



中华人民共和国国家标准

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

1998-06-22 发布

1999-01-01 实施



国家质量技术监督局 发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
海 洋 监 测 规 范
第 5 部 分：沉 积 物 分 析
GB 17378.5—1998

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045
电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 5½ 字数 171 千字
1999 年 1 月第一版 1999 年 11 月第二次印刷
印数 601—1 200

*

书号:155066·1-15444 定价 42.00 元

*

标 目 361—38

前 言

本标准是《海洋监测规范》的第5部分,是在HY 003.5—91行业标准的基础上修订而成的。本标准规定了沉积物分析的要求和分析方法。

《海洋监测规范》包括下列部分:

- | | | |
|-----------------|--------|--------------------|
| GB 17378.1—1998 | 海洋监测规范 | 第1部分:总则 |
| GB 17378.2—1998 | 海洋监测规范 | 第2部分:数据处理与分析质量控制 |
| GB 17378.3—1998 | 海洋监测规范 | 第3部分:样品采集、贮存与运输 |
| GB 17378.4—1998 | 海洋监测规范 | 第4部分:海水分析 |
| GB 17378.5—1998 | 海洋监测规范 | 第5部分:沉积物分析 |
| GB 17378.6—1998 | 海洋监测规范 | 第6部分:生物体分析 |
| GB 17378.7—1998 | 海洋监测规范 | 第7部分:近海污染生态调查和生物监测 |

本标准的附录A是提示的附录。

本标准由国家海洋局提出。

本标准由国家海洋标准计量中心归口。

本标准由国家海洋局第二海洋研究所负责起草。

本标准主要起草人:陈维岳、张春明、许昆灿、汪惠昌、陈邦龙、顾国良。

目 次

前言	■
1 范围	1
2 引用标准	1
3 定义	1
4 一般规定	2
5 测定项目、方法及检出限	5
6 总汞	6
7 铜	11
8 铅	16
9 镉	23
10 锌	30
11 铬	34
12 砷	38
13 硒	46
14 油类	53
15 666、DDT	58
16 多氯联苯	63
17 狄氏剂	65
18 硫化物	65
19 有机碳	73
20 含水率	78
21 氧化还原电位	79
附录 A(提示的附录) 佛罗里土吸附容量的测定方法及用量的调整	83

中华人民共和国国家标准

海洋监测规范 第5部分：沉积物分析

GB 17378.5—1998

The specification for marine monitoring Part 5: Sediment analysis

1 范围

本标准规定了16个海洋沉积物测项和34个分析方法,并对样品采集、贮存、运输、预处理、测定结果和计算等提出技术要求。

本标准适用于大洋、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 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 13909—92 海洋调查规范 海洋地质地球物理调查

GB 17378.2—1998 海洋监测规范 第2部分:数据处理与分析质量控制

GB 17378.3—1998 海洋监测规范 第3部分:样品采集、贮存与运输

GB 17378.4—1998 海洋监测规范 第4部分:海水分析

3 定义

本标准采用下列定义。

3.1 样品预处理 sample pretreatment

自样品采集上甲板直至送交实验室分析测定前的样品处理过程。

3.2 样品的前处理 sample pre-processing

样品分析中,从称样至测定前的处理过程。

3.3 全量转入 total transfer

将容器中的物质全部转移到另一容器中去的过程。

3.4 样品消化液 digesting solution

分析样品经前处理后,制成的待测定液(如有残渣,系指上层清液)。

3.5 样品测定分样 determination subsample

量取一部分样品消化液进行测定时,该部分样品消化液称为样品测定分样。

3.6 标线 standard line

指计量容器体积的刻度线。

3.7 蒸至白烟冒尽 evaporating to fumeless

指溶剂蒸发后的容器,置于室温处时,仍无白烟冒出。

国家质量技术监督局1998-06-22批准

1999-01-01实施

3.8 常温 ordinary temperature

通指 20℃。

3.9 室温 room temperature

通指 0℃~30℃。

3.10 沉积物干样 dry sediment

经 105℃±1℃烘干后的沉积物样品。

4 一般规定

4.1 分析样品的采取、预处理、制备及保存

4.1.1 分析样品的采取

(样品的采集及现场描述见 GB 17378.3—1998 中 4.1、4.2)。

4.1.1.1 设备和工具

- 接样盘或接样板:用硬木或聚乙烯板制成;
- 样品箱,样品瓶(125,500 mL 磨口广口瓶)和聚乙烯袋;
- 塑料刀,勺;
- 烧杯:50,100 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 表层沉积物分析样品的采取

