

# 中华人民共和国国家标准

GB 17378.6—2007  
代替 GB 17378.6—1998

## 海洋监测规范 第 6 部分：生物体分析

The specification for marine monitoring—  
Part 6: Organism 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

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
海洋监测规范  
第 6 部分：生物体分析  
GB 17378.6—2007

\*

中国标准出版社出版发行  
北京复兴门外三里河北街 16 号  
邮政编码：100045

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

电话：68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
各地新华书店经销

\*

开本 880×1230 1/16 印张 5 字数 148 千字  
2008 年 3 月第一版 2008 年 3 月第一次印刷

\*

书号：155066·1-30647

如有印装差错 由本社发行中心调换  
版权专有 侵权必究  
举报电话：(010)68533533

## 目 次

前言 .....	Ⅲ
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 .....	5
5.1 原子荧光法 .....	5
5.2 冷原子吸收光度法 .....	7
6 铜 .....	9
6.1 无火焰原子吸收分光光度法(连续测定铜、铅和镉).....	9
6.2 阳极溶出伏安法.....	11
6.3 火焰原子吸收分光光度法.....	13
7 铅.....	14
7.1 无火焰原子吸收分光光度法.....	14
7.2 阳极溶出伏安法.....	14
7.3 火焰原子吸收分光光度法.....	16
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.....	19
9 锌.....	20
9.1 火焰原子吸收分光光度法.....	20
9.2 阳极溶出伏安法.....	21
10 铬 .....	23
10.1 无火焰原子吸收分光光度法 .....	23
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 砷钼酸-结晶紫分光光度法 .....	28
11.3 氢化物原子吸收分光光度法 .....	31
11.4 催化极谱法 .....	33
12 硒 .....	35
12.1 荧光分光光度法 .....	35
12.2 二氨基联苯胺四盐酸盐分光光度法 .....	37
12.3 催化极谱法 .....	39
13 石油烃——荧光分光光度法 .....	41
14 666、DDT——气相色谱法 .....	43
15 多氯联苯——气相色谱法 .....	47

16 狄氏剂——气相色谱法 .....	49
附录 A (规范性附录)记录表 .....	50
附录 B (资料性附录)方法检出限 .....	66
附录 C (资料性附录)有机氯农药——毛细管气相色谱测定法 .....	67
附录 D (资料性附录)多氯联苯——毛细管气相色谱测定法 .....	71
图 1 冷原子吸收测汞装置 .....	8
图 2 层析柱 .....	45
表 1 从分析样中抽取检查样的比例 .....	5
表 2 平行双样相对偏差表 .....	5
表 3 有机氯农药标准溶液各组分含量一览表 .....	44
表 A.1 生物样品____分析标准(工作)曲线数据记录(原子荧光法) .....	50
表 A.2 生物样品____分析记录(原子荧光法) .....	51
表 A.3 生物样品____分析标准(工作)曲线数据记录(分光光度法) .....	52
表 A.4 生物样品____分析记录(分光光度法) .....	53
表 A.5 生物样品____分析标准(工作)曲线数据记录(无火焰原子吸收分光光度法) .....	54
表 A.6 生物样品____分析记录(无火焰原子吸收分光光度法) .....	55
表 A.7 生物样品____分析记录(阳极溶出伏安法) .....	56
表 A.8 生物样品____分析标准(工作)曲线数据记录(火焰原子吸收分光光度法) .....	57
表 A.9 生物样品____分析记录(火焰原子吸收分光光度法) .....	58
表 A.10 生物样品____标准(工作)曲线数据记录(催化极谱法) .....	59
表 A.11 生物样品____分析记录(催化极谱法) .....	60
表 A.12 生物样品____分析标准(工作)曲线数据记录(荧光分光光度法) .....	61
表 A.13 生物样品____分析记录(荧光分光光度法) .....	62
表 A.14 生物样品 666、DDT、狄氏剂分析记录(气相色谱法) .....	63
表 A.15 生物样品 PCB 分析记录(气相色谱法) .....	64
表 A.16 海洋监测生物体分析结果报表 .....	65
表 B.1 测定方法检出限 .....	66
表 C.1 海洋生物样品中有机氯农药分析记录表 .....	70
表 D.1 海洋生物样品中多氯联苯分析记录表 .....	74

## 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 6 部分，代替 GB 17378.6—1998《海洋监测规范 第 6 部分：生物体分析》。

本部分与 GB 17378.6—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“原子荧光测定法”(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)；
- 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 7.4)；
- 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 10.3)；
- 修改了石油烃的“荧光分光光度法”(1998 年版的第 14 章；本版的第 13 章)；
- 修改完善了各测试方法的记录表格并调整为“规范性附录”(见附录 A)；
- 增加了有机氯农药的“毛细管气相色谱法”(见附录 C)；
- 增加了多氯联苯的“毛细管气相色谱法”(见附录 D)。

本部分的附录 A 为规范性附录，附录 B、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、尚龙生、赵云英、孙茜、韩庚辰、关道明、王健国、许昆灿、张春明、陈维岳、洪君超、陈邦龙。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB 17378.6—1998。

## 海洋监测规范 第6部分:生物体分析

### 1 范围

GB 17378 的本部分规定了贻贝、虾及鱼等海洋生物体中有害物质残留量的测定方法,并对样品采集、运输、贮存、预处理和测定结果的计算等提出技术要求。

本部分适用于大洋、近海和沿海水域的海洋生物污染调查与监测。

### 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 17378.3 海洋监测规范 第3部分:样品采集、贮存与运输

GB 17378.4 海洋监测规范 第4部分:海水分析

GB 17378.5 海洋监测规范 第5部分:沉积物分析

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于 GB 17378 的本部分。

#### 3.1

**蒸至近干 evaporation to dryness**

溶剂蒸发至小体积(0.2 mL~0.3 mL),留有残渣呈湿润状。

#### 3.2

**标线 standard line**

计量容器体积的刻度线。

[GB 17378.5—2007,定义 3.1]

### 4 一般规定

#### 4.1 样品的采集与制备

##### 4.1.1 采样种类

贝类、虾和鱼类。贝类一般采集菲律宾蛤仔、文蛤、四角蛤蜊、紫贻贝、翡翠贻贝、毛蚶、缢蛏、僧帽牡蛎等。

##### 4.1.2 试剂

4.1.2.1 去离子水或等效蒸馏水,其痕量金属含量应低于分析方法的检出限,或用未受沾污的海水。

4.1.2.2 合成洗涤剂。

##### 4.1.3 仪器和设备

仪器和设备如下:

——塑料冷冻箱:配有冰袋。用于贻贝贮存和运输时,底部应具有栅板,以免样品浸入水中;

——冰箱;

——低温冰箱;

——塑料板和尺子:用于长度测量;

- 塑料刀；
- 玻璃或陶瓷碟：制备样品用；
- 镊子：塑料制品或其他合适材料的制品；
- 高密度聚乙烯袋和塑料容器：供速冻保存样品用，装样前，应用合成洗涤剂清洗，并用蒸馏水洗净；
- 分析天平：感量 0.1 mg；
- 塑料洗瓶；
- 刮刀：供采集样品用；
- 塑料桶：容量 20 L~50 L；
- 大号金属刀：无锈斑，供切取鱼组织用；
- 匀浆器：不锈钢或其他适宜材料的制品；
- 称量瓶：容量 50 mL；
- 电热烘箱；
- 干燥箱；
- 冷冻干燥设备。

#### 4.1.4 采样与运输

##### 4.1.4.1 准备工作

用合成洗涤剂(见 4.1.2.2)清洗冷冻箱、高密度聚乙烯袋、塑料板及尺、大号金属刀、刮刀，再用蒸馏水或海水(见 4.1.2.1)漂洗干净。

##### 4.1.4.2 贻贝样品的采集

用清洁刮刀从其附着物上采集贻贝样。

选取足够数量的完好贻贝存于冷冻箱中。若需长途运输(炎热天超过 2 h)，应把贻贝样品盛于塑料桶中，将现场采集的清洁海水淋洒在贻贝上，样品保持润湿状但不能浸入水中。

若样品处理须在采样 24 h 后进行，可将贻贝样存于高密度塑料袋中，压出袋内空气，将袋口打结或热封，将此袋和样品标签一起放入聚乙烯袋中并封口，存于低温冰箱中。

##### 4.1.4.3 虾与中小型鱼样采集

按要求选取足够数量的完好的生物样，放入干净的聚乙烯袋中，应防止刺破袋子。挤出袋内空气，将袋口打结或热封，将此袋和样品标签一起放入另一聚乙烯袋中，并封口，低温冷藏。若贮存期不太长时(热天不超过 48 h)，可用冰箱或冷冻箱存放样品。

##### 4.1.4.4 大型鱼样采集

测量并记下鱼样的叉长、体重和性别。

用清洁的金属刀切下至少 100 g 肌肉组织，厚度至少 5 cm，样品处理时，切除沾污或内脏部分。存于清洁的聚乙烯袋中，挤出空气并封口，将此袋与样品标签一起放入另一聚乙烯袋中，封口，于低温冰箱中贮存。若保存时间不太长(热天不超过 48 h)，可用冰箱或冷冻箱贮放样品。

##### 4.1.4.5 样品的运输

样品采集后，若长途运输，应把样品放入样品箱(或塑料桶)中，对不需封装的样品应将现场清洁海水淋洒在样品上，保持样品润湿状(不得浸入水中)；若样品处理，应在采样 24 h 后进行，可将样品放在聚乙烯袋中，压出袋内空气，将袋口打结。将此袋和样品标签一起放入另一聚乙烯袋(或洁净的广口玻璃瓶)中，封口、冷冻保存。其他按照 GB 17378.3 规定执行。

