

海洋污染物分析方法

ANALYTICAL METHODS OF POLLUTANTS IN MARINE ENVIRONMENT

许昆灿 吴丽卿 傅天保 黄自强 编

海洋出版社



海洋污染物分析方法

ANALYTICAL METHODS OF POLLUTANTS IN MARINE ENVIRONMENT

许昆灿 吴丽卿 傅天保 黄自强 编

海 洋 出 版 社

1 9 9 2

内 容 简 介

本书汇集了海水、海洋沉积物、海洋生物体和海洋大气痕量金属、石油烃、有机氯代烃和营养盐等的分析方法36篇。涉及的分析技术有可见光和紫外分光光度法、荧光分光光度法、火焰与石墨炉原子吸收分光光度法、冷原子吸收光度法、气相色谱法和阳极溶出伏安法等。多数分析方法经过国内或国际实验室间互校验证,方法具有良好的准确度和可比性,可应用于海洋环境研究和海洋监测样品的分析。

本书可供从事海洋化学、沉积学、生物学、大气化学研究和海洋监测的科技工作者、环境管理人员和大专院校有关专业的师生参考。

责任编辑 庄一纯

特约编辑 郭水伙 林惠来 刘国威

(京)新登字087号

海洋污染物分析方法

Analytical Methods of Pollutants in Marine Environment

许昆灿 吴丽卿 傅天保 黄自强 编

✱

海洋出版社(北京市复兴门外大街1号,100860)出版

北京市西三旗印刷厂印刷

海洋出版社发行处

发行

《台湾海峡》编辑部(厦门市0570信箱,361005)

开本:787×1092/16 印张:12.375字数:300千字

1992年11月第一版

1992年11月第一次印刷

印数:1000

✱

统一书号:ISBN7-5027-2558-X/X·34 定价:15.00元

前 言

为满足我国海洋污染研究与污染监测事业蓬勃发展的需要,国家海洋局在《海洋污染调查暂行规范》(1979)的基础上,组织了新规范的编写。编写工作历时4年多,于1989年12月通过了专家审评,并定名为《海洋监测规范》。

在《海洋监测规范》编写工作中,我们承担了29个项目36个分析方法的研究和编写。为了帮助海洋环境监测工作者了解和掌握这些规范方法,我们将编写过程中形成的方法学研究资料整理并汇编成书,希望它对从事海洋环境问题研究和污染监测的分析工作者有所裨益。

当前,许多现代分析技术已被用于海洋污染研究与监测工作中。然而,每种分析方法均具有各自的优缺点,没有一种方法能够完全代替其他方法。因此,对于从事各种海洋环境问题的分析工作者来说,显然不能使用完全一样的分析方法,对于具体问题无疑地应选用最适宜的分析方法。另一方面,在海洋污染监测工作中,又希望采用可靠的、统一的分析方法,以便获得准确可比的分析结果。为兼顾这两方面情况,在规范编写工作中,我们对每一要素均推荐多种分析方法,并在完成分析条件优化试验之后,每一方法分别由6个实验室用同一互校标准样品和未知的互校样品作分析互校。然后根据互校结果确定方法的准确度、再现性和方法间的可比性。这是本规范的重要特点之一。

本书除少数方法因尚无条件进行分析互校外,其余方法均进行实验室间分析互校。互校结果表明,本书介绍的分析方法不仅具有良好的准确性、再现性,而且与其他规范方法的分析结果也具有可比性。

本书除了收入上述的分析方法外,还收进了若干在我们日常海洋环境科学研究中,或在参加国际实验室间分析互校中,被证明是准确、可行的分析方法,以供读者参考。

参加本书部分方法实验室间分析互校的单位有:厦门大学海洋系、上海水产大学食品科学技术系、中国科学院生态环境研究中心、国家海洋局第一海洋研究所、国家海洋局第二海洋研究所综合技术室、国家海洋局海洋环境保护研究所,国家海洋局黄海环境监测中心、东海环境监测中心、南海环境监测中心,国家海洋局第三海洋研究所海洋生态研究中心、海洋化学研究室、海洋放射性研究室和国家海洋局厦门海洋管区。国家海洋局东海环境监测中心的汪惠昌同志协助分发互校样品。

参加本书部分稿件审阅的有:厦门大学、上海水产大学、厦门水产学院、中国科学院生态环境研究中心、中国科学院海洋研究所、中国科学院黄海水产研究所、福建海洋研究所、厦门市环保局、国家海洋局,国家海洋局东海环境监测中心、国家海洋局第二海洋研究所、国家海洋局第三海洋研究所和厦门海洋管区的有关专家。在此我们一并表示衷心的感谢。