用塑料刀或勺从采泥器耳盖中仔细取上部 0~1 cm 和 1~2 cm 的沉积物,分别代表表层和亚表层。如遇砂砾层,可在 0~3 cm 层内混合取样。一般情况下,每层各取 3~4 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。

1) 取刚采集的沉积物样品,迅速地装入 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)。

2) 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 20~30 g 新鲜湿样,盛于 125 mL 磨口广口瓶中,充氮气后塞紧磨口塞。

3) 取 500~600 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。

4) 取 500~600 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 柱状沉积物分析样品的采取

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 样品的预处理

4.1.2.1 样品的登记

4.1.2.1.1 样品瓶及聚乙烯袋预先用(1+3)硝酸浸泡 2~3 天,用去离子水淋洗干净,晾干。

装瓶后,要挂上样品标签卡(图 1),用记号笔把海区站号,层次及采样日期写在标签卡上。

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

海区	_____	○
站号	_____	
层次	_____	
日期	_____	_____

图 1 沉积物样品塑料标签卡

4.1.2.1.3 所有的样品均要将采样海区、站号、层次、数量、现场描述情况填入表 18 中。

4.1.2.2 样品的现场保存

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。

4.1.2.3 样品的运送

样品应及时送往陆地实验室,送样时,应填写送样单(见表 19)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 供测定铜、铅、镉、锌、铬、砷及硒的分析样品的制备。

4.1.3.1.1 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,排气烘干(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,用聚乙烯棒将样品压碎,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,在球磨机上粉碎至全部通过 160 目(事先经试验确定大小玛瑙球的个数及粉碎时间等条件,粉碎后不再过筛)。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。将加工后的样品充分混匀。

4.1.3.1.2 四分法缩分分取 10~20 g 制备好的样品,放入样品袋(已填写样品的站号,层次等),送各实验室进行分析测定。其余的样品盛入 250 mL 磨口广口瓶(或有密封内盖的 200 mL 广口塑料瓶中),盖紧瓶盖,留作副样保存。

4.1.3.2 供测定油类,有机碳,有机氯农药及多氯联苯的分析样品的制备:

4.1.3.2.1 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,置于室内阴凉的通风处,不时地翻动样品并把大块压碎,以加速干燥,制成风干样品。

4.1.3.2.2 将已风干的样品摊放在聚乙烯板上,用聚乙烯棒将样品压碎,剔除砾石和颗粒较大的动植物残骸。

4.1.3.2.3 在球磨机上粉碎至全部通过 80 目(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 目金属筛盖上金属盖过筛。严防样品逸出。将加工后的样品充分混匀。

4.1.3.2.4 四分法缩分分取 40~50 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。

注意:

操作人员要带口罩并在通风良好的条件下进行操作。碎样及取样等工具及器皿均要先净化处理,要避免样品被沾污。

4.1.4 分析副样的保存

4.1.4.1 分析副样保存的意义与目的

分析样品来之不易,为确保历次调查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它用途。

4.1.4.2 分析副样的保存办法

副样的保存办法按业务主管部门的有关规定办理。

4.2 统一规定和要求

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,所用的移液管均应事先进行容量校正。量瓶均用一级品。

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 为检查分析结果的质量,由业务主管部门从一批基本样中按表 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有关人员进行测定。

表 1 从分析样中抽取检查样的比例

分析样个数	<10	10~30	>30
检查样抽取百分数	50	40	30

4.2.5.1 检查样的测项与基本样相同。

4.2.5.2 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。

4.2.5.3 测试所得的结果由业务主管部门汇总,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要全部重新称样进行测定。若仍出现上述超差情况,业务主管部门应与分析人员认真检查分析原因(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,超差的样品需要重新称样进行测定,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。

