



中华人民共和国城镇建设行业标准

CJ/T 221—2005

城市污水处理厂污泥检验方法

Determination method for municipal sludge in wastewater treatment plant

2005-12-30 发布

2006-03-01 实施

中华人民共和国建设部 发布

目 次

前言	III
1 城市污泥 有机物含量 重量法	1
2 城市污泥 含水率的测定 重量法	2
3 城市污泥 混合液污泥浓度的测定 重量法	2
4 城市污泥 pH值的测定 电极法	3
5 城市污泥 脂肪酸的测定 蒸馏后滴定法	6
6 城市污泥 总碱度的测定 指示剂滴定法	8
7 城市污泥 总碱度的测定 电位滴定法	10
8 城市污泥 酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法	12
9 城市污泥 氰化物的测定 蒸馏后吡啶-巴比妥酸光度法	16
10 城市污泥 氰化物的测定 蒸馏后异烟酸-吡唑啉酮分光光度法	18
11 城市污泥 矿物油的测定 红外分光光度法	22
12 城市污泥 矿物油的测定 紫外分光光度法	24
13 城市污泥 细菌总数的测定 平皿计数法	26
14 城市污泥 大肠菌群的测定 多管发酵法	28
15 城市污泥 大肠菌群的测定 滤膜法	33
16 城市污泥 蛔虫卵的测定 集卵法	37
17 城市污泥 锌及其化合物的测定 常压消解后原子吸收分光光度法	39
18 城市污泥 锌及其化合物的测定 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	41
19 城市污泥 锌及其化合物的测定 微波高压消解后原子吸收分光光度法	43
20 城市污泥 锌及其化合物的测定 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	44
21 城市污泥 铜及其化合物的测定 常压消解后原子吸收分光光度法	46
22 城市污泥 铜及其化合物的测定 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	48
23 城市污泥 铜及其化合物的测定 微波高压消解后原子吸收分光光度法	49
24 城市污泥 铜及其化合物的测定 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	51
25 城市污泥 铅及其化合物的测定 常压消解后原子吸收分光光度法	53
26 城市污泥 铅及其化合物的测定 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	55
27 城市污泥 铅及其化合物的测定 常压消解后原子荧光法	56
28 城市污泥 铅及其化合物的测定 微波高压消解后原子吸收分光光度法	58
29 城市污泥 铅及其化合物的测定 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	60
30 城市污泥 铅及其化合物的测定 微波高压消解后原子荧光法	62
31 城市污泥 镍及其化合物的测定 常压消解后原子吸收分光光度法	64
32 城市污泥 镍及其化合物的测定 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	65
33 城市污泥 镍及其化合物的测定 微波高压消解后原子吸收分光光度法	67
34 城市污泥 镍及其化合物的测定 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	69
35 城市污泥 铬及其化合物的测定 常压消解后二苯碳酰二肼分光光度法	70
36 城市污泥 铬及其化合物的测定 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	73
37 城市污泥 铬及其化合物的测定 微波高压消解后二苯碳酰二肼分光光度法	74

38	城市污泥	铬及其化合物的测定	微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	77
39	城市污泥	镉及其化合物的测定	常压消解后原子吸收分光光度法	78
40	城市污泥	镉及其化合物的测定	常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	80
41	城市污泥	镉及其化合物的测定	微波高压消解后原子吸收分光光度法	82
42	城市污泥	镉及其化合物的测定	微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	84
43	城市污泥	总汞的测定	常压消解后原子荧光法	85
44	城市污泥	砷及其化合物的测定	常压消解后原子荧光法	87
45	城市污泥	砷及其化合物的测定	常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	89
46	城市污泥	砷及其化合物的测定	微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	91
47	城市污泥	硼及其化合物的测定	常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	93
48	城市污泥	硼及其化合物的测定	微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	94
49	城市污泥	总氮的测定	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	96
50	城市污泥	总磷的测定	氢氧化钠熔融后钼锑抗分光光度法	98
51	城市污泥	总钾的测定	常压消解后火焰原子吸收分光光度法	100
52	城市污泥	总钾的测定	常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	102
53	城市污泥	总钾的测定	微波高压消解后原子吸收分光光度法	104
54	城市污泥	总钾的测定	微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法	106
参考文献				108

