容量瓶、比色管、吸液管；

——实验常用仪器与设备。

11.1.5 分析步骤

11.1.5.1 制作标准曲线

按以下步骤绘制标准曲线：

a) 取6个100 mL容量瓶，分别量入0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL砷标准使用溶液(见11.1.3.16)，分别加入10 mL浓盐酸(见11.1.3.1)和5 mL混合还原剂溶液(11.1.3.12)，用水定容至标线；

b) 按选定的仪器操作条件，分别取2 mL标准溶液系列，测定砷的荧光强度(I_i)及标准空白荧光强度(I_0)。将测得的数据记入表A.3中；

c) 以荧光强度(I_i-I_0)为纵坐标，相应的砷的浓度(μg/L)为横坐标，绘制标准曲线(给出线性回归方程)并计算线性回归系数。

11.1.5.2 样品消化

样品的消化按以下步骤进行：

a) 称取0.1 g～0.2 g(±0.000 1 g)沉积物干样于25 mL比色管中，加几滴水润湿样品，加入10 mL王水溶液(见11.1.3.9)，摇动比色管混合均匀，在水浴中加热1 h，期间摇动数次。取下冷却，加水溶解并稀释至标线，放置澄清20 min。此为样品消化液；

b) 量取2 mL样品消化液上层清液于100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸溶液(见11.1.3.10)及5 mL混合还原剂溶液(见11.1.3.12)，用水稀释到100 mL，摇匀；

c) 不加沉积物样品，其余步骤按照11.1.5.2.a)～11.1.5.2.b)制备分析空白样。

11.1.5.3 样品测定

分别取2.0 mL稀释后的样品消化液[见11.1.5.2.b)]和2.0 mL分析空白样[见11.1.5.2.c)]于氢化物发生器中，读取样品荧光强度(I_s)和分析空白荧光强度(I_b)。以(I_s-I_b)由标准曲线查得砷的浓度，或用线性回归方程计算得出砷的浓度。

11.1.6 记录与计算

将测得数据记入表A.4中，按式(8)计算沉积物干样中砷的含量。

$$w_{As}=\frac{\rho \cdot V \cdot D}{M} \qquad (8)$$

式中：

w_{As}——沉积物干样中砷的含量(质量分数，10^{-6})；

ρ——从标准曲线上查得的砷的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V——样品消化液的体积，单位为毫升(mL)；

D——测定时样品消化液的稀释倍数为稀释后的总体积/量取样品消化液的体积；

M——试样的称取量，单位为克(g)。

11.1.7 精密度和准确度

砷含量为10.3×10^{-6}时，再现性相对标准偏差为5%，相对误差为±4%；重复性相对标准偏差为3%。

11.1.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另作说明，本方法所用试剂为分析纯，水为去离子水或等效纯水；

——所用的器皿应用15%硝酸溶液浸泡24 h，用水淋洗干净后使用；

——所用的试剂，在使用前应作空白试验；

——空白高的试剂，特别是盐酸将严重影响方法的测定下限和准确度。

11.2 砷钼酸-结晶紫分光光度法

11.2.1 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。

11.2.2 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。

11.2.3 试剂及其配制

11.2.3.1 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，预先在 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(见 11.2.3.11)，加热溶解，用 20 mL 硫酸溶液(见 11.2.3.5)酸化至弱酸性，全量转入 500 mL 容量瓶中，加水至标线，混匀。

11.2.3.2 砷标准中间溶液(10.0 μg/mL)：量取 1.00 mL 砷标准贮备溶液(见 11.2.3.1)，于50 mL容量瓶中，加 5 mL 硫酸溶液(见 11.2.3.5)，用水稀至标线，混匀。

11.2.3.3 砷标准使用溶液(1.00 μg/mL)：量取 1.00 mL 砷标准中间溶液(见 11.2.3.2)，于 100 mL 容量瓶中，加硫酸溶液(见 11.2.3.5)至标线，混匀。

11.2.3.4 硫酸(H_2SO_4)：ρ=1.84 g/mL，优级纯。

11.2.3.5 硫酸溶液(5+95)：5 体积的硫酸(见 11.2.3.4)和 95 体积的水混合。

11.2.3.6 硫酸溶液(1+17)：1 体积的硫酸(见 11.2.3.4)和 17 体积的水混合。

11.2.3.7 硫酸溶液(1+1)：1 体积的硫酸(见 11.2.3.4)和 1 体积的水混合。

11.2.3.8 硝酸(HNO_3)：ρ=1.42 g/mL，优级纯。

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

11.2.3.10 盐酸(HCl)：ρ=1.19 g/mL，优级纯。

11.2.3.11 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。

11.2.3.12 无砷锌粒：10 目～20 目(1 700 μm～830 μm)。

11.2.3.13 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)。

11.2.3.14 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(11.2.3.10)中，加水至 100 mL，贮于棕色试剂瓶中。

11.2.3.15 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。

11.2.3.16 硝酸银溶液(5 g/L)：取 0.5 g 硝酸银($AgNO_3$)溶于 100 mL 水中，加数滴硝酸(11.2.3.8)酸化。贮于棕色瓶中。

11.2.3.17 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。

11.2.3.18 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。

11.2.3.19 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。

11.2.3.20 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。

11.2.3.21 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。

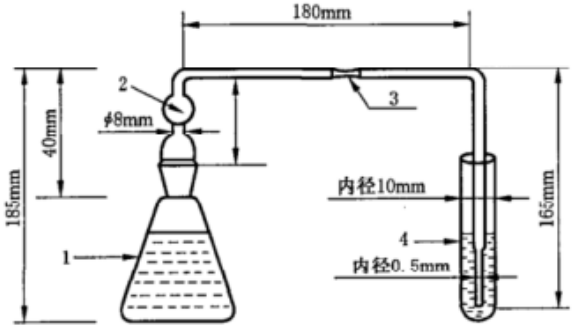
11.2.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——分光光度计；

——砷化氢发生吸收装置：见图 2；

——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 2 砷化氢发生-吸收装置

11.2.5 分析步骤

11.2.5.1 绘制标准曲线

按以下步骤绘制标准曲线：

a) 取 6 个氢化发生瓶，分别加入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 砷标准使用溶液(见 11.2.3.3)；

b) 加 50 mL 水，5 mL 硫酸溶液(见 11.2.3.7)，5 mL 碘化钾溶液(见 11.2.3.13)，3 mL 氯化亚锡溶液(见 11.2.3.14)，混匀，放置 15 min；

c) 量取 0.2 mL 高锰酸钾溶液(见 11.2.3.15)，2 mL 硝酸银溶液(见 11.2.3.16)，3.75 mL 硫酸溶液(见 11.2.3.6)，至吸收管中；

d) 将乙酸铅棉花填满导气管一端(见图 2)。在发生瓶中加入 4 g 无砷锌粒(见 11.2.3.12)，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；

e) 把吸收液全量转入 25 mL 具塞比色管中，在室温放置 30 min。滴加过氧化氢溶液(见 11.2.3.18)使红色恰褪去，加入 4 mL 钼酸铵溶液(见 11.2.3.19)，放置 15 min。加 4 mL 聚乙烯醇溶液(见 11.2.3.20)，混匀。加 4 mL 结晶紫溶液(见 11.2.3.21)，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)。将数据记入表 A.5 中；

f) 以吸光值 A_i 为比纵坐标，相应的砷的微克数为横坐标，绘制标准曲线。

11.2.5.2 样品的消化及测定

称取 0.1 g～1 g(±0.000 1 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(见 11.2.3.8)，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(见 11.2.3.9)，升温至 200℃左右，蒸至约剩 3 mL，冷却后，加 2 mL 硫酸溶液(见 11.2.3.5)，继续加热蒸至约剩 1 mL。取下冷却。同时做分析空白。以下按 11.2.5.1.b)～11.2.5.1.e)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)。

11.2.6 记录与计算

将测得的数据记入表 A.6 中，按式(9)计算沉积物干样中砷的含量。

$$w_{As}=\frac{m}{M} \quad \cdots\cdots (9)$$

式中：

w_{As}——沉积物干样中砷的含量(质量分数，10^{-6})；

m——从标准曲线上查得的砷的量，单位为微克(μg)；

M——样品的称取量，单位为克(g)。

11.2.7 精密度和准确度

砷含量为 19.4×10^{-6} 时，重复性标准差为 0.07×10^{-6}，重复性相对标准偏差为 0.4%，再现性标准有效期为 0.9×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 4.6%，相对误差为 3.6%。

11.2.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另作说明，本方法所用试剂为分析纯，水为去离子水；

——砷化氢气体剧毒，氢化-吸收装置应安放在通风橱中；

——显色应在 20℃～30℃条件下进行；

——吸收液的硫酸用量应准确，否则测定的结果不稳定；

——加入结晶紫溶液后应立即混匀，否则分析结果的重现性不佳。结晶紫的纯度应预先检验，试剂空白的吸光值(水作参比)以小于 0.2 为宜；

——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；

——吸收液的液柱高度应在 8 cm 以上；

——所用的器皿均应用硝酸溶液(1+3)浸泡 12 h 以上，水洗净后才能使用。

11.3 氢化物-原子吸收分光光度法

11.3.1 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。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。

11.3.2 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。

11.3.3 试剂及其配制

11.3.3.1 砷标准贮备溶液(0.500 0 mg/ mL)：见 11.2.3.1。

11.3.3.2 砷标准中间溶液(10.0 μg/mL)：见 11.2.3.2。

11.3.3.3 砷标准使用溶液(0.100 μg/mL)：量取 1.00 mL 砷标准中间溶液(见 11.3.3.2)于 100 mL 量瓶中，加 10 mL 硫酸溶液(见 11.3.3.7)，加水至标线，混匀。

11.3.3.4 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 10 mL，混匀(当天配制)。

11.3.3.5 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)溶解，加水至 1 L，混匀。经双层定性过滤，放入冰箱中可保存一周(使用时要与室温一致)。

11.3.3.6 去砷盐酸溶液：量取 100 mL 盐酸(HCl，$\rho=1.19$ 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(见 11.3.3.5)。以 1.5 L/min 的流量通氮气 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。

11.3.3.7 硫酸溶液(5+95):5 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 体积水中。

11.3.3.8 硝酸(HNO_3):ρ=1.42 g/mL。

11.3.3.9 高氯酸($HClO_4$):ρ=1.67 g/mL。

11.3.4 仪器及设备

仪器和设备如下:

——原子吸收分光光度计:带氢化物发生装置;

——砷空心阴极灯;

——一般实验室常备仪器及设备。

11.3.5 分析步骤

11.3.5.1 清洗管路

管路清洗按以下步骤进行:

a) 将原子化器预热半小时;

b) 调好氮气流速;

c) 加 10 mL 去砷盐酸溶液(见 11.3.3.6)于反应瓶中;

d) 接通记录仪,松开弹簧夹,以 24 mL/min 流速滴加硼氢化钾溶液(见 11.3.3.5)。当吸收峰顶刚过,夹紧弹簧夹,关闭记录仪,放掉废液;

e) 反复操作 11.3.5.1.c)及 11.3.5.1.d)两步骤,直至空白值稳定(以稳定后的空白值作为标准空白吸收值 A_0)。

11.3.5.2 绘制标准曲线

按以下步骤绘制标准曲线:

a) 依次量取 0 mL、0.100 mL、0.200 mL、0.300 mL、0.400 mL、0.500 mL 砷标准使用溶液(见 11.3.3.3)于反应瓶中,各加入 10 mL 去砷盐酸溶液(见 11.3.3.6);

b) 按 11.3.5.1.d)步骤测定吸收峰值(A_i) 及标准空白吸收峰值(A_0),将数据记入表 A.9 中;

c) 以测得的净吸收峰值(A_i-A_0)为纵坐标,相应的砷的量(μg)为横坐标,绘制标准曲线。

11.3.5.3 样品的消化

样品消化按以下步骤进行:

a) 称取 0.1 g~0.2 g(±0.000 1 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(见 11.3.3.8),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(见 11.3.3.9),升高温度至 200℃左右,蒸至冒烟,稍冷后加入 2 mL 硫酸溶液(见 11.3.3.7),继续加热,蒸至体积不足 1 mL(勿蒸干),取下冷却;

b) 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";

c) 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(见 11.3.3.4),加去砷盐酸溶液(见 11.3.3.6)至标线,混匀。放置 15 min 后待测。此为样品分析溶液"D_1"。

11.3.5.4 样品的测定

量取 10.0 mL 样品分析溶液"D_1"于反应瓶中,按 11.3.5.1.d)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)。

11.3.6 记录与计算

将测得的数据记入表 A.6 中,按式(10)计算沉积物干样中砷的含量。

$$w_{As}=\frac{m\cdot V\cdot V_1}{V_2\cdot V_3\cdot M} \quad \cdots\cdots (10)$$

式中：

w_{As}——沉积物干样中砷的含量(质量分数，10^{-6})；

m——从标准曲线上查得的砷的量，单位为微克(μg)；

V——样品消化液“D”的体积，单位为毫升(mL)；

V_1——样品分析溶液“D_1”的体积，单位为毫升(mL)；

V_2——制备分析溶液“D_1”时量取样品消化溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_3——测定时量取样品分析溶液“D_1”的体积，单位为毫升(mL)；

M——样品的称取量，单位为克(g)。

11.3.7 精密度和准确度

砷含量为 19.4×10^{-6}时，重复性标准差为 0.46×10^{-6}，重复性相对标准偏差为 2.4%，再现性标准差为 0.49×10^{-6}，再现相对标准偏差为 2.5%；相对误差为 12.5%。

11.3.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——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；

——原子化器要预热，使散热和加热速率平衡后，才能正式工作；

——加热电压要稳定；

——每份样品分析间隔时间应尽量保持一致；

——分析进行中间重做一条标准曲线，检查曲线是否不变化；

——硼氢化钾流速，深度及反应液的温度、载气流速对结果均有影响，应保持一致；

——所用的器皿均应用硝酸溶液(1+3)浸泡 12 h 以上，用水淋洗干净后才能使用。

11.4 催化极谱法

11.4.1 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。

11.4.2 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-磺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。

11.4.3 试剂及其配制

11.4.3.1 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(见 11.4.3.12)和 2 mL 过氧化氢(见11.4.3.10)在沸水浴上加热溶解并蒸干。加入 3 mL 氨水(见 11.4.3.13)，蒸干，重复一次。加入 3 mL 氨水(见11.4.3.13)和少量水，温热溶解。加入 6 mL 硫酸溶液(见 11.4.3.9)，全量转入 1 000 mL 容量瓶中，加水至标线，混匀。

11.4.3.2 砷标准中间溶液(10.0 μg/mL)：量取 10.0 mL 砷标准贮备溶液(见 11.4.3.1)放入 100 mL 量瓶中，加 0.25 mL 硫酸溶液(11.4.3.9)，加水至标线，混匀。

11.4.3.3 砷标准使用溶液(0.20 μg/mL)：量取 2.00 mL 砷标准中间溶液(见 11.4.3.2)放于 100 mL 容量瓶中，加 0.25 mL 硫酸溶液(见 11.4.3.9)，加水至标线，混匀。

11.4.3.4 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(见 11.4.3.8)，于电热板上加热溶解，加入 5 mL 硫酸溶液(见 11.4.3.9)，加热至刚冒白烟，取下冷却，转入 200 mL 容量瓶中，加水稀至标线，混匀。

11.4.3.5 动物胶溶液(1 g/L)：称取 0.1 g 动物胶溶于 100 mL 热水中。

11.4.3.6 碘化铵溶液[$c(NH_4I)=2$ mol/L]：称取 14.5 g 碘化铵(NH_4I)于 50 mL 量瓶中，加水溶解并稀至标线，混匀。

11.4.3.7 氯化钡溶液(7 g/L):称取 0.7 g 氯化钡($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)溶于水中并稀至 100 mL,混匀。

11.4.3.8 硝酸(HNO_3):ρ=1.42 g/mL 优级纯。

11.4.3.9 硫酸溶液(1+1):将 1 体积硫酸(H_2SO_4,ρ=1.84 g/mL,优级纯)在不断搅拌下,慢慢加入 1 体积水中。

11.4.3.10 过氧化氢(H_2O_2):30%。

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

11.4.3.12 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。

11.4.3.13 氨水(NH_4OH):ρ=0.90 g/mL。

11.4.4 仪器及设备

仪器和设备如下:

——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;

——精密微量移液管:容量 100 μL、500 μL、1 000 μL;

——一般实验室常备仪器和设备。

11.4.5 分析步骤

11.4.5.1 绘制工作曲线

分别量取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 砷标准使用溶液(见 11.4.3.3)放入 10 mL 具塞比色管中,加 3.0mL 分析空白溶液(见 11.4.5.2),1.5 mL 硫酸溶液(见 11.4.3.9),0.40 mL碲溶液(见 11.4.3.4),用水稀至标线,混匀。加 1.0 mL 碘化铵溶液(见 11.4.3.6)及 0.1 mL 动物胶溶液(见 11.4.3.5),混匀放置半小时,于起始电压−0.44 V 处,用二次导数极谱测定砷催化波的峰电流值 I_{pi}及标准空白峰电流值(I_{p0})(波高×电流倍率),将数据记入表 A.10 中。用峰电流值($I_{pi}-I_{p0}$)作纵坐标,用相应的砷的量(μg)作横坐标,绘制工作曲线。

