



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 442. 4-2020

代替 HJ 442-2008

近岸海域环境监测技术规范 第四部分 近岸海域沉积物监测

Technical specification for offshore environmental monitoring

Part 4 offshore sediment monitoring

(发布稿)

本电子版为发布稿，请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2020-12-16 发布

2021-03-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 近岸海域沉积物质量监测一般要求.....	1
4 沉积物样品采集、保存和运输.....	2
5 沉积物样品制备.....	4
6 沉积物样品分析.....	4
7 沉积物监测质量控制.....	5
附录 A（资料性附录） 近岸海域沉积物质量监测项目分析方法.....	7
附录 B（资料性附录） 沉积物总氮-过硫酸钾氧化法.....	9
附录 C（资料性附录） 沉积物总磷-过硫酸钾氧化法.....	11

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国海洋环境保护法》《中华人民共和国防治陆源污染物污染损害海洋环境管理条例》《中华人民共和国防治海岸工程建设项目污染损害海洋环境管理条例》《近岸海域环境功能区管理办法》，规范近岸海域生态环境质量监测，保护生态环境，保证全国近岸海域环境监测的科学性、准确性、系统性、可比性和代表性，制定本标准。

本标准首次发布于 2008 年，原标准起草单位为中国环境监测总站和浙江省舟山海洋生态环境监测站。本次为第一次修订。修订后标准由下列十个部分组成。

- 第一部分 总则
- 第二部分 数据处理与信息管理
- 第三部分 近岸海域水质监测
- 第四部分 近岸海域沉积物监测
- 第五部分 近岸海域生物质量监测
- 第六部分 近岸海域生物监测
- 第七部分 入海河流监测
- 第八部分 直排海污染源及对近岸海域水环境影响监测
- 第九部分 近岸海域应急与专题监测
- 第十部分 评价及报告

本标准作为修订后标准的第四部分，修订主要针对原标准中近岸海域沉积物样品采集、保存、运输、实验室分析、质量控制的方法和程序，主要修订以下几方面内容：

- 调整了必测项目和选测项目；
- 增加了可以选择的相关标准分析方法及要求；
- 完善了涉及质量管理相关要求，增加了分析人员的自控要求；
- 补充了 2 个分析方法，作为资料性附录。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 为资料性附录。

自本标准实施之日起，《近岸海域环境监测规范》（HJ 442-2008）废止。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站、浙江省舟山海洋生态环境监测站、天津市生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心。

本标准生态环境部 2020 年 12 月 16 日批准。

本标准自 2021 年 03 月 01 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

近岸海域环境监测技术规范

第四部分 近岸海域沉积物监测

1 适用范围

本标准规定了近岸海域沉积物样品采集、保存、运输、实验室分析和质量控制的基本方法和程序。

本标准适用于近海、河口及咸淡混合水域沉积物样品采集、前处理、实验室分析、质量控制工作。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

GB 18668 海洋沉积物质量

HJ 168 环境监测 分析方法标准制修订技术导则

HJ 442.1 近岸海域环境监测技术规范 第一部分 总则

HJ 442.2 近岸海域环境监测技术规范 第二部分 数据处理与信息管理

HJ 442.10 近岸海域环境监测技术规范 第十部分 评价及报告

HJ 730 近岸海域环境监测点位布设技术规范

3 近岸海域沉积物质量监测一般要求

近岸海域沉积物例行监测实施方案制定按 HJ 442.1 相关要求执行，监测点位布设按 HJ 730 相关要求执行，数据处理与数据上报按 HJ 442.2 要求执行，评价与报告按 HJ 442.10 要求执行。

国家确定的重要河口海湾和重点区域例行监测的沉积物监测频次为每年 1 次，其他区域可根据监测条件和评价要求按照每年 1 次或每 2 年 1 次，采样时间一般安排在 7~8 月，与水质监测相结合。

近岸海域沉积物例行监测的必测项目为 GB 18668 中规定限值的项目及总磷、总氮；选测项目包括废弃物及色（嗅、结构）、大肠菌群、粪大肠菌群、病原体、氧化还原电位、沉积物类型等。