#### 4.1.5 样品预处理

##### 4.1.5.1 准备工作

必要时将冷冻样品在冰箱(-2℃~4℃)中放置过夜，使部分解冻以便切片。

用合成洗涤剂(见 4.1.2.2)清洗塑料刀、碟、镊子、塑料板及尺和称重塑料膜，用蒸馏水或清洁海水

(见 4.1.2.1)漂洗干净。工作台用洗净的塑料膜罩上。用合成洗涤剂(见 4.1.2.2)仔细地洗手,后用蒸馏水或清洁海水(见 4.1.2.1)漂洗干净。

#### 4.1.5.2 贝类样的制备

用塑料刀或塑料刷除去贝壳外部所有的附着物。

用蒸馏水或清洁海水(见 4.1.2.1)漂洗每一个样品个体,让其自然流干,拉出足丝。用天平称个体全重,并记下重量。

用另一把塑料刀插入足丝伸出口,切断闭合肌,打开贝壳。

用蒸馏水或清洁海水(见 4.1.2.1)洗贝壳内的软组织,用塑料刀和镊子取出软组织,让水流尽。

单个体样品:将软组织放入已称重的塑料容器内,再称重,记下鲜重。盖紧,贴上标签。用尺子测量并记录贝壳长度。

多个体样品:按上述步骤将至少 10 个个体的软组织放入已知重量的塑料容器中,称重,记下鲜重。于匀浆器中匀化样品,将匀浆样放回原塑料容器,再称重,并记录总重量,计算匀浆样重。贴上样品标签。

各生物个体大小应相近,并在取出生物组织前分别测量其个体长度和总重量。

#### 4.1.5.3 虾样制备

##### 4.1.5.3.1 单个体样品

用尺子量虾体长,将虾放在聚乙烯称样膜上,称重,记下长度和鲜重。

用塑料刀将腹部与头胸部及尾部分开,小心将其内脏从腹部取出。腿全部切除。将腹部翻下,用塑料刀沿腹部外甲边缘切开,用塑料镊子取下内侧外甲并弃去。

用另一把塑料刀松动腹部肌肉,并用镊子取出肌肉。

检查性腺,记录所鉴别的性别。

用镊子将肌肉移入塑料容器中,称重并记录鲜重。盖紧容器,标上号码。将几个容器一起放入同一塑料袋中,并附样品登记清单,结紧袋口,低温冰箱中保存。

##### 4.1.5.3.2 多个体样品

按上述方法制备样品,仔细地记录各个体长度、鲜重、腹部肌肉重和性别。每个样品须包括 6 个以上性别相同、大小相近的个体肌肉。将样品放入匀浆器中匀化腹部肌肉,转入已知重量的塑料容器中盖紧,标上号码,称重,记下鲜重和其他数据。

将几个塑料容器放在同一塑料袋中,并附上样品登记清单,结紧袋口,在低温冰箱中保存。

#### 4.1.5.4 中小型鱼样制备

##### 4.1.5.4.1 单个体样品

测量鱼的叉长,并于聚乙烯称样膜上称重。鉴定性腺性别,记下叉长和体重。

用蒸馏水或清洁海水(见 4.1.2.1)洗涤鱼样,将它放在工作台上,用塑料刀切除胸鳍并切开背鳍附近自头至尾部的鱼皮。

在鳃附近和尾部,横过鱼体各切一刀;在腹部,鳃和尾部两侧各切一刀。四刀只切在鱼体一侧,且不得切太深,以免切开内脏,沾污肉片。

用镊子将鱼皮与肉片分离,谨防外表皮沾污肉片。

用另一把塑料刀将肌肉与脊椎分离,并用镊子取下肌肉。将组织盛于塑料容器中,称重并记录重量。

若一侧的肌肉量不能满足分析用量,取另一侧肌肉补充。

盖紧容器,贴上标签或记号,做好记录,于低温冰箱中保存。

##### 4.1.5.4.2 多个体样品

仔细记下各个体体长、鲜重、肌肉重。鉴定性别。个体数不应少于 6 个,且性别应相同,大小相近。

用匀浆器匀化鱼组织,将匀浆样转入已知重量的塑料容器中,盖紧,贴上标签并称重,记下匀浆样重



和其他数据。置于低温冰箱中存放。

#### 4.1.5.5 大型鱼样制备

若必要,将现场采集的样品放在 $-2^{\circ}\text{C}\sim 4^{\circ}\text{C}$ 冰箱中过夜,使部分解冻以便于切片。

用蒸馏水或清洁海水(见4.1.2.1)洗涤鱼样。将鱼样置于清洁的工作台上,剔除残存的皮和骨,用塑料刀切去表层,再用另一把塑料刀重复操作一次,留下不受污染的肌肉组织。将肌肉组织放入塑料容器中,盖紧,贴上标签,称重,将数据记入记录表,样品存于低温冰箱中。

#### 4.1.5.6 干样制备

将部分新鲜试样按4.1.6.1或4.1.6.2步骤烘干,计算干湿比,以校正水分含量。干燥后的样品用玛瑙研钵磨碎,全部过80目 $\sim$ 100目( $180\ \mu\text{m}\sim 154\ \mu\text{m}$ )尼龙筛,供痕量元素分析用。

#### 4.1.6 干重测定

##### 4.1.6.1 烘干

将称量瓶放入 $105^{\circ}\text{C}$ 烘箱,2 h后,取出称量瓶,置于干燥器中冷却30 min。

盖好瓶盖,用分析天平称重,记下重量。取5 g $\sim$ 10 g上述生物制备样于称量瓶中,盖好瓶盖,再称重( $\pm 0.5\ \text{mg}$ )并记下重量。

将盛样品的称量瓶半开盖放入 $105^{\circ}\text{C}$ 烘箱中,24 h后取出,置于干燥器中冷却30 min。盖好瓶盖后称重并记录所称重量。

重复烘干操作,至前后两次烘干后的重量差小于总重量的0.5%。计算干重和干湿比。

##### 4.1.6.2 冷冻干燥

对类脂物含量高的生物样品,不能烘干至恒重,则应用冷冻干燥。准确称取1 g $\sim$ 2 g上述生物制备样于干净的冷冻干燥的样品容器中,冷冻干燥24 h后称重一次。再次冷冻干燥24 h,再称重。两次称重的重量差应小于总重量的0.5%。否则,应继续干燥至符合要求。计算干重和干湿比。

#### 4.1.7 注意事项

本规定执行中应注意如下事项:

- 在实验室附近采集贻贝,不存在特殊的运输和贮藏问题。运往实验室时,应使贻贝样通风并用海水保持润湿。采自潮间带的贻贝,在空气中可生存24 h。运输时不应将贻贝放在水中;
- 手洗净之后,不应接触解剖组织,应戴上手套;若条件许可,准备工作和样品制备均应在洁净条件下进行;
- 制备多个体样品时,应取性别相同、个体大小相近的生物。取出软组织之前,应分别测量各个体的体长和重量;
- 样品消化前,将盛有样品的容器总重量与贮存时之重量进行比较,可发现贮存期间样品是否失重;
- 不同部位肌肉的痕量金属含量可能存在差别,故实际样品的有关资料应尽可能记录详细;
- 用于有机氯农药和石油烃测定的生物样品,样品采集和预处理的设备和试剂作适当的相应改变,应避免采用塑料器皿和含有卤代烃试剂;
- 生物体中总汞及有害有机物的测定,不应用干燥样品,应用湿样测定,结果仍以干样中被测物的含量来表示。

#### 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 $105^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ ,干燥2 h。

4.2.2 标准溶液配制中,所有的移液管和容量瓶均应进行检定或容量校正。

4.2.3 除另有注明外,所用容器的净化均先用硝酸溶液(1+3)浸泡2 d $\sim$ 3 d后,再用去离子水仔细淋洗干净,晾干后备用。

4.2.4 pH值除注明测量方法外,均可用精密或广泛pH试纸测量。

4.2.5 为检查分析结果的质量,应从一批分析样中按表1任意抽取检查样,分别装袋并另编样号,将基

本样与检查样交分析测试人员,按以下要求进行测定:

- 抽查样的测项与基本样相同;
- 当分析样数量较多时,基本样与检查样可不应安排在同批内进行测试;
- 测试所得结果按表 2 所列双样相对偏差值控制分析质量。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称样测定;
- 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;
- 当某测项双样检查结果超差率小于 30% 时,超差的样品应重新称样进行测定,直至新测定结果合格为止。按平行双样的均值报出结果;
- 每批分析的样品(20 个左右)应插入 2 个~3 个有证标准物质样品(另行编号),以检验有无系统误差。

表 1 从分析样中抽取检查样的比例

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

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	计算: $\frac{ A-B }{A+B} \times 100$

#### 4.3 说明

- 4.3.1 各种酸碱的密度( $\rho$ )是指 20℃ 时的质量除以体积,单位为 g/mL。
- 4.3.2 干燥剂在不指明具体名称时,均指变色硅胶。
- 4.3.3 所配制的元素的标准溶液的浓度均指该元素的浓度。
- 4.3.4 没有指明溶剂的溶液都是水溶液。