前 言

为了加强城市污水处理厂的运营管理,保证城市污水处理及污泥处理设施的安全正常运行及维护,提高城市污水及污泥的综合治理和综合利用的能力,保障人民健康,维护良好的生态环境,制定本标准。

本标准依据建设部颁布 CJJ60—94《城市污水处理厂运行、维护及其安全技术规程》中规定的污泥处理运行检查指标制定。其中沼气含量的检测已列另外标准检测方法立项,污泥中苯并芘含量的检测,由于目前国内排水监测机构分析仪器设备的局限,本标准暂未列入标准方法的编制,同时根据污水处理及污泥处理工艺及技术要求,根据行业需要及监测机构的提议,在本标准中增加了污泥的悬浮固体浓度检测项目。

本标准适用于城市污水处理厂污泥检测,市政排水设施及其他相关产业污泥等的检测。

本标准制定了污泥的物理指标、化学指标及微生物指标的分析技术操作规范。

本标准共含 24 个检测项目,54 个检测分析方法。

本标准在编制的过程中,借鉴了国际、国内同行业及其他行业的先进的检测分析及检测标准。例如采用微波消解进行样品前处理,等离子发射光谱测定金属含量,原子荧光法分析污泥中的汞及砷等。同时兼顾到国内污泥检测方面,检测人员及检测装备的差异,在同一项目的分析检测方面,尽可能提供多种检测方法,有常规理化分析也有精密仪器分析,供使用者在测定项目时选择。

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

本标准由青岛市城市排水监测站负责起草。

本标准参加起草单位:北京市城市排水监测总站,上海市城市排水监测站,广州市城市排水监测站,深圳市水务集团有限公司水质检测中心,珠海市城市排水监测站,石家庄市城市排水监测站,海口市城市排水监测站,南京市城市排水监测站,武汉市城市排水监测站,成都市城市排水监测站,厦门市城市排水监测站,杭州市城市排水监测站,昆明市城市排水监测站,太原市城市排水监测站,天津市城市排水监测站,哈尔滨市城市排水监测站,济南市城市排水监测站,合肥市城市排水监测站,北京吉天仪器有限公司,青岛市经济技术开发区供排水监测站,青岛海洋地质研究所。

本标准主要起草人:郑斌、高焱、雷鸣、王惠云、刘永波、王春顺、孙明耀、吴大为、封勇、陈红军、徐心沛、唐玉娣、曹佳红、黄艳。

本标准参加实验验证的人员:孙伟香、孙翌、于卫荣、孙爱华、季斌、林毅、李文宏、符圣卫、黄伟、刘爽、叶承明、金晓秋、戴兰华、贾立华、杨海霞、何峥嵘、陈涛、傅涛、王志刚、陈杰、龚兵、温晓露、刘波、林饶绩、姚力平、马先发、何洁、李靖、李晓霞、李学勤、穆桂荣、李冬霞、王海芹、李艳军、孙宝云、王金兰、蒋兰、周玉敬、李燕、王彩云、谈咏、黄坚萍、李静、周建文、吴红文、郁嵘、沈丽华、韩晓嫣、沈培明、卢宝光、沈慧婷、陈凌云、赵镜浩、孙雷、孟庆强、冯绮雯、周文俊、李健槟、廖斌、曾祥春、蒙拓铭、王彦雷、刘彦改、马聪士、徐健、安泳兰、张炎、张静、殷晓玲、曹轩、方林、马韬、倪丁凡、方新红、呼晋江、黄铭、梁樱、李莉、林军平、李毅、吴艳芬、管智敏、曾勇、刘勇、李涛、罗修池、宋霞、邱静、况成尘、崔慧荣、吴琼芳、林静、吕秋霞、廖素芬、王伯辉、张启珍、殷旭慧、高颖杰、蔡红端、张洪、黄玉龙、曹晓辉、吴九如、周旭红、庞玉凯、史金才、梁延华、王昶、张石柱、田弘、刘娜、孙玉利、陈星、马烈、李颖、蒋颖、张颖、周华、杨爱民、修翠、张蔚、王蔚、王琳、曲英男、薛瑞芳、赵军星、朱少莲、王春华、高群、梁煜、叶一飞、卢明宇、李冬梅、康玲玲、张凌云、吴孟李、刘红涛、程正、赵锐、夏晓萍、聂锦凤、刘格辛、法翠萍、李芬、牛亚惠、杨天珍、