其他监测中沉积物监测项目、时间、频次等依据监测目的确定。

4 沉积物样品采集、保存和运输

4.1 样品采集

4.1.1 采样器和辅助器材

a) 沉积物采样器

一般要求用强度高、耐磨性能较好的钢材制成，使用前应除去油脂并清洗干净。根据不同需要，可采用掘式（抓式）采泥器、锥式（钻式）采泥器、管式采泥器和箱式采泥器。其中，掘式（抓式）采泥器适用于采集较大面积的表层样品；锥式（钻式）采泥器适用于采集较少的沉积物样品；管式采泥器适用于采集柱状样品；箱式采泥器适用于大面积、一定深度沉积物样品的采集。

b) 辅助器材

一般包括绞车（电动或手摇绞车）、接样盘（木质或塑料制成）、塑料刀、勺、烧杯、记录表格、塑料标签卡、铅笔、记号笔、钢卷尺、接样箱等。

4.1.2 样品容器选择与处理

用于贮存沉积物样品的容器主要为广口硼硅玻璃瓶、聚乙烯袋或聚苯乙烯袋（或容器）。

a) 聚乙烯和聚苯乙烯容器适于痕量金属样品的贮存；

b) 棕色广口玻璃瓶作容器可用于湿样测定项目和硫化物等样品的贮存，这些项目的样品贮存不能采用聚乙烯袋；用于有机物分析的沉积物样品应置于棕色玻璃瓶中，瓶盖应衬垫洁净铝箔或聚四氟乙烯薄膜；

c) 聚乙烯袋的强度有限，使用时可用两只袋子双层加固，应使用新袋，不得印有任何标志和字迹；

d) 样品容器使用前须用（1+2）硝酸浸泡 2 d~3 d，用去离子水清洗，用（1+2）盐酸浸泡 2 d，用去离子水清洗干净、晾干。

4.1.3 表层样品采集操作

表层沉积物样品一般用掘式采泥器采集。具体操作：将采泥器与钢丝绳末端连接好，检查是否牢靠，测量采样点水深；慢速启动绞车，提起已张口的采泥器，用手扶慢速放入水中，稳定后常速放至离底 3 m~5 m，再全速放入底部，然后慢速提升采泥器，离底后快速提升；将采泥器降至接样盘上，打开采泥器耳盖，倾斜采泥器使上部水缓缓流出，再进行定性描述和分装。

表层沉积物的分析样品一般取上部 0 cm~2 cm 的沉积物，采样量参照表 1。如一次采样量不足，应再次采样。

4.1.4 柱状样的采集

垂直断面沉积物样品用重力采样器采集。具体操作：

a) 船到采样点后，先采集表层沉积物样品，以了解沉积物类型，若为沙质则不宜采柱状样；

b) 将采样管与绞车连接好，并检查是否牢固；

c) 慢速启动绞车，用手扶采样管下端小心送至船舷外，用钩将其慢慢放入水中；

- d) 待采样管在水中停稳后，按常速将其降至离底 5 m~10 m 处，视重力和沉积物类型而定，再以全速砸入沉积物中；
- e) 慢速提升采样管，离开海底后再快速提升至水面，出水面后减速提升，待采样管下端高过船舷后立即停车，用铁钩钩住管体将其转入船舷内，平放在甲板上；
- f) 小心倾倒入管上部的积水，测量采样深度，再将柱状样缓缓挤出，按序放在接样箱上，进行描述和处理；
- g) 清洗采样管，备好待用；若柱状样品长度不够或重力采样管倾斜插入沉积物时，视情况重新采样。

沉积物柱状样通过分段后，用于沉降速率和不同年代污染状况的监测。一般根据监测海域的沉积物沉降速率和年代污染调查需求，确定样柱的分段间隔，用塑料刀进行分段并对每段样品按纵向分成若干份进行相应项目的监测分析。

4.2 样品的现场描述

样品分装前，及时做好沉积物的颜色、嗅、厚度、沉积物类型等现象的描述，并详细记录。

4.3 样品的标志和记录

样品瓶事先编号，装样后贴上标签，用记号笔将站号写在容器上，以免标签脱落弄乱样品；塑料袋上需做好标记（注意氧化锌胶布会对样品产生锌污染，不应使用），并用写好的标签放入袋中扎口封存；认真作好采样详细记录。