### 5 总汞

#### 5.1 原子荧光法

##### 5.1.1 适用范围和应用领域

本方法适用于海洋生物体中总汞的测定。

本方法为仲裁方法。

##### 5.1.2 方法原理

在硝酸-高氯酸消化体系中,生物体中的汞全量转化为汞离子进入溶液。用硼氢化钾作为还原剂将溶液中的汞离子还原成汞蒸汽。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,用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( $\text{HNO}_3$ ): $\rho=1.42$  g/mL,优级纯。
- 5.1.3.2 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ):优级纯。
- 5.1.3.3 盐酸( $\text{HCl}$ ): $\rho=1.19$  g/mL,优级纯。
- 5.1.3.4 草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )。
- 5.1.3.5 硼氢化钾( $\text{KBH}_4$ )。
- 5.1.3.6 氢氧化钾( $\text{KOH}$ ):优级纯。
- 5.1.3.7 硝酸溶液(1+19):将 1 体积硝酸(见 5.1.3.1)与 19 体积水混合。

5.1.3.8 草酸溶液(1%):称取 10 g 草酸(见 5.1.3.4)溶解于 1 000 mL 去离子水中,置于棕色试剂瓶中保存。

5.1.3.9 硼氢化钾溶液(0.05 g/L):称取 1 g 氢氧化钾(见 5.1.3.6)溶于 200 mL 去离子水中,加入 0.5 g 硼氢化钾(见 5.1.3.5)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。

5.1.3.10 汞标准贮备溶液(1.00 g/L):准确称取 0.135 4 g 氯化汞( $\text{HgCl}_2$ , 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 5.1.3.7)溶解后,全量转入 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(见 5.1.3.7)至标线,混匀。

5.1.3.11 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 5.1.3.10)置于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(见 5.1.3.7)至标线,混匀。

5.1.3.12 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 5.1.3.11)置于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(见 5.1.3.7)至标线,混匀。

5.1.3.13 汞标准使用溶液(10.0  $\mu\text{g/L}$ ):移取 10.00 mL 汞标准中间溶液 B(见 5.1.3.12)置于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(见 5.1.3.7)至标线,混匀。

#### 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、1 000 mL;
- 电加热板;
- 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、10 mL 硝酸(见 5.1.3.1)和 10 mL 盐酸(见 5.1.3.3),再分别加入 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL 汞标准使用溶液(见 5.1.3.13),用去离子水定容至标线,混匀。

5.1.5.1.2 向原子荧光光度计的氢化物发生器中依次加入汞标准系列溶液各 2 mL,分别测定标准空白荧光强度( $I_0$ )和标准样品荧光强度( $I_i$ )。

5.1.5.1.3 将数据记入表 A.1 中,以荧光强度( $I_i - I_0$ )为纵坐标,以汞的质量(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 生物干样或 1 g~5 g 生物湿样( $\pm 0.000$  1g),放入 50 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(见 5.1.3.1),1 mL 高氯酸(见 5.1.3.2),盖上表面皿,放置过夜。次日将样品置于 140 $^{\circ}\text{C}$ ~160 $^{\circ}\text{C}$ 电热板上加热,消化至黄棕色烟雾散尽,消化液清亮透明,近无色或浅黄色为止。取下冷却至室温,加入 5 mL 盐酸(见 5.1.3.3),全量转移到 50 mL 容量瓶中,用 1%草酸溶液(见 5.1.3.8)定容至标线,混匀,静置 20 min 后测试。

5.1.5.2.2 除不加生物样品外,其余步骤完全等同于样品消化(见 5.1.5.3.1)。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 5.1.5.3.2)和样品消化液(见 5.1.5.3.1)加入到原子荧光光度计的氢化物发生器中,分别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质量(ng),或用线性回归方程计算得出汞的质量(ng)。

### 5.1.6 记录和计算

将测定结果记入表 A.2 中,按式(1)计算生物体中汞的含量:

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

式中:

- $w_{\text{Hg}}$ ——生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  $0.052 \times 10^{-6}$  时,再现性相对标准偏差为 8%;平均相对误差为 1%;重复性相对标准偏差为 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;
- 对含碘量高的生物样品,应加入适量的硝酸银消除碘对测定的干扰;
- 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;
- 生物样品取样量较大时,可适当增加硝酸用量;
- 每批生物样品测定完成后,用酸性高锰酸钾溶液清洗荧光光度计的氢化物发生器,并用水洗净;
- 标准系列溶液的介质组成应尽可能与试样消化液组成相近;
- 所用的试剂,特别是硝酸和盐酸,在使用前应作空白试验;
- 适当地调节样品的称取量,确保测得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

本方法适用于海洋生物体中总汞的测定。对含碘量高的生物样品,应添加适量硝酸银消除碘对测定的干扰。

### 5.2.2 方法原理

以五氧化二钒作催化剂,用硝酸-硫酸消化生物样品,将有机汞全部转化为无机汞,再用氯化亚锡将汞离子还原成金属汞,用气-液平衡开路吸气冷原子吸收测定系统于 253.7 nm 波长测定总汞含量。

### 5.2.3 试剂及其配制

- 5.2.3.1 五氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_5$ )。
- 5.2.3.2 无水氯化钙( $\text{CaCl}_2$ ),用于装填干燥管。
- 5.2.3.3 硝酸( $\text{HNO}_3$ ): $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ 。
- 5.2.3.4 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ ,优级纯。
- 5.2.3.5 盐酸( $\text{HCl}$ ): $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ 。
- 5.2.3.6 硫酸溶液(0.5 mol/L):在不断搅拌下,将 28 mL 硫酸(见 5.2.3.4)缓慢加入 972 mL 水中。
- 5.2.3.7 盐酸溶液(1+1):将盐酸(见 5.2.3.5)与等体积水混合。
- 5.2.3.8 硝酸溶液(1+19):1 份硝酸(见 5.2.3.3)与 19 份水混合。
- 5.2.3.9 氯化亚锡溶液(100 g/L):称取 10 g 氯化亚锡于烧杯中,加入 100 mL 盐酸溶液(见 5.2.3.7),加热至溶解,冷却后装于棕色瓶内,使用时用等体积水稀释。若汞含量高,可用鼓泡法去除,直至溶液中

汞含量不能检出。

5.2.3.10 低汞海水:表层海水经滤纸过滤,每升海水缓慢加入 28 mL 硫酸(见 5.2.3.4)酸化,海水汞含量应低于  $0.005 \mu\text{g/L}$ 。

5.2.3.11 汞标准贮备溶液( $1.00 \text{ mg/mL}$ ):称取  $0.1354 \text{ g}$  氯化汞( $\text{HgCl}_2$ ,预先在硫酸干燥器中干燥)于  $10 \text{ mL}$  烧杯中,用硝酸溶液(见 5.2.3.8)溶解。全量转入  $100 \text{ mL}$  量瓶中,用硝酸溶液(见 5.2.3.8)稀释至标线,混匀。保存期一年。

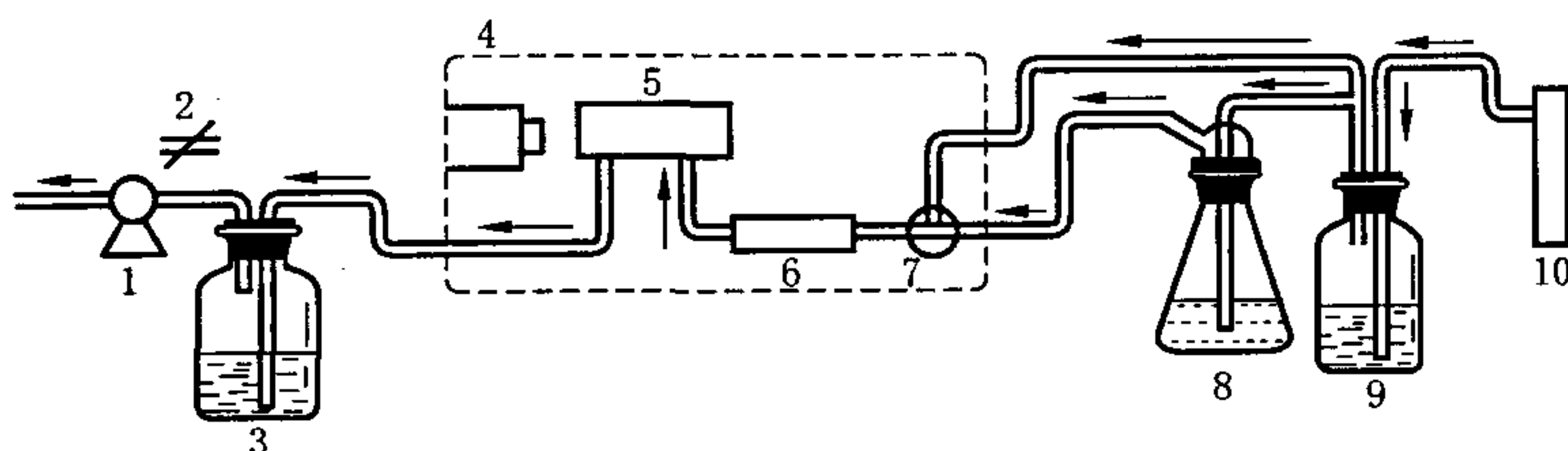
5.2.3.12 汞标准中间溶液( $10.0 \mu\text{g/mL}$ ):量取  $1.00 \text{ mL}$  汞标准贮备溶液(见 5.2.3.11)于  $100 \text{ mL}$  量瓶中,用硝酸溶液(见 5.2.3.8)稀释至标线,混匀。保存期 7 d。

5.2.3.13 汞标准使用溶液( $0.100 \mu\text{g/mL}$ ):量取  $1.00 \text{ mL}$  汞标准中间溶液(见 5.2.3.12)于  $100 \text{ mL}$  量瓶中,用硫酸溶液(见 5.2.3.6)稀释至标线,混匀。当天配制。

