



中华人民共和国国家标准

GB 17378.4—2007
代替 GB 17378.4—1998

海洋监测规范 第4部分：海水分析

The specification for marine monitoring—
Part 4: Seawater 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 发布
中国国家标准化管理委员会

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 汞	2
5.1 原子荧光法	2
5.2 冷原子吸收分光光度法	4
5.3 金捕集冷原子吸收光度法	6
6 铜	10
6.1 无火焰原子吸收分光光度法(连续测定铜、铅和镉)	10
6.2 阳极溶出伏安法(连续测定铜、铅和镉)	12
6.3 火焰原子吸收分光光度法	13
7 铅	15
7.1 无火焰原子吸收分光光度法	15
7.2 阳极溶出伏安法	15
7.3 火焰原子吸收分光光度法	15
8 镉	17
8.1 无火焰原子吸收分光光度法	17
8.2 阳极溶出伏安法	17
8.3 火焰原子吸收分光光度法	17
9 锌	19
9.1 火焰原子吸收分光光度法	19
9.2 阳极溶出伏安法	21
10 总铬	22
10.1 无火焰原子吸收分光光度法	22
10.2 二苯碳酰二肼分光光度法	24
11 砷	26
11.1 原子荧光法	26
11.2 砷化氢-硝酸银分光光度法	28
11.3 氢化物发生原子吸收分光光度法	30
11.4 催化极谱法	32
12 硒	35
12.1 荧光分光光度法	35
12.2 二氨基联苯胺分光光度法	37
12.3 催化极谱法	39
13 油类	42
13.1 荧光分光光度法	42

13.2	紫外分光光度法	44
13.3	重量法	45
14	666、DDT——气相色谱法	47
15	多氯联苯——气相色谱法	50
16	狄氏剂——气相色谱法	54
17	活性硅酸盐	57
17.1	硅钼黄法	57
17.2	硅钼蓝法	59
18	硫化物	60
18.1	亚甲基蓝分光光度法	60
18.2	离子选择电极法	64
19	挥发性酚——4-氨基安替比林分光光度法	67
20	氰化物	70
20.1	异烟酸-吡唑啉酮分光光度法	70
20.2	吡啶-巴比土酸分光光度法	73
21	水色——比色法	75
22	透明度——透明圆盘法	76
23	阴离子洗涤剂——亚甲基蓝分光光度法	76
24	嗅和味——感官法	78
25	水温	79
25.1	表层水温表法	79
25.2	颠倒温度表法	80
26	pH—pH计法	83
27	悬浮物——重量法	88
28	氯化物——银量滴定法	91
29	盐度	92
29.1	盐度计法	92
29.2	温盐深仪(CTD)法	95
30	浑浊度	95
30.1	浊度计法	95
30.2	目视比浊法	96
30.3	分光光度法	98
31	溶解氧——碘量法	99
32	化学需氧量——碱性高锰酸钾法	101
33	生化需氧量	103
33.1	五日培养法(BOD_5)	103
33.2	两日培养法(BOD_2)	105
34	总有机碳	105
34.1	总有机碳仪器法	105
34.2	过硫酸钾氧化法	107
35	无机氮	109
36	氨	109
36.1	靛酚蓝分光光度法	109

36.2 次溴酸盐氧化法	111
37 亚硝酸盐——萘乙二胺分光光度法	113
38 硝酸盐	115
38.1 镉柱还原法	115
38.2 锌-镉还原法	117
39 无机磷	117
39.1 磷钼蓝分光光度法	117
39.2 磷钼蓝萃取分光光度法	119
40 总磷——过硫酸钾氧化法	120
41 总氮——过硫酸钾氧化法	121
42 镍——无火焰原子吸收分光光度法	121
附录 A(规范性附录) 记录表	123
附录 B(规范性附录) 水样采集、贮存和运输	156
附录 C(资料性附录) 方法检出限	160
附录 D(资料性附录) 工作副标准海水的制备	162
图 1 冷原子吸收测汞装置	5
图 2 金捕集冷原子吸收测汞装置	8
图 3 砷化氢发生-吸收装置	29
图 4 碱解回流装置	52
图 5 硫化氢曝气装置	63
图 6 表层水温度表	79
图 7 悬浮物测定操作流程	89
图 8 抽滤系统	89
图 9 二氧化碳测定装置	108
表 1 盐度校正 f_s 表	58
表 2 嗅和味的强度等级	78
表 3 主副温度的主要规格	80
表 4 计数器校正系数(α)表(挂采水器用)	81
表 5 0℃~45℃标准缓冲物质的 pH 值	85
表 6 pH 测定的温度校正系数 $\alpha(t_m - t_w)$ 表	86
表 7 pH 测定的压力校正系数 β 表	86
表 8 pH~ α_{H^+} 换算表	87
表 9 盐误差校正系数表	111
表 A.1 水质样品_____分析标准(工作)曲线数据记录(原子荧光法)	123
表 A.2 水质样品_____分析记录(原子荧光法)	124
表 A.3 水质样品_____分析标准(工作)曲线数据记录(分光光度法)	125
表 A.4 水质样品_____分析记录(分光光度法)	126
表 A.5 水质样品_____分析标准(工作)曲线数据记录(无火焰原子吸收分光光度法)	127
表 A.6 水质样品_____分析记录(无火焰原子吸收分光光度法)	128
表 A.7 水质样品_____分析记录(阳极溶出伏安法)	129
表 A.8 水质样品_____分析标准(工作)曲线数据记录(火焰原子吸收分光光度法)	130

表 A.9	水质样品_____标准(工作)曲线数据记录(催化极谱法).....	131
表 A.10	水质样品_____分析记录(催化极谱法)	132
表 A.11	水质样品_____分析标准(工作)曲线数据记录(荧光分光光度法)	133
表 A.12	水质样品_____分析记录(荧光分光光度法)	134
表 A.13	水质样品油类分析记录(重量法)	135
表 A.14	水质样品 666、DDT、狄氏剂分析记录(气相色谱法)	136
表 A.15	水质样品 PCB 分析记录(气相色谱法)	137
表 A.16	水质样品营养盐_____分析记录(分光光度法)	138
表 A.17	水质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)	139
表 A.18	水质样品硫化物分析记录(硫离子选择电极法)	140
表 A.19	表层温度计观测记录表	141
表 A.20	水温观测记录表	142
表 A.21	水温观测记录表	143
表 A.22	pH 测定记录(_____法)	144
表 A.23	海水悬浮物分析记录(重量法)	145
表 A.24	水质样品氯化物分析记录(银量滴定法)	146
表 A.25	水质样品盐度测定记录(盐度计法)	147
表 A.26	水质样品浊度分析标准曲线数据记录(_____法)	148
表 A.27	水质样品浊度测定记录(_____法)	149
表 A.28	水质样品溶解氧分析记录(碘量法)	150
表 A.29	水样品化学需氧量分析记录(碱性高锰酸钾法)	151
表 A.30	5 日生化需氧量分析记录(5 日 20℃ 培养法)	152
表 A.31	海水中总有机碳分析记录(仪器法)	153
表 A.32	海洋环境监测水质报表	154
表 A.33	水样采样记录	155
表 B.1	水样采样体积和保存	156
表 C.1	测定方法检出限	160

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 4 部分，代替 GB 17378.4—1998《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》。

本部分与 GB 17378.4—1998 相比主要变化如下：

- 水样采集、贮存和运输调整为规范性附录(1998 年版的 4.3；本版的附录 B)；
- 检出限调整为资料性附录(1998 年版的第 5 章；本版的附录 C)；
- 增加了汞的原子荧光测定法(见 5.1)；
- 取消了汞的双硫脲分光光度法(1998 年版的 6.2)；
- 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)；
- 取消了铜的二乙氨基二硫代甲酸钠分光光度法(1998 年版的 7.4)；
- 取消了铅的双硫脲分光光度法(1998 年版的 8.4)；
- 取消了镉的双硫脲分光光度法(1998 年版的 9.4)；
- 取消了锌的双硫脲分光光度法(1998 年版的 10.3)；
- 增加了砷的原子荧光测定法(见 11.1)；
- 修改了油类的环己烷萃取荧光分光光度测定法(1998 年版的 14.1；本版的 13.1)；
- 取消了氟里昂-环己烷萃取体系荧光分光光度法(1998 年版的 14.2)；
- 透明度一目视法修改为透明度—透明圆盘法(1998 年版的 23.1；本版的 22)；
- 取消了 pH 的 pH 比色法(1998 年版的 27.2)；
- 增加了盐度的温盐深仪(CTD)测定法(见 29.2)；
- 增加了总有机碳的总有机碳仪器测定法(见 34.1)；
- 增加了总磷过硫酸钾氧化测定法(见第 40 章)；
- 增加了总氮过硫酸钾氧化测定法(见第 41 章)；
- 增加了镍的无火焰原子吸收分光光度测定法(见第 42 章)；
- 修改完善了附录 A 并调整为规范性附录(1998 年版的附录 A；本版的附录 A)；
- 附录 B 调整为资料性附录(1998 年版的附录 B；本版的附录 D)。

本部分的附录 A 和附录 B 为规范性附录，附录 C 和附录 D 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、张国光、尚龙生、孙茜、吴之庆、陈淑梅、

GB 17378.4—2007

韩庚辰、关道明、王健国、张春明、许昆灿、陈维岳、陈邦龙、战秀文。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB 17378.4—1998。

海洋监测规范

第4部分：海水分析

1 范围

GB 17378 的本部分规定了海水监测项目的分析方法,对海水分析的样品采集、贮存、运输、测定结果计算等提出了技术规定和要求。

本部分适用于大洋、近海、河口及咸淡混合水域。可用于海洋环境监测,常规水质监测,近岸浅水区环境污染调查监测,以及海洋倾废、疏浚物、赤潮和海洋污染事故的应急专项调查监测与海洋有关的海洋环境调查监测。