4.4 样品的保存与运输

采集到的样品按下表保存条件进行样品分装和保存，样品容器要盖紧盖子，以避免任何沾污或蒸发。运输时注意防止容器破裂。

沉积物样品的样品量及保存条件见表 1。

表 1 沉积物样品的样品量及保存条件

项目	样品量 (g)	贮存容器 ^a	贮存条件和时间 ^b
多氯联苯	200	G-W(S), TFE	冷藏, 14 d 或冷冻, 180 d
有机氯农药	200	G-W(S), TFE	冷藏, 14 d 或冷冻, 180 d
硫化物 ^c	40	G-W(S), TFE	冷藏, 14 d 充氮气
汞 ^c	50	P-W、G-W	冷藏, 14 d 或冷冻, 28 d
粒度 ^c	50	PE、PS	冷藏, 180 d
氧化还原电位	--	PE、PS	立即测定
重金属	100	P-W、G-W	冷藏, 80 d 或冷冻, 180 d
有机碳, 石油类	40	G-W(S), TFE	冷藏, 7 d 或冷冻, 180 d

a PE—聚乙烯；PS—聚苯乙烯；G-W—广口玻璃瓶；P-W—广口塑料瓶；(S)—用溶剂洗涤；TFE—衬帽。
b 冷藏为 0℃~4℃条件下保存；冷冻为-20℃条件下保存。
c 为湿样测定。

5 沉积物样品制备

5.1 测定重金属样品的制备

- a) 将聚乙烯袋中的湿样转移到洗净并编号的瓷蒸发皿中，置于 80℃~100℃烘箱内，烘干过程中应使用玻璃棒经常翻动样品并把大块样品压碎，或采用排气烘干，亦可采用直接将样品置于冷冻干燥机中冻干的方式处理；
- b) 将烘干的样品摊放在干净的聚乙烯板上，用玻璃棒或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，放入玛瑙球，在球磨机上粉碎至全部通过 160 目。也可用玛瑙研钵手工粉碎，用 160 目尼龙筛加盖过筛，严防样品逸出；
- c) 将加工后的样品充分混匀，四分法缩分分取 10 g~20 g，放入编号的样品袋（对应装有采样站位编号、时间等相关信息记录），送实验室进行分析测定。其余样品盛入 250 ml 聚乙烯瓶，盖紧瓶塞，留作副样保存；
- d) 制备中，使用的工具和器皿应预先做好处理，避免样品沾污，操作在通风良好和有防护的条件下进行；
- e) 沉积物汞分析的样品制备按照 5.3 a) 进行。

5.2 测定有机物样品的制备

- a) 将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，或直接将样品置于冷冻干燥机中冻干；
- b) 将干燥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；
- c) 在球磨机上粉碎或用瓷研钵手工粉碎至全部通过 80 目金属筛，注意加盖过筛，严防样品逸出；
- d) 将加工后的样品充分混匀，缩分分取 40 g~60 g，放入样品袋（此袋上已填写样品的站号，层次等相关信息），送各实验室进行分析测定。其余样品盛入 250 ml 磨口玻璃瓶，盖紧瓶塞，留作副样保存。

5.3 其他

- a) 分析沉积物中汞前，可选择将湿样置于冷冻干燥机中冻干，或在 40℃~60℃条件下烘干，按重金属样品的制备方法处理；亦可采用湿样直接测定，并测定样品含水率作干重计算；
- b) 用于分析样品总磷、总氮前，按测定有机物样品的制备方法制备，干燥可选择 40℃~60℃条件烘干或将湿样置于冷冻干燥机中冻干方式处理；
- c) 其他项目分析样品的干燥方法，根据项目受温度影响程度和方法的要求，选择冷冻干燥机中冻干、自然风干和加热烘干方式，或按采用湿样直接测定并测定样品含水率作干重计算方式处理。