11.4.5.2 样品的消化

称取 0.1 g(±0.000 1 g)经烘干的沉积物样品放入 50 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸(见 11.4.3.8)于 140℃ 左右电热板上加热至近干,取下稍冷,加 2 mL 高氯酸(见 11.4.3.11),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(见 11.4.3.9),继续加热至刚冒白烟,取下冷却后加入 2 mL～3 mL 水,微热浸取残渣,加入 0.5 mL 过氧化氢(见 11.4.3.10),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(见 11.4.3.7),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。

11.4.5.3 样品的测定

量取 3.0 mL 上层清液(见 11.4.5.2)于 10 mL 具塞比色管中,按照 11.4.5.1 步骤测定样品制备液的峰电流值(I_{ps})和分析空白液的峰电流值(I_{pb}),以 $I_{ps}-I_{pb}$的值从工作曲线上查出相应砷的量 (μg)。

11.4.6 记录与计算

将测得的数据记入表 A.11 中,按式(11)计算沉积物干样中的砷的含量:

$$w_{As}=\frac{m \cdot V_1}{V_2 \cdot M} \quad \cdots\cdots (11)$$

式中:

w_{As}——沉积物干样中砷的含量(质量分数,10^{-6});

m——从工作曲线上查得的砷的量,单位为微克(μg);

V_1——样品消化液的体积,单位为毫升(mL);

V_2——样品测定分样的体积,单位为毫升(mL);

M——样品的称取量，单位为克(g)。

11.4.7 精密度和准确度

砷含量为 33.7×10^{-6} 时，重复性标准偏差为 0.4×10^{-6}，重复性相对标准偏差为 1.2%；含量为 19.4×10^{-6} 时，再现性标准偏差为 1.4×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 7.2%；含量为 56.2×10^{-6} 时，相对误差为 1.4%。

11.4.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另有说明，本方法所用试剂为分析纯，水为二次去离子水或等效纯水；

——样品消化中，有机物务必彻底除尽，消化开始温度不应太高，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；

——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烟，就是为了驱尽硝酸及高氯酸；

——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，不影响测定；

——配制好的极谱底液应放置半小时后测定，否则极谱波不稳定，无法测得准确的峰电流；

——起始电压应固定，因为峰电流值随起始电压改变而改变；

——测试时，室温应高于 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；

——若样品中砷的含量质量比低于 5×10^{-6} 时，应在测定液中加入 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；

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

12 硒

12.1 荧光分光光度法

12.1.1 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。

本方法为仲裁方法。

12.1.2 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-苯并苎硒脑。用环己烷萃取，在激发波长 376 nm 及发射波长 520 nm 下进行荧光分光光度测定。其荧光强度和硒(Ⅳ)的含量成正比。

12.1.3 试剂及其配制

12.1.3.1 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 容量瓶中加 4 mL 盐酸(见 12.1.3.5)，加水至标线，混匀。

12.1.3.2 硒标准中间溶液(10.00 μg/mL)：量取 5.00 mL 硒标准贮备溶液(见 12.1.3.1)于 100 mL 容量瓶中，加 2 mL 盐酸(见 12.1.3.5)，加水至标线，混匀。

12.1.3.3 硒标准使用溶液(0.100 μg/mL)：量取 1.00 mL 硒标准中间溶液(见 12.1.3.2)于 100 mL 容量瓶中，加 5 mL 盐酸溶液(见 12.1.3.7)，加水至标线，混匀。临用前配制。

12.1.3.4 硝酸(HNO_3)：$\rho=1.42$ g/mL。

12.1.3.5 盐酸(HCl)：$\rho=1.19$ g/ mL。

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

12.1.3.7 盐酸溶液(1+2)：1 体积盐酸(见 12.1.3.5)与 2 体积水混合。

12.1.3.8 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；

12.1.3.9 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。

12.1.3.10 乙二胺四乙酸二钠-盐酸羟胺混合溶液：量取 100 mL EDTA-2Na 溶液(见 12.1.3.8)与 10 mL盐酸羟胺溶液(见 12.1.3.9)混合，加水至 1 L，混匀。

12.1.3.11 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(见 12.1.3.12)溶解，加水至标线，混匀。

12.1.3.12 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。

12.1.3.13 3,2-二氨基萘溶液(1.0 mg/mL)：称取 400 mg 3,2 二氨基萘($C_{10}H_{10}N_2$，简称 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(见 12.1.3.7)及 390 mL 水，在振荡器上振荡 15 min，使其全部溶解，加入 80 mL 环己烷，振荡 5 min，静置分层，收集水相，弃去有机相，水相再用环己烷萃取，检查有机相的荧光强度，至有机相的荧光强度与纯环己烷的荧光强度相近，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 厚液层的环己烷，于冰箱中保存，可使用一个月。

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

12.1.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——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；

——一般实验室常备仪器及设备。

12.1.5 分析步骤

12.1.5.1 绘制工作曲线

按以下步骤绘制标准曲线：

a) 取 6 个 250 mL 锥形瓶，分别加入 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL 硒标准使用溶液(见 12.1.3.3)，加水 10 mL；

b) 加入 5 mL 硝酸(见 12.1.3.4)，2 mL 高氯酸(见 12.1.3.6)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(见 12.1.3.7)，在沙浴表面加热微沸还原 10 min，取下冷却，加水约为 40 mL；

c) 加入 10 mL EDTA-2Na-盐酸羟胺混合溶液(见 12.1.3.10)及 4 滴～5 滴甲红指示剂溶液(见 12.1.3.11)，用氨水溶液(见 12.1.3.12)及盐酸溶液(见 12.1.3.7)调节至溶液刚呈粉登色，加 3 mL DAN 溶液(见 12.1.3.13)，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 环己烷(见 12.1.3.14)，振荡 4 min，分层后弃去水相；

d) 将环己烷层从分液漏斗口倒入 1 cm 测定池中，在荧光分光光度计上，以 376 nm 为激发波长，520 nm 为发射波长，环己烷(见 12.1.3.14)为参比溶液，测定硒的荧光强度(I_i)及标准空白的荧光(I_0)。将测定结果记入表 A.12 中；

e) 以(I_i-I_0)为纵坐标，相应的硒量(μg)为横坐标，绘制工作曲线。

12.1.5.2 样品的消化与测定

样品的消化与测定按以下步骤进行：

a) 称取 0.2 g(±0.000 1 g)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(见 12.1.3.4)，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(见 12.1.3.6)，于 150℃～180℃加热蒸至刚冒白烟，持续 10 min 后，取下冷却；

b) 加入 10 mL 盐酸溶液(见 12.1.3.7)，置于电热板加热微沸还原 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；

c) 离心 15 min，将清液倒入原锥形瓶中，以下按 12.1.5.1.c)～13.1.5.1.d)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)。

12.1.6 记录与计算

将测得的数据记入表 A.13 中，按式(12)计算沉积物干样中硒的含量。

$$w_{Se}=\frac{m}{M} \quad \cdots\cdots (12)$$

式中：

w_{Se}——沉积物干样中硒的含量(质量分数，10^{-6})；

m——从工作曲线上查得的硒的量，单位为微克(μg)；

M——样品的称取量，单位为克(g)。

12.1.7 精密度和准确度

硒含量为 0.15×10^{-6} 时，重复性标准差为 0.003×10^{-6}，重复性相对标准偏差为 2.0%；含量为 0.38×10^{-6} 时，再现性标准差为 0.03×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 20%；相对误差分别为 14.7%及 8.3%。

12.1.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另作说明，本方法所用试剂为分析纯，水为去离子水或等效纯水；

——所用的器皿均应用(1+3)硝酸浸泡 12 h 以上，水淋洗干净后才能使用；

——DAN 溶液的配制应在光线较暗的地方进行，避免阳光照射；

——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，应重新称样消化；

——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。

12.2 二氨基联苯胺四盐酸盐分光光度法

12.2.1 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。

12.2.2 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 pH 为 6～8 条件下用甲苯萃取，于 420 nm 处进行分光光度测定。

12.2.3 试剂及其配制

12.2.3.1 硒标准贮备溶液(0.200 mg/mL)：见 12.1.3.1。

12.2.3.2 硒标准中间溶液(100 μg/mL)：量取 50.0 mL 硒标准贮备溶液(见 12.2.3.1)于 100 mL 量瓶中，加盐酸溶液(见 12.2.3.15)至标线，混匀。

12.2.3.3 硒标准使用溶液(1.00 μg/mL)：量取 1.00 mL 硒标准中间溶液(见 13.2.3.2)于 100 mL 量瓶中，加盐酸溶液(见 12.2.3.15)至标线，混匀。

12.2.3.4 阳离子交换树脂：用盐酸溶液(见 12.2.3.15)浸泡 24 h，水洗至中性，装柱。

12.2.3.5 甲苯：经活性碳(见 12.2.3.7)处理，滤纸过滤后使用。

12.2.3.6 无水硫酸钠：500℃灼烧 4 h。

12.2.3.7 活性碳：20 目～40 目(830 μm～380 μm)，于 300℃ 下活化 4 h。

12.2.3.8 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。

12.2.3.9 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。

12.2.3.10 3.3′-二氨基联苯胺四盐酸盐溶液(5 mg/mL)：称取 0.5 g 3.3′-二氨基联苯胺四盐酸盐($C_{12}H_{18}N_4C_{14} \cdot 2H_2O$，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。

12.2.3.11 硝酸(HNO_3)：ρ=1.42 g/mL，优级纯。

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

12.2.3.13 盐酸(HCl)：ρ=1.19 g/mL，级纯。

12.2.3.14 盐酸溶液(1+1)：将 1 体积盐酸(见 12.2.3.13)与 1 体积水混合。

12.2.3.15 盐酸溶液(1+119)：将 1 体积盐酸(见 12.2.3.13)与 119 体积水混合。

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

12.2.4 **仪器及设备**

仪器和设备如下：

——分光光度计；

——酸度计；

——离心机：配 10 mL 离心管；

——电热板；

——水浴锅；

——离子交换柱；

——一般实验室常用仪器及设备。

12.2.5 **分析步骤**

12.2.5.1 **绘制工作曲线**

按以下步骤绘制标准曲线：

a) 取 6 个锥形瓶，分别加入 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL 硒标准使用液(见 12.2.3.3)，加水 10 mL；

b) 各加 8 mL 硝酸(见 12.2.3.11)，瓶口放一个小玻璃漏斗，于 150 ℃～180 ℃电热板上加热 30 min，取下冷却，加 2 mL 高氯酸(见 12.2.3.12)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；

c) 加 4 mL 盐酸溶液(见 12.2.3.14)，在电热板上加热微沸还原 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；

d) 用氨水(见 12.2.3.16)调节滤液至 pH 值=1，以 2 mL/min 流速通过阳离子交换树脂柱，弃去最初 8 mL～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；

e) 加 2 mL 盐酸羟胺溶液(见 12.2.3.9)，2 mLEDTA-2Na 溶液(见 12.2.3.8)，调节溶液酸度为 pH 为 1～2，加 2 mLDAB 溶液(见 12.2.3.10)，于室温放置 1 h，用氨水(见 12.2.3.16)调节使溶液酸度至 pH 为 6～8；

f) 用少量水将溶液全量转入 125 mL 分液漏斗中，加 5.00 mL 甲苯(见 12.2.3.5)，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(见 12.2.3.6)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)；

g) 将测得的数据记录于表 A.5 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。

12.2.5.2 样品消化与测定

样品消化与测定按以下步骤进行：

a) 称取0.5～1 g(±0.000 1 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；

b) 加8 mL硝酸(见12.2.3.11)，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(见12.2.3.12)，升高温度至200℃左右，继续消化至刚冒白烟，持续10 min，不能蒸干。取下冷却。以下操作按12.2.5.1.c)～12.2.5.1.e)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)。

12.2.6 记录与计算

将测得的数据记入表A.6中，按式(13)计算沉积物干样中的硒的含量：

$$w_{Se}=\frac{m}{M} \quad \cdots\cdots (13)$$

式中：

w_{Se}——沉积物干样中的硒的含量(质量分数，10^{-6})；

m——从工作曲线上查得的硒的量，单位为微克(μg)；

M——样品的称取量，单位为克(g)。

12.2.7 精密度和准确度

平行6次测定3个海洋沉积物样品，其结果分别为0.75×10^{-6}、2.15×10^{-6}和4.81×10^{-6}，重复性相对标准偏差分别为8.6%，7.4%和3.3%。

硒含量为0.38×10^{-6}时，再现性标准差为0.06×10^{-6}，再现性相对标准偏差为15.8%，相对误差为0.5%。

12.2.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——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；

——所用的器皿均应用硝酸溶液(1+3)浸泡12 h以上，用水洗净后才能使用；

——DAB在空气中和阳光下易分解，需避光密封保存；

——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，应重新称样分析。

12.3 催化极谱法

12.3.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋及陆地水系沉积物中硒的测定。

12.3.2 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，在氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液中(pH值=10)Sc与亚硫酸根生成$ScSO_3^{2-}$，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。

12.3.3 试剂其配制

12.3.3.1 硒标准贮备溶液(0.200 mg/ mL)：见12.1.3.1。

12.3.3.2 硒标准中间溶液(100 ng/mL)：见12.1.3.2和12.1.3.3。

12.3.3.3 硒标准使用溶液(5.00 ng/mL)：量取4.00 mL硒标准中间溶液(见12.3.3.2)于100 mL容量瓶中，加2 mL盐酸溶液(见12.3.3.9)加水至标线，混匀。临用前配制。

12.3.3.4 亚硫酸钠溶液(50 g/L)：称取5 g亚硫酸钠($Na_2SO_3\cdot7H_2O$)于50 mL烧杯中，加水溶解，转入100 mL容量瓶，加水至标线，混匀。

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

12.3.3.6 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。

12.3.3.7 氟化铵-氢氧化铵缓冲溶液(pH 值=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 容量瓶中，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。

12.3.3.8 盐酸(HCl)：ρ=1.19 g/mL，优级纯。

12.3.3.9 盐酸溶液(1+2)：1 体积盐酸(12.3.3.8)与 2 体积水混合。

12.3.3.10 硝酸(HNO_3)：ρ=1.42 g/mL，优级纯。

12.3.3.11 高氯酸溶液(1+1)：1 体积高氯酸($HClO_4$，ρ=1.67 g/mL，优级纯)缓缓加入等体积水中，混匀。

12.3.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——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；

——一般实验室常备含仪器和设备。

12.3.5 分析步骤

12.3.5.1 绘制标准曲线

按以下步骤绘制标准曲线：

a) 分别量取 0 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL、1.20 mL 硒标准使用溶液(见 12.3.3.3)于 5 mL 烧杯中，加入 0.3 mL 高氯酸溶液(见 12.3.3.11)，于 200℃沙浴上加热至刚冒浓白烟，取下冷却；

b) 加入 0.5 mL 柠檬酸三铵-EDTA-2Na 盐混合溶液(见 12.3.3.5)，0.5 mL 亚硫酸钠溶液(见 12.3.3.4)，混匀。放 10 min；

c) 加入 1.0 mL 氟化铵-氢氧化铵缓冲溶液(见 12.3.3.7)，混匀。加入 0.5 mL 碘酸钾溶液(见 12.3.3.6)，混匀后加盖放置 10 min；

d) 于起始电压−0.60V 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_{po})。峰电位为−0.86 V。将测得的数据记入表 A.10 中；

e) 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。

12.3.5.2 样品的消化

称取 0.1 g(±0.000 1 g)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(见 12.3.3.10)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(见 12.3.3.11)，于 200 ℃沙浴上蒸至刚冒浓白烟，取下稍冷，补加 2 mL 硝酸(见 12.3.3.10)，继续加热冒烟至溶液剩下约 0.5 mL (不能蒸干)，用少量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 盐酸溶液(见 12.3.3.9)，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 容量瓶，加水至标线，混匀，放置澄清。

12.3.5.3 样品的测定

量取样品消化澄清溶液 1 mL～5 mL，于 5 mL 烧杯中，加入 0.2 mL 高氧酸溶液(见 12.3.3.11)，于 200℃沙浴上蒸至刚冒浓白烟，取下冷却后，以下同 12.3.5.1.b)～12.3.5.1.d)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)。