2 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 12763.2 海洋调查规范 第2部分:海洋水文观测
- GB/T 12763.4 海洋调查规范 第4部分:海洋化学要素调查
- 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
- HY/T 07—1992 颠倒温度表

3 术语和定义

下列术语和定义适用于 GB 17378 的本部分。

3.1

过滤的水样 **filtered water sample**

用 0.45 μm 纤维滤膜过滤的水。

3.2

标线 **standard line**

计量容器体积的刻度线。

4 一般规定

4.1 试剂、溶剂、滤膜的纯化和处理

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

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

1%体积的无水乙醇,增加其稳定性。

4.1.3 0.45 μm 纤维滤膜的处理:用敷有聚乙烯膜的不锈钢镊子挟持滤膜的边缘,逐张地竖直向下浸入 0.5 mol/L 的盐酸溶液中,至少 12 h。用纯水冲洗至中性,密封待用。

4.2 说明

4.2.1 标准空白(A₀)与分析空白(A_b)的扣除

4.2.1.1 当 A₀ = A_b (即标准系列与水样测定步骤完全一致),两者都可不必扣除,即 A_i 不减 A₀; A_w 不减 A_b 绘制校准曲线或查读曲线,但只限同批可行;若空白值(A₀ 及 A_b)十分稳定,可延用一周。

注 1: A_w:水样的吸光(信号)值;

注 2: A_b:分析空白吸光值;

注 3: A_i:标准系列各点的吸光值,其中零浓度为标准空白 A₀。

4.2.1.2 当 A₀ ≠ A_b,即标准系列的测定步骤较之水样有所省略时,则必须 A_i - A₀ 后绘制曲线; A_w - A_b 后查读曲线。

4.2.1.3 用线性回归方程计算也应按上述规定。

4.2.1.4 原子吸收、气相色谱、电化学等测定方法,参照上述规定。

4.2.2 盐误差的校正

盐误差(离子强度不同带来的误差)的校正,应用清洁海水稀释定容标准系列;若用纯水则应给出校正因数;已知某些校正因数(如硅、氨)受环境和纯水影响波动较大,使用者应以实测的结果作必要的校正。

4.2.3 水样体积的校正

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

$$V = \frac{V_1 V_3}{V_1 + V_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V——校正后水样体积,单位为毫升(mL);

V₁——原始水样体积,单位为毫升(mL);

V₃——量取测定水样体积,单位为毫升(mL);

V₂——加入试剂溶液体积,单位为毫升(mL)。

4.2.4 测试方法的验证

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

4.2.5 平行样间的相对偏差限及天然样品加标回收率

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

5 汞

5.1 原子荧光法

5.1.1 适用范围和应用领域

适用于大洋、近岸及河口区海水中汞的测定。

本方法为仲裁方法。

5.1.2 方法原理

水样经硫酸-过硫酸钾消化后,在还原剂硼氢化钾的作用下,汞离子被还原成单质汞。以氩气为载气将汞蒸气带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 硫酸:工艺超纯, $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

5.1.3.2 硝酸:优级纯, $\rho=1.42\text{ g/mL}$ 。

5.1.3.3 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)。

5.1.3.4 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)。

5.1.3.5 硼氢化钾(KBH_4)。

5.1.3.6 氢氧化钾(KOH):优级纯。

5.1.3.7 盐酸羟胺溶液(100 g/L):称取 25 g 盐酸羟胺(见 5.1.3.3)溶于水中,稀释至 250 mL 。

5.1.3.8 过硫酸钾溶液(50 g/L):称取 50 g 过硫酸钾(见 5.1.3.4)用水溶解并稀释至 $1\ 000\text{ mL}$ 。

5.1.3.9 硫酸溶液:在搅拌下,将 28 mL 硫酸(见 5.1.3.1)缓慢地加到 500 mL 水中,稀释至 $1\ 000\text{ mL}$ 。

5.1.3.10 硝酸溶液(1+19):将 50 mL 硝酸(见 5.1.3.2)缓慢地加到 $1\ 000\text{ mL}$ 水中。

5.1.3.11 KBH_4 溶液(0.05 g/L):称取 1 g 氢氧化钾(5.1.3.6)溶于 200 mL 水中,加入 0.5 g 硼氢化钾(见 5.1.3.5)溶解后,取 20 mL 用水稀释至 $1\ 000\text{ mL}$ 。

5.1.3.12 汞标准储备溶液(1.00 mg/mL):准确称取 0.1354 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 干净的烧杯中,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,用硝酸溶液(见 5.1.3.10)定容至标线,混匀。

5.1.3.13 汞标准中间溶液($10.0\ \mu\text{g/mL}$):移取 1.00 mL 汞标准储备溶液(见 5.1.3.12)置于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(见 5.1.3.10)至标线,混匀。

5.1.3.14 汞标准中间溶液($0.100\ \mu\text{g/mL}$):移取 1.00 mL 汞标准中间溶液(见 5.1.3.13)置于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(见 5.1.3.10)至标线,混匀。

5.1.3.15 汞标准使用溶液(10.0 ng/mL):移取 10.00 mL 汞标准中间溶液(见 5.1.3.14)置于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(见 5.1.3.10)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 100 mL 、 $1\ 000\text{ mL}$;

——移液管:容量 1 mL 、 2 mL 、 5 mL 、 10 mL ;

——烧杯:容量 50 mL 、 $1\ 000\text{ mL}$;

——一般实验室常备仪器和设备。

5.1.5 分析步骤

5.1.5.1 绘制标准曲线

5.1.5.1.1 量取 0 mL 、 0.25 mL 、 0.50 mL 、 1.00 mL 、 2.00 mL 、 4.00 mL 、 8.00 mL 汞标准使用液(见 5.1.3.15),分别移入 100 mL 容量瓶中,加硫酸溶液(见 5.1.3.9)至标线,混匀。分别进样 2.0 mL ,依次测定标准系列各点荧光强度值(I_i)和标准空白荧光强度值(I_0)。

5.1.5.1.2 以($I_i - I_0$)为纵坐标,汞量(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,结果记入表 A.1。

5.1.5.2 样品测定

5.1.5.2.1 样品消化:量取 100 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中,加入 2.0 mL 硫酸(见 5.1.3.1), 5.0 mL 过硫酸钾溶液(见 5.1.3.8),放置在室温下消化 24 h ,或加热煮沸 1 min 后,冷却至室温,滴加 2 mL 盐酸羟胺溶液(见 5.1.3.7),混匀,此液为样品消化液。

5.1.5.2.2 分析空白:量取 100 mL 无汞纯水于 250 mL 锥形瓶中,加入 2.0 mL 硫酸(见 5.1.3.1), 5.0 mL 过硫酸钾溶液(见 5.1.3.8),在室温下放置消化 24 h 以上,或加热煮沸 1 min 后,冷却至室温,

滴加 2 mL 盐酸羟胺溶液(见 5.1.3.7),混匀,此液为分析空白液。

5.1.5.2.3 分别取 2.0 mL 样品消化液(见 5.1.5.3.1)和分析空白液(见 5.1.5.3.2)于氢化物发生器中,测定空白荧光强度(I_b)和样品消化液的荧光强度(I_s)。以($I_s - I_b$)值,由标准曲线查得汞量(ng),或用线性回归方程计算得出汞量(ng)。

5.1.6 记录和计算

将样品测定数据记表 A.2 中,按式(2)计算海水中汞的含量:

$$c = \frac{m}{V} \times k \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- c ——水样中汞的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- m ——水样中汞含量,单位为纳克(ng);
- k ——样品消化后体积校正系数为 1.09;
- V ——进样体积,单位为毫升(mL)。

5.1.7 精密度和准确度

浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 时,重复性相对标准偏差 2.5%;再现性相对标准偏差 10.2%;相对误差 6.5%。

5.1.8 注意事项

本方法执行中应注意以下事项:

- 除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为无汞纯水或等效纯水。
- 测试使用的所有器皿必须在硝酸溶液(1+3)中浸泡 24 h 后,再用去离子水冲洗干净方可使用;
- 测试过程中切勿使器皿受汞的沾污。
- 盐酸羟胺的含汞量差别较大,使用前应进行试剂空白测试,以免因空白值过大,造成过大的测定误差。
- 由于影响汞测定的因素较多,如载气流量、汞灯电流、负高压等,因此,每次测定均应测定标准系列。

5.2 冷原子吸收分光光度法

5.2.1 范围和应用领域

适用于大洋、近岸及河口区海水中汞的测定。

5.2.2 方法原理

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

5.2.3 试剂及其配制

5.2.3.1 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

5.2.3.2 无水氯化钙(CaCl_2):用于装填干燥管。

5.2.3.3 低汞海水:表层海水经滤纸过滤,汞含量应低于 0.005 $\mu\text{g/L}$ 。

5.2.3.4 硝酸溶液(1+19):将 50 mL 硝酸($\rho=1.42 \text{ g/mL}$)缓慢地加到 1 000 mL 水中。

5.2.3.5 硫酸溶液(1+1):将 500 mL 硫酸($\rho=1.84 \text{ g/mL}$)缓慢地加到 500 mL 水中。

5.2.3.6 硫酸溶液(0.5 mol/L):在搅拌下将 28 mL 硫酸($\rho=1.84 \text{ g/mL}$)缓慢地加到水中,并稀释至 1 L。