#### 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:250 mL 锥形洗瓶改制,将洗瓶通气管下端截断,使管端刚离开待测溶液液面;
- 电热板;
- 容量瓶:容量  $50 \text{ mL}$ 、 $100 \text{ mL}$ ;
- 移液管:容量  $1 \text{ mL}$ 、 $2 \text{ mL}$ 、 $5 \text{ mL}$ 、 $10 \text{ mL}$ ;
- 烧杯:容量  $50 \text{ mL}$ 、 $100 \text{ mL}$ 、 $1000 \text{ mL}$ ;
- 实验室常备仪器及设备。



- 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——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

按以下步骤绘制标准曲线:

- a) 取 6 个  $250 \text{ mL}$  汞蒸气发生瓶,加  $100 \text{ mL}$  低汞海水(见 5.2.3.10),然后分别加入  $0 \text{ mL}$ 、 $0.10 \text{ mL}$ 、 $0.20 \text{ mL}$ 、 $0.30 \text{ mL}$ 、 $0.40 \text{ mL}$ 、 $0.50 \text{ mL}$  汞标准使用溶液(见 5.2.3.13),混匀;
- b) 将测汞仪上的三通开关转至调零档,以  $1 \text{ L/min} \sim 1.5 \text{ L/min}$  流量的空气流通过光吸收池;
- c) 将汞蒸气发生瓶依次连接于测汞仪上,加入  $2 \text{ mL}$  氯化亚锡溶液(见 5.2.3.9),迅速塞紧汞蒸气发生瓶的塞子,振摇  $1 \text{ min}$ ;

- d) 调节测汞仪零点,将三通开关转到测定档,测定吸光值( $A_i$ )及标准空白吸光值( $A_0$ );
- e) 将数据填入表 A.3 中。以吸光值  $A_i - A_0$  为纵坐标,相应的汞含量( $\mu\text{g}$ )为横坐标,绘制标准曲线。

#### 5.2.5.2 样品消化

准确称取 2.5 g( $\pm 0.0001$  g)湿样,放入 100 mL 烧杯中,加入 40 mg 五氧化二钒(见 5.2.3.1),8 mL 硝酸(见 5.2.3.3),盖上表面皿,置于  $140^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$  电热板上加热 10 min。取下,稍冷后加入 15 mL 硫酸(见 5.2.3.4),继续加热 20 min。取下,稍冷后加 10 mL 水,再加热 30 min,取下,冷却后全量转入 100 mL 量瓶中,加水稀释至标线,混匀。此液为样品消化液。同时制备分析空白试液。

#### 5.2.5.3 样品测定

量取适量样品消化液(见 5.2.5.2)于汞蒸气发生瓶中,加水至 100 mL。其余按 5.2.5.1.b)~5.2.5.1.d)步骤测定吸光值( $A_s$ )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汞的量( $\mu\text{g}$ )。

#### 5.2.6 记录与计算

将测定数据填入表 A.4 中,按式(2)计算样品干样中汞的含量:

$$w_{\text{Hg}} = \frac{mV_1}{V_2MF} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- $w_{\text{Hg}}$ ——生物干样中总汞的含量(质量分数, $10^{-6}$ );
- $m$ ——从标准曲线上查得的汞的量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );
- $V_1$ ——样品消化液的体积,单位为毫升(mL);
- $V_2$ ——测定分样体积,单位为毫升(mL);
- $M$ ——样品的称取量,单位为克(g);
- $F$ ——样品的干湿比。

#### 5.2.7 精密度和准确度

汞含量为  $0.25 \times 10^{-6}$  时,相对标准偏差为 4%;4 个实验室测定同一牡蛎互校样,相对标准偏差为 9.1%。

#### 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,本方法所用试剂均为分析纯,水为去离子水或等效纯水;
- 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;
- 用过的汞蒸气发生瓶,应用酸性高锰酸钾溶液漂洗,用水洗净;
- 绘制汞标准曲线时,也可用氯化钠溶液代替低汞海水。

## 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

本法适用于海洋生物体中铜、铅和镉的连续测定。

本方法为仲裁方法。

#### 6.1.2 方法原理

生物样品经硝酸-过氧化氢消化,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 硝酸( $\text{HNO}_3$ ): $\rho = 1.42$  g/mL,优级纯,经石英亚沸蒸馏器蒸馏。

6.1.3.2 过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):30%。

6.1.3.3 硝酸溶液(1+2):1体积的硝酸(见6.1.3.1)和2体积的水混合。

6.1.3.4 硝酸溶液(1+99)1体积的硝酸(见6.1.3.1)和99体积的水混合。

6.1.3.5 铜、铅和镉标准贮备溶液(1.000 mg/mL):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,用水润湿,加硝酸溶液(见6.1.3.3)溶解,必要时加热直至溶解完全。分别全量转入3只100 mL量瓶中,加硝酸溶液(见6.1.3.3)至标线,混匀。

6.1.3.6 铜、铅和镉标准中间溶液:分别移取2.0 mL铜标准贮备液(见6.1.3.5),1.0 mL铅标准贮备液(见6.1.3.5)和0.20 mL镉标准贮备液(见6.1.3.5)于同一100 mL量瓶中,用硝酸溶液(见6.1.3.4)稀释至标线,混匀。此溶液铜为20.0 μg/mL,铅为10.0 μg/mL,镉为2.0 μg/mL。

6.1.3.7 铜、铅和镉标准使用溶液:量取1.00 mL铜、铅和镉标准中间溶液(见6.1.3.6)于100 mL量瓶中,用硝酸溶液(见6.1.3.4)稀释至标线,混匀。此溶液铜为0.20 μg/mL,铅为0.10 μg/mL,镉为0.02 μg/mL。

#### 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;
- 空心阴极灯;
- 氩气钢瓶:纯度99.99%;
- 洁净工作台(洁净100级);
- 电热板。

#### 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,分别移入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6.1.3.7),加硝酸溶液(见6.1.3.4)稀释至标线,混匀。
- b) 移取20 μL试液,按选定的仪器工作条件,测定标准系列溶液的吸光值(A<sub>i</sub>)和标准空白值(A<sub>0</sub>);
- c) 将数值记入表A.5中,以吸光值(A<sub>i</sub>-A<sub>0</sub>)为纵坐标,相应金属元素的浓度(μg/mL)为横坐标,绘制标准曲线。

##### 6.1.5.2 样品消化

6.1.5.2.1 准确称取0.1 g(±0.000 1 g)干样于50 mL烧杯中,用几滴水湿润样品,加入2 mL硝酸(见6.1.3.1),盖上表面皿,置于电热板上,低温加热至泡沫基本消失。

6.1.5.2.2 取下烧杯,缓慢地加入0.5 mL过氧化氢(见6.1.3.2),盖上表面皿,于电热板160℃~200℃加热约20 min,补加1 mL过氧化氢(见6.1.3.2),继续加热并蒸至约剩1 mL。

6.1.5.2.3 再加1 mL硝酸(见6.1.3.1),1.5 mL过氧化氢(见6.1.3.2),盖上表面皿,于电热板160℃~200℃加热,并蒸至约0.5 mL,全量转入10 mL具塞比色管中,加水至标线,混匀。同时制备分析空白样品。

##### 6.1.5.3 样品测定

量取20 μL样品消化液,按选定的仪器技术参数测定相应金属元素的吸光值(A<sub>s</sub>);同时,测定分析空白样品吸光值(A<sub>b</sub>)。以(A<sub>s</sub>-A<sub>b</sub>)的值从标准曲线上查出相应金属元素的浓度(μg/mL)。

#### 6.1.6 记录与计算

将测得数据记入表A.6中,按式(3)计算生物体干样中铜、铅和镉的含量。

$$w_{Me} = \frac{\rho_{Me} V}{M} \dots \dots \dots (3)$$

式中:

$w_{Me}$ ——生物体干样中铜、铅和镉的含量(质量分数,  $10^{-6}$ );

$\rho_{Me}$ ——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( $\text{mL}$ );

$M$ ——干样品称取量,单位为克( $\text{g}$ )。

### 6.1.7 精密度和准确度

铜:六个实验室测定同一互校生物样,测定结果的再现性相对标准偏差为 1.6%。

铅:平行 6 次测定三种生物样品,相对标准偏差分别为 7.5%, 6.4% 和 2.7%;五个实验室测定生物样品(牡蛎),平均值为  $1.68 \times 10^{-6}$ ,再现性标准偏差为 1.1%;六个实验室测定铅含量为  $0.54 \times 10^{-6}$  的标准物质,相对误差平均为 3.7%。

镉:平行 6 次测定三种生物样品,相对标准偏差分别为 13%、2.8% 和 3.6%;五个实验室测定镉含量为  $0.067 \times 10^{-6}$  的标准物质,误差平均为 7.2%;五个实验室分析同一生物样品(牡蛎),再现性相对标准偏差为 8.2%。

### 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,本方法所用试剂均为分析纯,水为二次去离子水或等效纯水;

——试验用器皿用硝酸溶液(1+3)浸泡 24 h 以上,洗净,使用前用二次去离子水淋洗干净,并检查空白是否合格;

——样品消化时,应始终盖上表面皿;

——不同型号的无火焰原子吸收分光光度计,自行选定仪器最佳技术参数。

## 6.2 阳极溶出伏安法

### 6.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋生物体中铜的测定。

### 6.2.2 方法原理

生物样经硝酸-过氧化氢消化,用柠檬酸三铵掩蔽干扰离子。在 pH 值为  $8.2 \pm 0.2$  的乙二胺介质中,当在工作电极上施加一定电压进行电解时,铜被还原并沉积在悬滴汞电极上形成铜-汞齐,然后进行反向电压扫描,汞中的金属铜被氧化溶出,所产生的氧化电流与溶液中铜的浓度呈正比关系,借以进行定量测定。