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

4.2.5.4 沉积物的含水率,氧化还原电位的测定按本规范的规定执行。沉积物中硫化物的测定不做双样检查。

4.2.6 每批分析的样品(20 个左右)由业务主管部门插入 2~3 个海洋沉积物成份分析标准物质(分别装袋及另编样号),用来检验有无系统误差。

4.3 说明

4.3.1 各种酸碱的密度(ρ),是指 20°C 时的每毫升克数。

4.3.2 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,只列出主要的仪器及特殊的设备及器皿等。

4.3.3 干燥剂在不指明具体名称时,均指变色硅胶。

4.3.4 所配制的元素的标准溶液的浓度均指该元素的浓度。

4.3.5 没有指明溶剂的溶液都是水溶液。

4.3.6 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。

4.3.7 沉积物中粒度的测定按 GB/T 13909—92 中第 14 章执行。

5 测定项目、方法及检出限

表 3 测定项目、方法及检出限

编 目 号	项目及分析方法	检出限(W)	备注
6	总 汞		
6.1	冷原子吸收光度法	5×10^{-9}	
6.2	双硫踪分光光度法	30×10^{-9}	
7	铜		
7.1	无火焰原子吸收分光光度法	0.5×10^{-6}	
7.2	火焰原子吸收分光光度法	2×10^{-6}	
7.3	二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	1×10^{-6}	
8	铅		
8.1	无火焰原子吸收分光光度法	1×10^{-6}	
8.2	火焰原子吸收分光光度法	3×10^{-6}	
8.3	双硫踪分光光度法	0.5×10^{-6}	
9	镉		
9.1	无火焰原子吸收分光光度法	0.04×10^{-6}	
9.2	火焰原子吸收分光光度法	0.05×10^{-6}	
9.3	双硫踪分光光度法	0.5×10^{-6}	
10	锌		
10.1	火焰原子吸收分光光度法	6×10^{-6}	
10.2	双硫踪分光光度法	3×10^{-6}	
11	铬		
11.1	二苯碳酰二肼分光光度法	2×10^{-6}	
11.2	无火焰原子吸收分光光度法	2×10^{-6}	
12	砷		
12.1	砷钼酸-结晶紫分光光度法	1×10^{-6}	
12.2	氢化物-原子吸收分光光度法	3×10^{-6}	
12.3	催化极谱法	2×10^{-6}	
13	硒		
13.1	荧光分光光度法	0.1×10^{-6}	
13.2	3,3'-二氨基联苯胺四盐酸盐分光光度法	0.5×10^{-6}	
13.3	催化极谱法	0.03×10^{-6}	
14	油 类		
14.1	荧光分光光度法	2×10^{-6}	
14.2	重量法	20×10^{-6}	
14.3	紫外分光光度法	3×10^{-6}	
15	666, DDT	α -666, 3 pg γ -666, 4 pg β -666, 3 pg δ -666, 5 pg pp'-DDE, 4 pg op'-DDT, 11 pg pp'-DDD, 6 pg pp'-DDT, 18 pg	
15.1	气相色谱法		
16	多氯联苯		
16.1	气相色谱法	59 pg	

表 3(完)

编 目 号	项目及分析方法	检出限(W)	备注
17	狄氏剂		
17.1	气相色谱法	2 pg	
18	硫化物		
18.1	亚甲基蓝分光光度法	0.3×10^{-6}	可在现场测定
18.2	离子选择电极法	0.2×10^{-6}	
18.3	碘量法	4×10^{-6}	
19	有机碳		
19.1	重铬酸钾氧化-还原容量法		
19.2	热导法	3×10^{-2}	
20	含水率		
20.1	重量法		
21	氧化还原电位		
21.1	电位计法		现场测定

6 总汞

6.1 冷原子吸收光度法

6.1.1 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。

检出限(W): 5×10^{-9} 。

6.1.2 方法原理

试样用硝酸-过氧化氢加热消化,离子态汞经氯化亚锡还原,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。

6.1.3 试剂及其配制

除非另作说明,所用试剂为分析纯,水为无汞蒸馏水或等效纯水。

6.1.3.1 汞标准溶液

6.1.3.1.1 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(6.1.3.7)溶解后,全量转入 100 mL 量瓶中,加硝酸溶液(6.1.3.7)至标线,混匀。

6.1.3.1.2 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(6.1.3.1.1)于 100 mL 量瓶中,加硝酸溶液(6.1.3.7)至标线,混匀。

6.1.3.1.3 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(6.1.3.1.2)于 50 mL 量瓶中,加 0.5 mol/L 硫酸溶液(6.1.3.9)至标线,混匀(临用前配制)。

6.1.3.2 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(6.1.3.8)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。

6.1.3.3 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。

6.1.3.4 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。

6.1.3.5 过氧化氢溶液:30%,优级纯。

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

6.1.3.7 硝酸溶液:1+19

将1份体积的硝酸(6.1.3.6)与19份体积水混合。

6.1.3.8 盐酸溶液:1+1

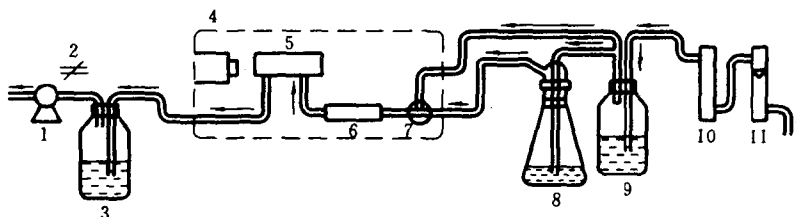
将等体积的盐酸(HCl , $\rho=1.19\text{ g/mL}$,优级纯)和水混合。