5.2.3.7 盐酸溶液(1+1):将盐酸($\rho=1.19 \text{ g/mL}$)用等体积水稀释。

5.2.3.8 盐酸羟胺溶液(100 g/L):称取 25 g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)溶于水中,并稀释至 250 mL。

5.2.3.9 氯化亚锡溶液:称取 100 g 氯化亚锡(SnCl_2)于烧杯中,加入 500 mL 盐酸溶液(见 5.2.3.7),加热至氯化亚锡完全溶解,冷却后盛于试剂瓶中。临用时加等体积水稀释。汞杂质高时,通入氮气除

汞,直至汞含量检不出。

5.2.3.10 汞标准贮备溶液(1.00 mg/mL-Hg):称取 0.135 4 g 氯化汞(HgCl_2 ,预先在硫酸干燥器中干燥)于 10 mL 烧杯中,用硝酸溶液(见 5.2.3.4)溶解,全量移入 100 mL 量瓶中,加硝酸溶液(见 5.2.3.4)稀释至刻度,混匀。盛于棕色硼硅玻璃试剂瓶中,此溶液可保存期为一年。

5.2.3.11 汞标准中间溶液(10.0 $\mu\text{g/mL}$):移取 1.00 mL 汞标准贮备溶液(见 5.2.3.10)于 100 mL 量瓶中,加硝酸溶液(见 5.2.3.4)稀释至标线,混匀。此溶液可保存期一星期。

5.2.3.12 汞标准使用溶液(0.100 $\mu\text{g/mL}$):移取 1.00 mL 汞标准中间溶液(见 5.2.3.11)于 100 mL 量瓶中,加硫酸溶液(见 5.2.3.6)稀释至标线,混匀。此溶液当日配制。

5.2.4 仪器及设备

仪器和设备如下:

——测汞装置见图 1。

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

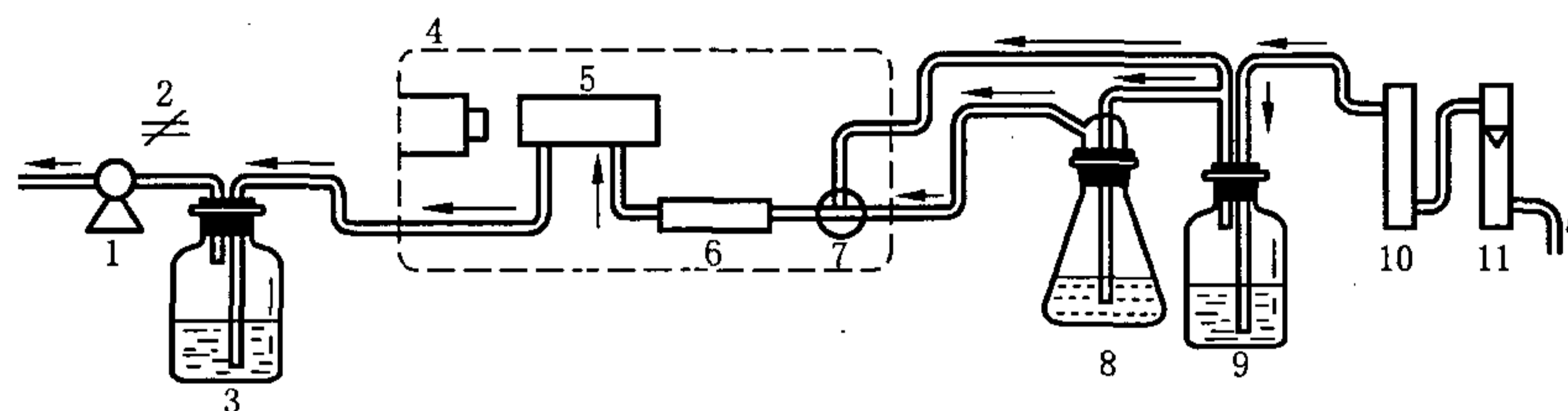
——量瓶:容量 100 mL;

——刻度吸管:容量 0.2 mL、0.5 mL、1 mL、2 mL、5 mL;

——移液吸管:容量 1 mL;

——试剂瓶:容量 250 mL、500 mL、1 000 mL、250 mL;

——一般实验室常备仪器和设备。



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

5.2.5.1.1 取 6 个汞蒸气发生瓶,分别加入 100 mL 低汞海水(见 5.2.3.3),2.5 mL 硫酸溶液(见 5.2.3.5),摇匀,用 0.2 mL 刻度吸管分别移入 0 mL,0.010 mL,0.020 mL,0.040 mL,0.060 mL,0.080 mL 汞标准使用液(见 5.2.3.12),混匀。

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

5.2.5.1.3 将汞蒸气发生瓶依次连接于测汞系统中,加入 2.0 mL 氯化亚锡溶液(见 5.2.3.9),塞紧瓶

塞,剧烈振摇 1 min。

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

5.2.5.1.5 将数据记入表 A.3 中,吸光值 $A_i - A_0$ (标准空白)为纵坐标,相应的汞量(μg)为横坐标,绘制标准曲线。

5.2.5.2 水样测定

5.2.5.2.1 量取 100 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中,加 2.5 mL 硫酸溶液(见 5.2.3.5),0.25 g 过硫酸钾(见 5.2.3.1)放置在常温下消化 15 h 以上,或加热煮沸 1 min 后冷却至室温(采样时也可先按计量加入上述两种消化剂)。滴加 2.0 mL 盐酸羟胺溶液(见 5.2.3.8)。

5.2.5.2.2 将水样转移入汞蒸气发生瓶(注意赶尽氯气!)其余按照 5.2.5.1.2~5.2.5.1.4 步骤测定其吸光值 A_w 。

5.2.5.2.3 量取 100 mL 无汞纯水,按以上步骤测定分析空白值 A_b 。

5.2.6 记录和计算

将样品测定数据记入表 A.4 中,由 $(\overline{A_w} - \overline{A_b} = A)$ 值查标准曲线得汞量 m ,或用线性回归计算 m 值: $m = \frac{A - a}{b}$,按式(3)计算水样中汞浓度。

$$c_{\text{Hg}} = \frac{k \cdot m}{V} \times 1000 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

c_{Hg} ——水样中汞浓度,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);

k ——测定样品体积校正系数为 1.05;

m ——水样中汞含量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL);

a ——曲线截距;

b ——曲线斜率。

5.2.7 精密度和准确度

浓度为 1.25 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时,相对误差 0.50%;重复性(r)0.17 $\mu\text{g}/\text{L}$;重复性相对标准偏差 4.8%;再现性(R)0.37 $\mu\text{g}/\text{L}$;再现性相对标准偏差 9.3%。

5.2.8 注意事项

本方法执行中应注意以下事项:

——除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为无汞纯水或等效纯水;

——汞离子在蒸馏水中极不稳定,因此汞的标准系列应配于过滤的表层海水或 2% 的氯化钠溶液中;

——氯气影响测定结果,在测定前必须除净消化样品中的氯气,否则结果偏高;

——所用器皿,均须用硝酸溶液(1+3)浸泡 1 d 以上,并检查合格;

——用过的汞蒸气发生瓶,须用酸性高锰酸钾溶液洗涤,再用水洗净。

5.3 金捕集冷原子吸收光度法

5.3.1 适用范围和应用领域

适用于大洋水、近岸海水、地面水痕量汞的测定。

5.3.2 方法原理

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

5.3.3 试剂及其配制

5.3.3.1 汞标准溶液

5.3.3.1.1 汞标准贮备溶液(1.00 mg/mL-Hg):准确称取 0.135 4 g 氯化汞(HgCl_2 , 优级纯, 预先在硫酸干燥器中干燥)于 10 mL 烧杯中, 用硝酸溶液(见 5.3.3.2)溶解, 全量移入 100 mL 棕色量瓶中, 加入 1.00 mL 重铬酸钾溶液(见 5.3.3.10), 用硝酸溶液(见 5.3.3.2)稀释至标线, 混匀, 冰箱保存。

5.3.3.1.2 汞标准中间溶液(10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$):量取 1.00 mL 汞标准贮备溶液(见 5.3.3.1.1)于 100 mL 量瓶中〔瓶内预先加入约 50 mL 硝酸溶液(见 5.3.3.2)〕, 加入 1.0 mL 重铬酸钾溶液(见 5.3.3.10), 用硝酸溶液(见 5.3.3.2)稀释至标线, 混匀, 冰箱保存。

5.3.3.1.3 汞标准使用溶液(0.100 $\mu\text{g}/\text{mL}$):量取 1.00 mL 汞标准中间溶液(见 5.3.3.1.2)于 100 mL 量瓶中〔瓶内预先加入约 50 mL 硝酸溶液(见 5.3.3.2)〕, 加入 1.0 mL 重铬酸钾溶液(见 5.3.3.10), 用硝酸溶液(见 5.3.3.2)稀释至标线, 混匀, 冰箱保存。此溶液可使用二个月。

5.3.3.2 硝酸溶液(1+19):量取 50 mL 硝酸(HNO_3 , $\rho=1.42$ g/mL, 优级纯)加到 950 mL 去离子水中, 混匀。

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

5.3.3.4 过硫酸钾溶液(50 g/L):称取 5.0 g 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 优级纯), 溶于水并稀释至 100 mL, 贮存于试剂瓶中。

5.3.3.5 盐酸羟胺溶液(100 g/L):称取 25.0 g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)溶于水并稀释至 250 mL, 贮存于试剂瓶中。

5.3.3.6 氯化亚锡溶液(100 g/L):称取 10.0 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 优级纯), 加于 90 mL 盐酸溶液(5.3.3.7)中, 加热溶解, 加盐酸溶液(5.3.3.7)稀释至 100 mL。贮存于试剂瓶中。临有现配。