### 6.2.3 试剂及其配制

6.2.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ): $\rho=1.42 \text{ g}/\text{mL}$ ,超纯。

6.2.3.2 过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ ):30%。

6.2.3.3 盐酸( $\text{HCl}$ ): $\rho=1.19 \text{ g}/\text{mL}$ ,超纯。

6.2.3.4 柠檬酸三铵溶液(50 g/L):称取 5 g 柠檬酸三铵( $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7$ )于 150 mL 烧杯中,加水溶解后,转入 100 mL 量瓶,加水至标线,混匀。

6.2.3.5 乙二胺( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ):经等温扩散法提纯。

6.2.3.6 精密 pH 试纸:pH 为 7.6~8.5。

6.2.3.7 铜标准贮备溶液(1.000 mg/mL):见 6.1.3.5。

6.2.3.8 铜标准中间溶液(10.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):量取 1.00 mL 铜标准贮备溶液(见 6.2.3.7)于 100 mL 量瓶中,加入 1.0 mL 盐酸(见 6.2.3.3),加水至标线,混匀。

6.2.3.9 铜标准使用溶液(2.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):量取 20.0 mL 铜标准中间溶液(见 6.2.3.8)于 100 mL 量瓶中,加水至近 100 mL,用乙二胺溶液(见 6.2.3.5)调节 pH 值为 3~4,加水至标线,混匀。使用时配制。

### 6.2.4 仪器及设备

仪器和设备如下:



- 极谱仪:具有向正电压方向扫描的功能。若用脉冲阳极溶出伏安法,需用脉冲极谱仪;
- 记录仪:配用仪器自带的图形记录仪或 X-Y 函数记录仪;
- 电极:
  - a) 工作电极:悬滴汞电极;
  - b) 参比电极:Ag/AgCl 电极;
  - c) 辅助电极:铂金电极;
- 电解池:规格及形状须一致;
- 恒速电磁搅拌器;
- 电热板:温度可调,铺有薄型石棉板或 3 cm 厚细砂;
- 电炉:铺有石棉网;
- 精密微量移液管:容量 100  $\mu\text{L}$ , 400  $\mu\text{L}$ , 1 000  $\mu\text{L}$ ;
- 实验室常备仪器及设备。

## 6.2.5 分析步骤

### 6.2.5.1 样品消化

准确称取 0.25 g ( $\pm 0.000 1$  g) 干样于 50 mL 烧杯中,加几滴水湿润,加入 2 mL 硝酸(见 6.2.3.1),盖上表面皿,于电热板上低温加热,待泡沫基本消失后,缓慢地加入 1 mL 过氧化氢(见 6.2.3.2),于 160 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$  蒸至近干,分别补加 0.5 mL 硝酸和过氧化氢,蒸至近干,再重复一次。用水洗净表面皿,洗涤液并入消化液中,移去表面皿。继续蒸干后移到电炉上,约 450 $^{\circ}\text{C}$  加热至不溶物呈白色(除尽有机物质),加入 2 mL 盐酸(见 6.2.3.3),于高温电热板上蒸干。取下冷却,加入 1 mL 盐酸溶液(1+1),于电热板上微热浸取不溶物,全量转入 50 mL 量瓶中,加水至标线,混匀,制成样品消化溶液,同时制备分析空白样品。

### 6.2.5.2 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(见 6.2.5.1)于电解池中,加入 100  $\mu\text{L}$  柠檬酸三铵溶液(见 6.2.3.4),混匀。用乙二胺(见 6.2.3.5)调节 pH 值为  $8.2 \pm 0.2$  用精密 pH 试纸(见 6.2.3.6)检验;
- b) 接通仪器(测定前开机预热 20 min)。将三个电极插入电解池中,输入选定的仪器参数;
- c) 启动运转旋钮,待运转结束,记下峰电流值  $I_{s1}$ ;
- d) 加入 100  $\mu\text{L}$  铜标准使用溶液(见 6.2.3.9),下同 6.2.5.2.c) 操作,记下峰电流值  $I_{s2}$ 。

### 6.2.5.3 空白的测定

按 6.2.5.2 步骤测定分析空白样品,并记下空白峰电流值  $I_{b1}$  和添加铜标准溶液后的峰电流值  $I_{b2}$ 。

### 6.2.6 记录与计算

将所测得的峰电流值记入表 A.7 中,按式(4)计算样品中铜的含量:

$$w_{\text{Cu}} = \left( \frac{I_{s1}}{I_{s2} - I_{s1}} - \frac{I_{b1}}{I_{b2} - I_{b1}} \right) \frac{V_2 \rho_{\text{Cu}} V_0}{V_1 M} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- $w_{\text{Cu}}$ ——生物体干样中铜的含量(质量分数,  $10^{-6}$ );
- $I_{s1}$ ——样品消化液的峰电流值,单位为纳安(nA)、毫米(mm)或格;
- $I_{s2}$ ——样品消化液加入铜标准使用溶液后所得的峰电流值,单位为纳安(nA)、毫米(mm)或格;
- $I_{b1}$ ——分析空白的峰电流值,单位为纳安(nA)、毫米(mm)或格;
- $I_{b2}$ ——分析空白液添加铜标准使用液后的峰电流值,单位为纳安(nA)、毫米(mm)或格;
- $V_0$ ——样品消化液的体积,单位为毫升(mL);
- $V_1$ ——测定时量取样品消化液的体积,单位为毫升(mL);

$V_2$ ——加入铜标准使用溶液的体积,单位为毫升(mL);

$\rho_{\text{Cu}}$ ——铜标准使用溶液的浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$M$ ——样品的称样重量,单位为克(g)。

### 6.2.7 精密度和准确度

4个实验室测定同一生物样品(牡蛎),平均值为 $65.3 \times 10^{-6}$ ,再现性相对标准偏差为11%;测定铜含量为 $17.2 \times 10^{-6}$ 的标准物质时,相对误差平均为3.0%。

### 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,水为二次去离子水或等效纯水;

——消化液中有有机物质应除尽,否则会导致铜的测定结果偏低,甚至出现不正常溶出峰;

——悬汞滴体积须一致;

——电解池的容积、几何形状及电极的位置应保持一致;

——悬汞滴表面或毛细管口上部不应有气泡;

——搅拌速率应恒定;

——电解时间、扫描速率、脉冲高度等均影响峰电流应严加控制,力求一致;

——毛细管沾污常会引起电流峰不重现,溶出曲线混乱或毛细管内汞线断开。毛细管不使用时,应在空气中干燥贮存。毛细管在浸入新的溶液之前应先挤出一滴汞;

——所用玻璃器皿应用硝酸浸泡1 d以上,用二次去离子水反复洗净,再用无铜蒸馏水淋洗一遍。

精密微量移液管的吸头用同法浸泡及洗净后,于低温(低于 $60^\circ\text{C}$ )烘干,可反复使用;

——使用不同型号的极谱仪,应选择最佳仪器工作条件。

## 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

本法适用于海洋生物中铜的测定。

### 6.3.2 方法原理

生物干样经硝酸-过氧化氢消化,于324.7 nm波长处直接进行火焰原子吸收分光光度测定。

### 6.3.3 试剂及其配制

6.3.3.1 过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ ):30%。

6.3.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ): $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ ,优级纯。

6.3.3.3 硝酸溶液(1+99):1体积硝酸(见6.3.3.2)与99体积水混合。

6.3.3.4 铜标准贮备溶液( $1.000 \text{ mg/mL}$ ):见6.1.3.5。

6.3.3.5 铜标准中间溶液( $100 \mu\text{g/mL}$ ):量取10.0 mL铜标准贮备溶液(见6.3.3.4)于100 mL量瓶中,加硝酸溶液(见6.3.3.3)至标线,混匀。

6.3.3.6 铜标准使用溶液( $10.0 \mu\text{g/mL}$ ):量取10.0 mL铜标准中间溶液(见6.3.3.5)于100 mL量瓶中,加硝酸溶液(见6.3.3.3)至标线,混匀。

### 6.3.4 仪器及设备

仪器和设备如下:

——火焰原子吸收分光光度计;

——铜空心阴极灯;

——空气压缩机;

——乙炔钢瓶;

——洁净工作台;

——实验室常备仪器及设备。

### 6.3.5 分析步骤

#### 6.3.5.1 绘制标准曲线

6.3.5.1.1 移取 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 6.3.3.6)于 10 mL 具塞比色管中,加水至标线,混匀。按选定的仪器技术参数,用水调零,测定吸光值( $A_i$ )。

6.3.5.1.2 将数据记入表 A.8 中,以吸光值( $A_i - A_0$ )为纵坐标,相应的铜的浓度( $\mu\text{g/mL}$ )为横坐标,绘制标准曲线。

#### 6.3.5.2 样品的消化

6.3.5.2.1 准确称取 0.2 g( $\pm 0.0001$  g)干样于 50 mL 烧杯中,用几滴水湿润样品,加入 2 mL 硝酸(见 6.3.3.2),盖上表面皿,于电热板上低温加热至泡沫基本消失。

6.3.5.2.2 取下烧杯,缓慢地加入 0.5 mL 过氧化氢(见 6.3.3.1),盖上表面皿,于电热板  $160^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$  加热 2 min 左右。补加 1 mL 过氧化氢(见 6.3.3.1),继续加热并蒸至约 1 mL。