6.1.3.9 硫酸溶液:0.5 mol/L

28 mL 浓硫酸徐徐地加到 972 mL 水中,混匀。

6.1.4 仪器及设备

- 冷原子吸收测汞仪;
- 真空泵;
- 稳压器;
- 记录仪;
- 水浴锅;
- 转子流量计;
- 微量移液吸管:10、20、50、100 μL ;
- 反应瓶:250 mL(磨口);
- 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2 冷原子吸收测汞装置

6.1.5 分析步骤

6.1.5.1 绘制标准曲线:

在 250 mL 磨口反应瓶中加 50 mL 水,分别加入 20, 40, 60, 80, 100 μL 汞标准使用溶液(6.1.3.1.3),依次加入 2 mL 氯化亚锡溶液(6.1.3.2),迅速盖紧瓶塞,按图 2 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)。并将数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中。在厘米方格纸上以($A_i - A_0$)为纵坐标,汞的纳克数为横坐标绘制汞的标准曲线,将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A1 中标准曲线图栏内。

6.1.5.2 样品的消化

6.1.5.2.1 称取约 1 g 沉积物湿样($\pm 0.001\text{ g}$),盛于 50 mL 烧杯中,加 5 mL 硝酸(6.1.3.6),于 $90 \pm 5^\circ\text{C}$ 水浴中消解 30 min。同时做分析空白。

6.1.5.2.2 取出、冷却、滴加 1 mL 过氧化氢(6.1.3.5),在水浴中继续消解 30 min,冷却后全量转入 100 mL 量瓶中。

6.1.5.2.3 滴加高锰酸钾溶液(6.1.3.4),至红色不褪为止。

6.1.5.2.4 加 2 mL 盐酸羟胺溶液(6.1.3.3),使红色褪尽并加水至标线,混匀待测。

6.1.5.3 样品的测定

移取一定体积(V_2)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

(6.1.3.2), 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纳克数。

6.1.6 记录与计算

将测得的吸光值记入 GB 17378.4—1998, 附录表 A2 中, 按下式计算沉积物干样中总汞的含量。

$$W_{Hg} = \frac{mV_1}{V_2M(1 - W_{H_2O})}$$

式中: W_{Hg} ——沉积物干样中总汞的含量, 质量比, 10^{-9} ;

m ——从标准曲线上查得的汞量, ng;

V_1 ——样品消化液的体积, mL;

V_2 ——样品测定分样的体积, mL;

M ——样品的称取量, g;

W_{H_2O} ——湿样的含水率, %。

6.1.7 精密度与准确度

6.1.7.1 重复性

五个实验室分析含汞 0.22×10^{-6} 的标准参考样, 得到重复性标准差(S_r) W 为 0.002×10^{-6} ; 重复性相对标准差为 0.91%;

6.1.7.2 再现性

五个实验室分析上述标准参考样, 共存元素的含量分别为砷 $W56.2 \times 10^{-6}$, 镉 $W2.4 \times 10^{-6}$, 铬 $W49.7 \times 10^{-6}$, 铜 $W45.4 \times 10^{-6}$, 铅 $W71.9 \times 10^{-6}$, 硒 $W0.38 \times 10^{-6}$, 锌 $W262.7 \times 10^{-6}$, 得到再现性标准差(S_R) W 为 0.010×10^{-6} , 再现性相对标准差为 4.5%。

6.1.7.3 准确度

五个实验室分析上述标准参考样, 得到相对误差为 1.8%。

6.1.8 注意事项

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

6.1.8.2 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, 要防止试剂与空气的接触。所配试剂的使用时间不宜太长。

6.1.8.3 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。

6.1.8.4 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。

6.1.8.5 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, 该时先在反应瓶中加入 2 mL 氯化亚锡溶液, 分别加入 20, 40, 60, 80, 100 μ L 汞标准使用溶液(6.1.3.1.3)迅速盖紧瓶塞, 以下按标准曲线绘制的步骤进行。

6.2 双硫腙分光光度法

6.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋沉积物及一般陆源沉积物中总汞的测定。对于汞污染严重的沉积物, 可适当减少样品用量。