陈晓霞、谢姬弘、赵丽霞、罗变香、刘晓琼、徐春梅、付晓娟、杨洁、许维荣、陈美莲、马明娟、王蕾、赵德霜、徐永利、王玉梅、邱霞、岳冰、李世文、朱敬丽、卢萍、陈红军、何颖、方子江、支魁珍、吴晓晖、陈玉、陈建军、曲燕、张福贵、刘静波、谢伟、徐风琴、范文飘。

本标准为首次制定。

城市污水处理厂污泥检验方法

1 城市污泥 有机物含量 重量法

1.1 范围

本标准规定了城市污泥中有机物含量的测定。

本标准适用于污水处理厂和城市其他污泥中的有机物含量的测定。

1.2 定义

有机物含量是指污泥中有机物总量的综合指标。它是污水中各种有机污染颗粒的总和。

1.3 原理

将混合均匀的污泥样品,放在称至恒重的瓷坩埚内,先将水分大的样品放置于水浴锅上蒸干,然后放进烘箱内烘至恒重,干燥样品直接放入恒温箱烘至恒重,再将它放进马弗炉内灼烧。根据公式计算有机物含量。用有机物含量可以间接评价污水中有机物污染的程度,对污泥的处理及利用也具有重要意义。

1.4 仪器

1.4.1 瓷坩埚:100 mL。

1.4.2 电热板。

1.4.3 烘箱。

1.4.4 马弗炉。

1.4.5 天平:感量 0.001 g。

1.5 采样

测定有机物含量的样品应剔除各类大型纤维杂质和大小碎石块等无机杂质,特别注意样品的代表性。采集的样品应尽快分析测定。如需放置,应密闭贮存在 4℃ 冷藏冰箱中,保存时间不能超过 24 h。

1.6 步骤

1.6.1 用已恒重为 m_1 的瓷坩埚在天平上称取约 10 g 的样品。

1.6.2 将称有样品的瓷坩埚放在水浴锅上蒸,待其中水分蒸发近干,将其移入烘箱内 103℃~105℃ 烘干 2 h,取出放入干燥器内,冷却约 0.5 h 后称重,反复几次,直到恒重为 m_2 。

1.6.3 将烘干后的样品和瓷坩埚放入马弗炉中(550±50)℃ 灼烧 1 h,关掉电源,待炉内温度降至 200℃ 左右时取出,放入干燥器,冷却后称重为 m_3 。

1.7 计算

污泥中有机物含量 ω 的数值,以 % 表示,按式(1)计算:

$$\omega = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_2 ——恒重瓷坩埚加烘干后样品的质量的数值,单位为克(g);

m_3 ——恒重瓷坩埚加灼烧后样品的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——恒重瓷坩埚的质量的数值,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位。

1.8 精密度与准确度

经过 6 个实验室,对 10 个不同浓度污泥样品的有机物含量测定时,实验室内相对标准偏差为 0.2%~1.7%。

1.9 注意事项

- 1.9.1 烘干恒重应视为：每次烘干后称重相差不大于 0.001 g。
- 1.9.2 在马弗炉中灼烧 1 h 应视样品灼烧的完全程度，时间可适当延长或缩短。

2 城市污泥 含水率的测定 重量法

2.1 范围

本方法规定了用重量法测定城市污泥中的含水率。
 本方法适用于污水处理厂和城市其他污泥中含水率的测定。

2.2 定义

将均匀的污泥样品放在称至恒重的蒸发皿中于水浴上蒸干，放在 103℃~105℃ 烘箱内烘至恒重，减少的重量以百分率计为污泥含水率。

2.3 仪器

- 2.3.1 瓷蒸发皿：100 mL。
- 2.3.2 烘箱。
- 2.3.3 天平：感量 0.001 g。
- 2.3.4 干燥器。

2.4 采样

测定含水率的样品应剔除各类大型纤维杂质和大小碎石块等无机杂质，特别注意样品的代表性。采集的样品应放入密封容器中尽快分析测定。如需放置，应密闭贮存在 4℃ 冷藏冰箱中，保存时间不能超过 24 h。