12.3.6 记录与计算

将测得的数据记入表 A.11 中，按式(14)计算沉积物干样中硒的含量。

$$w_{Se}=\frac{m\cdot V_1}{M\cdot V_2}\times 10^{-3} \quad \cdots\cdots (14)$$

式中：

w_{Se}——沉积物干样中硒的含量(质量分数，10^{-6})；

m——标准曲线上查得的硒量，单位为纳克(ng)；

V_1——样品消化溶液的体积，单位为毫升(mL)；

M——样品的称取量，单位为克(g)；

V_2——样品测定分析的体积，单位为毫升(mL)。

12.3.7 精密度和准确度

硒含量 0.38×10^{-6}时，重复性标准偏差为 0.04×10^{-6}，重复性相对标准偏差为 10.5%；再现性标准偏差为 0.014×10^{-6}，再现性相对标准偏差为 3.7%；相对误差为 3.3%。

12.3.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另作说明，本方法所用试剂为分析纯，水为二次去离子水再经石英亚沸蒸馏或等效纯水；

——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；

——样品消化时，有机质应除尽。加入盐酸前的溶液应呈无色，含铁量较高时应呈淡黄色；

——样品消化溶液中硒的浓度若超过 6 ng/mL 时，应经过适当稀释后测定；

——测定时的适宜室温为 15℃～25℃，若室温高于 25℃，加入缓冲溶液及碘酸钾溶液后，需在冷水溶中放置 10 min，再进行测定，否则测定的结果不稳；

——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影响。

13 油类

13.1 荧光分光光度法

13.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于沉积物中油类的测定。

本方法为仲裁方法。

13.1.2 方法原理

沉积物风干样中的油类经石油醚萃取，用激发波长 310 nm 照射，于 360 nm 波长处测定相对荧光强度，其相对荧光强度与石油醚中芳烃的浓度成正比。

13.1.3 试剂及其配制

13.1.3.1 活性炭：60 目(250 μm)层析用粒状活性炭。

13.1.3.2 石油醚：沸点范围 60℃～90℃。

13.1.3.3 盐酸(HCl)：ρ=1.19 g/ mL。

13.1.3.4 氢氧化钠(NaOH)。

13.1.3.5 盐酸溶液(2 mol/L)：在搅拌下将 168 mL 盐酸(见 13.1.3.3)与 1 000 mL 蒸馏水混合。

13.1.3.6 氢氧化钠溶液(2 mol/L)：称取 80 g 氢氧化钠(见 13.1.3.4)溶于水中，加水至 1 000 mL。

13.1.3.7 活性炭的处理：取 1 000 g 活性炭(见 13.1.3.1)于烧杯中，用盐酸溶液(见 13.1.3.5)浸泡 2 小时，依次用自来水、蒸馏水冲洗至中性。倾出水分后，用氢氧化钠溶液(见 13.1.3.4)浸泡 2 小时，依次用自来水、蒸馏水冲洗至中性，于 100℃烘干。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 小时。炉温降至 50 度左右时，取出放入干燥器中，待用。

13.1.3.8 活性炭层析柱的制备：将玻璃层析柱(见13.1.4)清洗干净后，自然干燥，柱头先装入少许玻璃毛或脱脂棉。将处理的活性碳(见13.1.3.7)放入烧杯中，用石油醚(见13.1.3.2)充分浸泡，排尽活性碳中的空气，边搅拌边倒入玻璃层析柱中，装柱时要注意避免出现气泡。

13.1.3.9 脱芳石油醚：将石油醚(见13.1.3.2)倾入层析柱中，初始流出的石油醚质量较差，注意检查流出石油醚的相对荧光强度，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滴的流速收集石油醚于清洁玻璃容器中，混匀后分装于试剂瓶中，待用。

13.1.3.10 油标准贮备溶液(1.00 mg/mL)：准确称取0.100 g标准油于称量瓶中，用脱芳石油醚(见13.1.3.9)溶解，全量移入100 mL容量瓶中，用脱芳石油醚(见13.1.3.9)稀释至标线，混匀。

13.1.3.11 油标准使用溶液(100 μg/mL)：移取5.00 mL油标准贮备溶液(见13.1.3.10)于50 mL容量瓶中，用脱芳石油醚(见13.1.3.9)稀释至标线，混匀。

13.1.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——荧光分光光度计；

——容量瓶：容量10 mL、50 mL、1 000 mL；

——移液管：容量10 mL、20 mL；

——烧杯：容量50 mL、1 000 mL；

——具塞比色管：容量20 mL；

——玻璃层析柱：直径25 mm，长度900 mm；

——一般实验室常备仪器及设备。

13.1.5 分析步骤

13.1.5.1 绘制标准曲线

按以下步骤绘制标准曲线：

a) 分别量取0 mL、0.20 mL、0.60 mL、1.00 mL、1.40 mL、1.80 mL油标准使用溶液(见13.1.3.11)于6支20 mL具塞比色管中，用脱芳石油醚(见13.1.3.9)稀释至标线，混匀；

b) 依次用1 cm石英测定池，按选定的仪器测定参数，以脱芳石油醚(见13.1.3.9)作参比，测定360 nm处的荧光强度(I_i和I_0)。将测定数据记入表A.12中；

c) 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。

13.1.5.2 样品的测定

称取0.3 g～2.0 g(±0.000 1 g)风干的沉积物样品，于20 mL具塞比色管中，加脱芳石油醚(见13.1.3.9)至标线，塞紧管塞，强烈振荡2 min，于室温下放置1 h后，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，按选定的仪器测定参数，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)。

13.1.6 记录与计算

将测得的数据记入表A.13中，按式(15)计算沉积物干样中油类的含量。

$$w_{oil}=\frac{\rho \cdot V}{M(1-w_{H_2O})} \quad \cdots\cdots (15)$$

式中：

w_{oil}——沉积物干样中油类的含量(质量分数，10^{-6})；

ρ——从标准曲线上查得的油的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V——样品浸取液的体积，单位为毫升(mL)；

M——样品的称取量，单位为克(g)；

w_{H_2O}——风干样的含水率(质量分数，%)。

13.1.7 精密度和准确度

重复性相对标准偏差2.9%；再现性相对标准偏差4.3%；相对误差4.0%。

13.1.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另作说明，本方法所用试剂为分析纯，水为蒸馏水或等效纯水；

——整个操作程序应严防沾污；

——玻璃容器用过后用硝酸溶液(1+1)浸泡、洗涤、烘干；

——判断石油醚的质量标准：经过脱芳处理的石油醚，荧光强度与最大的瑞利散射峰强度比，不大于2%。

13.2 紫外分光光度法

13.2.1 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。

13.2.2 方法原理

沉积物用正己烷萃取后，以标准油作参比，沉积物中的芳烃组分，在紫外光区有特征吸收，其吸收强度与芳烃含量成正比，进行紫外分光光度测定。

13.2.3 试剂及其配制

13.2.3.1 水：用加有高锰酸钾的自来水蒸馏后制得。

13.2.3.2 正己烷：正己烷使用前于波长225 nm处，以水(见13.2.3.1)作参比，测定其透光率，当透光率大于90%时，方可使用，否则需脱芳处理。

13.2.3.3 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(见13.2.3.5)，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(见13.2.3.4)，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，合格后方可使用。

13.2.3.4 层析活性炭：300℃活化7 h。

13.2.3.5 硫酸(H_2SO_4)：ρ=1.84 g/mL。

13.2.3.6 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。

13.2.3.7 油标准贮备溶液(5.00 mg/mL)：称取0.500 g标准油于称量瓶中，加入少量正己烷(见13.2.3.2)溶解，全量移入100 mL量瓶中，用正己烷(见13.2.3.2)稀释至标线，混匀，于冰箱中可保存3个月。

13.2.3.8 油标准使用溶液(200 μg/mL)：量取2.00 mL油标准贮备溶液(见13.2.3.7)于50 mL量瓶中，加正己烷(见13.2.3.2)至标线，混匀。置于冰箱中可保存1个月。

13.2.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——紫外分光光度计；

——石英测定池：1 cm；

——康氏振荡器；

——玻璃注射器：容量10 mL；

——一般实验室常备仪器及设备。

13.2.5 分析步骤

13.2.5.1 绘制标准曲线

按以下步骤绘制标准曲线：

a) 分别量取0 mL、0.25 mL、0.50 mL、0.75 mL、1.00 mL、1.25 mL油标准使用溶液(见13.2.3.8)放入盛有少量正己烷(见13.2.3.2)的10 mL量瓶中，加正己烷(见13.2.3.2)至标线，混匀；

b) 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 记入表 A.5 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。

13.2.5.2 样品的测定

样品的测定按以下步骤进行：

a) 称取 2 g(±0.000 1 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(见 13.2.3.2)，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(见 13.2.3.6)的 60 mL 锥形分液漏斗中，用 10.0 mL 正己烷(见 13.2.3.2)重复萃取一次，静置分层，将萃取液吸出并入分液漏斗中；

b) 于原比色管中加入 10 mL 硫酸钠溶液(见 13.2.3.6)，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 硫酸钠液(见 13.2.3.6)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的水分，将萃取液放入 25 mL 具塞比色管中；

c) 按 13.2.5.1.b)步骤测定萃取的吸光值(A_s)。同时测定分析空白吸光值(A_b)。

13.2.5.3 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油标准使用溶液(见 13.2.3.8)以下按 13.2.5.2.a)步骤进行萃取，按 13.2.5.1.b)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式(16)计算萃取效率系数。

$$K=(\overline{m}_1-\overline{m}_2)/m_0 \quad \cdots\cdots (16)$$

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，单位为微克(μg)；

$\overline{m}_2$——沉积物本底加分析空白的平均值，单位为微克(μg)；

m_0——油标准的加入量，单位为微克(μg)。

13.2.6 记录与计算

将测得的数据记入表 A.6 中，按式(17)计算沉积物干样中油的含量：

$$w_{oil}=\frac{\rho \cdot V}{K \cdot M(1 \quad w_{H_2O})} \quad \cdots\cdots (17)$$

式中：

w_{oil}——沉积物干样中油类的含量(质量分数，10^{-6})；

ρ——从标准曲线上查出油的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V——正己烷萃取液体积，单位为毫升(mL)；

K——萃取效率系数；

M——样品的称取量，单位为克(g)；

w_{H_2O}——风干样的含水率(质量分数，%)。

13.2.7 精密度和准确度

油含量分别为 80.1×10^{-6} 和 300×10^{-6} 时，相对标准偏差分别为 1.7%和 2.8%；回收率为 96%。

13.2.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另作说明，本方法所用试剂均为分析纯；

——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；

——测定池易被沾污，应注意保持洁净，使用前应校正测定池的误差；

——用过的活性炭和正己烷经处理后可重复使用；

——塑料、橡胶材料对测定有干扰，应避免接触；

——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(13.3.3.7)，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。

13.3 重量法

13.3.1 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。

13.3.2 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。

13.3.3 试剂及其配制

13.3.3.1 水：用加有高锰酸钾的自来水蒸馏后制得。

13.3.3.2 正己烷：处理与纯化分别见 13.2.3.2 和 13.2.3.3。

13.3.3.3 层析活性炭：300℃活化 7 h。

13.3.3.4 硫酸(H_2SO_4)：ρ=1.84 g/mL。

13.3.3.5 无水硫酸钠：于 500℃灼烧 4 h，贮于小口试剂瓶中。

13.3.3.6 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。

13.3.3.7 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(见 13.3.3.1)中，加 95%乙醇至 1 L，混匀后贮于聚乙稀瓶中。

13.3.3.8 油标准溶液(5.00 mg/mL)：称取 0.500 g 标准油于称量瓶中，加入少量正己烷(见 13.3.3.2)溶解，用定量滤纸滤入 100 mL 量瓶中，用正己烷(见 13.3.3.2)洗涤烧杯数次，滤液并入量瓶中，用正己烷(见 13.3.3.2)稀释至标线，混匀。置于冰箱中可保存 3 个月。

13.3.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——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：容量 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。

13.3.5 分析步骤

13.3.5.1 校正系数的测定

校正系数的测定按以下步骤进行：

a) 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(见 13.3.3.8)，另三支用来测试沉积物本底加分析空白的残渣重；

b) 加 15 mL 正己烷(见 13.3.3.2)，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(见 13.3.3.6)的 60 mL 锥形分液漏斗中。再用 10 mL 正己烷(见 13.3.3.2)萃取 1 次，静置分层，吸出萃取液，合并于锥形分液漏斗中；

c) 于原比色管中加入 10 mL 硫酸钠溶液(见 13.3.3.6)，将正己烷相吸出合并于上述锥形分液漏斗中；

d) 振荡锥形分液漏斗 2 min，静置分层后，弃去下层水相。再用 20 mL 硫酸钠溶液(见 13.3.3.6)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分。将萃取液放入 25 mL具塞比色管中；

e) 加 2 g 无水硫酸钠(见 13.3.3.5)，振荡后放置 30 min；

f) 将脱水的萃取液倾入 K·D 浓缩器中，并用少量正己烷(见 13.3.3.2)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 mL～1 mL；

g) 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(见 13.3.3.2)洗涤 K·D 浓缩器。并转入铝箔槽中继续蒸干，重复 2 次～3 次；

h) 将铝箔槽置于干燥器内，1 h 后称重；

i) 校正系数计算公式：

$$K=(\overline{m}_1-\overline{m}_2)/m_0$$

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，单位为毫克(mg)；

$\overline{m}_2$——沉积本底加分析空白的残渣重的平均值，单位为毫克(mg)；

m_0——油标准的加入量，单位为毫克(mg)。

13.3.5.2 样品的测定

称取 5 g 已风干的样品(±0.000 1 g)，于 50 mL 具塞比色管中，按 13.3.5.1.b)～13.3.5.1.h)步骤测定样品中油类的重量(m_s)和分析空白残渣重(m_b)。

13.3.6 记录与计算

将测定结果记入表 A.14 中，按式(18)计算沉积物干样中油类的含量：

$$w_{oil}=\frac{m_s\cdot m_b}{K\cdot M(1-w_{H_2O})}\times 1\,000 \quad \cdots\cdots (18)$$

式中：

w_{oil}——沉积物干样中油类的含量(质量分数，10^{-6})；

m_s——样品萃取液中的油类重，单位为毫克(mg)；

m_b——分析空白萃取液中的残渣重，单位为毫克(mg)；

K——校正系数；

M——样品的称取量，单位为克(g)；

w_{H_2O}——风干样的含水率(质量分数，%)。

13.3.7 精密度和准确度

油类含量分别为 720×10^{-6}和 $5\,660\times10^{-6}$时，测试结果的相对标准偏差分别为 6.1%和 5.1%；回收率为 85%。

13.3.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另作说明，所用试剂均为分析纯；

——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；

——用过的活性碳和正己烷经处理后可重复使用；

——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；

——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(见 13.3.3.7)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

13.3.5.1.a)～13.235.1.g)步骤进行。校正系数的测定中也相应地增加此皂化步骤。

14 666、DDT——气相色谱法

14.1 适用范围和应用领域

本方法适用于沉积物样品中666、DDT和狄氏剂的测定。

本方法为仲裁方法。

14.2 方法原理

沉积物中666、DDT和狄氏剂用正己烷-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分离为具有不同保留时间的单一组分。用电子捕获检测器检测，各组分的响应值与含量成正比。将被测物色谱图与标准色谱图相比较，计算出各组分的含量。

14.3 试剂及其配制

14.3.1 正己烷($H_3C(CH_2)_4CH_3$)：用全玻璃蒸馏器蒸馏提纯，在常压下收集馏分，取100 mL浓缩至1 mL，分别注入色谱柱，应无明显的杂质峰。

14.3.2 丙酮(CH_3COCH_3)：提纯方法同14.3.1。

14.3.3 苯(C_6H_6)：提纯方法同14.3.1。

14.3.4 二氯甲烷(CH_2Cl_2)：提纯方法同14.3.1。

14.3.5 无水硫酸钠：取适量无水硫酸钠(Na_2SO_4)在高温炉中于300℃处理2 h，冷至室温，用正己烷(见14.1.3.1)在索氏抽提器中提取2 h，冷却，待溶剂挥发后，于130℃干燥。

14.3.6 佛罗里土(即硅镁吸附剂)：取适量100目～200目(150 μm～75 μm)佛罗里土在650℃高温炉中处理2 h，使用前在恒温箱内于130℃活化4 h，冷至室温，每100 g佛罗里土加3 mL～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。

14.3.7 活性碳：(40目～180目)：将20目～35目(830 μm～426 μm)色谱用活性碳研细，筛取40目～180目(380 μm～80 μm)部分，置于滤纸筒内，放入索氏抽提器中，用丙酮(见14.3.2)提取4 h，冷却后，用烧结玻璃漏斗或布氏漏斗抽滤，滤饼用丙酮(见14.3.2)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。

14.3.8 铜粉[200目(75 μm)，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(见14.3.2)洗数次，通氮气吹干，保存在充有氮气的具塞玻璃瓶中备用。

14.3.9 玻璃棉：先用正己烷(见14.3.1)后用丙酮(见14.3.2)浸泡，洗涤，待溶剂挥发干尽后，于200℃恒温箱内加热处理2 h，冷却，保存在具塞玻璃瓶中。