检出限(W): 30×10^{-9}

6.2.2 方法原理

样品经消化处理后, 其中的汞转变成离子态, 进而被氯化亚锡还原成原子态汞, 经曝气使汞呈气态, 并随载气进入高锰酸钾吸收液中。再用双硫腙-四氯化碳溶液萃取吸收液, 汞离子与双硫腙反应生成橙色螯合物, 于 485 nm 波长处进行光度测定。

6.2.3 试剂及其配制

除非另作说明,所用试剂为分析纯,水为无汞去离子水或等效纯水。

6.2.3.1 汞标准溶液

6.2.3.1.1 汞标准贮备溶液:1.000 mg/mL

见 6.1.3.1.1。

6.2.3.1.2 汞标准中间溶液:10.0 µg/mL

见 6.1.3.1.2。

6.2.3.1.3 汞标准使用溶液:1.00 µg/mL

见 6.1.3.1.3。

6.2.3.2 硫酸溶液:1+1

将 1 体积硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84 \text{ g/mL}$, 优级纯)慢慢地沿杯壁注入 1 体积水中(边注入边搅拌)。

6.2.3.3 高锰酸钾溶液:50 g/L

见 6.1.3.4。

6.2.3.4 吸收液

将 10 mL 硫酸溶液(6.2.3.2)和 10 mL 高锰酸钾溶液(6.2.3.3)混合,加水至 100 mL,混匀。使用前配制。

6.2.3.5 氯化亚锡溶液:100 g/L

见 6.1.3.2。

6.2.3.6 双硫腙-四氯化碳溶液:

6.2.3.6.1 双硫腙贮备溶液:0.4 mg/mL

将 100 mg 双硫腙($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{NCSNHNHC}_6\text{H}_5$)称入 200 mL 烧杯中,加 100 mL 三氯甲烷溶解,经玻璃纤维(先用 1+1 硝酸浸泡过夜,然后用水洗净)过滤,滤液盛于 250 mL 锥形分液漏斗中。用(1+50)氢氧化铵溶液振荡提取两次(每次 100 mL),弃去有机相,合并水相。用四氯化碳洗涤水相三次(每次 30 mL),弃去有机相。加入(1+2)盐酸至水溶液呈酸性(此时双硫腙析出)。用 250 mL 四氯化碳分两次振荡提取,合并有机相,再经塞有脱脂棉的分液漏斗将有机相滤入棕色试剂瓶中。将盐酸羟胺的硫酸溶液(10 mL 提纯的 10%盐酸羟胺和 10 mL $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/L}$ 硫酸的混合液)覆于有机相液面上,置于冰箱中保存备用。

6.2.3.6.2 双硫腙使用溶液: $T=70\%$

量取 1.00 mL 双硫腙贮备液(6.2.3.6.1)于 10 mL 具塞比色管中,加四氯化碳(6.2.3.12)至标线,混匀。用四氯化碳(6.2.3.12)为参比溶液调零点,在 500 nm 波长处,用 1 cm 测定池测定吸光值 A 。

配制 V_2 mL 透光率 $T=70\%$ 的双硫腙使用溶液,应量取的双硫腙贮备溶液(6.2.3.6.1)的体积(V_1 mL)可按下式计算:

$$V_2 = \frac{10AV_1}{0.155}$$

此溶液应盛于棕色磨口试剂瓶中,在使用前配制。

6.2.3.7 盐酸羟胺溶液:100 g/L

见 6.1.3.3。

6.2.3.8 氨水溶液: $c_{\text{NH}_4\text{OH}}=1 \text{ mol/L}$

分别取 500 mL 氨水($\rho=0.90 \text{ g/mL}$)和 500 mL 水于两个烧杯中,置于同一个空干燥器中,加盖,放置两昼夜以上。吸收提纯后的氨水用 1 mol/L 盐酸标定其浓度,再用水将其稀释至 1 mol/L。

6.2.3.9 乙二胺四乙酸二钠溶液:50 g/L

称取 5 g 乙二胺四乙酸二钠($\text{EDTA-2Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),用水溶解并稀释至 100 mL。用 5 mL 双硫腙使用溶液提取数次,至有机相为绿色,弃去有机相,水相放入滴瓶中。

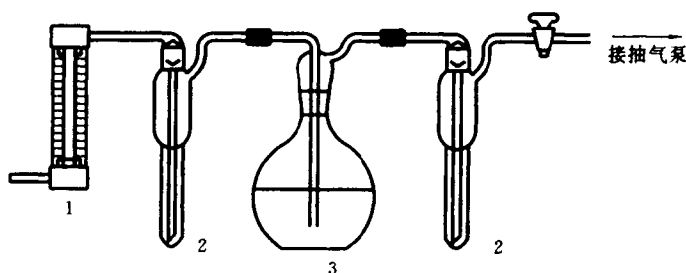
6.2.3.10 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42 \text{ g/mL}$, 优级纯。