2.5 步骤

- 2.5.1 用已恒重为 m_1 的蒸发皿称取经捣碎均匀的污泥样品约 20 g，该样品准确称至 0.001 g 记为 m 。
- 2.5.2 对于含水较高的污泥样品，应先将盛放样品的蒸发皿置于水浴锅上蒸干；对于经脱水后的污泥样品，可直接放入 103℃~105℃ 烘箱中干燥 2 h，取出放入干燥器中冷却至室温，称重，反复多次，直至恒重记为 m_2 。

2.6 计算

污泥中的含水率 ω 的数值，以 % 表示，按式(2)计算：

$$\omega = \frac{m - (m_2 - m_1)}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中：

- m ——称取污泥样品质量的数值，单位为克(g)；
- m_2 ——恒重后蒸发皿加恒重后污泥样品质量的数值，单位为克(g)；
- m_1 ——恒重空蒸发皿质量的数值，单位为克(g)。

计算结果表示至小数点后一位。

2.7 精密度和准确度

经过 7 个实验室，对 10 个不同浓度污泥样品的含水率测定，实验室内相对标准偏差为 0.4%~1.7%。

3 城市污泥 混合液污泥浓度的测定 重量法

3.1 范围

本方法规定了用重量法测定污水处理厂曝气池中混合液污泥浓度(MLSS)。
 本方法适用于污水处理厂混合液污泥浓度的测定。

3.2 定义

混合液污泥浓度表示的是在曝气池单位体积混合液内所含有的经过 0.45 μm 滤膜过滤后的活性

污泥固体物的总重量。

3.3 仪器

3.3.1 吸滤瓶。

3.3.2 真空泵。

3.3.3 无齿扁嘴镊子。

3.3.4 天平:感量为 0.001 g。

3.3.5 烘箱。

3.3.6 滤膜:孔径 0.45 μm,直径 60 mm 或同等规格的定量中速滤纸。

3.4 采样

测定 MLSS 的样品应剔除各类大型纤维杂质和大小碎石块等无机杂质,特别注意样品的代表性。采集的样品应尽快分析测定。储存混合液样品时不能加入任何保护剂,以防止破坏物质在固液相间的分配平衡,应贮存在 4℃ 冰箱中,但不能超过 12 h。

3.5 步骤

3.5.1 用无齿扁嘴镊子夹取微孔滤膜放于称量瓶里,移入烘箱中,于 103℃~105℃ 烘干 0.5 h 后取出,置于干燥器内冷却至室温,称重,反复多次,直至恒重为 m_1 。将已恒重的微孔滤膜正确地放在滤膜过滤器的滤膜托盘上,加盖配套的漏斗,并用镊子固定好,以蒸馏水湿润滤膜,并不断吸滤。

3.5.2 量取充分混合均匀的混合液 50 mL 抽吸过滤,使水分全部通过滤膜,再以每次 10 mL 蒸馏水连续洗涤三次,停止吸滤后,仔细取出载有污泥样品的滤膜,放在与滤膜一起恒重好的称量瓶里,移入烘箱中于 103℃~105℃ 下烘干 2 h 后,移入干燥器内,冷却到室温,称重,反复多次,直至恒重为 m_2 。

3.6 计算

混合液污泥浓度 ρ 的数值以毫克每升(mg/L)表示,按式(3)计算:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_2 ——恒重后样品加滤膜加称量瓶质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——恒重后滤膜加称量瓶质量的数值,单位为克(g);

V ——试样体积的数值,单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后一位。

3.7 注意事项

滤膜上截留过多的悬浮物可能夹带过多的水分,除延长干燥时间外,还可能造成过滤困难,遇此情况,可酌情少取试样。滤膜上悬浮物过少,则会增大称量误差,影响测定精度,必要时,可增大试样体积。