14.3.10 气相色谱材料：固定液OV-17、OV-210，担体80目～100目(180μm～150μm)，Chromosorb W·AW·DMCS，硅烷化玻璃棉。

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

14.3.12 氢氧化钠：粒状。

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

14.3.14 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和狄氏剂(见14.3.13)各25.0 mg于9个25 mL量瓶中，用正己烷溶解(见14.3.1)(β-666先用少量苯(见14.3.3)溶解)，稀释至标线，混匀。各组分浓度见表3。

14.3.15 有机氯农药混合标准中间溶液：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狄氏剂有机氯农药标准贮备溶液(见14.3.14)于100 mL量瓶中，加正己烷(见14.3.1)至标线，混匀。各组分浓度见表3。

14.3.16 有机氯农药混合标准使用溶液A：量取1.00 mL有机氯农药混合标准中间溶液(见14.3.15)于100 mL量瓶中，加正己烷(见14.3.1)至标线，混匀。各组分浓度见表3。

14.3.17 有机氯农药混合标准使用溶液 B：移取 1.00 mL 有机氯农药混合标准使用溶液 A（见 14.3.16）于 10 mL 量瓶中，加正己烷（见 14.3.1）至标线，混匀。

有机氯农药标准溶液各组分浓度见表 3。

表 3 有机氯农药标准溶液各组分浓度一览表

名 称	贮备溶液/(mg/mL)	中间溶液/(μg/mL)	使用溶液 A/(μg/mL)	使用溶液 B/(μg/mL)
α-666	1.00	10.0	0.10	0.010
γ-666	1.00	10.0	0.10	0.010
β-666	1.00	50.0	0.50	0.050
δ-666	1.00	10.0	0.10	0.010
pp′-DDE	1.00	50.0	0.50	0.050
op′-DDT	1.00	50.0	0.50	0.050
pp′-DDD	1.00	100	1.00	0.100
pp′-DDT	1.00	100	1.00	0.100
狄氏剂	1.00	20.0	0.20	0.020

14.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——气相色谱仪：配有 Ni^{63} 电子捕获检测器；

——索氏抽提器；

——K-D 浓缩器：带有 1 mL、5 mL、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 3 A；

——佛罗里土玻璃层析柱：见图 3 B；

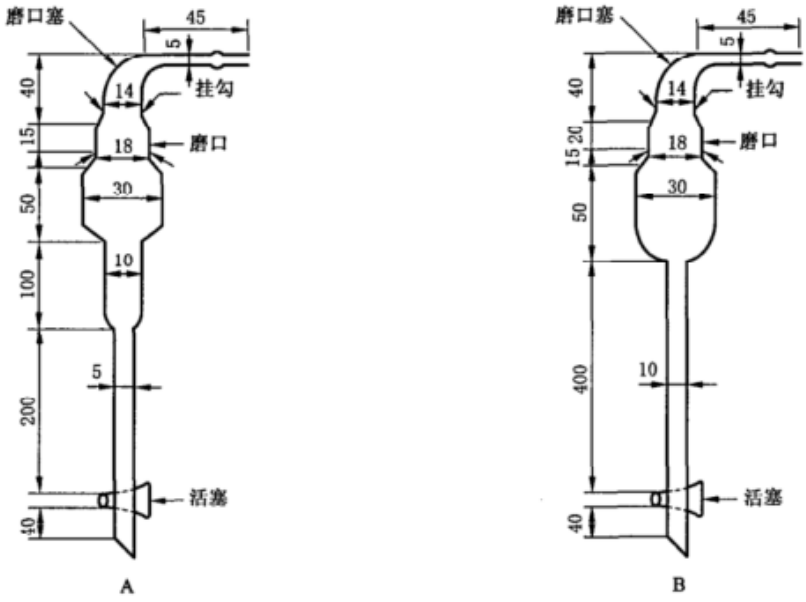
——一般实验室常备仪器和设备。

14.5 分析步骤

14.5.1 色谱柱的制备

14.5.1.1 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 目～100 目(180 μm～150 μm)，Chromosorb W · AW · DMCS 固定相（见 14.3.10）]。

单位为毫米



A——活性碳玻璃层析柱；

B——佛罗里土玻璃层析柱。

图 3　层析柱

14.5.1.2　色谱柱的制备和老化

色谱柱的制备和老化按以下步骤进行：

a) 涂渍固定相：称取 0.20 g　OV-17 和 0.40 g　OV-210(见 14.3.10)于烧杯中，加适量丙酮(见 14.3.2)溶解，将 10 g Chromosorb W・AW・DMCS 担体(见 14.3.10)倒入，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；

b) 装柱：将 U 形玻璃管一端塞上玻璃棉(见 14.3.9)，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(见 14.5.1.2.a)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(见 14.3.10)；

c) 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℃老化 1 h 后再升至 200℃老化 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老化 8 h，直至基线漂移不大于规定值。稳定后，可用于分析。

14.5.2　色谱柱分离性能的判定

按色谱仪技术参数注射有机氯农药混合标准使用溶液 B(见 14.3.17)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。

14.5.3　样品提取

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(见 14.3.5)，混匀。装入预先用正己烷(见 14.3.1)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，于 60℃水浴中回流提取 8 h，冷至室温。

加入 1.0 g 铜粉(见 14.3.8)不定时地摇动半小时，静置后，提取液通过装有 5.0 g 无水硫酸钠(见 14.3.5)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。

14.5.4 净化和分离

14.5.4.1 佛罗里土净化

佛罗里土净化按以下步骤进行：

a) 装柱：在层析柱的底部放置少量玻璃棉(见 14.3.9)，关闭活塞，加入 20 mL 正己烷(见14.3.1)后，依次加入 10 mm 高的无水硫酸钠(见 14.3.5)和 5.0 g 佛罗里土(见 14.3.6)，轻轻敲击柱子使之填充均匀并无气泡。于佛罗里土上部加 10 mm 高的无水硫酸钠(见 14.3.5)，排出过量正己烷至刚淹没硫酸钠层，关闭活塞；

b) 净化：将样品提取液(见 14.5.4)全量移入柱内。打开活塞，收集流出液于 K-D 浓缩器中，当液面降至无水硫酸钠界面时，加入 100 mL 二氯甲烷-正己烷(30 | 70)混合溶液进行淋洗(流速 2 mL/min～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(见 14.3.1)至 1.0 mL。取 1 μL～5 μL 进行色谱分析，在相同色谱技术参数下，注入与样品中 666 浓度接近和体积相同的有机氯农药混合标准使用溶液(见 14.3.16 或 14.3.17)进行色谱分析，根据样品谱图和标准谱图，用 14.6.1 方法定性，用 14.6.2 方法计算沉积物中 666 的含量。

14.5.4.2 微型活性碳层析柱分离

微型活性碳层析柱分离步骤如下：

a) 装柱：在层析柱的底部放置少量玻璃棉(见 14.3.9)，关闭活塞。加入 20 mL 丙酮(见14.3.2)，随后边轻敲柱子边依次装入 10 mm 高的无水硫酸钠(见 14.3.5)和 1.0 g 活性碳(见 14.3.7)。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，再加入 10 mL～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 高的无水硫酸钠(见 14.3.5)，排出过量丙酮至刚淹没硫酸钠层，关闭活塞；

b) 分离：将 1.0 mL 净化液[见 14.5.4.1.b)]全量移入微型活性碳层析柱内，打开活塞，流出液收集于 K-D 浓缩器中。当液面下降至无水硫酸钠界面时，加入 100 mL 丙酮(见 14.3.2)淋洗(流速 2 mL/min～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 μL～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有机氯农药混合标准使用溶液(见 14.3.16 或 14.3.17)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 DDT 和狄氏剂含量。

14.6 记录与计算

将测得的数据记入表 A.15 中。

14.6.1 定性分析

比较样品谱图和标准谱图中各相应组分的保留时间或相对于 pp′-DDE 的保留时间(pp′-DDE=100)，按式(19)进行定性。

$$RRT=\frac{100\,RT}{RT_{pp'\text{-}DDE}} \quad \cdots\cdots (19)$$

式中：

RRT——相对保留时间；

RT——农药的保留时间，单位为分(min)；

$RT_{pp'\text{-}DDE}$——pp′-DDE 的保留时间，单位为分(min)。

14.6.2 定量分析

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式(20)计算沉积物干样中有机氯农药的含量：

666，DDT(ng/g)等于各异构体残留量(w_i)之和。

$$w_i=\frac{k\cdot h\cdot V_1}{V_2\cdot M(1-w_{H_2O})}\times 1\,000 \quad\cdots\cdots(20)$$

式中：

w_i——沉积物干样中农药各异构体的残留量(质量分数，$\%10^{-9}$)；

k——农药各异构体的仪器响应系数，即标准使用溶液中农药异构体的量与其峰高或峰面积之比；

h——注入待测样品中农药异构体的峰高或峰面积，单位为毫米(mm)或平方毫米(mm^2)；

V_1——净化浓缩液(见 15.5.5.1)或分离浓缩液(见 15.5.5.2)的体积，单位为毫升(mL)；

V_2——注入色谱柱的待测液的体积，单位为微升(μL)；

M——样品的称取量，单位为克(g)；

w_{H_2O}——风干样的含水率(质量分数，%)。

14.7 精密度和准确度

重复性标准差 Σ666 为 3.3%～4.0%，ΣDDT 为 3.6%～4.7%；平均回收率 Σ666 为 85.3%～97.1%，ΣDDT 为 90.9%～99.3%。

14.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另有说明，本方法所有试剂为分析纯，水为纯水；

——与农药共萃取的硫化物，脂肪，类脂物及色素是样品测定的主要干扰物。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；

——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，具体方法见附录 G；

——应经常测定标准样品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；

标准使用溶液和待测样品的注入体积应相同；

——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，相对值应不应超过 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；

——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；

——所有的器皿应用纯水反复地洗净；

——几种有机氯农药在色谱柱(2% OV-17＋4% OV-210/80～100 目(180 μm～150 μm) Chromosorb W·AW·DMCS)上相对于 pp′-DDE 的相对保留时间(RRT)(pp′-DDE＝100)列于表 4 供参考。

表 4 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 多氯联苯(PCB_s)——气相色谱法

15.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋、河流、湖泊沉积物中 PCB_s 的测定。

本方法为仲裁方法。

15.2 方法原理

沉积物中的 PCB_s，用索氏提取法提取于正己烷 丙酮溶剂中。与 PCB_s 一起共提取的类脂物、色素、

有机氯农药、硫和硫化物等干扰物，按本方法给定的程序被全部除去。将含有 PCB_8 的样品提取液注入色谱柱，用电子捕获检测器检测，其响应值的大小与 PCB_8 含量成正比。

15.3 试剂及其配制

15.3.1 PCB_8 标准贮备溶液(500.0 μg/mL)：分别称取 12.50 mg 的 PCB_3 和 PCB_5 标准物质，置于 2 个 25 mL量瓶中，用正己烷(见 15.3.5)溶解并稀释至标线，混匀。

15.3.2 PCB_8 标准中间溶液(10.0 μg/mL)：分别量取 1.00 mL 标准贮备溶液(见 15.3.1)于 2 个 50 mL量瓶中，加正己烷(见 15.3.5)至标线，混匀。

15.3.3 PCB_8 标准使用溶液(1.00 μg/mL)：分别量取 5.00 mL 标准中间溶液(见 15.3.2)于 2 个 50 mL量瓶中，加正己烷(见 15.3.5)至标线，混匀，并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。

15.3.4 PCB_8 混合标准使用溶液(0.5 μg/mL)：分别量取等体积的 PCB_3 与 PCB_5 标准使用溶液(见 15.3.3)置于同一个具塞玻璃容器中，混匀。

15.3.5 其他试剂及配制见 14.3 相应条。

15.4 仪器及设备

见 14.4。

15.5 分析步骤

15.5.1 色谱柱的制备

见 14.5.1。

15.5.2 色谱柱分离性能的检查

见 14.5.3。

15.5.3 样品提取

见 14.5.4。

15.5.4 净化和分离

15.5.4.1 佛罗里土净化

见 14.5.5.1。

15.5.4.2 微型活性碳层析柱分离

将 1.0 mL 净化液(15.5.4.1)全量移入微型活性碳层析柱内，用 1 mL～2 mL 正己烷(15.3.5)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(15.3.5)淋洗，流速(2～4) mL/min，收集的洗脱液为第一馏分(该馏分除含有机氯农药外，尚含少量 PCB_8)。接着改用 100 mL 苯(15.3.5)淋洗，流速为(2～4) mL/min，洗脱液收集于另一个 K-D 浓缩器中，为第二馏分(含 PCB_8)。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(15.3.5)定容至 1.0 mL，各取 1 μL～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_8 混合标准使用溶液(15.3.4)进行分析。根据样品谱图和 PCB_8 标样谱图，定量出第一馏分和第二馏分中 PCB_8 的含量。第一馏分和第二馏分中的 PCB_8 含量之和，为欲测沉积物样中的 PCB_8 残留量。

15.6 记录与计算

将测得的数据记入表 A.16 中。

15.6.1 定性分析

比较样品谱图和标准谱图中各相应 PCB_8 组分峰的保留时间或相对于 pp′-DDE 的保留时间(pp′-DDE=100)进行定性。PCB_8 各组分在色谱柱 2%OV-17+4%OV-210/80～100 目(180 μm～150 μm) Chromosorb W·AW·DMCS 上相对于 pp′-DDE 的相对保留时间(RRT)列于表 5 中供参考(pp′-DDE=100)。

表 5 PCB_s 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

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

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。

15.6.2 定量分析

采用峰高外标法或峰面积外标法定量，结果按式(21)计算。

$$w_{PCBi}=\frac{k\cdot h\cdot V_1}{V_2\cdot M(1-w_{H_2O})}\times 1\ 000 \quad \cdots\cdots (21)$$

式中：

w_{PCBi}——沉积物干样中 PCB_i 的含量(质量分数，10^{-9})；

k——PCB 的仪器响应系数，即标准使用溶液中 PCB_s 的量与其峰高或峰面积之比；

h——样品测试中 PCB_i 的峰高或峰面积，单位为毫米(mm)或平方毫米(mm^2)；

V_1——第一馏分(或第二馏分)浓缩液的体积，单位为毫升(mL)；

V_2——注入色谱柱的待测液的体积，单位为微升(μL)；

M——样品的称取量，单位为克(g)；

w_{H_2O}——风干样的含水率(质量分数，%)。

15.7 精密度和准确度

PCB_s 含量分别为 1.044 μg、2.088 μg 和 4.176 μg 时，重复性相对标准偏差分别为 3.4%、3.9%和 4.0%；平均回收率分别为 81.99%、93.39%和 95.62%。

15.8 注意事项

注意事项见 14.8。

16 狄氏剂——气相色谱法

狄氏剂——气相色谱法见 14 章。

17 硫化物

17.1 亚甲基蓝分光光度法

17.1.1 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。

本方法为仲裁方法。

17.1.2 方法原理

沉积物样品中的硫化物与盐酸反应生成硫化氢，随水蒸气一起蒸馏出来，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。

17.1.3 试剂及其配制

17.1.3.1 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。

17.1.3.2 碘酸钾标准溶液(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,置于阴暗处可保存一个月。使用前用水稀释至 0.010 0 mol/L。

17.1.3.3 无水碳酸钠(Na_2CO_3)。

17.1.3.4 碘化钾(KI)。

17.1.3.5 盐酸溶液(1+2):1 体积盐酸(HCl,ρ=1.19 g/mL)与 2 体积水混合。

17.1.3.6 盐酸溶液(1+9):1 体积盐酸(HCl,ρ=1.19 g/mL)与 9 体积水混合。

17.1.3.7 硫酸溶液(3 mol/L):量取 167 mL 硫酸(H_2SO_4,ρ=1.84 g/mL)在搅拌下慢慢加入水中,冷却后用水稀释至 1 000 mL。

17.1.3.8 冰乙酸(CH_3COOH):ρ=1.05 g/mL。

17.1.3.9 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(见 17.1.3.8)用水稀释至 200 mL。

17.1.3.10 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

配制:称取 25 g 硫代硫酸钠,用新煮沸并冷却的水溶解,加入 2 g 无水碳酸钠(见 17.1.3.3),溶解后转入棕色试剂瓶中,加水至 10 L,混匀。置于阴凉处,8 d~10 d 后标定其浓度。

标定:量取 15.00 mL 碘酸钾标准溶液(见 17.1.3.2),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(见 17.1.3.4),用刻度吸管沿瓶壁注入 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标准溶液(见 17.1.3.10)滴定至溶液呈浅黄色,加入 1 mL 淀粉溶液(见 17.1.3.9),继续滴定至蓝色刚刚消失为止,记录滴定管读数,按式(22)计算硫代硫酸钠溶液的浓度:

$$c=\frac{0.010\ 0\times 15.00}{\overline{V}_S} \quad \cdots\cdots (22)$$

式中:

c——硫代硫酸钠的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

$\overline{V}_S$——硫代硫酸钠滴定液体积的平均值,单位为毫升(mL)。

17.1.3.11 碘片(I_2)。

17.1.3.12 碘溶液(0.010 0 mol/L):称取 10 g 碘化钾(见 17.1.3.4)溶于 50 mL 水中,加入 1.27 g 碘片(见 17.1.3.11),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。

