

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 _s)——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)佛罗里土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 _s 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“双硫脲分光光度法”(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纳分光光度法”(1998 年版的 7.3)；
- 取消了铅的“双硫脲分光光度法”(1998 年版的 8.3)；
- 取消了镉的“双硫脲分光光度法”(1998 年版的 9.3)；
- 取消了锌的“双硫脲分光光度法”(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

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;

——操作人员应戴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 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$,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): $\rho=1.42\text{ g/mL}$,优级纯。

5.1.3.2 盐酸(HCl): $\rho=1.19\text{ g/mL}$,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($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

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),摇匀后放置 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:

$$w_{\text{Hg}} = \frac{m \cdot V_1}{V_2 \cdot M(1 - w_{\text{H}_2\text{O}})} \dots\dots\dots (1)$$

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);

$w_{\text{H}_2\text{O}}$ ——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 $\mu\text{g/mL}$):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 $\mu\text{g/mL}$):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($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)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($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)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): $\rho=1.42$ 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): $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。

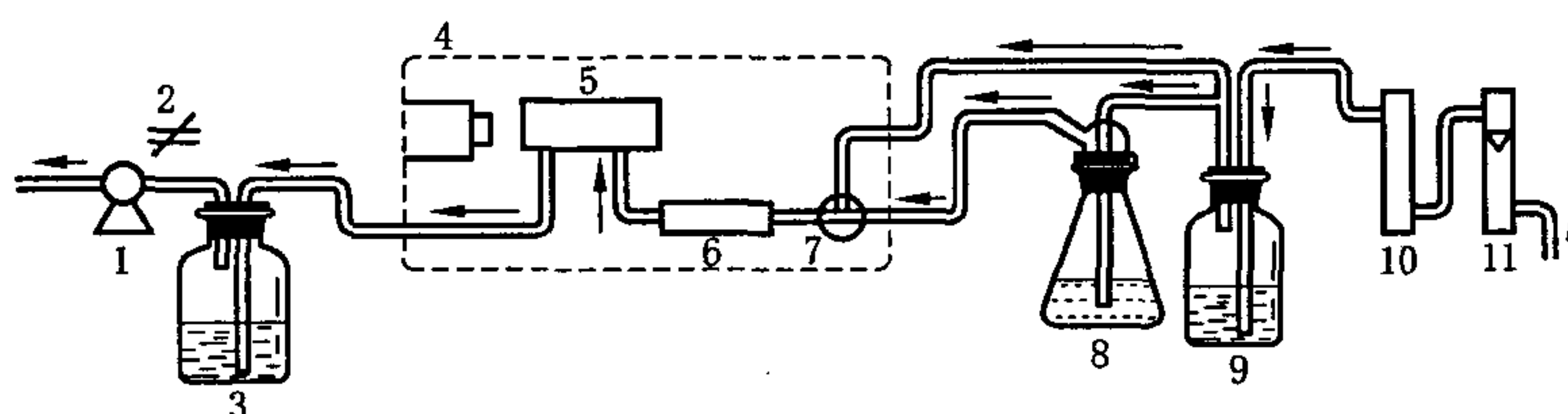
5.2.3.9 盐酸溶液(1+1):将等体积的盐酸(见 5.2.3.8)和水混合。

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 磨口反应瓶中加入 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 (± 0.0001 g)，盛于 50 mL 烧杯中，加 5 mL 硝酸（见 5.2.3.6），于 $(90 \pm 5)^\circ\text{C}$ 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。

$$w_{\text{Hg}} = \frac{m \cdot V_1}{V_2 \cdot M(1 - w_{\text{H}_2\text{O}})} \dots\dots\dots (2)$$

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);

$w_{\text{H}_2\text{O}}$ ——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 $\mu\text{g}/\text{mL}$,铅为 50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,镉为 2.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

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 $\mu\text{g}/\text{mL}$,铅为 0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$,镉为 0.025 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

6.1.3.4 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42 \text{ g}/\text{mL}$,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): $\rho=1.67 \text{ g}/\text{mL}$,优级纯。

6.1.3.8 盐酸(HCl): $\rho=1.19 \text{ g}/\text{mL}$,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 ($\pm 0.0001 \text{ g}$) 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 $180^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$,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 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

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。

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

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($\mu\text{g}/\text{mL}$);