3.8 精密度和准确度

经过 6 个实验室,对 11 个不同浓度污泥样品混合液污泥浓度的测定时,实验室内相对标准偏差为 0.4%~2.1%。

4 城市污泥 pH 值的测定 电极法

4.1 范围

4.1.1 本方法规定了用电极法测定城市污泥中 pH 值。

4.1.2 本方法适用于城市污水处理厂和城市其他污泥中的 pH 值的测定。

4.1.3 干扰及消除

样品的色度、浊度、胶体物质、氧化剂、还原剂及较高含盐量均不干扰测定;但 $\text{pH} < 1$ 时会有所谓的酸误差,可按酸度测定; $\text{pH} > 10$ 时产生“钠差”,读数偏低,需选用特制的“低钠差”玻璃电极,或使用与样品的 pH 值相近的标准缓冲溶液对仪器进行校正。

脂肪酸盐、油状物质、悬浮物或沉淀物能覆盖于玻璃电极表面,致使反应迟缓,可采用延长响应时间及充分搅拌溶液来消除其影响。

温度对电极的电位和 pH 值有影响。须注意调节仪器的补偿装置与溶液的温度一致,并使被测样品与校正仪器用的标准缓冲溶液温度误差在±1℃之内。

样品中的二氧化碳会影响 pH 值,并且二氧化碳达到平衡极为迅速。所以,采样后必须立即测定 pH 值。

4.2 原理

pH 值由测量电池的电动势而得。以玻璃电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极组成电池。在25℃条件下,溶液中每变化 1 个 pH 单位,电位差改变为 59.16 mV,据此在仪器上直接以 pH 的读数表示。温度差异在仪器上没有补偿装置。

用无二氧化碳水浸泡污泥样品,最终使污泥中的[H⁺]完全转化至水中,达到液固平衡后,测定此时的 pH 值。

4.3 试剂

4.3.1 标准缓冲溶液的配制方法

4.3.1.1 在分析中,采用经中国计量科学研究院检定合格的袋装 pH 标准物质时,可参照说明书使用。

4.3.1.2 配制标准溶液所用的实验用水应符合下列要求:煮沸并冷却,电导率小于 2 μS/cm 的蒸馏水,其 pH 以 6.7~8.3 之间为宜。

4.3.1.3 测量 pH 值时,按样品呈酸性、中性和碱性三种可能,常配制三种 pH 标准溶液。

4.3.1.4 当被测样品的 pH 值过高或过低时,应参考表 1 配制与其 pH 值相近似的标准溶液校正仪器。

表 1 pH 标准溶液的配制

标准物质		pH(25℃)	每 1 000 mL 水溶液所含试剂的质量(25℃)
基本标准	酒石酸氢钾(25℃饱和)	3.557	6.4gKHC ₄ H ₄ O ₆ ^a
	柠檬酸二氢钾	3.776	11.41gKH ₂ C ₆ H ₅ O ₇
	邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12gKHC ₈ H ₄ O ₄
	磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	6.865	3.388gKH ₂ PO ₄ ^b +3.533gNa ₂ HPO ₄ ^(b,c)
	磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	8.413	1.179gKH ₂ PO ₄ ^b +4.302gNa ₂ HPO ₄ ^(b,c)
	四硼酸钠	9.180	3.80gNa ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O ^d
	碳酸氢钠+碳酸钠	10.012	2.92gNaHCO ₃ +2.64gNa ₂ CO ₃
辅助标准	二水合四草酸钾	1.679	12.61gKH ₃ C ₄ O ₆ ·2H ₂ O ^d
	氢氧化钙(25℃饱和)	12.454	1.5gCa(OH) ₂ ^a

a 近似溶解度。
 b 在 100℃~130℃烘干 2 h。
 c 用新煮沸过并冷却的无二氧化碳水。
 d 别名草酸三氢钾,使用前在(54±3)℃干燥,烘干温度不可超过 60℃。