17.1.3.13 硫化物标准贮备溶液的制备及标定

制备:在通风柜中,使用硫化氢发生吸收装(见图 4),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 盐酸溶液(见 17.1.3.5),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 硫化物标准贮备溶液于 3 个 250 mL 碘量瓶中,依次加 40 mL 水,20.00 mL 碘溶液(见 17.1.3.12),10 mL 盐酸溶液(见 17.1.3.6),混匀。于暗处放置 5 min,用硫代硫酸钠标准溶液(见 17.1.3.10)滴定至溶液呈浅黄色。加入 1 mL 淀粉溶液(见 17.1.3.9),继续滴定至蓝色刚刚消失,记录滴定液耗去的体积(mL)。

同时量取 20.00 mL 水 3 份,按上法进行空白滴定。按式(23)计算硫化物标准贮备溶液的浓度:

$$\rho_{S^{2-}}=\frac{(\overline{V}_2-\overline{V}_1)c_s\times 16.04\times 1\ 000}{V} \quad \cdots\cdots (23)$$

式中:

$\rho_{S^{2-}}$——硫的浓度,单位为微克每毫升(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,单位为毫升(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,单位为毫升(mL);

c_s——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V——硫化物标准贮备溶液的体积，单位为毫升(mL)。

17.1.3.14 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(见 17.1.3.13)，按式(24)计算，将其质量浓度调整为 10 μg/mL。

$$V_4=\frac{\rho_3 \cdot V_3}{\rho_4} \quad \cdots\cdots (24)$$

式中：

V_4——应量取的硫化物标准贮备溶液(见 17.1.3.13)的体积，单位为毫升(mL)；

V_3——欲配制的硫化物标准使用溶液的体积，单位为毫升(mL)；

ρ_3——硫化物标准使用的溶液的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

ρ_4——硫化物标准贮备溶液的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)。

17.1.3.15 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)，稍加热溶解，加水至 200 mL，混匀。如浑浊则应过滤。

17.1.3.16 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。

17.1.4 仪器及设备

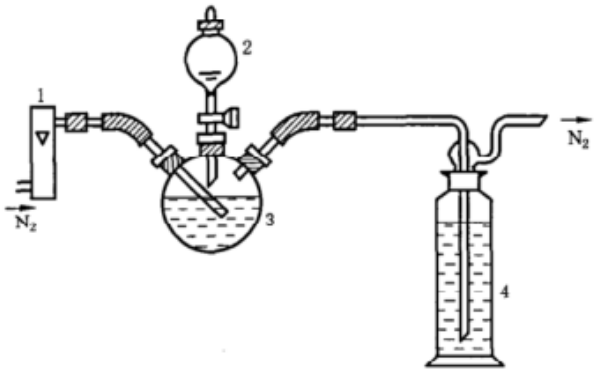
仪器和设备如下：

——分光光度计；

——硫化氢发生-吸收装置(图 4)；

——半微量定氮蒸馏器(图 5)，冷凝器下端附有可以取下的连接管；

——一般实验室常备仪器和设备。



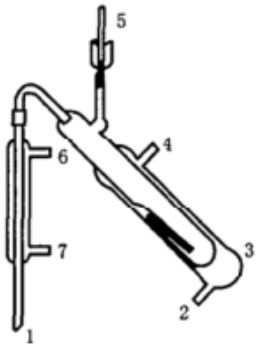
1——转子流量计(0.5 L/min～3 L/min)；

2——分液漏斗(50 mL)；

3——250 mL 斜形三口烧瓶；

4——500 mL 洗气瓶。

图 4 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 5　半微量定氮蒸馏器(凯氏)

17.1.5　分析步骤

17.1.5.1　绘制标准曲线

标准曲线按以下步骤绘制：

a) 取 6 个 100 mL 量瓶，分别加 10 mL 乙酸锌溶液(见 17.1.3.1)依次加入 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL 硫化物标准使用溶液(见 17.1.3.14)，混匀。

b) 各加入 5 mL 对氨基二甲基苯胺二盐酸盐溶液(见 17.1.3.16)，1 mL 硫酸铁铵溶液(见 17.1.3.15)，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 μg/mL、0.05 μg/mL、0.10 μg/mL、0.15 μg/mL、0.20 μg/mL、0.25 μg/mL。

c) 静置 10 min，将标准系列溶液移入 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)。

d) 将数据记入表 A.5 中，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。

17.1.5.2　样品的测定

样品的测定按以下步骤进行：

a) 称取 3 g(±0.000 1g)混匀的湿样，于 50 mL 烧杯中，加 5 mL 水，2 mL~3 mL 乙酸锌溶液(见 17.1.3.1)，调成糊状，用少许水全量转入定氮装置中；

b) 量取 10 mL 乙酸锌溶液(见 17.1.3.1)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，通水蒸气蒸馏(见图 5)；

c) 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 盐酸溶液(见 17.1.3.5)并立即盖紧盖子，继续通水蒸气；

d) 当刻度试管中的吸收液达到 50 mL～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；

e) 加入 5 mL 对氨基二甲基苯胺二盐酸盐溶液(见 17.1.3.16)，1 mL 硫酸铁铵溶液(见 17.1.3.15)，加水至标线，混匀；

f) 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)。

17.1.6 记录与计算

将测得的数据记入表 A.6 中，按式(25)计算沉积物干样中硫的含量。

$$w_{s^{2-}}=\frac{\rho \cdot V}{M(1-w_{H_2O})} \quad \cdots\cdots (25)$$

式中：

$w_{s^{2-}}$——沉积物干样中硫化物的含量(质量分数，10^{-6})；

ρ——从标准曲线上查得的硫的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V——吸收液定容的体积，单位为毫升(mL)；

M——样品的称取量，单位为克(g)；

w_{H_2O}——湿样的含水率(质量分数，%)。

17.1.7 精密度和准确度

硫化物(S^{2-})含量为 3.97×10^{-6}时，重复性相对标准偏差为 5.5%。

17.1.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另作说明，本方法所用试剂为分析纯，水为去离子水或等效纯水；

——硫化物标准使用溶液应在使用前临时配制；

——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；

——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。

17.2 离子选择电极法

17.2.1 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。

17.2.2 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。

17.2.3 试剂及其配制

17.2.3.1 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-$2Na\cdot2H_2O$)，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)，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。

17.2.3.2 抗氧化络合剂使用溶液：量取 100 mL 抗氧化络合剂贮备溶液(见 17.2.3.1)，加 5 g 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)，加水至 500 mL，混匀，临用时现配。

17.2.3.3 硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定：参照 17.1.3.10 条。硫代硫酸钠溶液配制成约 0.1 mol/mL，用 0.100 mol/L 碘酸钾标准溶液标定。滴定时加碘化钾 4 g。

17.2.3.4 淀粉溶液(5 g/L)：见 17.1.3.9。

17.2.3.5 碘溶液(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。

17.2.3.6 硫化物标准贮备溶液的配制与标定：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。各量取 2.00 mL

该溶液于6个250 mL碘量瓶中，各加入50 mL水，20.00 mL碘溶液(见17.2.3.5)，2 mL盐酸溶液(见17.2.3.10)，混匀后用硫代硫酸钠标准溶液(见17.2.3.3)滴定到溶液呈淡黄色，加入1 mL淀粉溶液(见17.2.3.4)，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(见17.2.3.5)，2 mL盐酸溶液(见17.2.3.10)混匀后如上法滴定，按式(26)计算硫化物标准贮备溶液的浓度：

$$\rho_{s^{2-}}=\frac{(\overline{V}_2-\overline{V}_1)c_s\times 16.04\times 1\,000}{V} \quad \cdots\cdots (26)$$

式中：

$\rho_{s^{2-}}$——硫的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

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

c_s——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V——硫化物标准贮备溶液的体积，单位为毫升(mL)。

17.2.3.7 硫化物标准使用溶液(200 μg/mL)：按照17.1.3.14步骤，量取硫化物标准贮备溶液的体积(V_4)，最终以抗氧化络合剂使用溶液(见17.2.3.2)稀释至标线。

17.2.3.8 氯化钾饱和溶液。

17.2.3.9 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。

17.2.3.10 盐酸溶液(1+1)：1体积盐酸(HCl，ρ=1.19 g/mL)与等体积水混合。

17.2.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——离子计或精密pH计；

——硫离子选择电极以及活化方法：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(见17.2.3.9)；

——一般实验室常用仪器和设备。

17.2.5 分析步骤

17.2.5.1 绘制标准曲线

标准曲线按以下步骤绘制：

a) 取5个100 mL量瓶，分别量入0.10 mL、1.00 mL、2.00 mL、10.00 mL和20.00 mL硫化物标准使用溶液(见17.2.3.7)，加抗氧化络合剂使用溶液(见17.2.3.2)至标线，混匀；

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

c) 开启离子计，将仪器选择开关调至“mV”档；

d) 开启磁力搅拌器，调节至适当速度；

e) 按下读数开关，待电位值(E)稳定后，将读数E_i记入表A.17中。每次测定后均需用水洗涤电极并用滤纸吸干；

f) 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$c$标准曲线。

17.2.5.2 样品的测定

样品的测定按以下步骤进行：

a) 称取5 g(±0.000 1 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(见17.2.3.2)，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；

b) 每次用15 mL抗氧化合剂使用溶液(见17.2.3.2)按17.2.5.2.a)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（见 17.2.3.2）至标线，混匀；

c) 按 17.2.5.1.b)～17.2.5.1.e)步骤测定电位差值 E_s；

d) 从标准曲线上查得相应的硫的浓度。

17.2.6 记录与计算

将测得的数据记入表 A.18 中，按式(27)计算沉积物干样中硫的含量。

$$w_{s^{2-}}=\frac{\rho \cdot V}{M(1-w_{H_2O})} \quad \cdots\cdots (27)$$

式中：

$w_{s^{2-}}$——沉积物干样中硫化物的含量（质量分数，10^{-6}）；

ρ——从标准曲线上查得的样品浸提液中硫的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

V——样品浸提液的体积，单位为毫升（mL）；

M——样品的称取量，单位为克（g）；

w_{H_2O}——湿样的含水率（质量分数，%）。

17.2.7 精密度和准确度

硫含量为 $1\,041.5\times10^{-6}$ 时，重复性相对标准偏差为 8.4%。

17.2.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另作说明，本方法所有试剂为分析纯，水为去离子水或等效纯水；

——现场（船上）采样后应立即进行测定；

——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；

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

——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；

——此法测定结果中不包括 PbS、CuS 和 HgS；

——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。

17.3 碘量法

17.3.1 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。

17.3.2 方法原理

沉积物样品中硫化物（S^{2-}）在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。

17.3.3 试剂及其配制

17.3.3.1 乙酸锌溶液（100 g/L）：见 17.1.3.1。

17.3.3.2 硫代硫酸钠标准溶液的配制及标定（0.01 mol/L）：见 17.1.3.10。

17.3.3.3 碘溶液（0.010 mol/L）：见 17.1.3.12。

17.3.3.4 碘酸钾标准溶液（0.100 mol/L）：见 17.1.3.2。

17.3.3.5 盐酸溶液（1+1）：1 体积盐酸（HCl，ρ=1.19 g/mL）与 1 体积水混合。

17.3.3.6 淀粉溶液（5 g/L）：见 17.1.3.9。

17.3.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——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；

——溶解氧滴定管：25 mL；

——一般实验室常备仪器和设备。

17.3.5 分析步骤

17.3.5.1 称取混匀的湿样 2 g～5 g(±0.000 1 g)于 50 mL 烧杯中,加入 3 mL 乙酸锌溶液(见 17.3.3.1)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。

17.3.5.2 量取 10 mL 乙酸锌溶液(见 17.3.3.1)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。

17.3.5.3 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 盐酸溶液(见 17.3.3.5),迅速加盖,通水蒸汽蒸馏至馏出液为 50 mL～60 mL 时,取下锥形瓶及连接管。

17.3.5.4 在锥形瓶中加入 5.00 mL 碘溶液(见 17.3.3.3)及 2 mL 盐酸溶液(见 17.3.3.5),混匀,待白色片状沉淀溶解后,取出连接管,用硫代硫酸钠标准溶液(见 17.3.3.2)滴定至淡黄色,加入 1 mL 淀粉溶液(见 17.3.3.6)继续滴定至蓝色刚褪尽。

17.3.5.5 另取 10 mL 乙酸锌溶液(见 17.3.3.1),于 150 mL 锥形瓶中,加入 50mL 水,5.00 mL 碘溶液(见 17.3.3.3)及 2 mL 盐酸溶液(见 17.3.3.5)混匀。按 17.3.5.4 步骤滴定分析空白。

17.3.6 记录与计算

将测得的数据记入表 A.19,按式(28)计算沉积物干样中硫化物的含量。

$$w_{s^{2-}}=\frac{(V_1-V_2)c_s\times 16.04}{M(1-w_{H_2O})}\times 1\,000 \quad \cdots\cdots (28)$$

式中:

$w_{s^{2-}}$——沉积物干样中硫化物的含量(质量分数,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,单位为毫升(mL);

V_2——测定样品时耗用的硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_s——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

M——样品的称取量,单位为克(g);

w_{H_2O}——湿样的含水率(质量分数,%)。

17.3.7 精密度和准确度

硫含量为 100.7×10^{-6}时,重复性相对标准偏差为 3.0%。

17.3.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项:

——除非另作说明,本方法所有的试剂为分析纯,水为去离子水或等效纯水;

——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。

18 有机碳

18.1 重铬酸钾氧化-还原容量法

18.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于沉积物中有机碳含量(质量分数)低于 15%的样品的测定。

本方法为仲裁方法。

18.1.2 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。

18.1.3 试剂及其配制

18.1.3.1 重铬酸钾-硫酸标准溶液(0.400 mol/L):称取 19.615 g 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)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,ρ=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。

18.1.3.2 硫酸亚铁标准溶液(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,ρ=1.84 g/mL),冷却后,用水稀至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-硫酸标准溶液(见18.1.3.1)于6个250 mL锥形瓶中,加水70 mL,加入5 mL磷酸溶液(见18.1.3.5),用硫酸亚铁标准溶液(见18.1.3.2)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(见18.1.3.3),继续滴至溶液由紫色突变到绿色即为终点。

按式(29)计算硫酸亚铁标准溶液的浓度。

$$c(FeSO_4) = \frac{c_1 V_1}{\overline{V}} \quad \cdots\cdots (29)$$

式中:

$c(FeSO_4)$——硫酸亚铁标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_1——重铬酸钾-硫酸标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1——重铬酸钾-硫酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

$\overline{V}$——硫酸亚铁标准溶液的平均体积,单位为毫升(mL)。

18.1.3.3 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)。

18.1.3.4 硫酸银(Ag_2SO_4)。

18.1.3.5 磷酸溶液(1+1):1体积磷酸(H_3PO_4,ρ=1.69 g/L)缓慢倒入1体积的水中,混匀。

18.1.4 仪器及设备

仪器和设备如下:

——硬质玻璃试管:18 mm×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。

18.1.5 分析步骤

18.1.5.1 称取0.1 g～0.5 g(±0.000 1 g)风干的样品于试管中,加0.1 g硫酸银(见18.1.3.4),10.00 mL重铬酸钾-硫酸标准溶液(见18.1.3.1),在加入1 mL～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。

18.1.5.2 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。

18.1.5.3 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 mL～70 mL)。加入5 mL磷酸溶液(见18.1.3.5)用硫酸亚铁标准溶液(见18.1.3.2)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(见18.1.3.3),继续滴至溶液由紫色突变到绿色即为终点。

18.1.6 记录与计算

将滴定的体积(mL)记入表A.20,按式(30)计算沉积物样中有机碳的含量。

$$w_{OC} = \frac{c(V_1 - V_2) \times 0.003\,0}{M(1 - w_{H_2O})} \times 100 \quad \cdots\cdots (30)$$

式中：

w_{OC}——沉积物干样中有机碳的含量(质量分数，%)；

c——硫酸亚铁标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_1——滴定空白样时，硫酸亚铁标准溶液的用量，单位为毫升(mL)；

V_2——滴定样品时，硫酸亚铁标准溶液的用量，单位为毫升(mL)；

M——样品的称取量，单位为克(g)；

w_{H_2O}——风干样品的含水率(质量分数，%)。

18.1.7 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除另作说明，本方法所有试剂为化学纯，水为普通蒸馏水；

——称样量视有机碳含量而定，含量(质量分数)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；

——应注意勿将样品沾在试管壁上，否则，测定的结果易偏低；

——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。就减少称样重量，重新测定；

——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1/3时，有氧化反应不完全的可能，应减少称样量，重新测定；