6.2.3.11 过氧化氢(H_2O_2):30%,优级纯。

6.2.3.12 四氯化碳(CCl_4)。

6.2.4 仪器及设备

- 分光光度计;
- 曝气-吸收装置(图3);
- 电热恒温水浴锅;
- 水流唧筒或医用注射器;
- 一般实验室常备仪器和设备。



1—气体流量计;2—活蕊气体采样管;3—汞蒸气发生瓶

图3 曝气-吸收装置图

6.2.5 分析步骤

6.2.5.1 绘制标准曲线

6.2.5.1.1 取6支25 mL带塞比色管,分别加入汞标准使用液(6.2.3.1.3)0.00,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL,再各加入10.0 mL吸收液(6.2.3.4),加水至20 mL。

6.2.5.1.2 滴加与测定样品用量相等的盐酸羟胺溶液(6.2.3.7),振摇至红色褪尽,开盖放置30 min。

6.2.5.1.3 加入5.0 mL双硫腙使用溶液(6.2.3.6.2),剧烈振荡3 min(开盖放气一次),静置分层。用水流唧筒(或医用注射器)吸去上层水相,用水洗有机相二至三次(每次用水20 mL,振荡1 min),吸去水相。

6.2.5.1.4 加入10 mL氨水溶液(6.2.3.8)及2滴EDTA-2Na溶液(6.2.3.9),振荡30次,静置分层,同上法吸去水相。再加入10 mL氨水溶液(6.2.3.8)振荡30次,将有机相及水相一起倒入50 mL分液漏斗中,静置分层。在分液漏斗颈中塞入脱脂棉。

6.2.5.1.5 将有机相滤入干燥的1 cm测定池中,以四氯化碳(6.2.3.12)调零,于波长485 nm处测定吸光值(A_i)及标准空白吸光值(A_0)。将数据记入GB 17378.4—1998附录A表A1中。

6.2.5.1.6 在厘米方格纸上以($A_i - A_0$)为纵坐标,相应的汞的微克数为横坐标,绘制标准曲线,将标准曲线图贴在GB 17378.4—1998附录A表A1中校准曲线图栏内。

6.2.5.2 样品的消化

称取4~6 g(± 0.01 g)沉积物湿样,置于150 mL锥形瓶中,加入20 mL硝酸(6.2.3.10)于90℃ $\pm$ 5℃水浴中消化1.5 h,每20 min摇动一次。滴加2 mL过氧化氢(6.2.3.11),继续消化0.5 h。取出稍冷后,加入5 mL高锰酸钾溶液(6.2.3.3),放置0.5 h以上,高锰酸钾红色应不褪,否则需补加高锰酸钾溶液(6.2.3.3)至其红色不褪。同时做分析空白。

6.2.5.3 样品的测定

6.2.5.3.1 向锥形瓶中滴加盐酸羟胺溶液(6.2.3.7)至消化液红色褪尽,将消化液及残渣移入250 mL汞蒸气发生瓶中,用100 mL水分三次洗涤锥形瓶,洗涤液合并于汞蒸气发生瓶中。

6.2.5.3.2 取两个吸收管,各加入10 mL吸收液(6.2.3.4)按曝气-吸收装置示意图(图3)将气路系统接好。第一级吸收管是为除去载气中的汞,不必每次更换。

6.2.5.3.3 向汞蒸气发生瓶中加入 4 mL 氯化亚锡溶液(6.2.3.5),立即塞紧瓶塞。接通抽气泵,以 1 500 mL/min 流速曝气 15 min。曝气过程中,每隔几分钟,摇动汞蒸气发生瓶一次,使残渣液充分搅动。

6.2.5.3.4 取下第二级吸收管,将吸收液移入 25 mL 具塞比色管中。用总量为 10 mL 的水分 3 次洗涤吸收管,洗涤液并入比色管中。滴加盐酸羟胺溶液(6.2.3.7)至红色褪尽,再多加 2 滴盐酸羟胺溶液(6.2.3.7),充分混匀开盖放置 30 min。以下按 6.2.5.1.3~6.2.5.1.5 步骤测定样品的吸光值(A_s)及分析空白吸光值(A_b)。以($A_s - A_b$)值从标准曲线上查出相应的汞的微克数。

6.2.6 记录与计算

将测得数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A2 中,按下式计算沉积物干样中总汞的含量

$$W_{Hg} = \frac{m}{M(1 - W_{H_2O})}$$

式中: W_{Hg} ——沉积物干样中总汞的含量,质量比, 10^{-6} ;

m ——从标准曲线上查得的汞量, μg ;