本书由许昆灿、吴丽卿、傅天保、黄自强组稿和初审,许昆灿对全书作核编定稿,周秋麟审定了全部英文摘要。陈慧清参加了描图和负责发行工作。

由于我们水平有限,经验不足,缺点和错误在所难免,敬请读者不吝指正。

编 者

1991年12月

目 录

差示冷原子吸收法直接测定海水中的痕量汞·····	唐文兴 郑长春(1)
分光光度法测定海水中的总铬·····	王瑞贤(5)
DAB分光光度法测定海水中的痕量硒·····	乔献芬 蓝士侯(10)
悬汞示差脉冲阳极溶出伏安法连测海水中的镉、铅和铜·····	林 峰 许清辉(15)
悬汞示差脉冲阳极溶出伏安法测定海水中的锌·····	林 峰 许清辉(21)
气相色谱法测定海水中的666和DDT·····	傅天保 林志峰(26)
气相色谱法测定海水中的多氯联苯和狄氏剂·····	孙淑媛等(33)
荧光分光光度法测定海水中的石油烃·····	吴丽卿 詹秀美(44)
紫外分光光度法测定海水中的石油烃·····	吴丽卿 詹秀美(49)
重量法测定海水中的石油烃·····	詹秀美 吴丽卿(55)
铜镉柱还原分光光度法测定海水中的硝酸盐·····	暨卫东 黄尚高(59)
过硫酸钾氧化法测定海水中的有机氮含量·····	林建云 傅天保(63)
磷钼蓝萃取分光光度法测定海水中的活性磷酸盐·····	暨卫东 许昆灿(69)
海水中磷的形态分析·····	林建云 傅天保(74)
过硫酸钾氧化法测定海水中的溶解有机碳·····	赵榕平 傅天保(79)
无火焰原子吸收分光光度法测定沉积物中的镉、铅和铜·····	杨春瑾 陈维芬(84)
火焰原子吸收分光光度法测定沉积物中的铅和镉·····	陈维芬 杨春瑾(90)
火焰原子吸收分光光度法测定沉积物中的铜和锌·····	陈维芬 杨春瑾(94)
分光光度法测定沉积物中的铬·····	王瑞贤(98)
分光光度法测定沉积物中的硒·····	乔献芬 蓝士侯(104)
荧光分光光度法测定沉积物中的石油烃·····	吴丽卿 詹秀美(109)
紫外分光光度法测定沉积物中的石油烃·····	吴丽卿 詹秀美(114)
重量法测定沉积物中的石油烃·····	詹秀美 吴丽卿(119)
冷原子吸收法测定生物体中的汞·····	郑长春 唐文兴(123)
无火焰原子吸收分光光度法测定生物体中的铅和镉·····	余 群(129)
原子吸收分光光度法测定生物体中的铅、镉、铜、锌、铁和锰·····	许昆灿等(136)
火焰原子吸收分光光度法测定生物体中的铅·····	廖文卓 许爱玉(141)
火焰原子吸收分光光度法测定生物体中的铜、锌和镉·····	廖文卓 许爱玉(145)
分光光度法测定生物体中的铬·····	王瑞贤(149)
分光光度法测定海洋生物体中的硒·····	乔献芬 蓝士侯(154)
导数脉冲悬汞阳极溶出伏安法连续测定生物体中的痕量铜、铅和镉·····	许昆灿等(160)
荧光分光光度法测定生物体中的石油烃·····	吴丽卿等(164)
差示冷原子吸收法测定大气中的痕量汞·····	郑长春 唐文兴(169)
无火焰原子吸收分光光度法测定大气飘尘中的铅·····	柳如眉(175)
气相色谱法测定大气悬浮颗粒物中的BHC和DDT·····	陈淑美 傅天保(180)
重量法测定海洋大气中的悬浮颗粒物·····	杨绪琳 陈立奇(187)

CONTENTS

Direct determination of trace Hg in seawater by differential cold vapor atomic absorption method.....	<i>Tang Wenxing and Zheng Changchun</i> (1)
Spectrophotometric determination of Cr in seawater.....	<i>Wang Ruixian</i> (5)
Spectrophotometric determination of trace Se in seawater with 3,3'-diaminobenzidine	<i>Qiao Xianfen and Lan Shihou</i> (10)
Simultaneous determination of Cd,Pb and Cu in seawater by differential pulse anodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode	<i>Lin Feng and Xu Qinghui</i> (15)
Determination of Zn in seawater by differential pulse anodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode.....	<i>Lin Feng and Xu Qinghui</i> (21)
Gas chromatographic determination of BHC _s and DDT _s in seawater.....	<i>Fu Tianbao and Lin Zhifeng</i> (26)
Determination of polychlorinated biphenyls and dieldrin in seawater by gas chromatography	<i>Sun Shuyuan et al.</i> (33)
Determination of petroleum hydrocarbons in seawater by fluorescence spectrophotometry.....	<i>Wu Liqing and Zhan Xiumei</i> (44)
Determination of petroleum hydrocarbons in seawater by UV-absorption spectrophotometry	<i>Wu Liqing and Zhan Xiumei</i> (49)
Determination of petroleum hydrocarbons in seawater by gravimetry	<i>Zhan Xiumei and Wu Liqing</i> (55)
Determination of nitrate in seawater by Cu-Cd column reduced spectrophotometry	<i>Ji Weidong and Huang Shanggao</i> (59)
Determination of organic nitrogen in seawater by K ₂ S ₂ O ₈ oxidimetry.....	<i>Lin Jianyun and Fu Tianbao</i> (63)
Molybdophosphate extraction-spectrophotometric determination of phosphate in seawater.....	<i>Ji Weidong and Xu Kuncan</i> (69)
Determination of different phosphorus forms in seawater	<i>Lin Jianyun and Fu Tianbao</i> (74)
Determination of organic carbon in seawater by persulfate wet oxidation	<i>Zhao Rongping and Fu Tianbao</i> (79)
Flameless AAS determination of Cd,Pb and Cu in sediment.....	<i>Yang Chunjin and Chen Weifen</i> (84)
Determination of Cd and Pb in sediment by flame atomic absorption spectrophotometry.....	<i>Chen Weifen and Yang Chunjin</i> (90)
Determination of Cu and Zn in sediment by flame atomic absorption spectrophotometry.....	<i>Chen Weifen and Yang Chunjin</i> (94)