6.3.5.2.3 再加 1 mL 硝酸(见 6.3.3.2),1.5 mL 过氧化氢(见 6.3.3.1),盖上表面皿,于电热板  $160^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$  加热,并蒸发至约 0.5 mL。冷却后,全量转入 10 mL 具塞比色管中,加水至标线,混匀,制得样品消化液,同时,制备分析空白样品。

#### 6.3.5.3 样品测定

按选定的仪器测定参数,用水调零,测定样品制备液的吸光值( $A_s$ )和分析空白样品吸光值( $A_b$ )。以( $A_s - A_b$ )值从标准曲线上查出相应的铜浓度( $\mu\text{g/mL}$ )。

#### 6.3.6 记录与计算

将测得的数据记入表 A.9 中,按式(5)计算生物样品的铜含量:

$$w_{\text{Cu}} = \rho_{\text{Cu}} V / M \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$w_{\text{Cu}}$ ——生物体干样中铜的含量(质量分数,  $10^{-6}$ );

$\rho_{\text{Cu}}$ ——从标准曲线上查得的铜的浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$V$ ——样品制备液的体积,单位为毫升(mL);

$M$ ——样品称取量,单位为克(g)。

#### 6.3.7 精密度和准确度

6 个实验室测定同一生物样(牡蛎),再现性相对标准偏差为 2.7%。

#### 6.3.8 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,水为二次去离子水或等效纯水;

——试验用器皿用硝酸溶液(1+3)浸泡 24 h 以上,洗净,使用前用二次去离子水淋洗干净,并检查空白是否合格;

——样品消化时,须始终盖上表面皿;

——不同型号的原子吸收分光光度计,须选定仪器最佳技术参数。

## 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 阳极溶出伏安法

#### 7.2.1 适用范围和应用领域

本方法适用于海洋生物体中铅的测定。

#### 7.2.2 方法原理

生物干样经硝酸-过氧化氢消化,在 pH 值为 2.0~2.5 的介质中,当对工作电极施加一定电压进行

电解时,铅被还原并沉积在悬滴汞电极上形成铅-汞齐。然后进行反向电压扫描,汞齐中的金属铅被氧化溶出,其氧化电流与溶液中铅的浓度呈正比关系,以此进行定量测定。

### 7.2.3 试剂及其配制

7.2.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ): $\rho=1.42\text{ g/mL}$ ,超纯。

7.2.3.2 过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ ):30%。

7.2.3.3 盐酸( $\text{HCl}$ ): $\rho=1.18\text{ g/mL}$ ,超纯。

7.2.3.4 氨水( $\text{NH}_4\text{OH}$ ):用 $\rho=0.90\text{ g/mL}$ 的氨水经等温扩散法提纯。

7.2.3.5 精密 pH 试纸:pH0.5~5.0。

7.2.3.6 铅标准贮备溶液( $1.000\text{ mg/mL}$ ):见 6.1.3.5。

7.2.3.7 铅标准中间溶液( $10.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ ):量取  $1.00\text{ mL}$  铅标准贮备溶液(见 7.2.3.6)于  $100\text{ mL}$  容量瓶中,加入  $1\text{ mL}$  盐酸(见 7.2.3.3),加水至标线,混匀。

7.2.3.8 铅标准使用溶液( $1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ ):量取  $10.0\text{ mL}$  铅标准中间溶液(见 7.2.3.7)于  $100\text{ mL}$  容量瓶中,加水至近  $100\text{ mL}$ ,用氨水(见 7.2.3.4)调节 pH 值为  $2.0\sim 2.5$ ,加水至标线,混匀。

### 7.2.4 仪器及设备

仪器及设备见 6.2.4。

### 7.2.5 分析步骤

#### 7.2.5.1 样品消化

样品消化见 6.2.5.1。

#### 7.2.5.2 样品的测定

7.2.5.2.1 量取  $10.0\text{ mL}$  样品消化液于电解池中,用氨水(见 7.2.3.4)调节 pH 值为  $2.0\sim 2.5$ ,并用精密 pH 试纸(见 7.2.3.5)检验。

7.2.5.2.2 接通仪器(测定前开机预热  $20\text{ min}$ )。将三个电极插入电解池中,输入选定的仪器技术参数。

7.2.5.2.3 启动仪器的运转旋钮,待运转结束后,记下峰电流值  $I_{s1}$ 。

7.2.5.2.4 在原溶液中加入  $100\text{ }\mu\text{L}$  铅标准使用溶液(见 7.2.3.8),以下操作同 7.2.5.2.3,记下峰电流值  $I_{s2}$ 。

#### 7.2.5.3 空白的测定

按 7.2.5.2 步骤测定分析空白制备液的峰电流值  $I_{b1}$  和添加铅标准后的峰电流值  $I_{b2}$ 。

### 7.2.6 记录与计算

将所测得的峰电流值记入表 A.7 中,按式(6)计算样品中铅的含量:

$$\omega_{\text{Pb}} = \left( \frac{I_{s1}}{I_{s2} - I_{s1}} - \frac{I_{b1}}{I_{b2} - I_{b1}} \right) \frac{V_2 \rho_{\text{Pb}} V_0}{V_1 M} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$\omega_{\text{Pb}}$ ——生物体干样中铅的含量(质量分数, $10^{-6}$ );

$I_{s1}$ ——样品消化液的峰电流值,单位为纳安(nA)、毫米(mm)或格;

$I_{s2}$ ——样品消化液加入铅标准使用溶液后所得峰电流值,单位为纳安(nA)、毫米(mm)或格;

$I_{b1}$ ——分析空白试液的峰电流值,单位为纳安(nA)、毫米(mm)或格;

$I_{b2}$ ——分析空白试液加入铅标准使用溶液后所得峰电流值,单位为纳安(nA)、毫米(mm)或格;

$V_0$ ——样品消化液的体积,单位为毫升(mL);

$V_1$ ——测定时量取样品消化液的体积,单位为毫升(mL);

$V_2$ ——加入铅标准使用溶液的体积,单位为毫升(mL);

$\rho_{\text{Pb}}$ ——铅标准使用溶液的浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$M$ ——样品称取量,单位为微克(g)。

### 7.2.7 精密度和准确度

铅含量为  $1.98 \times 10^{-6}$  时,测定结果的平均值为  $1.94 \times 10^{-6}$ ,再现性相对标准偏差为 5.2%;含量为  $0.54 \times 10^{-6}$  时,测定结果的相对误差为 5.8%。

### 7.2.8 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,水为去离子水或等效纯水;
- 使用不同型号的极谱仪,应选择最佳仪器工作条件;
- 其他见 6.2.7。

## 7.3 火焰原子吸收分光光度法

### 7.3.1 适用范围和应用领域

本方法适用于海洋生物样品中铅的测定。

### 7.3.2 方法原理

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

### 7.3.3 试剂及其配制

7.3.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ): $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ ,优级纯。

7.3.3.2 硝酸溶液(1+3):用 1 体积硝酸(见 7.3.3.1)与 3 体积的水混匀。

7.3.3.3 硝酸溶液(1+99):用 1 体积硝酸(见 7.3.3.1)与 99 体积的水混匀。

7.3.3.4 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ): $\rho=1.67 \text{ g/mL}$ ,优级纯。

7.3.3.5 盐酸( $\text{HCl}$ ): $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ ,优级纯。

7.3.3.6 盐酸溶液(1 mol/L):将 84 mL 盐酸(见 7.3.3.5)用水稀释至 1 L。

7.3.3.7 抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )。

7.3.3.8 甲基异丁酮( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ ):简称 MIBK。

7.3.3.9 碘化钾溶液(4 mol/L):溶解 166 g 碘化钾(KI)于水中,加水至 250 mL,贮于棕色试剂瓶中,暗处保存。

7.3.3.10 铅标准贮备溶液(1.000 mg/mL):见 6.1.3.5。

7.3.3.11 铅标准使用溶液(10.0  $\mu\text{g/mL}$ ):量取 1.00 mL 铅标准贮备溶液(见 7.3.3.10)于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(见 7.3.3.3)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;
- 空气压缩机;
- 乙炔钢瓶;
- 精密可调微量移液管:100  $\mu\text{L}$ ;
- 实验室常备仪器及设备。

### 7.3.5 分析步骤

#### 7.3.5.1 绘制标准曲线:

按以下步骤绘制标准曲线:

- a) 取 6 个 25 mL 量瓶,分别加入 0  $\mu\text{L}$ 、60  $\mu\text{L}$ 、120  $\mu\text{L}$ 、180  $\mu\text{L}$ 、240  $\mu\text{L}$ 、300  $\mu\text{L}$  铅标准使用溶液(见 7.3.3.11),分别加入 15.0 mL 同种类生物样品消化液;
- b) 加入 2 mL 盐酸(见 7.3.3.5),2 mL 碘化钾溶液(见 7.3.3.9)和 0.2 g 抗坏血酸(见 7.3.3.7)混匀,加入 3.00 mL MIBK(见 7.3.3.8),振荡 2 min,待分层后,插一塑料管至瓶底,通过塑料

管加水,使有机相上升至量瓶颈部。按选定的仪器技术参数,以 MIBK(用水饱和过)调零,测定有机相的吸光值( $A_i$ )和( $A_b$ );

c) 将数据记入表 A. 8 中。以吸光值( $A_i - A_b$ )为纵坐标,相应铅的量( $\mu\text{g}$ )为横坐标,绘制工作曲线。

### 7.3.5.2 样品消化:

准确称取 2 g ( $\pm 0.000 1$  g)干样于 100 mL 烧杯中,加入 4 mL 硝酸(见 7.3.3.1),盖上表面皿,低温加热至无气泡产生,稍冷后加入 2 mL 硝酸(见 7.3.3.1)和 4 mL 高氯酸(见 7.3.3.4),在电炉上加热至溶液呈透明的淡黄色,移开表面皿,蒸发至白烟冒尽,残留物用 10 mL 盐酸(见 7.3.3.5)加热溶解,冷却后全量转入 50 mL 量瓶中,加水至标线,混匀,制得样品消化液。同时制备分析空白样品。