5.3.3.7 盐酸溶液(1+1):量取 50 mL 盐酸(HCl , $\rho=1.19$ g/mL, 优级纯)缓慢加入 50 mL 水中。

5.3.3.8 无水氯化钙(CaCl_2)。

5.3.3.9 活性炭:Ⅲ型颗粒。

5.3.3.10 重铬酸钾溶液(0.5 g/L):称取 0.5 g 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 溶于水, 并稀释至 1 L。

5.3.4 仪器及设备

仪器和设备如下:

——金捕集冷原子吸收测汞仪装置见图 2;

——稳压器:1 kVA;

——气体压缩机;

——记录仪;

——空气净化装置:使用带有气体进、出口的体积为 500 mL 左右的硬质玻璃瓶二个, 一个装无水氯化钙(见 5.3.3.8), 另一个装活性炭(见 5.3.3.9)。压缩空气从下口进入, 通过固体试剂, 由上口排出。空气先进入装有无水氯化钙的瓶以除去空气中的水分, 再进入有活性炭的瓶以除去汞;

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

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

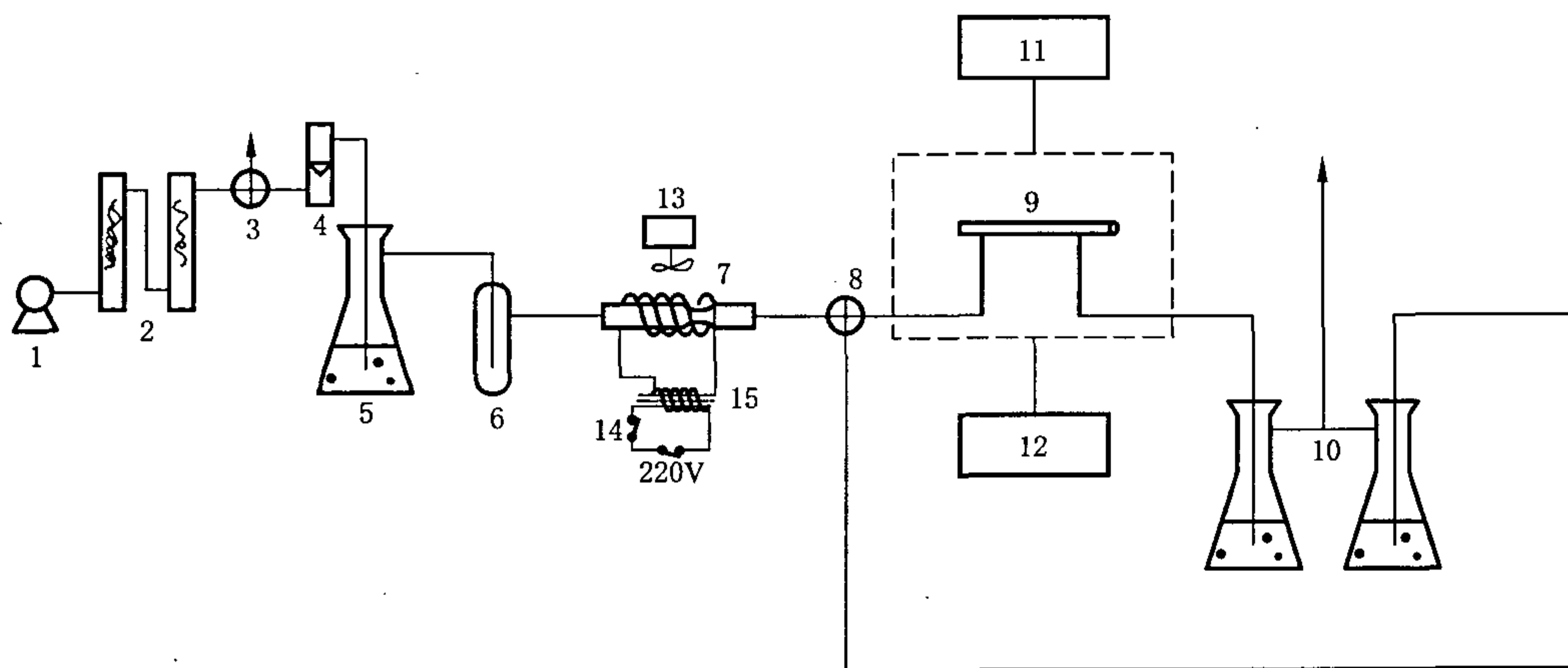
——转子流量计:量程 300 mL/min~3 000 mL/min;

——电吹风;

——反应瓶:由 250 mL 玻璃洗瓶改装。

——定量吸液管:容量 2 mL;

- 量瓶:容量 100 mL;
- 试剂瓶:容量 250 mL,500 mL;
- 量筒:容量 5 mL,50 mL,100 mL,250 mL,500 mL;
- 玻璃三通阀;
- 缓中瓶;
- 玻璃磨口样品瓶:容量 250 mL、500 mL;
- 微量进样器:容量 100 μ L;
- 一般实验室常备仪器和设备。



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

图2 金捕集冷原子吸收测汞装置

5.3.5 分析步骤

5.3.5.1 样品制备

现场取样后,注入样品瓶中,立即进行样品消化。每 100 mL 水样加入 2.5 mL 硫酸(见 5.3.3.3)和 5.0 mL 过硫酸钾溶液(见 5.3.3.4),混匀。并将样品瓶用塑料袋包装好运回实验室,放置,冷消化 15 h 以上。此为样品消化液 D。

5.3.5.2 样品测定

5.3.5.2.1 移取 107.5 mL 消化液 D 于反应瓶中。

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

注意：切勿使样品鼓泡。

5.3.5.2.3 加入 2.0 mL 氯化亚锡溶液(见 5.3.3.6),迅速按图 2 所示接好装置。玻璃三通阀转向尾气吸收瓶(10)。转动玻璃三通阀(3),调载气流量为 2.0 L/min,鼓气 3 min。

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

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

5.3.5.3 绘制标准曲线

量取 100 mL 无汞纯水,移入反应瓶中,分别用微量进样器加入:0.0 mL,0.02 mL,0.04 mL,0.06 mL,0.08 mL,0.10 mL 汞标准使用溶液(见 5.4.3.1.3)。

按 5.3.5.2.2~5.3.5.2.5 步骤逐个测定吸收值 A_i 。以吸收值 $A_i - A_0$ (标准空白)为纵坐标,相应的汞量(μg)为横坐标,绘制标准曲线。将数据记入附录 A 表 A.3 中。

5.3.6 记录与计算

将测定数据记入附录 A 表 A.4 中,由 $A_w - A_b$ 值从工作曲线上查得或以线性回归方程,以式(4)计算水样中汞量;以式(5)计算水样中汞浓度。

$$m = \frac{A - a}{b} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m ——水样中汞含量,单位为微克(μg);

A ——水样吸光值 $A_w - A_b$;

a ——截距;

b ——斜率。

$$c_{\text{Hg}} = \frac{m}{V} \times 1\,000 \dots\dots\dots (5)$$

式中:

c_{Hg} ——水样中汞浓度,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);

m ——测得汞量,单位为微克(μg);

V ——水样体积=100 mL。

5.3.7 精密度和准确度

浓度为 1.25 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时,相对误差 2.9%;重复性(r)0.25 $\mu\text{g}/\text{L}$;重复性相对标准偏差 7.2%;再现性(R)0.28 $\mu\text{g}/\text{L}$;再现性相对标准偏差 8.1%。

5.3.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项:

——除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为无汞纯水或等效纯水;

——本方法由于超痕量级分析,器皿必须按要求严格清洗;

——若遇到高含汞量样品,在测定该样之后,需再通电加热金丝除掉残留汞,以防影响下一样品的测定。测定样品时,浓度应由低到高逐次进行;

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

——若金丝捕集能力下降,可以取出金丝用 20% 氢氧化钠溶液浸泡一周左右;若因含氧化性物质而引起的,可用盐酸羟胺溶液(见 5.3.3.5)浸泡几天,然后用标准溶液检查其恢复情况;

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

——有机质、氧化性物质和其他易挥发物质,会降低或破坏金丝的捕集能力,当测定受污染较重的

水体时,须先经高倍稀释;

——样品瓶及接触样品的容器,必须用硝酸溶液(1+1)浸泡1 h以上。

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

本法适用于海水中痕量铜、铅和镉的连续测定。

本方法为仲裁方法。

6.1.2 方法原理

在pH为5~6的条件下,海水中的铜、铅、镉与吡咯烷二硫代氨甲酸铵(APDC)和二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)混合液螯合,经甲基异丁酮(MIBK)-环己烷混合溶液萃取分离后,于各自的特征波长下用石墨炉原子吸收光谱法测定其吸收值。

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-Cu、Pb和Cd):分别称取0.1000 g金属铜、铅和镉(纯度99.99%)于3只50 mL烧杯中,用适量硝酸溶液(见6.1.3.5)溶解,必要时加热直至溶解完全后分别转入3只100 mL量瓶中,用水稀释至标线,混匀。

6.1.3.2 铜、铅和镉标准中间溶液:分别移取5.0 mL铜标准贮备液,3.0 mL铅标准贮备液和1.0 mL镉标准贮备液(见6.1.3.1),置于同一100 mL量瓶中,用硝酸溶液(见6.1.3.6)稀释至标线,混匀。溶液中铜为50.0 $\mu\text{g/mL}$ 、铅为30.0 $\mu\text{g/mL}$ 、镉为10.0 $\mu\text{g/mL}$;再移取10.0 mL该溶液于100 mL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5.0 $\mu\text{g/mL}$ 、铅为3.0 $\mu\text{g/mL}$ 、镉为1.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