Spectrophotometric determination of Cr in sediments.....	<i>Wang Ruixian</i> (98)
Spectrophotometric determination of Se in sediments.....	 <i>Qiao Xianfen and Lan Shihou</i> (104)
Determination of petroleum hydrocarbons in sediment by fluorescence spectro- tometry.....	<i>Wu Liqing and Zhan Xiumei</i> (109)
Determination of petroleum hydrocarbons in sediment by UV-absorption spectro- hotometry.....	<i>Wu Liqing and Zhan Xiumei</i> (114)
Determination of petroleum hydrocarbons in sediment by gravimetry.....	 <i>Zhan Xiumei and Wu Liqing</i> (119)
Determination of Hg in marine organisms by cold-vapour atomic absorption method	<i>Zheng Changchun and Tang Wenxing</i> (123)
Determination of Pb and Cd in biological materials by GFAAS	<i>Yu Qun</i> (129)
Atomic absorption spectrophotometry for the determination of Pb,Cd, Cu, Zn,Fe and Mn in the biological material.....	<i>Xu Kuncan et al.</i> (136)
Flame atomic absorption spectrophotometry determination of Pb in biological sam- ples.....	<i>Liao Wenzhuo and Xu Aiyu</i> (141)
Flame atomic absorption spectrophotometry determination of Cu, Zn,Cd in biologi- cal smples.....	<i>Liao Wenzhuo and Xu Aiyu</i> (145)
Spectrophotometric determination of Cr in biological samples.....	<i>Wang Ruixian</i> (149)
Spectrophotometric determination of Se in marine biomaterial.....	 <i>Qiao Xianfen and Lan Shihou</i> (154)
Differential pulse hanging mercury drop anodic stripping voltammetry for deter- mination of Cd,Pb and Cu in biological tissue.....	<i>Xu Kuncan et al.</i> (160)
Determination of petroleum hydrocarbons in biological material by fluorescence spectrophotometry.....	<i>Wu Liqing et al.</i> (164)
Determination of Hg in atmosphere by differential cold-vapour atomic absorption method.....	<i>Zheng Changchun and Tang Wenxing</i> (169)
Determination of Pb in aerosol with flameless atomic absorption spectrophotometry	<i>Liu Rumei</i> (175)
Gas chromatographic determination of BHC _s and DDT _s in atmosphere	 <i>Chen Shumei and Fu Tianbao</i> (180)
Gravimety of total suspended particles in the marine atmosphere.....	 <i>Yang Xulin and Chen Liqi</i> (187)

差示冷原子吸收法直接测定 海水中的痕量汞

唐文兴 郑长春

(国家海洋局第三海洋研究所, 厦门, 361005)

〔摘要〕差示冷原子吸收法直接测定海水中痕量汞是一个比较成熟的方法。该方法简便、快速、准确、检测限达 1ng/L , 已被《海洋污染调查暂行规范》采用。本文的工作是对该方法的样品保存、消化、精密度等做验证, 并进行不同实验室的互校试验, 结果是满意的。

汞为极毒元素之一, 因此, 在海洋污染研究中, 汞的污染问题普遍受到关注。

在正常海水中, 汞含量范围为 $5\text{—}50\text{ng/L}$ ^[1-3]。海水中微量汞的测定, 目前通常采用冷原子吸收法^[4]和冷原子荧光光度法^[5]。许昆灿等人^[5]利用差示原理, 建立了直接测定海水中痕量汞的差示冷原子吸收方法。本工作对该方法进行验证与互校试验, 结果表明, 方法灵敏度高、准确度好, 而且简便快速。

一、方 法

(一) 方法概述

水样经硫酸-过硫酸钾消化, 将有机汞转化为无机汞, 在还原剂氯化亚锡的作用下, 无机汞离子被还原为金属汞, 采用气-液平衡开路吸气、冷原子吸收测定系统, 用 253.7nm 波长测定水中总汞含量。