6 沉积物样品分析

6.1 方法选择

监测分析方法按照 HJ 442.1 的 6.5.1 要求选择。常用现场测试和实验室分析方法参见附录 A。

6.2 方法验证和确认

按照 HJ 442.1 的相关要求，在初次使用方法和条件发生变化时，开展方法的验证并符合相关要求后，方可用于样品测定。

7 沉积物监测质量控制

7.1 基本要求

组织机构、人员、仪器设备等基本要求按照 HJ 442.1 相关规定执行。

7.2 样品采集质量控制

沉积物样品采集质量控制，按照 GB 17378.3 方法采集现场双样并制备成接近现场样品特性的固体合成质控样，所占比例应占样品总量的 10%以上，当样品总数小于或等于 10 个时，可只采集和制作 1 个样品。

7.3 实验室质量控制

实验室的分析人员自控和实验室内部他控按以下要求进行：

- a) 按照要求，开展方法的验证和确认；
- b) 沉积物分析的质量控制一般采用实验室平行样分析、标准样品分析等方法进行质量控制；方法有加标回收率要求的，可采用加标回收样品控制；
- c) 分析人员自控一般采用明码样控制，实验室他控可采用密码和明码两种方式；
- d) 实验室他控采用从样品中按表 2 比例随机抽取检查样，分别另编样品号，与原样品同等测试，开展实验室他控；

表 2 沉积物分析抽取检查样比例

分析样个数	<10	10~30	>30
检查样抽取百分数 (%)	20~50	10~20	10

- e) 沉积物平行双样（包括抽查样）的相对偏差允许值，分析方法有要求的按分析方法要求执行，没有要求的按表 3 执行；每批平行双样合格率在 90%以上，分析结果有效；合格率在 70%~90%时随机抽 30%的样品进行复查，复查结果与原结果总合格率达 90%以上时，结果有效；合格率在 50%~70%时，应复查 50%的样品，累计合格率达 90%以上时，结果有效；合格率小于 50%时，应全部重新分析，直至结果合

格为止；报送数据时，一般报送每个平行双样测定值或平行双样的均值，平行双样均值计算按 HJ 442.2 相关规定执行；

- f) 实验室他控每批样品应插入 2~3 个海洋沉积物标准物质/标准样品或质控样进行分析，用于检验有无系统误差，样品数量较少时，不应少于 1 个；一般按照采用的标准方法要求和标准物质/标准样品或质控样标准范围判断；

表 3 沉积物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}
相对偏差允许限 (%)	4	8	15	20	30	40

- g) 分析人员参照 HJ 168 采用的分析方法，确定数据有效位数，确认数据有效位数的最后一位与检出限有效位数的最后一位一致，有效数据位数与要求一致；
- h) 实验室他控的数据审核参照 HJ 442.2 相关要求进行。

附录 A
(资料性附录)
近岸海域沉积物质量监测项目分析方法

表 A.1 近岸海域沉积物质量监测项目分析方法

监测项目	推荐的分析方法	最多有效位数	小数点后最多位数	检出限(量) (mg/kg)	采用标准
含水率	重量法	3	2	-	GB 17378.5-2007 (19)
色(嗅、结构)	-	-	-	-	参考 GB 12763.8-2007 6.2 地质样品描述
废弃物及其他	-	-	-	-	参考 GB 12763.8-2007 6.2 地质样品描述
大肠菌群	-	-	整数	-	GB/T 4789.3
粪大肠菌群	-	-	整数	-	GB 17378.7-2007 (9)
病原体	SS-平板分离法	-	-	-	GB 17378.7-2007
沉积物类型及 粒度	沉积物粒度	-	-	-	GB 12763.8-2007 (6.3)
汞	原子荧光法	3	3	0.002	GB 17378.5-2007 (5.1)
	冷原子吸收光度法	3	3	0.005	GB 17378.5-2007 (5.2)
	原子荧光法	3	3	0.002	HJ 680
总汞	热分解冷原子吸收光度法	3	3	0.005	HY/T 147.2-2013 (5)
铜	无火焰原子吸收分光光度法	3	1	0.5	GB 17378.5-2007 (6.1)
	火焰原子吸收分光光度法	3	1	2.0	GB 17378.5-2007 (6.2)
	电感耦合等离子体质谱法	3	3	0.008	HY/T 147.2-2013 (6)
镉	无火焰原子吸收分光光度法	3	2	0.04	GB 17378.5-2007 (8.1)
	火焰原子吸收分光光度法	3	2	0.05	GB 17378.5-2007 (8.2)
	电感耦合等离子体质谱法	3	3	0.015	HY/T 147.2-2013 (6)
铅	无火焰原子吸收分光光度法	3	1	1.0	GB 17378.5-2007 (7.1)
	火焰原子吸收分光光度法	3	1	3.0	GB 17378.5-2007 (7.2)
	电感耦合等离子体质谱法	3	2	0.07	HY/T 147.2-2013 (6)
锌	火焰原子吸收分光光度法	3	1	6.0	GB 17378.5-2007 (9)
	电感耦合等离子体质谱法	3	2	0.16	HY/T 147.2-2013 (6)
铬	无火焰原子吸收分光光度法	3	1	2.0	GB 17378.5-2007 (10.1)
	二苯碳酰二肼分光光度法	3	1	2.0	GB 17378.5-2007 (10.2)
	电感耦合等离子体质谱法	3	2	0.07	HY/T 147.2-2013 (6)
砷	氢化物-原子吸收法	3	1	3.0	GB 17378.5 (11.3)
	原子荧光法	3	2	0.06	GB 17378.5 (11.1)
	电感耦合等离子体质谱法	3	2	0.18	HY/T 147.2-2013 (6)
镉、铜、铬、 镍、铅、锌、 砷等 12 种金 属元素	王水提取电感耦合等离子体 质谱法	-	-	-	HJ 803