——样品消化温度及时间应保持一致；

——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；

——硫酸亚铁溶液浓度易变化，每次使用前均应标定；

——试管外壁的油液应擦净，不能混入试液中，否则结果会偏高；

——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；

——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。该时应将待测样摊成薄层，风干，使这些无机还原物质充分地被氧化后再行测定；

——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。

18.2 热导法

18.2.1 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($CaCO_3$)的含量(质量分数)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(见18.1)进行测定。

18.2.2 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。以氦气为载气，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。

18.2.3 试剂及其配制

18.2.3.1 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。

18.2.3.2 涂有钨酸银的氧化镁。

18.2.3.3 涂有氧化银和钨酸银的硅藻土色谱载体P。

18.2.3.4 钒酸银。

18.2.3.5 高氯酸镁[$Mg(ClO_4)_2$]。

18.2.3.6 色碳。

18.2.3.7 还原铜。

18.2.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——锥形烧瓶：容量 100 mL；

——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。

18.2.5 分析步骤

18.2.5.1 样品的制备

样品制备按以下步骤进行：

a) 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（见 18.2.3.1），混匀；

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

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

d) 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。

18.2.5.2 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 mg～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 mg～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。

18.2.6 记录与计算

将测定的数据记入表 A.21 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，按式（31）计算计算沉积物干样中有机碳含量。

$$w_{OC} = \frac{S}{K_c \cdot W_1(1-w_{H_2O})/(1-C)} \times 100 \quad \cdots\cdots (31)$$

式中：

w_{OC}——沉积物干样中有机碳的含量（质量分数，%）；

S——总信号值（读数值-空白值-零读数值），单位为毫伏（mV）；

K_c——每毫克标准物中的有机碳检测器所响应的信号值，单位为毫伏每毫克（mV/mg）；

W_1——酸处理过的样品的称取量，单位为毫克（mg）；

C——样品中碳酸盐的含量（质量分数，%）；

w_{H_2O}——风干样的含水率（质量分数，%）。

18.2.7 精密度和准确度

有机碳含量为 2.64%时，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%。

18.2.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另作说明，本方法所用试剂为分析纯，水为蒸馏水或等效纯水；

——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；

——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；

——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。

19 含水率——重量法

19.1 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。

本方法为仲裁方法。

19.2 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。

19.3 仪器与设备

仪器和设备如下：

——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：有排气功能。

19.4 分析步骤

19.4.1 将聚四氟乙烯盒放在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。

19.4.2 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。

19.4.3 半开盒盖，放在(105℃±1)℃烘箱内干燥6 h～8 h(每干燥2 h后开启排气扇20 min，排除掉烘箱内的水分，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。

19.5 记录与计算

将称重的数据记入表A.14中，按式(32)计算海洋沉积物的含水率。

$$w_{H_2O} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad \cdots\cdots (32)$$

式中：

w_{H_2O}——海洋沉积物的含水率(质量分数，%)；

m_1——盒重，单位为克(g)；

m_2——盒与湿样或风干样的重量，单位为克(g)；

m_3——盒与干样的重量，单位为克(g)。

19.6 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——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；

——每个样品做两次测定，含水率的差值不得大于1%；

——取样时，应注意代表性，明显的生物残骸及砾石等不能混入；

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

20 氧化还原电位——电位计法

20.1 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。

本方法为仲裁方法。

20.2 方法原理

氧化还原电位反应可用通式表示：氧化剂$^{m+}$ $+ne \leftrightharpoons$ 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：$E=E^0+59\ \lg$(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。

20.3 试剂及其配制

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 h～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℃)。

20.4 仪器及设备

仪器和设备如下：

——电位仪；

——铂丝电极；

——饱和甘汞电极；

——烧杯：容量100 mL、250 mL；

——量瓶：容量100 mL。

20.5 分析步骤

20.5.1 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。

20.5.2 样品测定

样品测定按以下步骤进行：

a) 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；

b) 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 cm～5 cm；

c) 开启电源，按下读数开关，待电位平衡后读数(一般约数分钟)；

d) 改变电极位置，重复测定三次，取平均值；

e) 也可在采泥器中直接测定：打开采泥器耳盖，按20.1.5.2.a)～20.1.5.2.d)步骤操作。

20.6 记录与计算

将测得的数据记入表A.22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，需按式(33)换算得沉积物的E值：

$$E = E_a + E_b \quad \cdots\cdots (33)$$

式中：

E_a——饱和甘汞电极的电位，单位为毫伏(mV)；

E_b——仪器上测得的电位，单位为毫伏(mV)。

25℃时，E_a=243 mV，温度每增加10℃，E_a约降低6 mV～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。

20.7 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——所用试剂为分析纯，水为蒸馏水或等效纯水；

——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；

——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；

——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；

——当温度不是25℃，可由下式来计算缓冲液pH值：

$$pH=[455-0.09(t-25)-E]/[59.1+0.2(t-25)]$$

式中：

E——测得值，单位为毫伏(mV)；

t——测定时溶液温度，单位为摄氏度(℃)。

附 录 A
（规范性附录）
记 录 表

表 A.1～表 A.23 给出了通用的记录格式，沉积物分析记录应满足这些要求。

表 A.1 沉积物采样记录

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

序号	站号	水深/m	层次/m	瓶号	沉积物类型	厚度/cm	颜色	嗅	生物现象	其他特征	处理方法	分析项目
1												
2												
3												
4												
5												
6												
7												
8												
9												
10												
11												
12												
13												
14												
15												
16												
17												
18												
19												
20												
21												
22												
23												
24												
25												
备注											采样器型号	

取样者_____记录者_____核对者_____

表 A.2 沉积物样品送样单

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					31				
2					32				
3					33				
4					34				
5					35				
6					36				
7					37				
8					38				
9					39				
10					40				
11					41				
12					42				
13					43				
14					44				
15					45				
16					46				
17					47				
18					48				
19					49				
20					50				
21					51				
22					52				
23					53				
24					54				
25					55				
26					56				
27					57				
28					58				
29					59				
30					60				
备注	_____号至_____号为_____海区,调查船_____								

表 A.3　沉积物样品_____分析标准(工作)曲线数据记录

(原子荧光法)

仪器型号_____分析日期:_____年___月___日　　共___页第___页

序号	加标准使用液/mL	标准加入量/ng	浓度/(μg/L)	荧光强度 I_s			$\overline{I}_s-\overline{I}_b$	残差 d_i
				1	2	平均		
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
备注	标准使用液浓度:　　μg/L 定容体积:　　mL 室温:　　℃　湿度:　　%			线性回归拟合标准(工作)曲线方程: $I=a+bx$ $a=$　　$b=$　　$r=$ $d_i=I-(\overline{I}_s-\overline{I}_b)$ I 由标准(工作)曲线方程算出 测定波长:　　nm　测定池光程:　　cm				

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.4 沉积物样品_____分析记录

（原子荧光法）

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日　　共____页第____页

序号	站号	瓶号	样品称量/g	荧光强度 I_s			$\overline{I}_s-\overline{I}_b$	样品含量 w/10^{-6}
				1	2	平均		
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								
备注	空白 I_b						定容体积：　　mL	

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.5　沉积物样品_____分析标准(工作)曲线数据记录

(分光光度法)

仪器型号_____分析日期:_____年____月____日　　共____页第____页

序号	加标准使用液/mL	标准加入量/μg	浓度/(μg/mL)	吸光值 A_i			$\overline{A}_i-\overline{A}_0$	残差 d_i
				1	2	平均		
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
16								
备注	标准使用液浓度:　　μg/mL mol/L 定容体积:　　mL 室温:　　℃　　湿度:　　%			线性回归拟合标准(工作)曲线方程: $A=a+bx$ $a=$　　$b=$　　$r=$ $d_i=A-(\overline{A}_i-\overline{A}_0)$ A 由标准(工作)曲线方程算出 测定波长:　　nm　测定池光程:　　cm				

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.6 沉积物样品_____分析记录

（分光光度法）

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日　　共____页第____页

序号	站号	层次/m	瓶号	取样量/g	吸光值 A_w 或 A_s			$\overline{A}_w-\overline{A}_b$	样品含量 w/10^{-6}
					1	2	平均		
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									
备注				空白 A_b				定容体积：　　mL	

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.7　沉积物样品_____分析标准(工作)曲线数据记录

(无火焰原子吸收分光光度法)

仪器型号_____测定日期:_____年___月___日　　共___页第___页

序号	加标准使用液/mL	标准加入量/μg	浓度/(μg/mL)	吸光值 A_i			$\overline{A}_i-\overline{A}_0$	残差 d_i
				1	2	平均		
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
备注	标准使用液浓度:　　μg/mL 定容体积:　　mL 进样体积:　　μL 室温:　　℃　　湿度:　　%			线性回归拟合标准(工作)曲线方程: $A=a+bx$ $a=$　　$b=$　　$r=$				
				$d_i=A-(\overline{A}_i-\overline{A}_0)$ A 由标准(工作)曲线方程算出				
				背景扣除方式:　氘灯　塞曼　交流塞曼 温度程序:				

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.8　沉积物样品_____分析记录

（无火焰原子吸收分光光度法）

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日　　共____页第____页

序号	站号	层次/m	瓶号	取样量/g	吸光值 A_w 或 A_s			$\overline{A}_w-\overline{A}_b$	样品含量 $w/10^{-6}$
					1	2	平均		
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									
备注				A_b				定容体积	mL
					进样体积：　　μL			检出限	

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.9　沉积物样品_____分析标准(工作)曲线数据记录

(火焰原子吸收分光光度法)

仪器型号_____测定日期:_____年___月___日　　共___页第___页

序号	加标准使用液/mL	标准加入量/μg	浓度/(μg/mL)	吸光值 A_i			$\overline{A}_i-\overline{A}_0$	残差 d_i
				1	2	平均		
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								

备注		
	标准使用液浓度:　　μg/mL 定容体积:　　mL 室温:　　℃　　湿度:　　%	线性回归拟合标准(工作)曲线方程: $A=a+bx$ $a=$　　$b=$　　$r=$
		$d_i=A-(\overline{A}_i-\overline{A}_0)$ A 由标准(工作)曲线方程算出
		测定谱线:　　nm　狭缝: 灯电流:　　mA　工作方式:单/双光束
		空气流速:　　L/min　乙炔流速:　　L/min 试液提升:　　mL

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.10　沉积物样品_____标准(工作)曲线数据记录

(催化极谱法)

仪器型号_____分析日期:_____年____月____日　　共____页第____页

序号	被测物用量	峰　高	电流倍率	峰电流值 I_P
	μg	mm		峰高×电流倍率
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
备注	室温:　　℃ 湿度:　　%		线性回归方程:$y=a+bx$ a:　　b:　　r:	
			标准使用溶液浓度:　　μg/mL	
			标准系列定容体积:　　mL	
			起始电压:—　　V	

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.11　沉积物样品_____分析记录

（催化极谱法）

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日　　共____页第____页

序号	站号	层次/m	瓶号	取样量/g	峰高/mm	电流倍率	峰电流值(I_p) 峰高×电流倍率	相当于被测物的量/μg	样品含量 w/10^{-6}
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
样品消化液定容体积：　　mL									

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.12　沉积物样品_____分析标准(工作)曲线数据记录

(荧光分光光度法)

仪器型号_____测定日期:_____年____月____日　　共____页第____页

序号	加标准使用液/mL	标准加入量/μg	浓度/(μg/mL)	荧兴强度 I_i			$\overline{I_i}-\overline{I_0}$	残　差 d_i
				1	2	平均		
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								

备注	标准使用液浓度:　　μg/mL 定容体积:　　mL 室温:　　℃ 湿度:　　%	线性回归拟合标准(工作)曲线方程: $A=a+bx$ $a=$　　$b=$　　$r=$ $d_i=I-(\overline{I_i}-\overline{I_0})$ I 由标准(工作)曲线方程算出 激发波长:　　nm　发射波长:　　nm 测 定 池:　　cm

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.13 沉积物样品_____分析记录

（荧光分光光度法）

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日　　共____页第____页

序号	站号	层次/m	瓶号	取样量/g	吸光值 I_w 或 I_s			$\overline{I_w}-\overline{I_b}$	样品含量 $w/10^{-6}$
					1	2	平均		
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									
备注				I_b				定容体积	mL
								检出限	

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.14　沉积物样品_____分析记录

（重　量　法）

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日　　共　　页第　　页

序号	站号	层次/m	瓶号	取样量/g	器皿＋测定组分/g	器皿/g	测定组分/mg	样品含量 w/10^{-6}
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								
备注								

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.15　沉积物样品 666、DDT、狄氏剂分析记录
（气相色谱法）

采样日期：_____年_____月_____日至_____月_____日

海区_____监测船_____分析日期：_____年_____月_____日至_____月_____日　　共___页第___页

序号	站号	层次/m	瓶号	取样量/mL	浓缩液/mL		注样/μL		峰高/mm									样品含量 $w/10^{-6}$										
					佛罗里土净化液	活性碳分离液	佛罗里土净化液	活性碳分离液	α-666	γ-666	β-666	σ-666	p,p′-DDE	o,p′-DDT	p,p′-DDD	p,p′-DDT	狄氏剂	α-666	γ-666	β-666	σ-666	666总量	p,p′-DDE	o,p′-DDT	p,p′-DDD	p,p′-DDT	DDT总量	狄氏剂
1																											
2																											
3																											
4																											
5																											
6																											
7																											
8																											
9																											
10																											
备注	检出限：　　标准液 进样体积：　　μL																										
	仪器型号：　　柱　　温：　　℃，气化室温度：　　℃ 检测室温度：　　℃，柱前压力： 氮气流速：　　mL/min，衰　减：																										

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.16 沉积物样品 PCB 分析记录
（气相色谱法）

采样日期：_____年_____月_____日至_____月_____日

海区_____监测船_____分析日期：_____年_____月_____日至_____月_____日　　共____页第____页

序号	站号	层次/m	瓶号	取样量/mL	浓缩液/mL			注样/μL		PCB 峰高/mm								样品含量 $w/10^{-6}$							
					佛罗里土净化液	第一馏分	第二馏分	第一馏分	第二馏分	峰号(对 p,p′-DDE 的相对保留时间)							总量	峰号(对 p,p′-DDE 的相对保留时间)							总量
1																									
2																									
3																									
4																									
5																									
6																									
7																									
8																									
9																									
备注	检出限： 进样体积：　　μL								标准液																
	仪器型号：　　柱温：　　℃，　　气化室温度：　　℃ 检测室温度：　　℃，　　柱前压力： 氮气流速：　　mL/min，衰减：																								

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.17　沉积物样品硫化物分析标准(工作)曲线数据记录
(硫离子选择电极法)

仪器型号_____测定日期:_____年____月____日　　共____页第____页

序号	加硫化物标准溶液		标准系列溶液			测定值 E/mV		
	质量浓度 c_s	体积 mL	质量浓度 c_i	$\lg c_i$	$\lg\rho$	1	2	平均
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
备注	Na_2S 标准液标定:				线性回归拟合标准(工作)曲线方程: $A=a+bx$ $a=$　　$b=$　　$r=$			
					ρ:换算样品测定结果(以硫计算)。 单位:　　mg/L			
					标准系列定容:　　mL			

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.18 沉积物样品硫化物分析记录
（硫离子选择电极法）

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日　　共____页第____页

序号	站号	层次/m	瓶号	取样量/g	测定分取比	测定值 E			$\lg c_{S^{2-}}$	样品含量 $w/10^{-6}$
						1	2	平均		
1										
2										
3										
4										
5										
6										
7										
8										
9										
10										
11										
12										
13										
14										
15										
16										
17										
18										
19										
20										
备注									定容	mL
									检出限	

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.19 沉积物样品硫化物分析记录
（碘量法）

海区_____监测船_____

采样日期_____年____月____日 分析日期_____年____月____日 共____页第____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	样品含量 w/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_____校对者_____审核者_____

表 A.20 沉积物样品有机碳分析记录
（氧化还原滴定法）

海区_____监测船_____

采样日期_____年____月____日 分析日期_____年____月____日 共____页第____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	$\overline{V_0}-V$/mL	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_0)： mL 有机质(%)=有机碳(%)×1.724 1

平均值($\overline{V_0}$)： mL

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.21 沉积物样品有机碳分析记录

（热导法）

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日　　共____页第____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/%
					第1次	第2次						
1												
2												
3												
4												
5												
6												
7												
8												
9												
10												
11												
12												
13												
14												
15												
16												
17												
18												
19												
20												
备注	灵敏度系数 K_c：				mV/mg			有机质(%)＝有机碳(%)×1.724 1				

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.22 沉积物样品氧化-还原电位测定记录

（电位计法）

海区_____监测船_____采样日期：_____年____月____日

仪器型号_____分析日期：_____年____月____日　　共____页第____页

序号	站号	水深/m	时间 日、时		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										$E_{测定值}+E_{饱和甘汞电极}$