M ——样品的称取量, g ;

W_{H_2O} ——湿样的含水率, %。

6.2.7 精密度和准确度

五个实验室分析含汞 $W0.22 \times 10^{-6}$ 的标准参考样,共存元素的含量分别为砷 $W56.2 \times 10^{-6}$, 镉 $W2.40 \times 10^{-6}$, 铬 $W49.7 \times 10^{-6}$, 铜 $W45.4 \times 10^{-6}$, 铅 $W71.9 \times 10^{-6}$, 硒 $W0.38 \times 10^{-6}$, 锌 $W262.7 \times 10^{-6}$ 得到重复性标准差(S_r) W 为 3.0×10^{-6} 。重复性相对标准差为 1.4%。再现性标准差(S_R) W 为 20×10^{-6} , 再现性相对标准偏差为 9.1%。相对误差为 4.6%。

6.2.8 注意事项

6.2.8.1 消化样品时,过氧化氢需逐滴加入,以防过氧化氢剧烈分解,造成消化液溅溢。

6.2.8.2 每批样品消化冷却后,加入的高锰酸钾溶液的量应保持相等,以使试剂空白保持在同一水平上。

6.2.8.3 分析步骤 6.2.5.3.4 中,开盖放置 30 min,是为消除反应产生的氯气及氮氧化物的影响。

6.2.8.4 分析步骤 6.2.5.1.3 中,水洗有机相是为消除二价锰(Mn^{2+})的干扰。

6.2.8.5 玻璃器皿需用 1+1 硝酸溶液浸泡 1 天以上,水洗净使用。

7 铜

7.1 无火焰原子吸收分光光度法

7.1.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋沉积物中铜的测定。

检出限(W): 0.5×10^{-6} 。

7.1.2 方法原理

沉积物样品经硝酸-高氯酸消化,在稀硝酸介质中,铜在 324.7 nm 波长处进行无火焰原子吸收测定。

7.1.3 试剂及其配制

除非另有说明,所用试剂为分析纯,水为二次去离子水或等效纯水。

7.1.3.1 铜标准溶液

7.1.3.1.1 铜标准贮备溶液: 1.000 mg/mL。

称取 0.100 0 g 铜粉(纯度 99.99%)于 25 mL 烧杯中,用水润湿,加 5 mL (1+1)硝酸溶液(7.1.3.2-a),在电热板上微热至全部溶解并蒸至约 1 mL,冷却后全量转入 100 mL 量瓶中,加(1+99)硝酸溶液(7.1.3.2-b)至标线,混匀。

7.1.3.1.2 铜标准中间溶液: 100 $\mu\text{g/mL}$ 。

量取 10.0 mL 铜标准贮备溶液(7.1.3.1.1)于 100 mL 量瓶中,加(1+99)硝酸溶液(7.1.3.2-b)至标线,混匀。

7.1.3.1.3 铜标准使用溶液:1.00 $\mu\text{g/mL}$ 。

量取 1.00 mL 铜标准中间溶液(7.1.3.1.2)于 100 mL 量瓶中,用(1+99)硝酸溶液(7.1.3.2-b)稀释至标线,混匀。

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

a. 硝酸溶液:1+1,用硝酸(7.1.3.2)配制。

b. 硝酸溶液:1+99,用硝酸(7.1.3.2)配制。

7.1.3.3 高氯酸(HClO_4): $\rho=1.67\text{ g/mL}$,优级纯。

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

7.1.4 仪器及设备

——原子吸收分光光度计:配有石墨炉附件和氘灯背景校正器;

——铜空心阴极灯;

——自动进样器,配 20 μL 进样泵(或 20 μL 精密微量移液管);

——数字打印机或满标 0.5 s 台式记录仪;

——钢瓶氩气:含 Ar99.99%;

——聚四氟乙烯(或聚丙烯)杯:2 mL;

——一般实验室常备仪器及设备。

7.1.5 分析步骤

7.1.5.1 绘制标准曲线

7.1.5.1.1 取 6 支 10 mL 具塞比色管 100 μL ,分别量入 0,0.20,0.40,0.60,0.80,1.00 mL 铜标准使用溶液(7.1.3.1),加硝酸(7.1.3.2),加水至标线,混匀;

7.1.5.1.2 按选定的仪器技术参数,测定铜的标准溶液系列的吸光值。将测定数据填入 GB 17378.4—1998 附录表 A5 中;