监测项目	推荐的分析方法	最多有效位数	小数点后最多位数	检出限(量) (mg/kg)	采用标准
油类	荧光分光光度法	3	1	1.0	GB 17378.5-2007(13.1)
	紫外分光光度法	3	1	3.0	GB 17378.5-2007(13.2)
	重量法	3	0	20	GB 17378.5-2007(13.3)
硫化物	亚甲基蓝分光光度法	3	1	0.3	GB 17378.5-2007(17.1)
	离子选择电极法	3	1	0.2	GB 17378.5-2007(17.2)
	碘量法	3	1	4.0	GB 17378.5-2007(17.3)
六六六	气相色谱法	3	-	3~5 pg	GB 17378.5-2007(14)
滴滴涕	气相色谱法	3	-	4~18 pg	GB 17378.5-2007(14)
有机氯农药	气相色谱-质谱法	3	-	0.02~0.09	HJ 835
有机磷农药	气相色谱法	-	-	0.6~2.4	HY/T 147.2-2013(9)
多氯联苯	气相色谱法	3	-	59 pg	GB 17378.5-2007(15)
	气相色谱-质谱法	-	-	0.4 μg/kg ~ 0.6 μg/kg	HJ 743
多环芳烃	气相色谱-质谱法	-	-	0.2 μg/kg~ 0.4 μg/kg	HY/T 147.2-2013(7.1)
	气相色谱法	-	-	0.1 μg/kg~ 6.5 μg/kg	HY/T 147.2-2013(7.2)
	高效液相色谱法-紫外检测器	-	-	0.9 μg/kg~ 18μg/kg	HY/T 147.2-2013(7.3)
有机碳	重铬酸钾氧化还原容量法	3	-	-	GB 17378.5-2007(18.1)
	热导法	3	0	3	GB 17378.5-2007(18.2)
氧化还原电位-电位计法	电位计法	4	-	-	GB 17378.5-2007(20)
总氮	凯式滴定法	3	-	-	GB 17378.5-2007 附录 D
	过硫酸钾氧化法	3	-	-	附录 B
总磷	分光光度法	3	-	-	GB 17378.5-2007 附录 C
	过硫酸钾氧化法	3	-	-	附录 C

注：“-”对只涉及一个项目（或因子）的表示暂无；对多个项目（或因子）的为略，参见分析方法。

附录 B
(资料性附录)
沉积物总氮-过硫酸钾氧化法

B.1 适用范围

本方法适用于测定河口和近岸海域沉积物中总氮。

B.2 方法原理

海洋沉积物样品在碱性和 110℃~120℃条件下,用过硫酸钾氧化,有机氮化合物、亚硝酸氮和铵态氮被转化为硝酸氮。消解完成后,取上层澄清消解液通过镀铜的镉还原柱,在缓冲溶液中硝酸盐被还原为亚硝酸盐。在酸性条件下,亚硝酸盐通过与磺胺和 *N*-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐发生重氮偶氮反应,生成含氮的染料,在 540 nm 处有最大吸收,此物质的浓度与沉积物中原来的总氮浓度成正比。