6.1.3.3 铜、铅和镉标准使用溶液:移取1.0 mL铜、铅、镉标准中间液(见6.1.3.2)于100 mL量瓶内,用硝酸溶液(见6.1.3.6)稀释至标线,混匀。此溶液铜浓度为0.05 $\mu\text{g/mL}$ 、铅浓度为0.03 $\mu\text{g/mL}$ 、镉浓度为0.01 $\mu\text{g/mL}$ 。

6.1.3.4 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42\text{ g/mL}$,优级纯。

6.1.3.5 硝酸溶液(1+1):1体积的水和1体积的硝酸混合。

6.1.3.6 硝酸溶液(1+99):1体积的硝酸和99体积的水混合。

6.1.3.7 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):用等温扩散法提纯。

6.1.3.8 盐酸(HCl):用等温扩散法提纯。

6.1.3.9 醋酸(CH_3COOH): $\rho=1.05\text{ g/mL}$,优级纯。

6.1.3.10 环己烷(C_6H_{12})。

6.1.3.11 甲基异丁基酮(MIBK, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$):优级纯,如果含干扰杂质,用石英亚沸蒸馏器蒸馏提纯。

6.1.3.12 甲基异丁酮(MIBK)-环己烷混合液:将240 mL甲基异丁酮(见6.1.3.11)和60 mL环己烷(6.1.3.10)在锥形分液漏斗中混合,加3 mL硝酸(见6.1.3.4),振荡0.5 min,用水洗涤有机相两次。按此步骤重复3次。最后用水洗涤至水相pH6~7,收集有机相。

6.1.3.13 吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)-二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)溶液(1%):分别称取吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)和二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)各1.0 g,溶于水中,经滤纸过滤后稀释至100 mL,用MIBK-环己烷(见6.1.3.12)萃取提纯3次,每次10 mL,收集的水溶液保存于冰箱中,一周内有效。

6.1.3.14 醋酸铵溶液:量取100 mL醋酸(见6.1.3.9)于分液漏斗中,用氨水(见6.1.3.7)中和至pH为5,加2 mL APDC-DDTC溶液(见6.1.3.13),10 mL MIBK-环己烷混合液(见6.1.3.12),振摇1 min,弃去有机相。重复萃取提纯3次,存于试剂瓶中。

6.1.3.15 溴甲酚绿指示液(1 g/L):称取0.1 g溴甲酚绿,溶于100 mL 20%(体积分数)乙醇溶液中。

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；
- 石英亚沸蒸馏器；
- 移液管：容量 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL；
- 分液漏斗：容量 250 mL, 500 mL；
- 量瓶：容量 100 mL；
- 聚乙烯瓶；
- 一般实验室常用仪器及设备。

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 100 mL 比色管, 分别移入 0 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL 铜、铅和镉标准使用溶液(见 6.1.3.3), 加水稀释至 50 mL 刻度线, 混匀；
- b) 加 1 滴溴甲酚绿指示液(见 6.1.3.15), 用盐酸(见 6.1.3.8)和氨水(见 6.1.3.7)调至溶液呈蓝色(pH 5~6)；
- c) 加 1.0 mL 醋酸铵溶液(见 6.1.3.14), 3.0 mL APDC-DDTC 混合液(见 6.1.3.13), 10.0 mL MIBK-环己烷溶液(见 6.1.3.12), 振荡 2 min, 静置分层, 有机相收集于样品瓶中；
- d) 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.5 中；
- e) 以吸光值 $A_i - A_0$ (标准空白) 为纵坐标, 相应的金属元素浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为横坐标, 绘制标准曲线。若使用计算机控制的石墨炉原子吸收分光光度计, 可由计算机绘制出标准曲线。

6.1.5.2 水样的测定

准确量取 50.0 mL 过滤的水样于比色管中, 按分析步骤 6.1.5.1. b)~6.1.5.1. d) 测定样品吸光值 A_w 。同时测定分析空白值 A_b 。

6.1.6 记录与计算

以 $(A_w - A_b)$ 由工作曲线查得或用线性回归方程计算得出样品中相应金属元素的浓度 ($\mu\text{g/L}$)。由计算机控制的原子吸收分光光度计, 可直接计算出样品中相应金属元素的浓度 ($\mu\text{g/L}$)。将结果记入表 A.6 中。

6.1.7 精密度和准确度

铜含量为 24.4 $\mu\text{g/L}$ 时, 相对误差 3.0 %; 重复性(r) 3.9 $\mu\text{g/L}$; 重复性相对标准偏差 5.2 %; 再现性(R) 7.5 $\mu\text{g/L}$; 再现性相对标准偏差 11 %。

铅含量为 24.4 $\mu\text{g/L}$ 时, 相对误差 0.51 %; 重复性(r) 14 $\mu\text{g/L}$; 重复性相对标准偏差 3.9 %; 再现性(R) 39 $\mu\text{g/L}$; 再现性相对标准偏差 11 %。

镉含量为 10.1 $\mu\text{g/L}$ 时, 相对误差 4.9 %; 重复性(r) 1.2 $\mu\text{g/L}$; 重复性相对标准偏差 4.2 %; 再现性(R) 2.2 $\mu\text{g/L}$; 再现性相对标准偏差 7.9 %。

6.1.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

- 除非另作说明, 本方法所用试剂均指分析纯, 水为去离子水或等效纯水；
- 所用器皿用硝酸溶液(1+3)浸泡, 使用前用水清洗, 防止沾污；
- 所用试剂, 在使用前作空白试验, 对空白值高的试剂, 应进行提纯处理或使用级别更高的试剂；
- 根据所使用原子吸收分光光度计灵敏度高低, 和海水样品铜、铅、镉含量的高低, 相应增加或减少海水样品取样量。海水取样量与标准溶液体积相同；
- 根据所用的原子吸收分光光度计, 选定最佳仪器工作条件。

6.2 阳极溶出伏安法(连续测定铜、铅和镉)

6.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于盐度大于 0.5 的河口水和海水中溶解铜、铅和镉的连续测定。

6.2.2 方法原理

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

6.2.3 试剂及其配制

6.2.3.1 水:去离子水经石英蒸馏器蒸馏或等效纯水。

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

6.2.3.3 硝酸溶液(1+1):硝酸(见 6.2.3.2)与等体积水(见 6.2.3.1)混匀。

6.2.3.4 硝酸溶液(1+99):1 体积硝酸(见 6.2.3.2)与 99 体积水(见 6.2.3.1)混匀。

6.2.3.5 汞:纯度 99.999%。

6.2.3.6 铜、铅和镉:纯度均为 99.99%。

6.2.3.7 铜、铅和镉标准贮备溶液:分别称取 0.200 0 g 铜、铅和镉(见 6.2.3.6)于 3 个 50 mL 烧杯中,用 6 mL 硝酸溶液(见 6.2.3.3)溶解后,分别全量移入 3 个 200 mL 量瓶中,用硝酸溶液(见 6.2.3.4)稀释至标线,混匀。该铜、铅和镉标准贮备溶液的浓度均为 1.00 g/L。

6.2.3.8 铜、铅和镉标准中间溶液:分别移取 5.00 mL 铜、铅和 0.50 mL 镉标准贮备溶液(见 6.2.3.7)于 3 个 50 mL 量瓶中,加硝酸溶液(见 6.2.3.4)稀释至标线,混匀。该铜、铅和镉标准中间溶液的浓度分别为 100 $\mu\text{g/mL}$,100 $\mu\text{g/mL}$,10.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

6.2.3.9 铜、铅和镉标准使用溶液:分别移取 0.500 mL 铜、铅和镉标准中间溶液(见 6.2.3.8)于 3 个 50 mL 量瓶中,用硝酸溶液(见 6.2.3.4)稀释至标线,混匀。该铜、铅和镉标准使用溶液的浓度分别为 1.00 $\mu\text{g/mL}$,1.00 $\mu\text{g/mL}$,0.100 $\mu\text{g/mL}$ 。有效期 7d。

6.2.3.10 硝酸溶液:(HNO_3 : $\rho=1\text{ mol/L}$)。

6.2.4 仪器及设备

仪器和设备如下:

——多功能极谱仪;

——悬汞电极,Ag/AgCl 参比电极和铂金丝辅助电极;

——钢瓶氮气(纯度 99.999%);

——pH 计;

——微量吸液器:容量 50 μL 、100 μL ;

——移液吸管:容量 5 mL、10 mL;

——量瓶:容量 50 mL、200 mL;

——烧杯:容量 50 mL;

——亚沸石英蒸馏器;

——普通石英蒸馏器;

——一般实验室常备仪器和设备。

6.2.5 分析步骤

准确量取 10.0 mL 经硝酸酸化 pH 为 1.5~2.0 的过滤水样于电解池中,按选定的仪器参数进行测定,记录铜、铅和镉的峰电流值。参考各元素的灵敏度,分别加入一定量的铜、铅和镉标准使用溶液(见 6.2.3.9)后依同法测定,记录加入标准溶液后各元素的峰电流值。

6.2.6 记录与计算

将测得的数据记录于表 A.7 中,水样中各重金属的浓度按式(6)计算。

$$\rho_{\text{Me}} = \frac{I' \rho'_{\text{Me}} V_{\text{Me}}}{(I' - I)V} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- ρ_{Me} ——水样中铜、铅和镉浓度, $\mu\text{g/L}$;
- I ——加入标准使用溶液前该金属的峰电流值,单位为纳安(nA);
- ρ'_{Me} ——标准使用溶液的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/mL}$);
- V_{Me} ——添加的标准使用溶液体积,单位为微升(μL);
- I' ——加入标准使用溶液后该金属的峰电流值,单位为纳安(nA);
- V ——测定水样体积,单位为毫升(mL)。