7.1.5.1.3 以测得的吸光值(A_i)减去标准空白吸光值(A_0)为纵坐标,以相应的铜的浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标,在厘米方格纸上绘制标准曲线。将标准曲线图贴在附录表 A5 中校准曲线图栏内。

7.1.5.2 样品的消化

称取 0.1 g($\pm 0.0005\text{ g}$)经烘干的沉积物样品于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用少许水润湿样品,加入 5 mL 硝酸(7.1.3.2),置于电热板上由低温升至 180~200 $^{\circ}\text{C}$,蒸至近干,加入 1 mL 硝酸(7.1.3.2),2 mL 高氯酸(7.1.3.5),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,加 1.0 mL (2+1)盐酸,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)。

7.1.5.3 样品的测定

量取样品消化液 100 μL ,加 500 μL (1+99)硝酸溶液(7.1.3.2-b),混匀。按选定的仪器技术参数测定铜的吸光值(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铜的浓度($\mu\text{g/mL}$)。

7.1.6 记录与计算

将测得的数据记入 GB 17378.4—1998 附录表 A3 中,按下式计算沉积物干样中铜的含量。

$$W_{\text{Cu}} = \frac{\rho V D}{M}$$

式中: W_{Cu} ——沉积物干样中铜的含量,质量比, 10^{-6} ;

ρ ——从标准曲线上查得的铜的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V ——样品消化液的体积,mL;

D ——测定时样品消化液的稀释倍数($\frac{\text{稀释后的总体积}}{\text{量取样品消化液体积}}$);

M ——样品的称取量, g。

7.1.7 精密度和准确度

7.1.7.1 精密度:六个实验室分析同一样品,内含铜 $W62.1 \times 10^{-6}$ 。重复性标准差(S_r) W 为 0.03×10^{-6} ,重复性相对标准偏差为 0.1%。含铜 $W31.6 \times 10^{-6}$,铅 $W29.2 \times 10^{-6}$,镉 $W0.18 \times 10^{-6}$,锌 $W92.0 \times 10^{-6}$,铬 $W59.0 \times 10^{-6}$,砷 $W19.4 \times 10^{-6}$ 及硒 $W2.0 \times 10^{-6}$,汞 $W0.014 \times 10^{-6}$ 的标准参考样时,再现性标准差(S_R) W 为 2.0×10^{-6} ,再现性相对标准偏差为 6.3%。

7.1.7.2 准确度:六个实验室分析上述标准参考样,相对误差为 4.5%。

7.1.8 注意事项

7.1.8.1 所有器皿需经硝酸溶液(1+3)浸泡 12 h 以上,用二次去离子水洗净。

7.1.8.2 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,该时标准曲线制定中,所用的内气流值也要相应地变动。

7.2 火焰原子吸收分光光度法

7.2.1 适用范围和应用领域

本法适用于海洋沉积物中铜的测定。

检出限(W): 2×10^{-6} 。

7.2.2 方法原理

沉积物样品用硝酸-高氯酸消化后,铜在 324.7 nm 波长处直接进行火焰原子吸收测定。

7.2.3 试剂及其配制

除非另有说明,所用试剂为分析纯,水为二次去离子水或等效纯水。

7.2.3.1 铜标准溶液

7.2.3.1.1 铜标准贮备溶液:1.000 mg/mL。同 7.1.3.1.1。

7.2.3.1.2 铜标准使用溶液:10.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

量取 1.00 mL 铜标准贮备溶液(7.2.3.1.1)于 100 mL 量瓶中,加(1+99)硝酸溶液至标线,混匀。

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

7.2.3.3 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ 。

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

7.2.4 仪器及设备

——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;

——一般实验室常备仪器及设备。

7.2.5 分析步骤

7.2.5.1 绘制标准曲线

7.2.5.1.1 取 6 支 10 mL 具塞比色管,分别量入 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 mL 铜标准使用液(7.2.3.1.2),用(1+59)盐酸稀释至标线,混匀。此时铜的浓度分别为 0、0.50、1.00、1.50、2.00 及 2.50 $\mu\text{g/mL}$ 。

7.2.5.1.2 按选定的仪器技术参数分别测定铜的标准溶液系列的吸光值(用水调零)。将测定数据填入 GB 17378.4—1998 附录表 A6 中。

7.2.5.1.3 以测得的吸光值(A_i)减去标准空白吸光值(A_0)为纵坐标,以相应的铜的浓度为横坐标,在厘米方格纸上绘制标准曲线。将标准曲线图贴在 GB 17378.4—1998 附录表 A6 中校准曲线图栏内。