B.3 试剂和标准

除另有说明,所用试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水或等效纯水。

B.3.1 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=1.0\text{ mol/L}$ 。

称取 20.0 g 氢氧化钠 (NaOH) 于 1 000 ml 烧杯中,加入 500 ml 水,煮沸 5 min,冷却后用水补充至 500 ml,贮于聚乙烯瓶中。

所使用的氢氧化钠必须经总氮试剂空白值检验合格方可使用。

B.3.2 过硫酸钾溶液: $\rho(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)=50.0\text{ g/L}$ 。

称取 5.0 g 过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 溶解于 50 ml 氢氧化钠溶液 (B.3.1) 中,用水稀释至 100 ml,存放于聚乙烯瓶中。此溶液于室温避光保存可稳定 7 d; 在 4℃~6℃避光保存可稳定 30 d。

所使用过硫酸钾必须进行试剂空白值检验,总氮空白值若达不到要求时,可用多次重结晶方法提纯。

注:过硫酸钾提纯方法:在 1000 ml 广口瓶加入约 800 ml 水,30℃水浴锅加热,逐渐加入过硫酸钾,直至不能溶解为止。把完全溶解的饱和溶液放在室温中自然冷却(选用有盖广口瓶,重结晶过程避免引入其他污染),再放进 4℃冰箱重结晶(需放置过夜或 12 h 以上),重结晶一般为两次。洗净后倒掉上清液,然后放入 30℃烘箱烘干即可。

B.3.3 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=1.5\text{ mol/L}$ 。

量取 12.5 ml 浓盐酸 (HCl, $\rho=1.19\text{ g/ml}$) 加入到 87.5 ml 水中,混匀。

B.3.4 硝酸盐储备液: $\rho=100\text{ mg/L}$, 以 N 计。

在 1000 ml 的长颈容量瓶中,加入 800 ml 纯水,溶解 0.7217 g 硝酸钾 (105℃烘干 1 h),用纯水稀释到标线。将储备液用聚乙烯瓶储存在 4℃的冰箱里。溶液稳定 6 个月。

B.3.5 硝酸盐使用液: $\rho=100\text{ mg/L}$, 以 N 计。

用纯水稀释 10 ml 硝酸盐储备液 (B.3.4) 到 100 ml,当天配制。

B.4 仪器和设备

B.4.1 医用手提式蒸汽灭菌器或家用压力锅。

压力可达到 1.1 kPa~1.4 kPa，温度可达 120℃~124℃。

B.4.2 消煮瓶：带螺旋盖的聚四氟乙烯瓶或聚丙烯瓶（60 ml~100 ml）。

B.4.3 硝酸盐测定相关仪器设备（镉柱还原法或连续流动分析法）。

B.5 分析步骤

B.5.1 配制所用试剂和标准。

B.5.2 样品消解：称取沉积物样品（经过烘干研磨）适量（0.200 g~0.500 g）于消煮瓶中，加 20.0 ml 水后再加 2.5 ml 过硫酸钾溶液（B.3.2），盖紧盖子，放入高压蒸汽消煮器中加热消煮，待压力升至 1.1 kPa（温度 120℃）时，控制压力在 1.1 kPa~1.4 kPa（温度 120℃~125℃）并保持 30 min。然后，放置使之自然冷却，待压力降至“0”后方可打开锅盖，取出样品。冷却至室温，转移至 50 ml 比色管中加入 0.5 ml 盐酸溶液（B.3.3）振摇，然后稀释至刻度混匀，静置取上层清液进行测定。