4.3.2 标准溶液的保存

4.3.2.1 标准溶液要在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中密闭保存。

4.3.2.2 在室温条件下标准溶液一般以保存 1 个月至 2 个月为宜,当发现有浑浊、发霉或沉淀现象时,不能继续使用。

4.3.2.3 如若在 4℃冰箱内存放,且用过的标准溶液不允许再倒回去,这样可延长使用期限。

4.3.2.4 标准溶液的 pH 值随温度变化而稍有差异。一些常用标准溶液的 pH 值见表 2。

表 2 随温度变化的标准溶液 pH 值

T(°C)	A	B	C	D	E
0		4.003	6.984	8.534	9.464
5		3.999	6.951	8.500	9.395
10		3.998	6.923	8.472	9.332
15		3.999	6.900	8.448	9.276
20		4.002	6.881	8.429	9.225
25	3.557	4.008	6.865	8.413	9.180
30	3.552	4.015	6.853	8.400	9.139
35	3.549	4.024	6.844	8.389	9.102
38	3.548	4.030	6.840	8.384	9.081
40	3.547	4.035	6.838	8.380	9.068
45	3.547	4.047	6.834	8.373	9.038
50	3.549	4.060	6.833	8.367	9.011
55	3.554	4.075	6.834		8.985
60	3.560	4.091	6.836		8.962
70	3.580	4.126	6.845		8.921
80	3.609	4.164	6.859		8.885
90	3.650	4.205	6.877		8.850
95	3.674	4.227	6.886		8.833

这些标准溶液的组成是 A:酒石酸氢钾(25℃饱和); B:邻苯二甲酸氢钾,0.05 mol/kg;
 C:磷酸二氢钾,0.025 mol/kg; D:磷酸二氢钾,0.008695 mol/kg;
 磷酸氢二钠,0.025 mol/kg; 磷酸氢二钠,0.03043 mol/kg;
 E:硼砂,0.01 mol/kg。

4.4 仪器

4.4.1 pH 酸度计。

4.4.2 玻璃电极和甘汞电极;或复合电极。

4.4.3 振荡器。

4.4.4 离心机。

4.5 步骤

4.5.1 样品的预处理

4.5.1.1 对于脱水后的污泥样品称取 5.00 g 置于 150 mL 具塞磨口锥形瓶中,加入 50 mL 无二氧化碳水浸泡,密封。置于往复式振荡器上,于室温下振摇 4 h 后,进行离心,离心 5 min 后,取上清液用于 pH 值测定。

4.5.1.2 对于含水率大于 99% 的污泥,可直接将玻璃电极插入测定,但测定数值至少要保持恒定 30 s。

4.5.1.3 对于不溶解性粘稠状污泥,则将样品进行离心 5 min 后,将上清液倒入具塞的量筒中,收取足够量的上清液,作为待测样品进行测定。

4.5.2 测定

4.5.2.1 仪器预热。

4.5.2.2 使处理后的样品与标准溶液达到同一温度,记录该温度,把仪器温度补偿旋钮调至该温度处。选用与样品 pH 值相差不超过 2 个 pH 单位的标准溶液作为第一个标准校准溶液。从第一个标准校准溶液中取出电极,彻底冲洗,并用滤纸吸干。再浸入大约与第一个标准校准溶液相差 3 个 pH 单位的第二个标准溶液中。如果仪器响应的示值与第二个标准校准溶液表 2 所示 pH 值之差大于 0.1 pH 值时,重新进行仪器校准,直至 pH 值之差小于 0.1 pH 值。

4.5.2.3 用蒸馏水仔细冲洗电极,再用处理后的样品冲洗,然后将电极浸入处理后的样品中,小心搅拌或摇动使其均匀,待读数稳定后记录 pH 值。

4.6 测定结果表示

pH 值一般情况下保留一位小数。如有特殊要求时,可根据仪器的精密度确定结果的有效数字。

4.7 精密度与准确度

经过 7 个实验室,对 13 个不同浓度污泥样品的 pH 值进行测定,实验室内相对标准偏差为 0.07%~0.74%。

4.8 注意事项

4.8.1 玻璃电极在使用前应在蒸馏水中浸泡 24 h 以上。用毕,冲洗干净,浸泡在纯水中。盛水容器要防止灰尘落入和水分蒸发。

4.8.2 测定时,玻璃电极的球泡应全部浸入溶液中,使其稍高于甘汞电极的陶瓷芯端,以免搅拌时碰坏。

4.8.3 玻璃电极的内电极与球泡之间以及甘汞电极的内电极与陶瓷之间不得有气泡,以防断路。

4.8.4 甘汞电极的饱和氯化钾液必须高于汞体,并应有适量氯化钾晶体存在,以保证氯化钾溶液的饱和。但须注意氯化钾晶体不可过多,以防止堵塞与被测溶液的通路。使用前必须先拔掉孔胶塞。