分析者_____校对者_____审核者_____

表 A.23 海洋监测沉积物分析结果报表

监测部门_____监测日期：_____年_____月_____日至_____月_____日

海区_____监测船_____分析日期：_____年_____月_____日至_____月_____日　　共____页第____页

序号	站号	样品层次/cm	采样时间/（日、时）	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 $w/10^{-6}$
1																	
2																	
3																	
4																	
5																	
6																	
7																	
8																	
9																	
10																	
11																	
12																	
备注																	

制表者_____校对者_____复校者_____负责人_____　　制表日期：_____年_____月_____日

附 录 B
（资料性附录）
测定项目、方法及检出限

表 B.1 给出了各测项的分析方法和检出限。

表 B.1 测定项目、方法及检出限

章条编号	项目及分析方法	检出限 $\bar{w}/10^{-6}$	章条编号	项目及分析方法	检出限 $\bar{w}/10^{-6}$
5	汞		14	666，DDT——气相色谱法	α-666：3Pg γ-666：4pg β-666：3pg δ-666：5pg pp′-DDE：4pg op′-DDT：11pg pp′-DDD：6pg pp′-DDT：18pg
5.1	原子荧光法	0.002			
5.2	冷原子吸收光度法	0.005			
6	铜				
6.1	无火焰原子吸收分光光度法	0.5			
6.2	火焰原子吸收分光光度法	2.0			
7	铅				
7.1	无火焰原子吸收分光光度法	1.0	15	多氯联苯——气相色谱法	59
7.2	火焰原子吸收分光光度法	3.0	16	狄氏剂——气相色谱法	2
8	镉		17	硫化物	
8.1	无火焰原子吸收分光光度法	0.04	17.1	亚甲基蓝分光光度法	0.3
8.2	火焰原子吸收分光光度法	0.05	17.2	离子选择电极法	0.2
9	锌—火焰原子吸收分光光度法	6.0	17.3	碘量法	4.0
10	铬		18	有机碳	
10.1	无火焰原子吸收分光光度法	2.0	18.1	重铬酸钾氧化-还原容量法	
10.2	二苯碳酰二肼分光光度法	2.0			
11	砷		18.2	热导法	3
11.1	原子荧光法	0.06	19	含水率——重量法	
11.2	砷钼酸-结晶紫分光光度法	1.0	20	氧化还原电位——电位计法	
11.3	氢化物-原子吸收分光光度法	3.0			
11.4	催化极谱法	2.0			
12	硒				
12.1	荧光分光光度法	0.1			
12.2	二氨基联苯胺四盐酸盐分光光度法	0.5			
12.3	催化极谱法	0.03			
13	油类				
13.1	荧光分光光度法	1.0			
13.2	紫外分光光度法	3.0			
13.3	重量法	20			

注：666、DDT 各组分，多氯联苯和狄氏剂的检出限单位为 pg；有机碳热导法的检出限数值以%表示。

附 录 C
（资料性附录）
总磷——分光光度法

C.1 适用范围和应用领域

本方法适用于海洋沉积物中总磷的测定。

C.2 方法原理

样品在催化剂的作用下，用浓硫酸破坏沉积物中的有机物，使样品中的有机磷和无机磷均以 PO_4^{3-} 的形式存在，在酸性溶液中，用钒钼酸铵处理，生成黄色的 $(NH_4)_3PO_4NH_4VO_3 \cdot 16MoO_3$，在波长 420 nm 下比色测定。

C.3 试剂及其配制

C.3.1 硫酸（H_2SO_4，ρ =1.84 g/mL）：化学纯。

C.3.2 混合催化剂：0.1 g 硒粉（Se），3 g 硫酸钾（K_2SO_4），化学纯，磨碎混匀。

C.3.3 双氧水（H_2O_2）。

C.3.4 钒钼酸铵显色剂：称取偏钒钼酸铵 1.25 g，加硝酸 250 mL；另称取钼酸铵 25 g，加水 400 mL 溶解，在冷却的条件下，将两种溶液混合，用水定容 1 000 mL。避光保存，若形成混浊，不能继续使用。

C.3.5 磷标准溶液（50 μg/mL）：称取 0.219 5 g 磷酸二氢钾（基准试剂，KH_2PO_4，预先在 110 ℃～115℃烘干 2 h，置于干燥器中冷却）溶解于水，定量转至 1 000 mL 容量瓶中，加硝酸 3 mL，用水稀释至刻度，摇匀。

C.4 仪器与设备

仪器和设备如下：

——实验室用样品研钵；

——凯氏烧瓶：容量 50 mL；

——可调定量加液器；

——分光光度计；

——刻度比色管：容量 25 mL；

——一般实验室常用设备。

C.5 分析步骤

C.5.1 样品的消化

称取试样约 2.5 g 干样（准确至±0.000 2 g，烘干除去样品中水分），放入凯氏烧瓶中，加入 3.1 g 混合催化剂（C.3.2），与试样混合均匀，再加入 12 mL 浓硫酸（C.3.1）和 2 粒玻璃珠，将凯氏烧瓶置于电炉上以适当温度加热，待样品呈焦化状，泡沫消失后，逐渐升高消煮温度进行消煮，其间间断停火，滴加 H_2O_2（滴加量约为 1.0 mL）再强消煮直至消化液呈灰白色混浊状，然后再继续加热，至少 1 h。

将消化液（C.5.1）冷却，边冷却边缓慢加入蒸馏水，并转入 100 mL 容量瓶中，冷却后用水稀释至刻度，摇匀，作为试样分解液。

C.5.2 绘制标准曲线

取 0.0 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL 磷标准溶液（C.3.5）于 25 mL 刻度比色管中，各加

入钒钼酸铵显色剂(C.3.4)5.0 mL,用水稀释至刻度,摇匀,常温下放置 10 min 以上,以 0.0 mL 溶液为参比,用 10 mm 比色池,在 420 nm 波长下测定各溶液的吸光度。以磷含量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准工作曲线。

C.5.3 试样测定

准确移取试样分解液(1～5.0)mL 于 25.0 mL 刻度比色瓶中,加入钒钼酸铵显色剂(C.3.4)5.0 mL,按 C.5.2 的方法显色和比色测定,测得试样分解液的吸光值,用标准曲线算得试样分解液的含磷量。

C.6 记录与计算

分析结果记录于表 C.1 和表 C.2 中,按式(C.1)计算样品中总磷含量:

$$p=\frac{c\times V}{m\times 1\,000} \qquad \cdots\cdots (C.1)$$

式中:

p——样品中总磷的含量,单位为毫克每克(mg/g);

c——消煮液定容后的浓度,通过磷标准工作曲线计算可得,单位为微克每毫升(μg/mL);

V——消煮液定容体积,单位为毫升(mL);

m——称取试样(干样)的质量,单位为克(g)。

C.7 注意事项

本法所用试剂均为分析纯。实验室用水均为蒸馏水或同等纯度的水。

表 C.1 沉积物总磷标准曲线数据记录

仪器型号_____分析日期:_____年___月___日　　共___页第___页

序号	标准使用溶液体积/mL	标准系列磷含量/μg	吸光值 A_s			$A_n=\overline{A}_s-A_b$
			1	2	$\overline{A}_s$	
1						
2						
3						
4						
5						
6						
备注	标准使用溶液浓度:　　μg/mL mol/L 定容体积:　　mL 室温:　　℃　　湿度:　　%		线性回归拟合标准(工作)曲线方程: $A=a+bx$ $a=$　　$b=$　　$r=$ $d_i=A-(\overline{A}_i-\overline{A}_0)$ A 由标准(工作)曲线方程算出 测定波长:　　nm　测定池光程:　　cm			

分析者_____校对者_____审核者_____

表 C.2　沉积物总磷分析记录

海区_____监测船_____采样日期：_____年___月___日

仪器型号_____分析日期：_____年___月___日　　共___页第___页

序号	站　号	层次/m	瓶号	取样量/g	吸光值/A_w			$c(PO_4^{3-}-P)$	消化液定容体积/mL	总磷含量/(mg/g)
					1	2	$\overline{A}_w$			
1										
2										
3										
4										
5										
6										
7										
8										
9										
10										
11										
12										
13										
14										
15										
16										
备注	1. 标准曲线数据记录表　编号：　斜率 b：　截距 a： 2. 试剂空白检验　A_b： 3. 标准曲线校正　标准样浓度 c_s：　标准样吸光值 A_s： 4. A_w 及 $\overline{A}_w$ 分别为双样测定吸光值及其平均值。									

分析者_____校对者_____审核者_____

附 录 D
（资料性附录）
总氮——凯式滴定法

D.1 适用范围和应用领域

本方法适用于海洋沉积物中总氮的测定。

D.2 方法原理

样品在催化剂的作用下，用浓硫酸破坏沉积物中的有机物，使含氮有机物转化为硫酸铵。加入强碱进行蒸馏使氨逸出，用硼酸吸收后，再用酸滴定，测出氮含量，计算出总氮含量。

D.3 试剂及其配制

D.3.1 硫酸（H_2SO_4，ρ = 1.84 g/mL）：化学纯。

D.3.2 混合催化剂：0.1 g 硒粉（Se），3 g 硫酸钾（K_2SO_4，化学纯），磨碎混匀。

D.3.3 氢氧化钠（NaOH，化学纯）：40%水溶液。

D.3.4 硼酸：化学纯，2%水溶液。

D.3.5 甲基红溶液（0.1%）：称取 0.1 g 甲基红溶于 100 mL 95%的乙醇溶液中。

D.3.6 溴甲酚绿溶液（0.5%）：称取 0.5 g 溴甲酚绿于 100 mL 95%的乙醇溶液中。

D.3.7 混合指示剂：取等体积甲基红溶液（D.3.5）和溴甲酚绿溶液（D.3.6）混合，在阴凉处保存，有效期为 3 个月。

D.3.8 盐酸标准溶液（0.10 mol/L）：8.3 mL 盐酸（HCl，ρ= 1.19 g/mL，分析纯），用水稀释至 1 L。

D.3.9 盐酸标准使用溶液（0.005 mol/L）：称取 50.0 mL 盐酸标准溶液（D.3.8），用水稀释至 1 L。

D.3.10 氢氧化钠标准溶液（0.10 mol/L）：称取 4.0 g NaOH，溶于蒸馏水中，移入 1 000 mL 量瓶中，加水至标线，摇匀。

D.3.11 氢氧化钠标准溶液（D.3.10）的标定：准确称取 3 份分析纯的邻苯二甲酸氢钾（$C_8H_5KO_4$，在 115±5℃干燥 2 h ～ 3 h，于干燥器中冷却至室温），每份 0.5 g ～ 0.7 g。放入 250 mL 锥形瓶或烧杯中，用 50 mL 煮沸后刚刚冷却的水使之溶解（如没有完全溶解，可稍微加热）。冷却后加入 2 滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准溶液（D.3.10）滴至微红色半分钟内不退，即为终点，3 份测定的相对平均偏差应小于0.2%，否则重新测定。然后计算出 NaOH 标准溶液的浓度。

D.3.12 盐酸标准溶液（D.3.8）的标定：准确移取 3 份 50 mL 氢氧化钠标准溶液（D.3.10）于 250 mL 锥形瓶中，加入两滴酚酞指示剂，用盐酸标准溶液（D.3.8）滴定至溶液中红色刚褪去，即为终点，3 份测定的相对平均偏差应小于 0.2%，否则重新测定。然后计算出 HCl 标准溶液的浓度。

D.3.13 硫酸铵：分析纯，干燥。

D.3.14 双氧水（H_2O_2）。

D.4 仪器与设备

仪器和设备如下：

——实验室用样品研钵；

——凯氏烧瓶：容量 50 mL；

——酸式滴定管；

——半微量凯氏蒸馏装置；

——一般实验室常用设备。

D.5 分析步骤

D.5.1 样品的消化

称取试样约 2.5 g 干样(准确至±0.000 2 g,烘干),放入凯式烧瓶中,加入 3.1 g 混合催化剂(D.3.2),与试样混合均匀,再加入 12 mL 浓硫酸和 2 粒玻璃珠,将凯氏烧瓶置于电炉上一适当温度加热,待样品呈焦化状,泡沫消失后,逐渐升高消煮,其间间断停火,滴加 H_2O_2(滴加量约为 1.0 mL)再高温消化直至消化液呈灰白色混浊状,然后再继续加热,至少 1 h。

D.5.2 半微量蒸馏法

将消化液冷却,边冷却边缓慢加入蒸馏水,并转入 100 mL 容量瓶中,冷却后用水稀释至刻度,摇匀,作为试样分解液。将半微量蒸馏装置的冷凝管末端浸入装有 20 mL 硼酸吸收液(D.3.4)和 2 滴混合指示剂(D.3.7)的锥形瓶中。蒸汽发生器的蒸馏水中应加入甲基红指示剂数滴,硫酸数滴,在蒸馏过程中应保持此液为橙红色,否则需补加硫酸。准确移取试样分解液(10～20)mL 注入蒸馏装置的反应室中,用少量蒸馏水冲洗进样口,再加 10 mL 氢氧化钠标准溶液(D.3.10),将玻璃塞塞好,且加水密封,防止漏气。接通蒸汽,蒸馏 5 min 后,降下锥形瓶使冷凝管末端离开吸收液面,再蒸馏 1 min,用蒸馏水冲洗冷凝管末端,洗液均流入锥形瓶内,然后停止蒸馏。

D.5.3 蒸馏步骤的检验

精确称取 0.100 0 g 硫酸铵(D.3.13),代替试样,按 D.5.2 和 D.5.4 步骤进行操作,测得硫酸铵含氮量为 21.19%±0.2%,否则应检查加碱、蒸馏和滴定各步骤是否正确。

D.5.4 滴定

立即用盐酸标准使用溶液(D.3.9)滴定蒸馏后的吸收液(D.5.2),溶液变为灰红色为终点。

D.5.5 空白的测定

移取 12 mL 浓硫酸,不加样品进行消煮和滴定,消耗盐酸标准使用溶液(D.3.9)体积不得超过 0.3 mL。

D.6 记录和计算

分析结果记录于表 D.1 中,按式(D.1)计算样品中总氮含量:

$$TN=\frac{(V-V_0)\times C_{HCl}\times 14.0}{\frac{mV'}{V''}} \quad \cdots\cdots (D.1)$$

式中:

TN——样品中总氮含量,单位为毫克每克(mg/g);

V——滴定样品时消耗盐酸的用量,单位为毫升(mL);

V_0 滴定空白时消耗盐酸的用量,单位为毫升(mL);

C_{HCl}——滴定样品所有盐酸的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——称取样品干样的质量,单位为克(g);

V'——用于蒸馏的消化液的体积,单位为毫升(mL);

V''——消化液定容之后的体积,单位为毫升(mL)。

D.7 注意事项

本法所用试剂均为分析纯。实验室用水均为蒸馏水或同等纯度的水。

表 D.1 沉积物样品总氮分析记录

海区_____监测船_____

采样日期_____年____月____日 分析日期_____年____月____日 共____页第____页

序号	站号	烧瓶号	取样量/g	锥形瓶号	滴定蒸馏吸收液消耗HCl标准溶液体积(V)/mL	$V-V_0$	用于蒸馏的试样分解液体积 V'	总氮含量/(mg/g)
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								

备注	邻苯二甲酸氢钾 m	邻苯二甲酸氢钾 c	消耗标准氢氧化钠溶液的体积 V				c_{NaOH}/mol/L	消耗HCl标准溶液体积 V_{HCl}				c_{HCl}/(mol/L)	滴定蒸馏吸收液消耗HCl标准溶液浓度/(mol/L)
			V_1	V_2	V_3	$V_{平均}$		V_1	V_2	V_3	$V_{平均}$		
	1. 滴定蒸馏吸收液空白消耗HCl标准溶液的体积 V_0； 2. 经消化所得消化液均为100 mL。												

分析者_____校对者_____审核者_____

附 录 E
（资料性附录）
有机氯农药——毛细管气相色谱测定法

E.1 适用范围和应用领域

本方法适用于海洋沉积物中 α-666、β-666、γ-666、δ-666、七氯、艾氏剂、环氧七氯、硫丹-Ⅰ、pp′-DDE、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹-Ⅱ、pp′-DDD、异狄氏剂乙醛、硫丹硫酸盐、pp′-DDT 等有机氯农药(OCPs)的测定。

检出限(ng/g)：α-666 0.027；β-666 0.052；γ-666 0.026；δ-666 0.024；七氯 0.028；艾氏剂 0.025；环氧七氯 0.026；硫丹-Ⅰ 0.028；pp′-DDE 0.028；狄氏剂 0.029；异狄氏剂 0.038；硫丹-Ⅱ 0.036；pp′-DDD 0.041；异狄氏剂乙醛 0.038；硫丹硫酸盐 0.043；pp′-DDT 0.041。