B.5.3 取一只空的消化管，按照 B.5.2 步骤依次加入反应试剂，作为样品空白。

B.5.4 消煮后样品按照硝酸盐测定方法进行测定和计算。

B.6 数据分析与计算

分析结果通过硝酸盐含量进行计算，计算公式见 B.1。

$$TN = \frac{[C-C_b] \times V}{m} \quad (B.1)$$

式中：TN——样品中总氮含量，μg/g；

C——消煮液定容后的浓度，由校准曲线计算获得，μg/ml；

C_b——空白消煮液定容后浓度，由校准曲线计算获得，μg/ml；

V——消煮液定容体积，ml；

m——称取试样（干样）的质量，g。

附录 C
(资料性附录)
沉积物总磷-过硫酸钾氧化法

C.1 适用范围

本方法适用于测定在河口和近岸海域沉积物中的总磷测定。

C.2 方法原理

沉积物样品在酸性和 120℃~125℃条件下,采用过硫酸钾氧化,有机磷化合物被转化为无机磷酸盐,无机聚合态磷水解为正磷酸盐。消解过程产生的游离氯,以抗坏血酸还原。消解后,正磷酸盐与钼酸铵-酒石酸锑钾混合溶液反应生成磷钼酸锑盐(磷钼黄),磷钼黄被抗坏血酸溶液还原为磷钼蓝,在 880 nm 处有吸收,吸光值与样品中的正磷酸盐含量成正比。

C.3 试剂和标准

除另有说明,所用试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水或等效纯水。

C.3.1 过硫酸钾溶液: $\rho(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)=50.0\text{ g/L}$ 。

取 15 ml (1+3) H_2SO_4 用去离子水稀释至 100 ml,将 5 g 过硫酸钾溶于此溶液中,室温下储存在聚乙烯瓶中,避免光直接照射,可稳定保存一周。

C.3.2 磷酸盐标准贮备液: $\rho=100\text{ mg/L}$,以 P 计。

称取 0.4393 g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4),优级纯,在 110℃~115℃烘干 2 h,置于干燥器中冷却至室温,用少量水溶解后,转移至 1000 ml 容量瓶中,用水稀释至标线,加 1.0 ml 三氯甲烷,混匀。暗处存放,有效期 3 个月。或者购买标准物质。

C.3.3 磷酸盐标准使用液: $\rho=10.0\text{ mg/L}$,以 P 计。

量取 10.0 ml 磷酸盐标准贮备液 (C.3.2),于 100 ml 容量瓶中,加水稀释至标线,混匀。临用前配制。

C.3.4 活性磷酸盐分析试剂:按照活性磷酸盐测定方法要求进行配制。

C.4 仪器和设备

C.4.1 医用手提式蒸汽灭菌器或家用压力锅。

压力可达到 1.1 kPa~1.4 kPa,温度可达 120℃~124℃。

C.4.2 消煮瓶:带螺旋盖的聚四氟乙烯瓶或聚丙烯瓶 (60 ml~100 ml)。

C.4.3 活性磷酸盐测定相关仪器设备 (磷钼蓝法或连续流动比色法)。

C.5 分析步骤

C.5.1 配制所有用到的试剂和标准。

C.5.2 样品消解:称取沉积物样品(经过烘干研磨)适量(0.200 g~0.500 g)于消煮瓶中,加 20.0 ml 水后再加 5.0 ml 过硫酸钾溶液 (C.3.1),盖紧盖子,放入高压蒸汽消煮器中加热消煮,待压力升至 1.1 kPa (温度 120℃) 时,控制压力在 1.1 kPa~1.4 kPa (120℃~125℃) 并保持 30 min。然后,放置使之自然冷却,待压力降至“0”后方可打开锅盖,取出样品。

冷却至室温，转移至比色管中稀释至刻度混匀，静置取上层清液进行测定。

C.5.3 取一只空的消化管，按照 C.5.2 步骤依次加入反应试剂，作为样品空白。

C.5.4 消煮后样品按照活性磷酸盐测定方法进行测定和计算。

C.6 数据分析与计算

分析结果通过活性磷酸盐含量进行计算，计算公式见 C.1。

$$TP = \frac{[C-C_b] \times V}{m} \quad (C.1)$$

式中：TP——样品中总磷含量， $\mu\text{g/g}$ ；

C ——消煮液定容后的浓度，由校准曲线计算获得， $\mu\text{g/ml}$ ；

C_b ——空白消煮液定容后的浓度，由校准曲线计算获得， $\mu\text{g/ml}$ ；

V ——消煮液定容体积， ml ；

m ——称取试样（干样）的质量， g 。