(二) 试剂与仪器

1. 低汞海水 表层海水经滤纸过滤, 汞的质量浓度应低于 $0.005\mu\text{g/L}$ 。
2. 100g/L 盐酸羟胺溶液 称取 25g 盐酸羟胺溶于 250mL 蒸馏水中。
3. 氯化亚锡溶液 称取 100g 氯化亚锡于烧杯中, 加入 $\varphi=50\%$ 盐酸溶液 500mL , 加热至氯化亚锡完全溶解, 冷却后盛于试剂瓶中。使用时用等体积蒸馏水稀释。汞杂质高时可用鼓泡法除汞, 直至溶液中汞含量检不出。
4. 汞标准贮备溶液 称取 0.1354g 氯化汞 (预先在硫酸干燥器中干燥) 于 10mL 烧杯中, 用 $\varphi=5\%$ 硝酸溶解, 移入 100mL 量瓶中, 用 $\varphi=5\%$ 硝酸稀释至刻度, 混匀, 盛于棕色硼硅玻璃试剂瓶中。此溶液汞的质量浓度为 1.00mg/mL , 保存期为 1a 。
5. 汞标准中间溶液 移取 1.00mL 汞标准贮备溶液于 100mL 量瓶中, 用 $\varphi=5\%$ 硝酸稀释至刻度, 混匀。此溶液汞的质量浓度为 $10.00\mu\text{g/mL}$, 保存期为 7d 。
6. 汞标准使用溶液 移取 1.00mL 汞标准中间溶液于 100mL 量瓶中, 用 0.5mol/L 硫酸稀释至刻度, 混匀。此溶液汞的质量浓度为 $0.10\mu\text{g/mL}$, 当日配制。
7. 仪器 GHX-I型冷原子吸收测定仪, 其冷原子吸收装置示于图1。

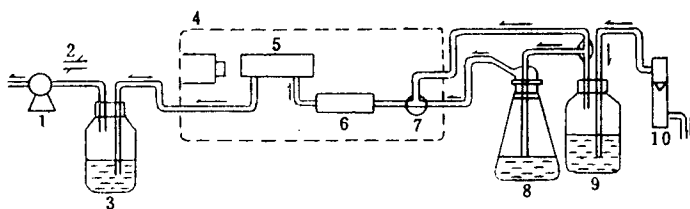


图1 冷原子吸收测汞装置示意

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

8. 汞蒸气发生瓶 用250mL三角玻璃洗瓶改制而成（将洗瓶通气管下端截断，使管端离开待测溶液液面）。

（三）测定步骤

1. 标准曲线绘制

（1）取6个汞蒸气发生瓶，分别加入100mL低汞海水，2.5mL $\varphi=50\%$ 硫酸，摇匀；用0.2mL刻度吸管分别移入0、0.010、0.020、0.040、0.060、和0.080mL汞标准使用液，混匀。

（2）将测汞仪上的三通开关转至调零档，以1—1.5L/min流量的空气流通过光吸收池。

（3）将汞蒸气发生瓶依次连接于测汞仪上，加入2mL氯化亚锡溶液，塞紧瓶塞，剧烈振荡1min。

（4）调节测汞仪零点，把三通开关转至测定档，测其吸光值 A 。

（5）以吸光值 A 为纵坐标，相应的汞含量（ μg ）为横坐标，绘制标准曲线，并计算校准系数（ F ）。

2. 水样测定 按下述步骤测定水样汞的质量浓度：

（1）量取100mL水样于250mL三角烧瓶中，加入 $\varphi=50\%$ 硫酸溶液2.5mL，过硫酸钾0.25g，在室温下消化15h以上，或加热煮沸1min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2mL盐酸羟胺。

（2）将水样转移入汞蒸气发生瓶（注意赶尽氯气！），其余按照绘制标准曲线步骤测定其吸光值 A_s 。

（3）量取100mL蒸锅水，按以上步骤测定试剂空白值 A_b 。

（四）结果计算

按下式计算水样汞的质量浓度：

$$\rho(\text{Hg}) = \frac{\bar{A}_s - \bar{A}_b}{V \times F} \times 1000$$

式中： $\rho(\text{Hg})$ 为水样汞浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）； $\bar{A}_s$ 为样品平均吸光值； $\bar{A}_b$ 为试剂空白平均吸光值； F 为标准曲线斜率； V 为水样体积（mL）。

（五）注意事项

（1）汞离子在蒸馏水中是极不稳定的，因此，汞的标准系列应配在过滤的表层海水或20g/L的氯化钠溶液中。

（2）氯气的存在直接影响测定的结果，因此在测定前必须尽可能地除净消化样品中的氯气，否则结果会偏高。

(3) 所用的器皿均须用 $\varphi=25\%$ 硝酸浸泡1d以上, 并检查是否合格。

(4) 用过的汞蒸气发生瓶, 须用酸性高锰酸钾溶液洗涤, 再用蒸馏水洗净。

二、结果与讨论

本方法为比较成熟的方法。本工作仅对水样品保存、消化条件、精密度和准确度作验证。

(一) 水样保存试验

用陈化海水配制汞质量浓度为40ng/L的水样, 按操作步骤要求加入适量硫酸和过硫酸钾并充分摇匀后, 分盛于聚乙烯桶和硬质玻璃瓶中, 于室温保存。

于不同时间取出分样, 按操作步骤测定其汞含量。结果表明, 两种容器内的水样在一个月内汞含量无明显变化。考虑到聚乙烯材料具有透气性, 汞蒸气易通过瓶壁, 使水样受汞沾污或损失。因此, 短时间的采样分析可用聚乙烯桶盛装, 若较长时间的水样保存则推荐用玻璃瓶为宜。

(二) 样品消化

取外加20ng/L甲基汞的水样, 在其他条件相同的情况下, 比较水样热消化和冷消化的结果(表1)。所谓热消化是指水样加入消化剂, 置于电炉上加热煮沸1min, 冷却至室温后, 测定水样汞含量; 而冷消化则是指水样加入消化剂, 在室温下放置过夜(15h以上)后, 测定水样汞含量。