E.2 方法原理

海洋沉积物样品中的 OCPs 用超声法提取或索氏法提取于正己烷中。提取液经净化浓缩后，用毛细管气相色谱测定，与标准样品比较定量。

E.3 试剂及其配制

E.3.1 正己烷：用全玻璃蒸馏器重新蒸馏，收集 68 ℃～69 ℃馏分。

E.3.2 丙酮：用全玻璃蒸馏器重新蒸馏，收集 58℃～59 ℃馏分。

E.3.3 浓硫酸：优级纯。

E.3.4 无水硫酸钠：500 ℃烘 6 h，冷却后置干燥器中保存。

E.3.5 无水硫酸钠水溶液(2 %)：20 g 无水硫酸钠溶于水中，稀释至 1 000 mL。

E.3.6 中性氧化铝：100 目～200 目(150 μm～75 μm)，400℃烘 4 h，冷却后加 3%～4%水去活化，置干燥器中保存。

E.3.7 佛罗里土：100 目～200 目(150 μm～75 μm)，140℃烘 4 h，冷却后置干燥器中保存。

E.3.8 铜粉：优级纯，纯度 99.8%。

E.3.9 有机氯农药混合标准贮备溶液：用异辛烷配制 16 种有机氯农药标准溶液，其中含有 α-666、β-666、γ-666、δ-666、七氯、艾氏剂、环氧七氯、硫丹-Ⅰ、pp′-DDE、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹-Ⅱ、pp′-DDD、异狄氏剂乙醛、硫丹硫酸盐、pp′-DDT 等有机氯农药，浓度分别为 1 mg/mL。

E.3.10 有机氯农药混合标准使用溶液：用正己烷稀释有机氯农药混合标准贮备溶液(E.3.9)而成，各组分含量为 0.05 μg/mL。

E.4 仪器与设备

仪器与设备如下：

——气相色谱仪：配 Ni^{63} 电子捕获鉴定器；

——旋转蒸发器；

——超声波清洗器；

——毛细管色谱柱：石英 SE-54 交联柱，内径 0.22 mm，长 25 m，膜厚度 0.25 μm；

——全玻璃蒸馏器；

——索氏提取器；

——梨型分液漏斗：容量 500 mL；

——具塞比色管：容量 100 mL；
——多孔水浴；
——微量注射器：容量 5 μL 、10 μL。
—— 实验室常用仪器与设备。

E.5 分析步骤

E.5.1 样品制备

将采集的沉积物样品避光自然风干或 40 ℃低温烘干后，用玛瑙钵粉碎研磨过 80 目～100 目(180 μm～150 μm)筛，置于玻璃瓶中低温保存，备用。

E.5.2 样品提取

E.5.2.1 超声提取法

准确称取 5.0 g ～10.0 g(精确至±0.000 1 g)干样与 10 g 无水硫酸钠混匀，呈松散状，置于预先用正己烷处理过的圆形滤纸筒内，放入 100 mL 具塞比色管内，加 60 mL 正己烷-丙酮(1＋1)浸泡 12 h 后，超声提取 20 min。静置，将上清液转移至预先加入 250 mL 无水硫酸钠溶液(E.3.5)的梨型分液漏斗内，再分别加入 30 mL 丙酮重复超声提取 3 次，合并于分液漏斗中，振摇 1 min，静止分层，除去水相，收集正己烷相，做为样品提取液待净化。

E.5.2.2 索氏提取法

准确称取 5.0 g～10.0 g(精确至±0.000 1 g)干样与 10 g 无水硫酸钠混匀，呈松散状，置于预先用正己烷处理过的圆形滤纸筒内，放入索氏提取器中加 100 正己烷-丙酮(1＋1)浸泡 12 h。在 75 ℃～80 ℃水浴中回流提取 16 h。冷至室温后，将提取液转移到已加入 250 mL 无水硫酸钠溶液(E.3.5)的梨型分液漏斗中，用 20 mL 丙酮冲洗索氏提取器 3 次，合并于分液漏斗中，振摇 1 min，静止分层，弃去水相，收集正己烷相，做为样品提取液待净化。

E.5.3 样品净化

将提取液移入梨型分液漏斗，加 30 mL 浓硫酸，振摇 1 min，静止分层，除去硫酸相。若浓硫酸净化后的正己烷相有颜色，应重复用浓硫酸净化，直至无色透明。再加入 250 mL 无水硫酸钠溶液(E.3.5)于分液漏斗中，振摇 1 min，静止分层，除去水相，重复洗涤 3 次，直至正己烷相呈中性。收集正己烷相于旋转蒸发器浓缩瓶中，浓缩至近干，用正己烷定容至 1.0 mL，加 1.0 g 高纯铜粉，超声提取 5 min，做为样品净化液，待测定。

E.5.4 分析空白

除不加沉积物样品外，其余与样品提取(E.5.2)和样品净化(E.5.3)步骤相同，做为分析空白液，待测定。

E.5.5 加标回收样

不加沉积物样品，加入 20.0 g 无水硫酸钠(E.3.4)和 1.0 mL 有机氯农药混合标准使用溶液(E.3.10)，其余与样品提取(E.5.2)和样品净化(E.5.3)步骤相同，做为加标回收样，待测定。

E.5.6 样品测定

E.5.6.1 色谱仪的校准

在选定分析条件下，色谱仪基线噪音≤0.2 mV，基线漂移≤0.5 mV/30 min 时，注射 1.0 μL 有机氯农药混合标准使用溶液(E.3.10)，应有很好的分离。输出信号进行适当衰减使记录仪上最高峰≤95%。

E.5.6.2 测定

在上述相同色谱条件下，分别注入相同体积的分析空白液(E.5.4)、样品净化液(E.5.3)、有机氯农药混合标准使用溶液(E.3.10)以及加标回收样(E.5.5)，测得各组分的保留时间、峰高或峰面积，进行定性分析与定量分析。

E.6 记录与计算

将测定结果记入表 E.1 中，按式(E.1)计算沉积物样品中 OCPs 含量：

$$w_i=\frac{(A_i-A_k)\times c_i\times V_b\times V_i\times 1\,000}{A_b\times V_j\times W\times(1-R)} \quad \cdots\cdots (E.1)$$

式中：

w_i——样品中 OCPs 的含量，单位为纳克每克(ng/g)；

A_i——样品 i 组分的峰面积或峰高值；

A_k——分析空白 i 组分的峰面积或峰高值；

A_b——标准样 i 组分的峰面积或峰高值；

V_i——样品提取液体积，单位为毫升(mL)；

V_b——标准样进样体积，单位为微升(μL)；

V_j——样品样进样体积，单位为微升(μL)；

c_i——标准样 i 组分的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

W——样品重量，单位为克(g)；

R——样品的水分含量(质量分数，%)。

OCPs 的总量等于各组分含量之和。

E.7 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

——除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为去离子水或等效纯水；

——为避免有机物质的沾污，应将生物样品盛装在全玻璃广口瓶或金属容器内；

——所用器皿，使用前用正己烷冲洗；

——所用试剂，使用前做空白检验；

——样品中存在共提取色素物质对本法有干扰，用氧化铝层析法消除色素；

——样品中若存在含硫物质对本法有干扰，用铜粉消除。

表 E.1 海洋沉积物中有机氯农药分析记录表

采样日期:_____年____月____日

海区_____ 监测船_____分析日期: 年 月 日 共____ 页第 ____页

序 号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
站 号											
瓶 号											
浓缩体积/mL											
进样体积/μL											
峰面积 μvs 或峰高 μv	α-666										
	β-666										
	γ-666										
	δ-666										
	七氯										
	艾氏剂										
	环氧七氯										
	硫丹-Ⅰ										
	pp′-DDE										
	狄氏剂										
	异狄氏剂										
	硫丹-Ⅱ										
	pp′-DDD										
	异狄氏剂乙醛										
	硫丹硫酸盐										
	pp′-DDT										
样品含量/(ng/g)	α-666										
	β-666										
	γ-666										
	δ-666										
	七氯										
	艾氏剂										
	环氧七氯										
	硫丹-Ⅰ										
	pp′-DDE										
	狄氏剂										
	异狄氏剂										
	硫丹-Ⅱ										
	pp′-DDD										
	异狄氏剂乙醛										
	硫丹硫酸盐										
	pp′-DDT										

分析者_____校对者_____审核者_____

附 录 F
（资料性附录）
多氯联苯——毛细管气相色谱测定法

F.1 适用范围和应用领域

本方法适用于海洋沉积物中多氯联苯(PCBs)的测定。

检出限(ng/g):CB28 0.05;CB 52 0.068;CB155 0.054;CB101 0.05;CB112 0.038;CB118 0.052;CB153 0.049;CB138 0.038;CB180 0.029;CB198 0.033。

F.2 方法原理

海洋沉积物样品中的 PCBs 用超声或索氏法提取于正己烷中。提取液经净化浓缩后,用毛细管气相色谱测定,与标准样品比较定量。

F.3 试剂及其配制

F.3.1 正己烷:用全玻璃蒸馏器重新蒸馏,收集 68 ℃～69 ℃馏分。

F.3.2 丙酮:用全玻璃蒸馏器重新蒸馏,收集 58 ℃～59 ℃馏分。

F.3.3 浓硫酸:优级纯。

F.3.4 无水硫酸钠:500℃烘 6 h,冷却后置干燥器中保存。

F.3.5 无水硫酸钠水溶液(2%):20 g 无水硫酸钠溶于水中,稀释至 1 000 mL。

F.3.6 铜粉:优级纯,纯度 99.8%。

F.3.7 多氯联苯混合标准贮备溶液:用异辛烷配制 10 组分 PCBs 标准溶液,其中含有 CB28、CB52、CB101、CB112、CB118、CB138、CB153、CB155、CB180、CB198 等单组分 PCB,含量分别为 10 μg/ mL。

F.3.8 多氯联苯混合标准使用溶液:用正己烷稀释多氯联苯标准贮存溶液(F.3.7)而成,各组分含量为 0.1 μg/mL。

F.4 仪器与设备

仪器与设备如下:

——气相色谱仪:配 Ni^{63} 电子捕获鉴定器;

——旋转蒸发器;

——超声波清洗器;

——毛细管色谱柱:石英 SE-54 交联柱子,内径 0.22 mm,长 25 m,固定相液膜厚度 0.25 μm;

——全玻璃蒸馏器;

——索氏提取器;

——梨型分液漏斗:容量 500 mL;

——具塞比色管:容量 100 mL;

——多孔水浴;

——微量注射器:容量 5 μL、10 μL。

——实验室常用仪器与设备。

F.5 分析步骤

F.5.1 样品制备

采集的海洋沉积物,弃去杂物,于自然条件或 40℃低温风干后,研磨通过 80 目～100 目(180 μm～

150 μm)筛子，收集备用。

F.5.2 样品提取

F.5.2.1 超声提取法

准确称取5.0 g～10.0 g(精确至±0.000 1 g)干样品与10 g无水硫酸钠(F.3.4)混匀，置于预先用正己烷处理过的圆形滤纸筒内，放入100 mL具塞比色管内，加60 mL正己烷-丙酮(1+1)浸泡12 h后，超声提取20 min，静置，将上清液转移至预先加入250 mL无水硫酸钠溶液(F.3.5)的梨型分液漏斗内，再加入20 mL丙酮重复超声提取3次，合并于分液漏斗中，振摇1 min，静止分层，弃去水相，收集正己烷相，做为样品提取液待净化。

F.5.2.2 索氏提取法

准确称取5.0 g～10.0 g(精确至±0.000 1 g)干样品与10 g无水硫酸钠(F.3.4)混匀，置于预先用正己烷处理过的圆形滤纸筒内，放入索氏提取器中，加100 正己烷-丙酮(1+1)浸泡12 h。在75 ℃～80 ℃水浴中回流提取16 h；冷至室温后，将提取液转移到已加入250 mL无水硫酸钠水溶液(F.3.5)的梨型分液漏斗中，用20 mL丙酮冲洗索氏提取器3次，合并于分液漏斗中，振摇1 min，静止分层，弃去水相，收集正己烷相，做为样品提取液待净化。

F.5.3 样品净化

将提取液移入梨型分液漏斗，加30 mL浓硫酸，振摇1 min，静止分层，除去硫酸相。若浓硫酸净化后的正己烷相有颜色，应重复用浓硫酸净化，直至无色透明。再加入250 mL无水硫酸钠溶液(F.3.5)于分液漏斗中，振摇1 min，静止分层，除去水相，重复洗涤3次，直至正己烷相呈中性。收集正己烷相于旋转蒸发器浓缩瓶中，浓缩至近干，用正己烷定容至1 mL，加1.0 g高纯铜粉，超声提取5 min，待测定。

F.5.4 分析空白

除不加沉积物样外，其余步骤与样品提取(F.5.2)和样品净化(F.5.3)相同，定容至1 mL，待测定。

F.5.5 加标回收样

除不加沉积物样外，加入20.0 g无水硫酸钠(F.3.4)和1 mL多氯联苯混合标准使用溶液(F.3.8)，以下步骤与样品提取(F.5.2)和样品净化(F.5.3)相同，定容至1 mL，待测定。

F.5.6 样品测定

F.5.6.1 色谱仪的校准

色谱仪在分析条件下基线噪音≤0.2 mV，基线漂移≤0.5 mV/30 min时，注射1 μL多氯联苯混合标准使用(F.3.8)溶液，应有很好的分离。输出信号进行适当衰减使记录仪上最高峰≤95%。

F.5.6.2 测定

在上述相同色谱条件下，分别注入相同体积的分析空白液(F.5.4)、样品净化液(F.5.3)、多氯联苯混合标准使用溶液(F.3.8)以及加标回收样(F.5.5)，测得各组分的保留时间和峰高或峰面积，进行定性分析与定量分析。

F.6 记录与计算

将测定结果记入表F.1中，按式(F.1)计算沉积物样品中PCBs含量：

$$w_i=\frac{(A_i-A_k)\times c_i\times V_b\times V_i\times 1\,000}{A_b\times V_j\times W\times(1-R)} \quad \cdots\cdots (F.1)$$

式中：

w_i——样品中PCBs的含量，单位为纳克每克(ng/g)；

A_i——样品i组分的峰面积或峰高值；

A_k——分析空白i组分的峰面积或峰高值；

A_b——标准样i组分的峰面积或峰高值；

V_i——样品提取液体积，单位为毫升(mL)；

V_b——标准样进样体积，单位为微升(μL)；

V_j——样品样进样体积，单位为微升(μL)；

c_i——标准样 i 组分的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

W——样品重量，单位为克(g)；

R——样品的水分含量(质量分数，%)。

PCBs 的总量等于各组分含量之和。

F.7 注意事项

本方法执行中应注意以下事项：

——沉积物样品应盛装在全玻璃广口瓶或金属容器中，以避免有机物质沾污；

——所用器皿，使用前用正己烷冲洗；

——所用试剂，使用前做空白检验；

——样品中存在共提取色素物质对本法有干扰，用氧化铝层析法消除色素；

——样品中若存在含硫物质对本法有干扰，用铜粉消除。

表 F.1 海洋沉积物中多氯联苯分析记录表

采样日期:_____年___月___日

海区_____ 监测船_____分析日期: 年 月 日 共___ 页第 ___页

序 号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
站 号											
瓶 号											
浓缩体积/mL											
进样体积/μL											
峰面积 μvs 或峰高 μv	CB28										
	CB52										
	CB155										
	CB101										
	CB112										
	CB118										
	CB153										
	CB138										
	CB180										
	CB198										
样品的含量/(ng/g)	CB28										
	CB52										
	CB155										
	CB101										
	CB112										
	CB118										
	CB153										
	CB138										
	CB180										
	CB198										

分析者_____校对者_____审核者_____

附 录 G
（资料性附录）
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。

G.1 试剂及其配制

G.1.1 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。

G.1.2 中性乙醇：用酚酞做指示剂，将无水乙醇中和至刚呈无色。

G.1.3 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（见 G.1.1）溶解并稀释至标线，混匀。

G.1.4 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。

G.1.5 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（见 G.1.3），放入 125 mL 锥形瓶中，加 25 mL 中性乙醇（见G.1.2）及 3 滴酚酞指示剂溶液（见 G.1.4）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）。

G.2 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 月桂酸标准溶液（见 G.1.3），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（见 G.1.2）及 3 滴酚酞指示剂溶液（见 G.1.4），用氢氧化钠溶液（见 G.1.5）滴定至稳定的红色为终点。

G.3 月桂酸值及佛罗里土用量的调整

月桂酸值用式（G.1）计算：

$$w=\frac{M_1-(V_1VT/V_2)}{M_2} \quad \cdots\cdots (G.1)$$

式中：

w——月桂酸值（每克佛里土可吸附的月桂酸的量，质量分数，10^{-3}）；

M_1——测定中加入的月桂酸的量，单位为毫克（mg）；

V_1——测定中加入的月桂酸标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V——氢氧化钠溶液消耗的体积，单位为毫升（mL）；

T——氢氧化钠溶液对月桂酸的滴定度，单位为克每升（g/L）；

V_2——滴定时量取的月桂酸溶液的体积，单位为毫升（mL）；

M_2——佛罗里土的用量，单位为克（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。