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 $\mu\text{g}/\text{mL}$,铅为 20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,镉为 2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

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 $\mu\text{g}/\text{mL}$,铅为 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,镉为 0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

6.2.3.4 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42 \text{ g}/\text{mL}$,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): $\rho=1.67 \text{ g}/\text{mL}$,优级纯。

6.2.3.9 盐酸(HCl): $\rho=1.19 \text{ g}/\text{mL}$,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 (± 0.0001 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 ($\mu\text{g/mL}$)。

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。

$$w_{\text{Me}} = \frac{\rho \cdot V}{M} \dots\dots\dots (4)$$

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($\mu\text{g/mL}$)；
- 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 μ g/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 μ g/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): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。

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

9.3.6 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ 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($\mu\text{g/mL}$)为横坐标,绘制标准曲线。

9.5.2 样品的消化

称取 0.1g(± 0.0001 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 $180^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$,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($\mu\text{g/mL}$)。

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。

$$w_{\text{Zn}} = \frac{\rho \cdot V}{M} \dots\dots\dots (5)$$

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($\mu\text{g/mL}$);

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($100 \mu\text{g/mL}$):称取 0.2829 g 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,优级纯,预先于 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干 2 h),溶于少量水中,全量转入 1000 mL 量瓶,加水至标线,混匀。

10.1.3.2 铬标准使用溶液($1.00 \mu\text{g/mL}$):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): $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$,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(HClO₄): $\rho=1.67$ g/mL,优级纯。

10.1.3.6 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ 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(NO₃)₂·6H₂O]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 μ L 进样泵或 20 μ L 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(± 0.0001 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 μ L 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(μ g/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。

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

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(μ g/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(K₂Cr₂O₇，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(HClO₄)：ρ=1.67 g/mL，优级纯。

10.2.3.4 硝酸(HNO₃)：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(H₂SO₄，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(KMnO₄)，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(NaNO₂)，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(CO(NH₂)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(C₆H₅NHNHCONHNHC₆H₅)，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(± 0.0001 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°C。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,若紫红色消退,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。

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

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,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-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 °C;
 - 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 °C 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, $\rho=1.19$ g/mL。
- 11.1.3.2 硝酸(HNO₃):优级纯, $\rho=1.42$ g/mL。
- 11.1.3.3 氢氧化钠(NaOH):优级纯。
- 11.1.3.4 硫脲(CH₄N₂S):优级纯。
- 11.1.3.5 抗坏血酸(C₆H₈O₆)。
- 11.1.3.6 硼氢化钾(KBH₄)。
- 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 g 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(As₂O₃,优级纯,预先在 105 °C 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 °C;

- 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_1)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($I_1 - I_0$)为纵坐标,相应的砷的浓度($\mu\text{g/L}$)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(± 0.0001 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。

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

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($\mu\text{g/mL}$);
- 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 $\pm 4\%$;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 $\mu\text{g}/\text{mL}$):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 $\mu\text{g}/\text{mL}$):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): $\rho=1.84$ 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): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。

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

11.2.3.10 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ 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($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)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[$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$],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[$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$],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[$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{124}$,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($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{CN}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)溶于 100 mL 水中,用脱脂棉过滤后使用。