表1 热消化与冷消化结果比较

消化方式	测定值(ng/L)						平均值(ng/L)
冷消化	21.8	22.6	22.6	22.6	21.9	23.0	22.4
热消化	25.6	25.1	24.7	24.7	24.4	24.9	24.9

由表1可见, 热消化结果稍高于冷消化。热消化的结果偏高可能是由于消化时产生的氯气干扰。在调查工作中, 为方便操作, 推荐冷消化方法。热消化可用于应急的分析工作, 但须注意排除氯气干扰。

(三) 精密度

按测定步骤平行测定两批水样, 结果见表2。

表2 精密度实验结果

样品	测定值(ng/L)						平均值(ng/L)	标准偏差(ng/L)	相对标准偏差(%)
1	3.4	3.1	3.1	4.8	3.7		3.6	0.52	14
	3.6	3.4	3.4	4.1	3.2				
2	17.3		17.6		17.8		17.8	0.29	1.6
	18.0		18.0		18.0				

(四) 实验室互校结果

4个实验室参加本方法互校, 对两种汞浓度水平的互校水样稀释之后, 用本方法测定其汞含量, 结果列于表3。

表3 实验室互校结果

实验室号	互校水样 I (标准值0.50 μ g/L)	互校水样 II (标准值2.00 μ g/L)
1	0.50	2.00
2	0.50	1.98
3	0.50	2.00
4	0.48	2.04
平 均	0.50 $\pm$ 0.015	2.00 $\pm$ 0.025

参 考 文 献

- [1] 许昆灿等, 厦门西港和九龙江口海水的汞浓度及其与叶绿素a含量的关系, 台湾海峡, 4 (1985), 2: 129—133.
- [2] Fitzgerald, W.F. & Lyons, W.B., Mercury Concentration in Open-ocean water, Sampling, *Limnol. Oceanogr.*, 20(1975): 468—471.
- [3] Baker C.M., Mercury in Surface Water of Seas Around the United Kingdom, *Nature*, 270 (1977): 230—232.
- [4] Fitzgerald, W.F. et al., Cold-trap Preconcentration Method for Determination of Mercury in Sea Water and Other Natural Materials, *Anal. Chem.*, 46(1974): 1882—1885.
- [5] 陆赛英, 冷原子荧光法直接测定海水中痕量汞, 海洋学报, 3 (1981), 4: 580—587.
- [6] Xu Kuncan et al., Direct Determination of Trace Mercury in Sea Water by Differential Cold Vapor Atomic Absorption Method, *Acta Oceanologica Sinica*, 2 (1982), 1: 52—59.

Direct determination of trace Hg in seawater by differential cold vapor atomic absorption method

Tang Wenxing and Zheng Changchun

(Third Institute of Oceanography, SOA, Xiamen, 361005)

Abstract

Differential cold vapor atomic absorption method has proved to simple, rapid and accurate in the direct determination of trace mercury in seawater. The detection limit is 1.0ng/L. The condition tests have been made on storage and digestion of sample and precision of the method. This method has been applied to intercalibration in different laboratories with a satisfactory result.

KEYWORDS Seawater analysis, trace mercury, atomic absorption spectrophotometry

分光光度法测定海水中的总铬

王 瑞 贤

(国家海洋局第三海洋研究所, 厦门, 361005)

〔摘要〕本文介绍用氢氧化铁共沉淀富集的分光光度法测定海水中的总铬。文中对反应的酸度、温度和时间及试剂用量对测定铬的影响进行了讨论。该方法的检测限为 $0.30\mu\text{g/L}$ 。当样品中铬的质量浓度为 $0.65\pm 0.06\mu\text{g/L}$ 、 $1.64\pm 0.1\mu\text{g/L}$ 和 $4.65\pm 0.15\mu\text{g/L}$ 时,其相对标准偏差分别为9.2%、6.1%和3.3%。6个实验室用该方法测定参比样品,其结果都与标准值一致。

分光光度法测定海水中的铬早有报道^{[1, 2], 1)}。由于该方法的仪器设备简单、易普及,目前仍被广泛地应用。本工作对氢氧化铁共沉淀,二苯氨基脲分光光度法测定海水中总铬的主要条件进行了试验选择,并进行了实验室间分析互校。

一、方 法

(一) 方法概述

在酸性条件下,用亚硫酸钠将海水 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} ,以氢氧化铁共沉淀富集。沉淀物溶于酸中,在一度酸度下,用高锰酸钾将 Cr^{3+} 氧化为 Cr^{6+} ;分离铁后, Cr^{6+} 离子与二苯氨基脲生成紫红色络合物,于540nm波长测定其吸光值。