6.2.7 精密度和准确度

铜含量为 $9.09 \mu\text{g/L}$ 时,相对误差 4.6%;重复性(r) $2.8 \mu\text{g/L}$;重复性相对标准偏差 11%;再现性(R) $4.8 \mu\text{g/L}$;再现性相对标准偏差 19%。

铅含量为 $34.9 \mu\text{g/L}$ 时,相对误差 2.0%;重复性(r) $9.5 \mu\text{g/L}$;重复性相对标准偏差 10%;再现性(R) $11 \mu\text{g/L}$;再现性相对标准偏差 12%。

镉含量为 $10.1 \mu\text{g/L}$ 时,相对误差 3.4%;重复性(r) $1.8 \mu\text{g/L}$;重复性相对标准偏差 6.5%;再现性(R) $2.4 \mu\text{g/L}$;再现性相对标准偏差 8.5%。

6.2.8 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;
- 所用器皿使用前均用硝酸溶液(1+1)浸泡一星期,而后用重蒸馏水冲洗干净;
- 电解池在水样测定前用提纯过的 1 mol/L 硝酸溶液冲洗一次,再用重蒸馏水冲洗二次,电极系统也同样处理;
- 本方法所测定的只是水样中具有电极反应活性的金属形态;
- 海水中铜、铅和镉的特征峰电压分别约为 -0.30 V , -0.52 V , -0.72 V ,其中铅和镉的特征峰电压随盐度的变化不大,但铜的特征峰电压随盐度变化很明显,盐度为 0.5 的河口水中铜的特征峰电压约为 -0.19 V ;
- 用于酸化水样的硝酸为经亚沸石英蒸馏器重蒸馏的超纯酸,该试剂中的空白值可略而不计;
- 各实验室均应自行以所用的极谱仪,试验本方法各金属的线性范围及灵敏度,必要时自行选定最佳仪器参数;
- 加标准使用溶液时,应参考加入标准溶液前的峰电流值和金属的灵敏度,选择合适体积的标准使用溶液,尽量使加入标准溶液后峰电流值的增值与未加入标准溶液时的峰电流值相接近。必要时改变标准使用溶液的浓度,使所加入的金属标准溶液的体积一般均不小于 $10.0 \mu\text{L}$,加入标准溶液后的总体积一般不大于 $200 \mu\text{L}$ 。

6.3 火焰原子吸收分光光度法

6.3.1 适用范围和应用领域

本方法适用于海水中痕量铜的测定。

6.3.2 方法原理

在 pH 值 5~6 条件下,水中溶解态铜与吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)及二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC-Na)形成螯合物,用甲基异丁酮(MIBK)萃取富集分离后,有机相中铜在其特征吸收谱线处测定吸光值。

6.3.3 试剂及其配制

6.3.3.1 铜标准贮备溶液(1.000 mg/mL):见 6.1.3.1。

6.3.3.2 铜标准中间溶液(100 μg/mL):移取 10.0 mL 铜标准贮备溶液(见 6.3.3.1)于 100 mL 量瓶中,用硝酸溶液(见 6.1.3.6)稀释至标线,混匀。

6.3.3.3 铜标准使用溶液(2.00 μg/mL):移取 2.00 mL 铜标准中间溶液(见 6.3.3.2)于 100 mL 量瓶中,用硝酸溶液(见 6.1.3.6)稀释至标线,混匀。

6.3.3.4 溴甲酚绿指示液(1 g/L):见 6.1.3.15

6.3.3.5 盐酸溶液(1+1):等体积超纯盐酸与等体积水混匀。

6.3.3.6 甲基异丁酮:[CH₃COCH₂CH(CH₃)₂](MIBK)。

6.3.3.7 氨水溶液(1+10):用 1 体积经等温扩散法提纯后的氨水与 10 体积水混合配制。

6.3.3.8 酒石酸铵溶液($c(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6)=1\text{ mol/L}$):称取 18.4 g 酒石酸铵,溶于水并稀释至 100 mL,用定量滤纸过滤于剂瓶中。

6.3.3.9 吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)-二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC-Na)混合溶液:20 g/L APDC 溶液和 20 g/L DDTC-Na 溶液等体积混合,用定量滤纸过滤后与酒石酸铵溶液(见 6.3.3.8)等体积混合,用 1/6 体积的 MIBK(见 6.3.3.6)萃取 2 min。弃去有机相,水相待用(当日配制)。

6.3.4 仪器及设备

仪器和设备如下:

——原子吸收分光光度计;

——铜空心阴极灯;

——空气压缩机;

——钢瓶乙炔;

——洁净台:100 级;

——离心机:2 500 r/min;

——锥形分液漏斗:容量 125 mL;

——具塞刻度离心管:容量 10 mL;

——刻度吸管:容量 2.5 mL;

——移液吸管:容量 2.10 mL;

——量瓶:容量 100 mL;

——一般实验室常用仪器和设备。

6.3.5 分析步骤

6.3.5.1 绘制工作曲线

按以下步骤绘制标准曲线:

a) 在 6 个锥形分液漏斗中,各加入约 50 mL 水,分别移入 0 mL,0.40 mL,0.80 mL,1.20 mL,1.60 mL,2.00 mL 铜标准使用溶液(见 6.3.3.3),用水稀至 100 mL,混匀;

b) 各加入 2 滴溴甲酚绿指示液(见 6.3.3.4),用氨水溶液(见 6.3.3.7)和盐酸溶液(见 6.3.3.5)调节至呈浅蓝色(pH 5.5±0.5);

c) 各加入 10 mL APDC-DDTC 混合溶液(见 6.3.3.9),混匀;

d) 各加入 4.0 mL 甲基异丁酮(见 6.3.3.6),振荡萃取 3 min,静置分层后,弃去水相;

e) 将有机相移入 10 mL 具塞刻度离心管中,另取 1 mL 甲基异丁酮(见 6.3.3.6)洗涤分液漏斗,有机相并入离心管;

f) 加甲基异丁酮(见 6.3.3.6)将有机相稀释至 5 mL。手持振摇,半分钟后,于离心器上离心 1 min;

g) 按选定的仪器工作条件以甲基异丁酮(见 6.3.3.6)调零,测定吸光值 A_i ;

h) 在厘米方格纸上,以吸光值 $A_i - A_0$ (标准空白)为纵坐标,以铜的浓度 ($\mu\text{g/L}$)为横坐标绘制工作曲线,将测定数据填入表 A.8 中。

6.3.5.2 水样的测定

移取 100 mL 过滤的水样于锥形分液漏斗中,按 6.3.5.1. b)~6.3.5.1. g) 的步骤测定水样的吸光值 A_w 。

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

6.3.6 记录与计算

将测得数据记入表 A.4 中,由吸光值 $A_w - A_b$ 从工作曲线上查得或用线性回归方程计算水样含铜浓度 ($\mu\text{g/L}$)。

6.3.7 精密度和准确度

铜含量为 $66.4 \mu\text{g/L}$ 时,相对误差 1.9%;重复性 (r) $4.9 \mu\text{g/L}$;重复性相对标准偏差 2.6%;再现性 (R) $5.1 \mu\text{g/L}$;再现性相对标准偏差 2.7%。

6.3.8 注意事项

- 除非另作说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为无铜去离子水或等效纯水;
- 本方法所用的器皿均先用硝酸溶液(1+1)浸泡 24 h 以上,使用前用二次去离子水冲洗干净,待用;
- 根据所用的原子吸收分光光度计,选定最佳仪器工作条件。

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。

本方法为仲裁方法。

7.2 阳极溶出伏安法

阳极溶出伏安法见 6.2。

7.3 火焰原子吸收分光光度法

7.3.1 适用范围和应用领域

本法适用于近海、沿岸、河口水中铅的测定。

7.3.2 方法原理

在 pH 为 4~5 条件下,铅与吡咯烷基二硫代甲酸铵(APDC)和二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)形成螯合物,经甲基异丁酮(MIBK)和环己烷混合溶液萃取分离,用硝酸溶液反萃取,于 217.0 nm 波长测定原子吸光值。

7.3.3 试剂及其配制

7.3.3.1 二次去离子无铅水:电导率小于 $2 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 。

7.3.3.2 硝酸(HNO_3): $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$,优级纯。

7.3.3.3 硝酸溶液(1+1):1 体积硝酸(见 7.3.3.2)与 1 体积水(见 7.3.3.1)混匀。

7.3.3.4 硝酸溶液(1+99):1 体积硝酸(见 7.3.3.2)与 99 体积水(见 7.3.3.1)混匀。

7.3.3.5 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):等温扩散法提纯,浓度约为 6 mol/L 。

7.3.3.6 乙酸(CH_3COOH): $\rho = 1.05 \text{ g/mL}$,37%,优级纯。

7.3.3.7 甲基异丁酮(MIBK)-环己烷混合溶液:将 240 mL MIBK($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$)和 60 mL 环己烷(C_6H_{12})混合。

7.3.3.8 吡咯烷基二硫代甲酸铵(APDC)-二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)混合溶液:分别称取 APDC($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$)和 DDTC($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NSNa}$)各 1 g 溶于 50 mL 水(见 7.3.3.1),经定量滤纸过滤,加水(见 7.3.3.1)稀释至 100 mL。用 MIBK-环己烷混合液(见 7.3.3.7)萃取 3 次,每次 10 mL。于冰箱内保