4.8.5 为防止空气和样品中二氧化碳的溶入或挥发,在测定前不宜提前打开样品瓶塞。

4.8.6 玻璃电极表面受污染时,可用稀盐酸溶解无机盐污垢,用丙酮除去油污(但不能用无水乙醇)后再用实验用水清洗干净。按上述方法处理的电极应在水中浸泡一昼夜再使用。

4.8.7 注意电极的出厂日期,存放时间过长的电极性能将变劣。

5 城市污泥 脂肪酸的测定 蒸馏后滴定法

5.1 范围

本方法规定了蒸馏后用氢氧化钠滴定法测定城市污泥中的脂肪酸。

本方法适用于城市污水处理厂中消化池污泥样品的脂肪酸测定。

5.2 定义

脂肪酸(挥发性脂肪酸)属于可以在常压下蒸馏的水溶性脂肪酸,它是鉴定污泥消化好坏的标志之一。

5.3 原理

将挥发性脂肪酸从污泥上清液中加热蒸馏出来,用水吸收后与标准碱反应,测定挥发性脂肪酸的含量。

5.4 试剂

5.4.1 无二氧化碳水:将 pH 值不低于 6.0 的蒸馏水,煮沸 15 min,加盖冷却至室温。如蒸馏水 pH 值较低,可适当延长煮沸时间。最后水的 $\text{pH} \geq 6.0$ 。

5.4.2 磷酸(H_3PO_4): $\rho = 1.70 \text{ g/mL}$,分析纯。

5.4.3 酚酞指示剂:称取 0.5 g 酚酞,溶于 50 mL 95%的乙醇中,用水稀释至 100 mL。

5.4.4 氢氧化钠标准溶液[$c(\text{NaOH}) \approx 0.1 \text{ mol/L}$]:称取 30 g 分析纯氢氧化钠,溶于 50 mL 蒸馏水

中,转入 150 mL 聚乙烯瓶中,冷却后用橡皮塞塞紧,静置 4 d 以上。吸取上层清液 8.5 mL,置于 1 000 mL 容量瓶中,用无二氧化碳蒸馏水稀释至标线,摇匀。按下述方法进行标定:

称取在 105℃~110℃干燥过的基准试剂级苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)约 0.5 g(称准至 0.1 mg),共称 3 份,分别置于 250 mL 锥形瓶中,加无二氧化碳蒸馏水 100 mL 使其完全溶解,加 4 滴酚酞指示剂,用待标定的氢氧化钠标准溶液滴定至淡红色为终点,记录消耗体积 V_1 ,滴定时应不停振摇,勿使滴定时间过长,以免空气中二氧化碳溶于溶液中引起干扰。同时用无二氧化碳水做空白滴定,记录消耗体积 V_0 ,按式(4)进行计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_0) \times M} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——苯二甲酸氢钾的质量的数值,单位为克(g);

V_1 ——滴定苯二甲酸氢钾时,所耗氢氧化钠标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白时,所耗氢氧化钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);

M ——苯二甲酸氢钾的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol),($M=204.23$)。

5.5 仪器

5.5.1 离心机。

5.5.2 带有 500 mL 烧瓶和直型冷凝管的蒸馏装置。

5.5.3 碱式滴定管:25 mL 或 50 mL。

5.6 采样

测定脂肪酸的样品应特别注意样品的代表性。采集的样品应尽快分析测定。如需放置,应密闭贮存在 4℃ 冷藏冰箱中,保存时间不能超过 24 h。

5.7 步骤

5.7.1 蒸馏及测定

取 200 mL 污泥样品离心约 10 min,倒出上清液并摇匀。准确量取 100 mL(V_1)上清液于 500 mL 蒸馏烧瓶中,加入 2 mL 磷酸(5.4.2),接好导管,用橡皮塞塞严。导管一头接烧瓶口,另一头接冷凝管,冷凝管下端导管插入 250 mL 三角烧瓶中(内盛有 25 mL 蒸馏水作为吸收液,以刚好浸没冷凝管口为宜)。如图 1 所示。