### 7.3.5.3 样品测定:

量取 15 mL 样品消化液于 25 mL 量瓶中,其余按绘制标准曲线 7.3.5.1.b) 步骤测定吸光值  $A_s$ 。同时按上述步骤测定分析空白样品的吸光值  $A_b$ 。以( $A_s - A_b$ )的值从工作曲线上查出相应的铅的量( $\mu\text{g}$ )。

### 7.3.6 记录与计算

将测得的数据记入表 A. 9 中,按式(7)计算生物体中铅的含量:

$$w_{\text{Pb}} = \frac{mV_1}{V_2M} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$w_{\text{Pb}}$ ——生物体干样中铅的含量(质量分数,  $10^{-6}$ );

$m$ ——从工作曲线上查得的相应的铅的量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$V_1$ ——样品制备液的体积,单位为毫升(mL);

$V_2$ ——用于测定的样品消化液的体积,单位为毫升(mL);

$M$ ——样品的称取量,单位为克(g)。

### 7.3.7 精密度和准确度

铅含量为  $2.20 \times 10^{-6}$  时,相对标准偏差为 10.5%;再现性相对标准偏差为 13.9%。

### 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,本方法所用试剂均为分析纯。水为蒸馏水经石英蒸馏器蒸馏或等效纯水;
- 所有玻璃器皿应经(1+3)硝酸溶液浸泡 3 d 以上,然后用水洗净;
- 生物样品消化时,初次加入浓硝酸后应静置至其大部分生物组织消解后再加热;
- MIBK 萃取液应在 2 h 内测定完毕;
- 根据原子吸收分光光度计的型号,选定最佳仪器技术参数。

## 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 阳极溶出伏安法

#### 8.2.1 适用范围和应用领域

本方法适用于海洋生物体中镉的测定。

#### 8.2.2 方法原理

生物干样经硝酸-过氧化氢消化,在 pH 值为 2.0~2.5 介质中,当在工作电极上施加一定电压进行电解时,镉被还原并沉积在悬滴汞电极上形成镉-汞齐。然后进行反向电压扫描,汞齐中的金属镉被氧化溶出,其氧化电流与溶液中镉的浓度呈正比关系,借以进行定量测定。

## 8.2.3 试剂及其配制

8.2.3.1 硝酸(HNO<sub>3</sub>) $\rho=1.42$  g/mL,优级纯。8.2.3.2 过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):30%。8.2.3.3 盐酸(HCl): $\rho=1.19$  g/mL,优级纯。8.2.3.4 氨水(NH<sub>4</sub>OH):经等温扩散法提纯。

8.2.3.5 精密 pH 试纸:pH 值 0.5~5.0。

8.2.3.6 镉标准贮备溶液(1.00 mg/mL):见 6.1.3.5。

8.2.3.7 镉标准中间溶液(10.0  $\mu$ g/mL):量取 1.00 mL 镉标准贮备溶液(见 8.2.3.6)于 100 mL 量瓶中,加 1 mL 盐酸(见 8.2.3.3),加水至标线,混匀。8.2.3.8 镉标准使用溶液(1.00  $\mu$ g/mL):量取 10.0 mL 镉标准中间溶液(见 8.2.3.7)于 100 mL 量瓶中,加水至近 100 mL,用氨水(见 8.2.3.4)调节 pH 值为 2.0~2.5,加水至标线,混匀。

## 8.2.4 仪器及设备

仪器及设备见 6.2.4。

## 8.2.5 分析步骤

## 8.2.5.1 样品消化

样品消化见 6.2.5.1。

## 8.2.5.2 样品的测定

8.2.5.2.1 量取 10.0 mL 样品试液于电解池中,用氨水(见 8.2.3.4)调节 pH 值为 2.0~2.5,并用精密 pH 试纸(见 8.2.3.5)检验。

8.2.5.2.2 接通仪器(测定前开机预热 20 min)。将三种电极插入电解池中,输入选定的仪器技术参数。

8.2.5.2.3 启动仪器的运转旋钮。待运转结束后,记下峰电流值  $I_{s1}$ 。8.2.5.2.4 在原溶液中加入 100  $\mu$ L 镉标准使用溶液(见 8.2.3.8),下同 8.2.5.2.3 操作,记下峰电流值  $I_{s2}$ 。

## 8.2.5.3 空白的测定

按 8.2.5.2 步骤测定分析空白消化液的峰电流值( $I_{b1}$ )和添加镉标准后的峰电流值( $I_{b2}$ )。

## 8.2.6 记录与计算

将测得的峰电流值记入表 A.7 中,按式(8)计算样品镉的含量:

$$w_{Cd} = \left( \frac{I_{s1}}{I_{s2} - I_{s1}} - \frac{I_{b1}}{I_{b2} - I_{b1}} \right) \frac{\rho_{Cd} V_2 V_0}{V_1 M} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

 $w_{Cd}$ ——生物体干样中镉的含量(质量分数,10<sup>-6</sup>); $I_{s1}$ ——样品消化液的峰电流值,单位为纳安(nA)、毫米(mm)或格; $I_{s2}$ ——样品消化液中加入镉标准使用溶液后所得峰电流值,单位为纳安(nA)、毫米(mm)或格; $I_{b1}$ ——分析空白消化液的峰电流值,单位为纳安(nA)、毫米(mm)或格; $I_{b2}$ ——分析空白消化液中加入镉标准使用溶液后峰电流值,单位为纳安(nA)、毫米(mm)或格; $V_0$ ——样品消化液的体积,单位为毫升(mL); $V_1$ ——测定时量取样品消化液的体积,单位为毫升(mL); $V_2$ ——加入镉标准使用溶液的体积,单位为毫升(mL); $\rho_{Cd}$ ——镉标准使用溶液的浓度,单位为微克每毫升( $\mu$ g/mL); $M$ ——样品的称取量,单位为克(g)。

## 8.2.7 精密度和准确度

五个实验室测定同一生物样品(牡蛎),测定结果的再现性相对标准偏差为 8.4%。

### 8.2.8 注意事项

本方法执行中应注意如下事项：

- 除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为去离子水或等效纯水；
- 使用不同型号的极谱仪，应选择最佳仪器操作条件；
- 其他注意事项见 6.2.7。

## 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

本方法适用于海洋生物样品中镉的测定。

### 8.3.2 方法原理

生物干样经硝酸-高氯酸湿法消化，于波长 228.8 nm 处进行镉的火焰原子吸收测定。

### 8.3.3 试剂及其配制

8.3.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ): $\rho=1.42\text{ g/mL}$ ，优级纯。

8.3.3.2 硝酸溶液(1+1):硝酸(见 8.3.3.1)与等体积水混合。

8.3.3.3 硝酸溶液(1+99):1 体积硝酸(见 8.3.3.1)与 99 体积水混合。

8.3.3.4 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ): $\rho=1.67\text{ g/mL}$ ，优级纯。

8.3.3.5 盐酸( $\text{HCl}$ ): $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ，优级纯。

8.3.3.6 盐酸溶液(1+1):盐酸(见 8.3.3.5)与等体积水混合。

8.3.3.7 镉标准贮备溶液(1.000 mg/mL):见 6.1.3.5。

8.3.3.8 镉标准使用溶液(10.0  $\mu\text{g/mL}$ ):量取 1.00 mL 镉标准贮备溶液(见 8.3.3.7)于 100 mL 量瓶中，加 1 mL 盐酸(见 8.3.3.5)，加水至标线，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；
- 空气压缩机；
- 乙炔钢瓶；
- 电热板；
- 调压变压器；1 kVA；
- 实验室常备仪器及设备。

### 8.3.5 分析步骤

#### 8.3.5.1 绘制标准曲线

按以下步骤绘制标准曲线：

- a) 分别量取 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL 镉标准使用溶液(见 8.3.3.8)于 7 个 50 mL 量瓶中，用水稀释至标线，混匀；
- b) 按选定的仪器技术参数，用水调零测定吸光值( $A_i$ )及标准空白吸光值( $A_0$ )；
- c) 将测得吸光值记入表 A.8 中。以吸光值( $A_i - A_0$ )为纵坐标，相应的镉的浓度( $\mu\text{g/mL}$ )为横坐标绘制标准曲线。

#### 8.3.5.2 样品消化

称取 2g( $\pm 0.0001\text{ g}$ )干样于 100 mL 烧杯中，加入 4 mL 硝酸(见 8.3.3.1)，盖上表面皿，在电热板上低温加热至无气泡产生，冷却后，加入 2 mL 硝酸(见 8.3.3.1)和 4 mL 高氯酸(见 8.3.3.4)，再加热至溶液呈透明的淡黄色。移开表面皿蒸发至白烟冒尽，残留物用 10 mL 盐酸溶液(见 8.3.3.6)加热溶解，冷却后，全量转入 25 mL 量瓶中，用水稀释至标线。制得样品消化液，同时制备分析空白样品。



8.3.5.3 样品测定

按选定的仪器技术参数,用水调零,直接测定样品制备液的吸光值  $A_s$ ,同时测定分析空白样品的吸光值  $A_b$ 。以  $A_s - A_b$  的值从标准曲线上查出相应的镉的浓度。