存,一星期内使用有效。

7.3.3.9 乙酸铵溶液:量取 100 mL 乙酸(见 7.3.3.6)用氨水(见 7.3.3.5)中和至 pH5。

7.3.3.10 铅标准贮备溶液(1.00 mg/mL-Pb):称取 0.500 0 g 金属铅(纯度 99.99%),用硝酸溶液(见 7.3.3.3)加热溶解,冷却后全量转入 500 mL 量瓶中,加硝酸溶液(见 7.3.3.4)稀释至标线,混匀。

7.3.3.11 铅标准使用溶液(100 μg/mL):移取 10.0 mL 铅标准贮备溶液(见 7.3.3.10)于 100 mL 量瓶中,用硝酸溶液(见 7.3.3.4)稀释至标线,混匀。

7.3.4 仪器及设备

仪器和设备如下:

- 火焰原子吸收分光光度计;
- 铅空心阴极灯;
- 锥形分液漏斗:容量 250 mL、500 mL;
- 量瓶:容量 25 mL、50 mL、100 mL、500 mL;
- 聚乙烯瓶:容量 10 mL、30 mL、100 mL、500 mL;
- 刻度吸管:容量 1 mL、2 mL;
- 移液吸管:容量 10 mL;
- 一般实验室常备仪器和设备。

7.3.5 分析步骤

7.3.5.1 绘制标准曲线

7.3.5.1.1 取 6 个 50 mL 量瓶,分别加入 0 mL,0.20 mL,0.50 mL,1.00 mL,1.50 mL,2.00 mL 铅标准使用溶液(见 7.3.3.11),用硝酸溶液(见 7.3.3.4)[使用前,加入少量的 MIBK-环己烷混合液(见 7.3.3.7),振荡 1 min,弃去有机相。]稀释至标线,混匀。按选定的仪器工作条件测定铅的吸光值 A_i 。将数据记入表 A.8 中。

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

7.3.5.2 水样测定

水样测定按以下步骤进行:

- a) 量取 400 mL 过滤酸化(pH≈2)的水样于 500 mL 锥形分液漏斗中,用氨水(见 7.3.3.5)和硝酸溶液(见 7.3.3.4)调节 pH 至 4~5,加入 1 mL 乙酸铵溶液(见 7.3.3.9),2 mL APDC-DDTC 混合溶液(见 7.3.3.8),20 mL MIBK-环己烷混合液(见 7.3.3.7),振荡 2 min,静置分层;
- b) 将下层水相转入另一个 500 mL 锥形分液漏斗中,加入 0.5 mL APDC-DDTC 混合溶液(见 7.3.3.8)、10 mL MIBK-环己烷混合溶液(见 7.3.3.7),振荡 2 min,静置分层,弃去水相,将第二次萃取液并入第一次萃取的有机相中;
- c) 加 10 mL 水(见 7.3.3.1)洗涤有机相,静置约 5 min,仔细弃尽水相;
- d) 加入 0.40 mL 硝酸(见 7.3.3.2),振荡 1 min,继加入 9.6 mL 水(见 7.3.3.1),再振荡 1 min,静置分层,将硝酸反萃取液收集于 10 mL 聚乙烯瓶中,此为反萃取液 D。按绘制标准曲线的仪器工作条件测定吸光值 A_w 。同时测定分析空白 A_b 。

7.3.6 记录与计算

将测得数据记入表 A.4 中,由 $A_w - A_b$ 查标准曲线得反萃取液 D 中铅浓度 c_{pb} 。按式(7)计算水样中铅浓度:

$$\rho_{pb} = \frac{c_{pb} V_2}{V_1} = \frac{c_{pb} \times 10}{400} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

ρ_{pb} ——水样中铅浓度,单位为微克每升(μg/L);

c_{pb} ——反萃取液 D 中铅浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V_2 ——反萃取液 D 的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——水样体积,单位为毫升(mL)。

按式(8)线性回归计算水样中铅浓度:

$$\rho_{pb} = \frac{(A_w - A_b) - a}{b} \cdot \frac{V_2}{V_1} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

a ——曲线截距;

b ——曲线斜率。

7.3.7 精密度和准确度

铅含量为 $347 \mu\text{g/L}$ 时,相对误差 1.7%;重复性(r) $33 \mu\text{g/L}$;重复性相对标准偏差 3.4%;再现性(R) $53 \mu\text{g/L}$;再现性相对标准偏差 5.5%。

7.3.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项:

——除非另作说明,本方法所用试剂均指分析纯;

——器皿必须用硝酸溶液(1+3)浸泡 24 h 以上,使用前用水(7.3.3.1)洗净;

——所用试剂必须检查纯度后使用。不合要求的试剂应提纯;

——在萃取与反萃取过程中,溶液放出前须用水(7.3.3.1)洗净锥形分液漏斗出口管下端的内外壁,避免沾污;

——根据所用的原子吸收分光光度计,选定最佳仪器工作条件;

——用细玻璃棒沾微量溶液试验其 pH 值时,应防止沾污。

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 6.2。

本方法为仲裁方法。

8.2 阳极溶出伏安法

阳极溶出伏安法见 6.2。

8.3 火焰原子吸收分光光度法

8.3.1 适用范围和应用领域

本法适用于近海、河口水体中镉的测定。

8.3.2 方法原理

在 pH 为 4~5 条件下,海水中的镉与吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)和二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)形成螯合物,经甲基异丁酮(MIBK)和环己烷混合溶液萃取分离,用硝酸溶液反萃取,于 228.8 nm 波长测定原子吸光值。

8.3.3 试剂及其配制

8.3.3.1 二次去离子水:电导率小于 $2 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 。

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

8.3.3.3 硝酸溶液(1+1):1 体积硝酸(见 8.3.3.2)与 1 体积水(见 8.3.3.1)混匀。

8.3.3.4 硝酸溶液(1+99):1 体积硝酸(见 8.3.3.2)与 99 体积水(见 8.3.3.1)混匀。

8.3.3.5 氨水溶液($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\rho=0.90 \text{ g/mL}$):约为 6 mol/L ,氨水经等温扩散法提纯。

8.3.3.6 乙酸(CH_3COOH): $\rho=1.05 \text{ g/mL}$ 。

8.3.3.7 甲基异丁酮(MIBK)-环己烷混合溶液:将 240 mL MIBK($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$)和 60 mL 环己烷(C_6H_{12})混合。

8.3.3.8 吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)-二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)混合溶液:分别称取 APDC ($C_5H_{12}N_2S_2$)和 DDTC($C_5H_{10}NS_2Na$)各 1 g,溶于 50 mL 水(见 8.3.3.1),经定量滤纸过滤,用水(见 8.3.3.1)稀释至 100 mL。用 MIBK-环己烷混合溶液(见 8.3.3.7)萃取 3 次,每次 10 mL。于冰箱内保存。一周内有效。

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

8.3.3.10 镉标准贮备溶液(1.00 mg/mL-Cd):称取 0.500 0 g 金属镉(纯度 99.99%),用 5 mL 硝酸溶液(见 8.3.3.3)加热溶解,冷却后转入 500 mL 量瓶中,用硝酸溶液(见 8.3.3.4)稀释至标线,混匀。

8.3.3.11 镉标准使用溶液(10.0 μ g/mL):移取 1.00 mL 镉标准贮备溶液(见 8.3.3.10)于 100 mL 量瓶中,用硝酸溶液(见 8.3.3.4)稀释至标线,混匀。

8.3.4 仪器及设备

仪器和设备如下:

- 火焰原子吸收分光光度计;
- 镉空心阴极灯;
- 锥形分液漏斗:容量 250 mL、500 mL;
- 量瓶:容量 25 mL、50 mL、100 mL、500 mL;
- 聚乙烯瓶:容量 10 mL、30 mL、100 mL、500 mL;
- 刻度吸管:容量 1 mL、2 mL;
- 移液吸管:容量 1 mL;
- 一般实验室常备仪器和设备。

8.3.5 分析步骤

8.3.5.1 绘制工作曲线

按以下步骤绘制标准曲线:

- a) 取 6 个 50 mL 量瓶,分别加入 0 mL,0.20 mL,0.50 mL,1.00 mL,1.50 mL,2.00 mL 镉标准使用溶液(见 8.3.3.11),用硝酸溶液(见 8.3.3.4)[使用前,加入少量的 MIBK-环己烷混合溶液(见 8.3.3.7),振荡 1 min,弃去有机相],稀释至标线,混匀。按选定的仪器工作条件测定镉的吸光值 A_i ,将测得数据记入表 A.8 中;
- b) 以吸光值 $A_i - A_0$ (标准空白)为纵坐标,相应的镉浓度(μ g/L)为横坐标,绘制标准曲线。

8.3.5.2 水样测定

按以下步骤测定水样:

- a) 量取 400 mL 过滤酸化(pH=2)的水样于 500 mL 锥形分液漏斗中,用氨水溶液(见 8.3.3.5)和硝酸溶液(见 8.3.3.4)调 pH 至 4~5,加入 1.0 mL 乙酸铵溶液(见 8.3.3.9)、2.0 mL APDC-DDTC 混合溶液(见 8.3.3.8)、20 mL MIBK-环己烷混合溶液(见 8.3.3.7),振荡 2 min,静置分层;
- b) 将下层水相转入另一 500 mL 锥形分液漏斗中,加入 0.50 mL APDC-DDTC 混合溶液(见 8.3.3.8)10 mL MIBK-环己烷混合溶液(见 8.3.3.7),振荡 2 min,静置分层,弃去水相,将第二次萃取液并入第一次萃取的有机相中;
- c) 加 10 mL 水(见 8.3.3.1)洗涤有机相,静置约 5 min,仔细弃尽水相;
- d) 加入 0.40 mL 硝酸(见 8.3.3.2),振荡 1 min,继加入 9.60 mL 水(见 8.3.3.1),再振荡 1 min,静置分层,收集下层硝酸萃取液于 10 mL 聚乙烯瓶中(此为反萃取液 D),按绘制工作曲线的仪器条件测定吸光值 A_w ,同时测定分析空白 A_b 。