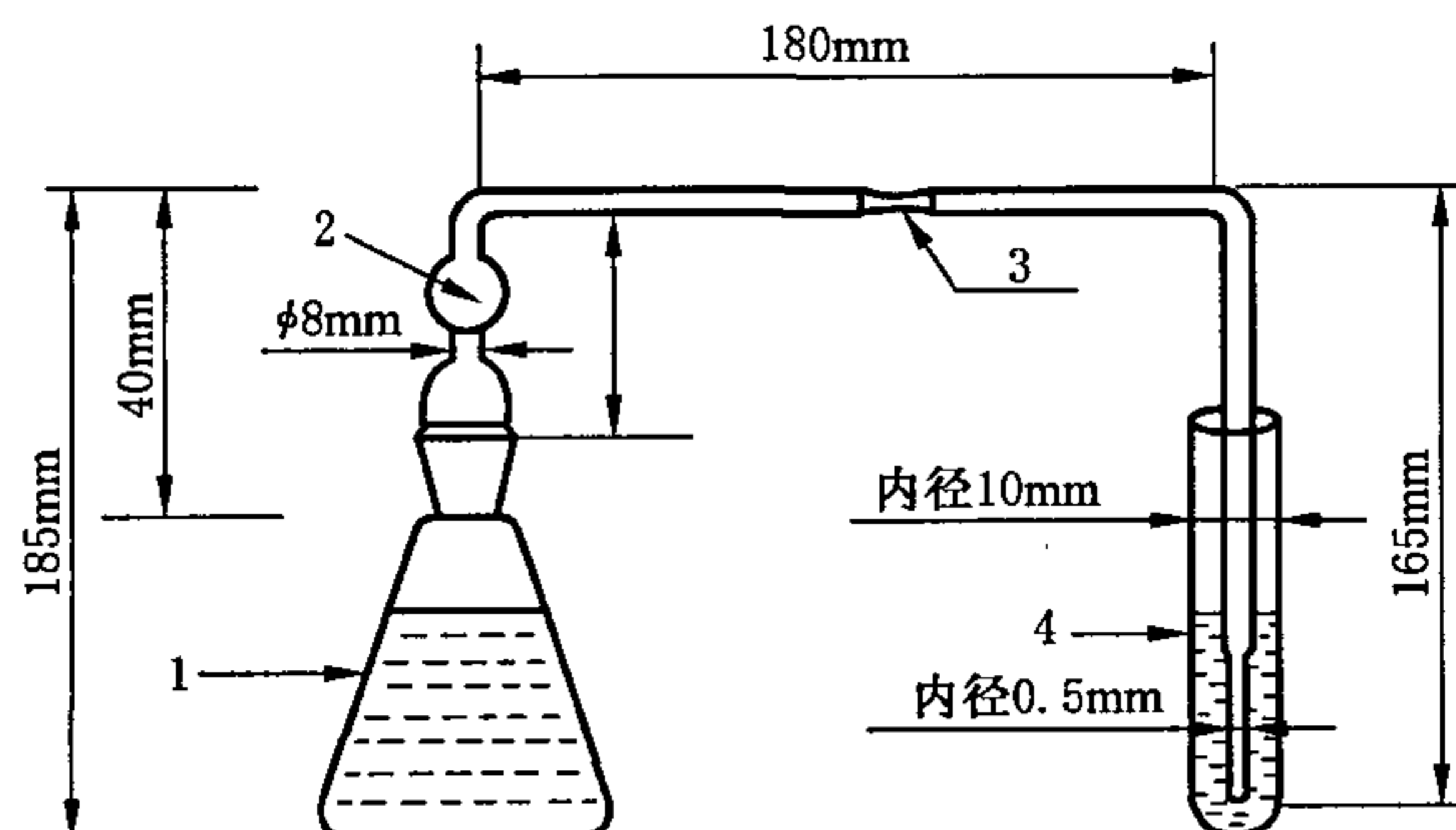
11.2.4 仪器及设备

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—— $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 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：

- 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）；
- 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；
- 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；
- 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；
- 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；
- 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（ ± 0.0001 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。

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

式中:

- w_{As} ——沉积物于干样中砷的含量(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 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 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(0.5000 mg/mL):见 11.2.3.1。
- 11.3.3.2 砷标准中间溶液($10.0 \mu\text{g/mL}$):见 11.2.3.2。
- 11.3.3.3 砷标准使用溶液($0.100 \mu\text{g/mL}$):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($\text{CH}_4\text{H}_2\text{S}$ 优级纯)和 3.0 g 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$),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 , $\rho=1.19 \text{ g/mL}$)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 , $\rho=1.84 \text{ g/mL}$, 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): $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ 。

11.3.3.9 高氯酸(HClO_4): $\rho=1.67 \text{ g/mL}$ 。

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($\pm 0.0001 \text{ g}$)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°C 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°C 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“D₁”。

11.3.5.4 样品的测定

量取 10.0 mL 样品分析溶液“D₁”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。

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

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“D₁”的体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——制备分析溶液“D₁”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“D₁”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($100.0 \mu\text{g}/\text{mL}$):称取 0.132 0 g 三氧化二砷(As_2O_3 ,经 105°C 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($10.0 \mu\text{g}/\text{mL}$):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($0.20 \mu\text{g}/\text{mL}$):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($50 \mu\text{g}/\text{mL}$):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 [$c(\text{NH}_4\text{I})=2 \text{ mol}/\text{L}$]: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。