(二) 试剂与仪器

1. 4mol/L硫酸 在搅拌下,将1体积浓硫酸(优级纯)慢慢加入8体积水中。
2. 30g/L亚硫酸钠溶液 称取3g无水亚硫酸钠,溶于100mL水中。
3. 硫酸铁铵溶液 称取17.2g硫酸铁铵于烧杯中,加入5mL 4mol/L硫酸溶解,再加入二次蒸馏水至100mL。
4. 400g/L氢氧化钠溶液 称取40g氢氧化钠(优级纯),溶于100mL水中。
5. 50g/L高锰酸钾溶液 称取5g高锰酸钾(优级纯),溶于100mL水中。
6. 2.5g/L二苯氨基脲溶液 称取0.25g二苯氨基脲,用少量丙酮溶解,然后用 $\varphi=50\%$ 丙酮稀释至100mL,移入棕色瓶,置冰箱中保存。
7. 铬标准贮备溶液($100\mu\text{g/mL}$) 称取0.2829g重铬酸钾(预先于105—110℃烘干2h,优级纯),用少量二次蒸馏水溶解后移入1000mL量瓶中,以 $\varphi=1\%$ 硝酸稀释至标线。
8. 铬标准使用溶液($2.00\mu\text{g/L}$) 移取5.00mL铬标准贮备液于250mL量瓶中,用二次蒸馏水稀释至标线。
8. 低铬海水 尽可能采用大洋海水。
10. 仪器 分光光度计,配3cm测定池。

1) 国家海洋局,海洋污染调查暂行规范,1979。

(三) 分析步骤

1. 工作曲线的绘制步骤

(1) 取6个1000mL锥形分液漏斗, 各加入500mL低铬海水, 再分别加入0、0.50、1.50、2.50、3.50和5.00mL铬标准使用溶液。

(2) 各加入3mL亚硫酸钠溶液, 混匀, 再加5mL盐酸, 10min内依次轮流摇动。滴加10g/L高锰酸钾溶液至出现稳定的微红色, 加1滴亚硫酸钠溶液使红色消失, 加1mL硫酸铁铵溶液混匀。

(3) 在摇动下, 加入5mL氢氧化铵溶液(此时pH为8左右), 剧烈振摇0.5min, 静置至沉淀凝聚于分液漏斗底部。

(4) 打开分液漏斗活塞, 将沉淀全部放入150mL烧杯中(沉淀物和所带母液的体积不超过50mL), 加1mL $\varphi=50\%$ 盐酸, 加热溶解并浓缩至30mL左右。

(5) 滴加氢氧化钠溶液至刚出现沉淀, 再滴加 $\varphi=50\%$ 盐酸使沉淀溶解并调pH为1, 加5mL 50g/L高锰酸钾溶液, 在沙浴(90°C左右)上加热15min。氧化过程中若溶液红色消失, 应补加高锰酸钾使溶液保持红色。

(6) 滴加氢氧化钠溶液调至pH=8, 加2mL 95% (V/V) 乙醇溶液, 在不断搅拌下煮沸2min, 趁热用中速定量滤纸将溶液过滤于50mL比色管中, 用热水洗涤沉淀和烧杯内壁, 洗涤液合并于比色管中。

(7) 滴加4mol/L硫酸于比色管中使溶液呈中性, 加2.5mL 4mol/L硫酸。冷至室温后, 加1mL二苯氨基脲溶液, 立即用二次蒸馏水稀释至标线并混匀。放置显色10min。

(8) 用3cm测定池, 以二次蒸馏水为参比, 于540nm波长测定其吸光值 A_s 。

(9) 以吸光值 A 为纵坐标, 相应的铬含量(μg)为横坐标绘制工作曲线, 并计算曲线斜率 F 。

2. 样品测定 取1000mL水样, 按“工作曲线绘制步骤”(1) — (8) [其中(2)、(3)两步骤中加入盐酸和氢氧化铵的量均为10mL]测定样品的吸光值 A_s 。

同时取50mL二次蒸馏水于150mL烧杯中按“工作曲线绘制步骤”(2) — (8) [沉淀后不需放置和分离]测定试剂空白吸光值 A_b 。

(四) 结果计算

按下式计算海水样品总铬的质量浓度:

$$\rho(\text{Cr}) = \frac{\overline{A}_s - \overline{A}_b}{F \times V}$$

式中: $\rho(\text{Cr})$ 为海水样品总铬的质量浓度 ($\mu\text{g/L}$); $\overline{A}_s$ 为样品平均吸光值; $\overline{A}_b$ 为试剂空白平均吸光值; F 为工作曲线斜率; V 为水样体积 (L)。

二、结果与讨论

(一) 共沉淀剂——硫酸铁铵用量

硫酸铁铵用量的实验结果列于表1。由表1可见, 样品中 Cr^{3+} 的质量浓度为 $4.00\mu\text{g/L}$ 时,

Fe^{3+} 的量在10.0—30.0mg/L范围内, Cr^{3+} 能被完全沉淀。对于海水样品用20mg/L Fe^{3+} 是足够的。

(二) pH对共沉淀的影响

实验证明, 溶液的pH对共沉淀效果影响较大, pH为8时共沉淀的效果最好(表2)。

表1 硫酸铁铵用量(以 Fe^{3+} 表示)实验结果

加入 Fe^{3+} 量(mg/L)	10.0	20.0	30.0
外加 Cr^{3+} 量($\mu\text{g/L}$)	4.00	4.00	4.00
回收Cr量($\mu\text{g/L}$)	3.93	4.08	4.00

表2 pH对共沉淀的影响

pH	4	6	7	8	9	10
外加 Cr^{3+} 量($\mu\text{g/L}$)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
回收Cr量($\mu\text{g/L}$)	3.19	3.74	3.88	3.98	3.84	3.22