8.3.6 记录与计算

将测得数据记入表 A.4 中,由 $A_w - A_b$ 查标准曲线或用线性回归方程计算得反萃取液 D 中镉的浓度 c_{Cd} ,按式(9)计算水样中镉的浓度:

$$\rho_{\text{Cd}} = \frac{c_{\text{Cd}} V_2}{V_1} = \frac{c_{\text{Cd}} \times 10}{400} \dots\dots\dots (9)$$

式中:

- ρ_{Cd} ——水样中镉的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- c_{Cd} ——反萃取液 D 中镉的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- V_2 ——反萃取液 D 的体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——水样体积,单位为毫升(mL)。

按式(10)线性回归计算水样中镉的浓度:

$$\rho_{\text{Cd}} = \frac{(A_w - A_b) - a}{b} \cdot \frac{V_2}{V_1} \dots\dots\dots (10)$$

式中:

- a ——曲线截距;
- b ——曲线斜率。

8.3.7 精密度和准确度

镉含量为 $31.6 \mu\text{g/L}$ 时,相对误差 1.9%;重复性(r) $3.6 \mu\text{g/L}$;重复性相对标准偏差 4.1%,再现性(R) $7.1 \mu\text{g/L}$;再现性相对标准偏差 8.1%。

8.3.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项:

- 除非另作说明,本方法所用试剂均指分析纯;
- 器皿均须用硝酸溶液(1+3)浸泡 24 h 以上,使用前用水(8.3.3.1)洗净;
- 所用试剂必须检查纯度后使用,不合要求的试剂应提纯;
- 萃取与反萃取过程中,溶液放出前须用水(8.3.3.1)洗净锥形分液漏斗出口管下端的内外壁,避免沾污;
- 根据所用原子吸收分光光度计,选定最佳仪器工作条件;
- 用细玻璃棒沾微量溶液试验其 pH 值时,应防止沾污。

9 锌

9.1 火焰原子吸收分光光度法

9.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于海水中痕量锌的测定。

本方法为仲裁方法。

9.1.2 方法原理

在弱酸性(pH 为 3.5~4.0)条件下,锌与吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)及二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC-Na)形成螯合物,经甲基异丁酮(MIBK)萃取富集分离后,有机相中的锌在乙炔-空气火焰中被原子化。在其特征吸收波长处测定原子吸光值。

9.1.3 试剂及其配制

9.1.3.1 锌标准贮备溶液(1.00 mg/mL-Zn):称取 0.200 0 g 光谱纯金属锌。用 5 mL 硝酸溶液(见 9.1.3.10)溶解后,全量称入 200 mL 量瓶中,加水至标线,混匀。

9.1.3.2 锌标准中间溶液($100 \mu\text{g/mL}$):量取 10.0 mL 锌标准贮备液(见 9.1.3.1)于 100 mL 量瓶中,用盐酸溶液(见 9.1.3.7)稀释至标线,混匀。

9.1.3.3 锌标准使用溶液($2.00 \mu\text{g/mL}$):量取 2.00 mL 标准中间溶液(见 9.1.3.2)于 100 mL 量瓶中,用盐酸溶液(见 9.1.3.7)稀释至标线,混匀,可稳定 7 d。

9.1.3.4 乙酸铵溶液:量取 57 mL 冰乙酸(CH_3COOH)于 200 mL 水中,加 3 滴二甲基黄指示剂溶液

(见 9.1.3.9),用氨水溶液(见 9.1.3.6)调节溶液恰呈橙黄色($\text{pH}=4$),加水稀释至 1 L。

9.1.3.5 络合剂混合溶液:分别称取吡咯烷基二硫代甲酸铵(APDC, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$)和二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2$)各 0.25 g,溶于 50 mL 水中,用定量滤纸过滤后与 50 mL 乙酸铵溶液(见 9.1.3.4)混合,用甲基异丁基酮(见 9.1.3.8)提纯两次,每次 10 mL。水相盛于试剂瓶中(当日配制)。

9.1.3.6 氨水溶液(6 mol/L):氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\rho=0.90$ g/mL)经等温扩散法提纯。

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

9.1.3.8 甲基异丁基酮(MIBK) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 。

9.1.3.9 二甲基黄指示剂溶液(0.5 g/L):称取 0.05 g 二甲基黄($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$)溶于 100 mL 90%乙醇溶液中,混匀,过滤后使用。

9.1.3.10 硝酸溶液(6 mol/L):移取 75 mL 硝酸(HNO_3 , $\rho=1.42$ g/mL,优级纯)与 125 mL 水混匀。

9.1.4 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;
- 钢瓶乙炔;
- 洁净台;
- 量瓶:容量 100 mL、200 mL;
- 具塞比色管:容量 25 mL;
- 移液吸管:容量 2 mL、10 mL;
- 刻度吸管:容量 2 mL;
- 一般实验室常备仪器和设备。

9.1.5 分析步骤

9.1.5.1 绘制工作曲线

按以下步骤绘制标准曲线:

- a) 取 6 个 25 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 锌标准使用液(见 9.1.3.3),加水稀释至 20 mL,混匀;
- b) 各加 1 滴二甲基黄指示剂溶液(见 9.1.3.9),混匀;
- c) 用氨水溶液(见 9.1.3.6)调溶液恰呈橙黄色($\text{pH}=4$);
- d) 各加 2 mL APDC-DDTC-乙酸铵络合剂混合溶液(见 9.1.3.5),混匀;
- e) 各加 3.0 mL 甲基异丁基酮(见 9.1.3.8),塞紧塞子,强烈振荡萃取 2 min,静置分层;
- f) 用 MIBK(见 9.1.3.8)调零,按仪器测定条件测定锌的吸光值 A_i 。将测得数据记入表 A.8 中;
- g) 以吸光值 $A_i - A_0$ (标准空白)为纵坐标,相应的锌量(μg)为横坐标,绘制工作曲线。

9.1.5.2 样品测定

取 20 mL 过滤的水样于 25 mL 具塞比色试管中,按 9.1.5.1. b)~9.1.5.1. f) 步骤测定其吸光值 A_w 。取 20 mL 水,按同样步骤测定分析空白值 A_b 。

9.1.6 记录与计算

将测得吸光值记入表 A.4 中,由吸光值($A_w - A_b$)值从工作曲线上查得或用线性回归计算水样中锌的微克数,按式(11)计算:

$$\rho_{\text{Zn}} = \frac{m}{V} \times 1000 \dots\dots\dots (11)$$

式中:

- ρ_{Zn} ——水样中锌的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);
- m ——曲线中查得锌量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

9.1.7 精密度和准确度

锌含量为 282 $\mu\text{g/L}$ 时,相对误差 2.8%;重复性(r) 54.5 $\mu\text{g/L}$;重复性相对标准偏差 6.9;再现性(R) 74.5 $\mu\text{g/L}$;再现性相对标准偏差 9.3%。

9.1.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项:

- 除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为二次去离子无锌水或等效纯水;
- 本法测定所用器皿必须用硝酸溶液(1+1)浸泡 12 h 以上,再用水洗净;
- 根据所用火焰原子吸收分光光度计,选定最佳仪器工作条件。

9.2 阳极溶出伏安法

9.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于盐度大于 0.5 的河口水和海水中溶解锌的测定。

9.2.2 方法原理

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

9.2.3 试剂及其配制

9.2.3.1 水:去离子水经石英蒸馏器蒸馏或等效纯水。

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

9.2.3.3 硝酸溶液(1+1):1 体积硝酸(见 9.2.3.2)与 1 体积水(见 9.2.3.1)混匀。

9.2.3.4 硝酸溶液(1+99):1 体积硝酸(见 9.2.3.2)与 99 份水(见 9.2.3.1)混匀。

9.2.3.5 氨水溶液:氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\rho=0.90 \text{ g/mL}$)经等温扩散法提纯。

9.2.3.6 汞(Hg):纯度 99.999%。

9.2.3.7 锌(Zn):纯度 99.99%。

9.2.3.8 锌标准贮备溶液(1.00 mg/mL-Zn):称取 0.200 0 g 锌(见 9.2.3.7)于 50 mL 烧杯中,用 6 mL 硝酸溶液(见 9.2.3.3)溶解后,全量移入 200 mL 量瓶中,用硝酸溶液(见 9.2.3.4)稀释至标线,混匀。

9.2.3.9 锌标准中间溶液(0.100 mg/mL):移取 5.00 mL 锌标准贮备溶液(见 9.2.3.8)于 50 mL 量瓶中,用水(见 9.2.3.1)稀释至标线,混匀。

9.2.3.10 锌标准使用溶液(1.00 $\mu\text{g/mL}$):移取 0.500 mL 锌标准中间溶液(见 9.2.3.9)于 50 mL 量瓶中,用水(见 9.2.3.1)稀释至标线,混匀。此溶液有效期 7 d。

9.2.4 仪器及设备

仪器和设备如下:

- 多功能极谱仪;
- 悬汞电极,Ag/AgCl 参比电极和铂金丝辅助电极;
- 钢瓶,氮气:纯度 99.999%;
- pH 计;
- 微量吸液器:容量 50 μL 、100 μL ;
- 移液吸管:容量 5 mL、10 mL;
- 量瓶:容量 50 mL、200 mL;
- 烧杯:容量 50 mL;
- 亚沸石英蒸馏器;
- 普通石英蒸馏器;
- 一般实验室常备仪器和设备。