8.3.6 记录与计算

将测得的数据记入表 A.9 中,按式(9)计算生物体样品的镉含量:

$$w_{Cd} = \frac{\rho_{Cd} V}{M} \dots\dots\dots (9)$$

式中:

- $w_{Cd}$ ——生物体干样中镉的含量(质量分数,  $10^{-6}$ );
- $\rho_{Cd}$ ——从标准曲线上查得的镉的浓度,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( $\text{mL}$ );
- $M$ ——样品的称取量,单位为克( $\text{g}$ )。

8.3.7 精密度和准确度

镉含量为  $1.93 \times 10^{-6}$  时,测定结果的相对标准偏差为 1.1%;再现性相对标准偏差为 8.7%。

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,本方法所用试剂均为分析纯,水用市售蒸馏水经石英蒸馏器蒸馏或等效纯水;
- 所有玻璃器皿经硝酸溶液(1+3)浸泡 2 d 以上,然后用水洗净;
- 生物样消化时初次加入浓硝酸后宜放置至其大部分生物组织消解后再加热;
- 根据原子吸收分光光度计型号,选定最佳仪器技术参数。

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

本方法适用于海洋生物中锌的测定。  
本方法为仲裁方法。

9.1.2 方法原理

生物样品经硝酸-过氧化氢消化后,于 213.8 nm 波长处直接进行锌的火焰原子吸收分光光度测定。

9.1.3 试剂及其配制

- 9.1.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ): $\rho=1.42 \text{ g}/\text{mL}$ ,优级纯。
- 9.1.3.2 盐酸( $\text{HCl}$ ): $\rho=1.19 \text{ g}/\text{mL}$ ,优级纯。
- 9.1.3.3 盐酸溶液(1+99):1 体积盐酸(9.1.3.2)与 99 体积水混匀。
- 9.1.3.4 过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ ):30%。
- 9.1.3.5 锌标准贮备溶液(1.000 g/L):称取 0.200 0 g 金属锌(纯度 99.99%以上)于 50 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸溶液(1+1),盖上表面皿,加热溶解,冷却后,全量移入 200 mL 量瓶中,加水至标线,混匀。
- 9.1.3.6 锌标准使用溶液( $20.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ ):量取 2.00 mL 锌标准贮备溶液(见 9.1.3.5)于 100 mL 量瓶中,加盐酸溶液(见 9.1.3.3)至标线,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;
  - 空气压缩机;

- 乙炔钢瓶；
- 洁净工作台；
- 电热板；
- 实验室常备仪器及设备。

### 9.1.5 分析步骤

#### 9.1.5.1 绘制标准曲线

9.1.5.1.1 分别移取 0 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.20 mL、1.60 mL、2.00 mL 锌标准使用溶液(见 9.1.3.6)于 6 个 10 mL 具塞比色管中,加水至标线,混匀。按选定的仪器技术参数,用水调零,测定标准系列溶液的吸光值  $A_i$  及标准空白吸光值  $A_0$ 。

9.1.5.1.2 将测得数据记入表 A.8 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。

#### 9.1.5.2 样品消化

样品消化见 6.1.5.2。

#### 9.1.5.3 样品的测定

按选定的仪器技术参数,用水调零,测定样品消化液的吸光值  $A_s$  和分析空白样品的吸光值  $A_b$ 。以  $(A_s - A_b)$  的值从标准曲线上查出相应的锌的浓度。

### 9.1.6 记录与计算

将测得数据记入表 A.9 中,按式(10)计算样品中锌含量:

$$w_{\text{Zn}} = \frac{\rho_{\text{Zn}} V}{M} \dots\dots\dots (10)$$

式中:

- $w_{\text{Zn}}$ ——生物体干样中锌含量(质量分数,  $10^{-6}$ );
- $\rho_{\text{Zn}}$ ——从标准曲线上查得的锌的浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );
- $V$ ——样品制备液的体积,单位为毫升(mL);
- $M$ ——样品的称取量,单位为克(g)。

### 9.1.7 精密度和准确度

六个实验室测定同一生物样品(牡蛎),测定结果的再现性相对标准偏差为 4.9 %。

### 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,本方法所有试剂均为分析纯,水为二次去离子水或等效纯水;
- 本方法中所用器皿均先用硝酸溶液(1+3)浸泡 1 d 以上,使用前用水淋洗干净;
- 样品消化时,应始终盖上表面皿;
- 不同型号的原于吸收分光光度计,自行选定仪器最佳技术参数。

## 9.2 阳极溶出伏安法

### 9.2.1 适用范围和应用领域

本方法适用于海洋生物体中锌的测定。

### 9.2.2 方法原理

样品经硝酸-过氧化氢消化。在镓存在下,用氨水调节溶液 pH 值为 2.2~2.8,当对工作电极上施加一定电压进行电解时,锌被还原并沉积在悬滴汞电极上形成锌-汞齐。然后进行反向电压扫描,汞齐中的金属锌被氧化溶出,所产生的氧化电流与溶液中锌的浓度是正比关系,以此进行定量测定。

### 9.2.3 试剂及其配制

9.2.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ): $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ ,优级纯。

9.2.3.2 盐酸( $\text{HCl}$ ): $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ ,优级纯。

9.2.3.3 过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):30%。

9.2.3.4 氨水(NH<sub>4</sub>OH):经等温扩散法提纯。

9.2.3.5 精密 pH 试纸:pH 值为 0.5~5.0。

9.2.3.6 镓贮备溶液(100 μg/mL):称取 0.013 5 g 氧化镓于烧杯中,用 2 mL 盐酸溶液(1+1)微热溶解,转入 100 mL 量瓶中,加水至标线,混匀。

9.2.3.7 镓使用溶液(5.0 μg/mL):量取 5.0 mL 镓贮备溶液(见 9.2.3.6)于 100 mL 量瓶中,加水近 100 mL,用氨水(见 9.2.3.4)调节 pH 值为 2.2~2.8,然后加水至标线,混匀。

9.2.3.8 锌标准贮备溶液(1.00 mg/mL):见 9.1.3.5。

9.2.3.9 锌标准中间溶液(100 μg/mL):量取 10.0 mL 锌标准贮备溶液(见 9.2.3.8)于 100 mL 量瓶中,加入 1 mL 盐酸(见 9.2.3.2),加水至标线,混匀。

9.2.3.10 锌标准使用溶液(3.00 μg/mL):量取 3.00 mL 锌标准中间溶液(见 9.2.3.9)于 100 mL 量瓶中,加水近 100 mL,用氨水(见 9.2.3.4)调节 pH 值为 2.2~2.8,加水至标线,混匀。

#### 9.2.4 仪器及设备

仪器及设备见 6.2.4。

#### 9.2.5 分析步骤

##### 9.2.5.1 样品消化

准确称取 0.25 g(±0.000 1 g)干样于 50 mL 烧杯中,用几滴水润湿,加入 2 mL 硝酸(见 9.2.3.1),盖上表面皿,于电热板上低温加热,待泡沫消失后,加入 1 mL 过氧化氢(见 9.2.3.3),低温蒸至近干,补加 0.5 mL 硝酸(见 9.2.3.1)和 0.5 mL 过氧化氢(见 9.2.3.3),蒸干,再重复两次。用水洗净表面皿,洗涤液并入消化液中,移去表面皿,继续蒸干,然后移到电炉上约 450℃,加热至不溶物呈白色(除尽有机物),加入 2 mL 盐酸(见 9.2.3.2),于高温电热板上蒸干,取下冷却,加入 1 mL 盐酸溶液(1+1),于电热板上微热浸取不溶物。冷却后全量移入 50 mL 量瓶中,加水到标线,混匀,得样品消化液。

同时,制备分析空白样品。

##### 9.2.5.2 样品的测定

样品的测定按以下步骤进行:

- 量取 2.00 mL~5.00 mL 样品消化液于电解池中,加入 100 μL 镓使用溶液(见 9.2.3.7),加水至约 10 mL,用氨水(见 9.2.3.4)调节 pH 值为 2.2~2.8,并用精密 pH 试纸(见 9.2.3.5)测试;
- 接通仪器(测定前开机预热 20 min)。将三种电极插入电解池中,输入选定的仪器技术参数;
- 启动仪器运转旋钮,待运转结束后,记下峰电流值  $I_{s1}$ ;
- 在原溶液中加入 100 μL 锌标准使用溶液(见 9.2.3.10),以下同 9.2.5.2. b)~9.2.5.2. c)操作。记下峰电流值  $I_{s2}$ 。

##### 9.2.5.3 空白测定

按 9.2.5.2 步骤测定分析空白样品的峰电流值  $I_{b1}$  和添加锌标准后的峰电流值  $I_{b2}$ 。

#### 9.2.6 记录与计算

将测得的峰电流值记入表 A.7 中,按式(11)计算样品中锌的含量:

$$w_{Zn} = \left( \frac{I_{s1}}{I_{s2} - I_{s1}} - \frac{I_{b1}}{I_{b2} - I_{b1}} \right) \frac{\rho_{Zn} V_2 V_0}{V_1 M} \dots\dots\dots (11)$$

式中:

$w_{Zn}$ ——生物体干样中锌的含量(质量分数,10<sup>-6</sup>);

$I_{s1}$ ——样品消化液的峰电流值,单位为纳安(nA)、毫米(mm)或格;

$I_{s2}$ ——样品消化液加入锌标准使用溶液后的峰电流值,单位为纳安(nA)、毫米(mm)或格;

$I_{b1}$ ——分析空白消化液的峰电流值,单位为纳安(nA)、毫米(mm)或格;

$I_{b2}$ ——分析空白制备液加入锌标准使用溶液后的峰电流值,单位为纳安(nA)、毫米(mm)或格;