(三) Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 的条件

海水中铬是以 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 的形式存在的, 而在碱性条件下, 只有 Cr^{3+} 能与氢氧化铁共沉淀。因此, 为了测定海水中总铬, 必须在共沉淀之前将 Cr^{6+} 的还原为 Cr^{3+} , 使其一起参加共沉淀。一般多采用在酸性条件下, 以亚硫酸钠作为还原剂。

由表3的实验结果可见, 对于 Cr^{6+} 质量浓度为4.00 $\mu\text{g/L}$ 的试样, 加3mL和5mL质量浓度为30g/L的亚硫酸钠溶液还原, 测定结果是一致的。本文选用3mL亚硫酸钠溶液。

表3 亚硫酸钠用量

水量体积(mL)	外加 Cr^{6+} 量(μg)	Na_2SO_3 量(mL)	回收Cr量(μg)	回收率(%)
1000	0	3.0	0	0
1000	4.00	1.0	3.56	89
1000	4.00	3.0	3.96	99
1000	4.00	5.0	3.89	97

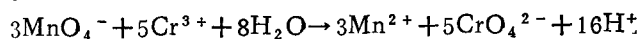
溶液的酸度对亚硫酸钠的还原效果有影响。实验证明, 还原时溶液的酸度以 $c(\text{HCl}) = 0.12\text{mol/L}$ 为佳(表4)。

表4 酸度对还原效果的影响

外加 Cr^{6+} 量($\mu\text{g/L}$)	加入HCl量(mol/L)	回收Cr量($\mu\text{g/L}$)	回收率(%)
4.00	0.12	3.95	99
4.00	0.24	4.26	107
4.00	0.36	3.19	79

(四) Cr^{3+} 氧化为 Cr^{6+} 的条件

在显色之前, 须将 Cr^{3+} 氧化为 Cr^{6+} 。氧化的方法多采用在酸性条件下的高锰酸钾氧化法。因为在碱性条件下, 由于从pH为4开始出现氢氧化铁沉淀, 溶液中的 Cr^{3+} 离子有可能被共沉淀而不能被氧化。但是下面的反应式表明酸度高不利于氧化反应的进行。因此, 氧化必



须控制适宜酸度。实验证明, 选用pH为1的酸度, 以50g/L高锰酸钾作为氧化剂可以得到满意的结果。

表5的氧化时间实验结果表明, 在90°C下氧化10—30min, 测定结果无明显差别, 本文选用15min。

表5 氧化时间试验结果

pH	外加Cr ³⁺ 量 (mL)	KMnO ₄ 量 (mL)	氧化时间 (min)	回收Cr ⁶⁺ 量 (μg)	回收率(%)
1	4.00	5.0	10	3.95	99
1	4.00	5.0	20	3.90	96
1	4.00	5.0	30	4.00	100

(五) 显色条件

Cr⁶⁺离子与二苯氨基脲的显色反应与溶液的酸度和温度有密切的关系,酸度太低显色慢;太高则络合物的稳定性差(表6)。本方法采用的显色酸度 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为0.2—0.4mol/L。

表6 显色酸度的影响

$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6	1.0	1.5	3.0
吸光值	0.301	0.302	0.302	0.302	0.301	0.302	0.301	0.287

温度对络合物的稳定性影响较大,实验证明,显色后络合物的稳定时间随温度升高而缩短,在15°C时,络合物的颜色可稳定2h,甚至放置3h也无明显的变化;温度超过30°C时,络合物的颜色只能稳定0.5h(图1)。因此,样品必须在较稳定的时间内测定完毕。

(六) 检测限

平行测定6份试剂空白,计算其标准偏差,并按下式计算方法的检测限,结果列入表7。

$$\text{D.L.} = 2\sqrt{2}t(0.05, f)S_b$$

式中: D.L.为检测限; $t(0.05, f)$ 为置信水平为95%, 自由度为 f 的单侧 t 表临界值; S_b 为试剂空白的批内标准偏差。

表7 检测限测定结果

测定值(μg/L)							标准偏差 (μg/L)	检测限 (μg/L)
1	2	3	4	5	6	平均值		
0.41	0.33	0.39	0.36	0.31	0.33	0.36	0.04	0.30

(七) 精密度

配制不同铬浓度的海水试样,各平行测定6次,其结果列入表8。

表8 精密度测定结果

外加Cr量 (μg/L)	测定值(μg/L)							标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	平均值		
0	0.64	0.60	0.61	0.74	0.69	0.59	0.65	0.06	9.2
1.00	1.62	1.59	1.52	1.80	1.70	1.58	1.64	0.10	6.1
4.00	4.64	4.60	4.60	4.78	4.86	4.44	4.65	0.15	3.3

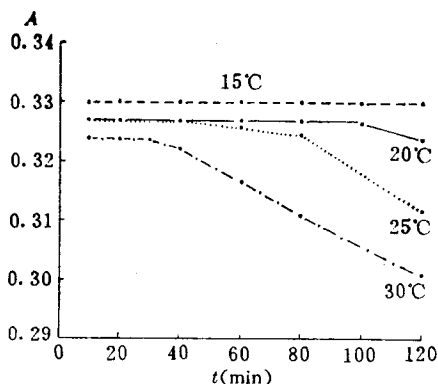


图1 络合物稳定时间与温度的关系

(八) 回收率和实验室间互校结果

方法回收率的试验结果见表9。6个实验室用本方法分析互校样品的结果列于表10。

表9 回收率试验结果

外加Cr ⁶⁺ 量 ($\mu\text{g/L}$)	测定值($\mu\text{g/L}$)				回收Cr量 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
	1	2	3	平均值		
1.00	0.97	0.91	1.13	1.00	1.00	100
2.00	1.90	2.18	1.87	1.98	1.98	99
4.00	4.02	3.87	3.94	3.94	3.94	98

表10 实验室间分析互校结果

互校样	标准值 ($\mu\text{g/L}$)	各实验室测定值($\mu\text{g/L}$)						
		1	2	3	4	5	6	平均值
1	319	313	307	304	—	—	—	308
2	852	880	838	840	858	874	846	856

参 考 文 献

- [1] Chuecas, L. & Riley, J.P., The Spectrophotometric Determination of Chromium in Sea Water, *Anal. Chim. Acta*, 35(1966), 2 : 240—246.
- [2] Fukai, R., Vas D., A differential method of analysis for trivalent and hexavalent chromium in Sea Water, *J. Oceanogr. Soc. Japan* 23(1976) : 289.

Spectrophotometric determination of Cr in seawater

Wang Ruixian

(Third Institute of Oceanography, SOA, Xiamen, 361005)

Abstract

A method for the determination of chromium in seawater by the ferric hydroxide coprecipitation-spectrophotometry is described. The effects of the acidity, temperature and time of reactions and the amounts of reagents used for the determination are investigated. The detection limit is $0.30 \mu\text{g/L}$. For Cr 0.65 ± 0.06 , 1.64 ± 0.10 and $4.65 \pm 0.15 \mu\text{g/L}$, the relative standard deviations are 9.2%, 6.1% and 3.3%, respectively. The recovery is 99%. Reference samples were determined in 6 laboratories and their results were in good agreement with the values reported.

KEYWORDS Seawater analysis, spectrophotometry, chromium

DAB分光光度法测定海水中的痕量硒

乔献芬 蓝士侯

(国家海洋局第三海洋研究所, 厦门, 361005)

〔摘要〕 本工作以 3,3'-二氨基联苯胺盐酸盐(DAB)为测定海水中硒的灵敏试剂, 验证了 Se—DAB络合物的形成、萃取及光度测定Se的基本实验条件, 并将其应用于海水中痕量硒的测定。用该方法测定硒的质量浓度大于 $1\mu\text{g/L}$ 的试样, 相对标准偏差优于10%。回收率为98—102%, 检测限($S_b + 3S_d$)为 $0.74\mu\text{g/L}$ 。文中还附上实验室间互校结果。

海洋环境中硒主要来源于冶金、半导体、玻璃、涂料、橡胶工业的排污, 以及矿物燃料的燃烧和含硒矿石的风蚀。入海后的硒大部分被水合铁、锰氧化物载带或吸附于矿物颗粒表面, 下沉到海底沉积物上。所以海水中硒含量很低。

硒的特殊生物学效应使其被确认为是生命必须的微量元素, 是某些海洋生物对有毒重金属元素Cd、Hg、Ag的缓解剂^[1]。但硒在动物体内累积过量也是有毒的。由于人类活动, 目前输入海洋环境中的硒有所增加, 因此硒被确认为是潜在污染物并因此而受到重视。

硒的灵敏分析方法有气相色谱法^[2]、原子吸收法^[3]、荧光法^[4]、极谱法^[5]、分光光度法^[6,7]等。气相色谱法、原子吸收法方法灵敏, 但需昂贵的仪器设备和训练有素的操作人员, 因此不易普及。分光光度法虽较为繁琐, 但方法稳定, 仪器设备简单, 易于推广使用。目前该法仍作为美国水和废水的标准分析方法^[6]。本工作则以此为基础, 并参考我国生活饮用水水质标准检验方法^[7], 验证了DAB分光光度法测定硒的基本实验条件, 从而建立了海水中痕量硒的分光光度测定方法。

一、方 法

(一) 方法概述

在酸性条件下, Se^{4+} 与DAB形成黄色络合物, 在pH为6—8条件下用甲苯萃取, 于420nm处进行分光光度测定。

(二) 试剂与仪器

1. 无水硫酸钠 于 500°C 灼烧4h。
2. 活性炭 20—40目, 于 300°C 下活化4h。
3. 甲苯 经活性炭吸附, 滤纸过滤后使用。
4. 0.1mol/L 高锰酸钾溶液 称取15.8g高锰酸钾, 溶于1000mL去离子水中, 混匀。
5. 0.1mol/L 氢氧化钠溶液 称取2g氢氧化钠, 溶于500mL去离子水中, 混匀。
6. 0.2mol/L EDTA溶液 称取74g EOFA, 溶解于1000mL去离子水中。
7. 200g/L 盐酸羟胺溶液 称取20g盐酸羟胺, 溶于100mL去离子水中, 混匀。
8. 5g/L DAB溶液 称取0.5g DAB加水溶解, 若有残渣需过滤除去不溶物, 最后用去