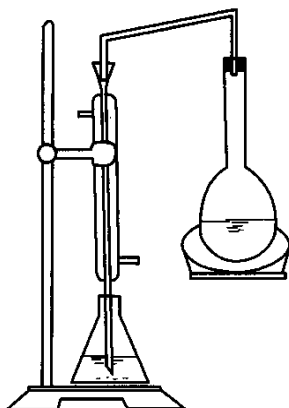


图 1

以约每分钟 5 mL 的速度蒸馏。加热蒸馏至蒸馏烧瓶内剩余上清液约为 20 mL 左右,停止加热使其冷却。再加入 50 mL 蒸馏水,继续蒸馏至蒸馏烧瓶内剩余液体约为 25 mL 左右,收集蒸馏液至

150 mL左右。停止加热。取下盛有吸收液的三角烧瓶,在电炉上加热至沸,趁热加 10 滴酚酞指示剂(5.4.3),用氢氧化钠标准溶液(5.4.4)滴定至酚酞变为粉红色即为终点,记录氢氧化钠溶液消耗量 V_2 。

5.7.2 计算

脂肪酸的含量以乙酸(CH₃COOH)的浓度 ρ 计,数值以毫克每升(mg/L)表示,按式(5)计算:

$$\rho = \frac{c \times V_2 \times M \times 1\,000}{V_1 \times 0.7} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——滴定水样时,消耗氢氧化钠标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——乙酸的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol),($M=60.05$);

V_1 ——取样体积的数值,单位为毫升(mL);

0.7——修正系数;由于该方法是经验性方法,参考美国公共卫生协会编著的《水和废水标准检验法》,假定蒸馏液中只会得到 70%的脂肪酸,计算中用此值校正。

计算结果表示到小数点后两位。

5.8 精密度与准确度

经过 4 个实验室,对 8 个不同浓度污泥样品进行脂肪酸含量测定时,实验室内相对标准偏差为 0.9%~1.6%。

5.9 注意事项

5.9.1 蒸馏装置应注意使连接处不漏气,并防止倒吸。

5.9.2 蒸馏时应使用小功率加热装置,避免暴沸,否则,可造成吸收不完全而使测定结果偏低。

6 城市污泥 总碱度的测定 指示剂滴定法

6.1 范围

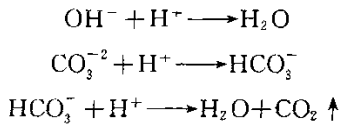
本方法规定了指示剂滴定法测定城市污泥中的总碱度。

本方法适用于城市污水处理厂和城市其他污泥中总碱度的测定。

6.2 原理

用无二氧化碳蒸馏水浸泡振荡污泥样品,过滤,得到浸出液用标准酸溶液滴定浸出液至规定的 pH 值,其终点可由加入的酸碱混合指示剂溴甲酚绿甲基红在该 pH 值的颜色变化来判断。

当滴定至混合指示剂由绿色变成微红色时,溶液的 pH 值为 4.4~4.5,浸出液中的氢氧根离子(OH⁻),重碳酸盐和碳酸盐均已被中和。反应如下:



根据终点时所消耗的盐酸标准滴定液量计算出总碱度。

6.3 试剂

6.3.1 无二氧化碳水:将 pH 值不低于 6.0 的蒸馏水,煮沸 15 min,加盖冷却至室温。如蒸馏水 pH 值较低,可适当延长煮沸时间。最后水的 pH \geq 6.0。

6.3.2 溴甲酚绿甲基红混合(3:1)指示剂:称取 0.06 g 溴甲酚绿溶于 60 mL 95% 酒精中配制成 0.1% 溴甲酚绿酒精溶液,称取 0.04 g 甲基红溶于 20 mL 95% 酒精中配制成 0.2% 甲基红酒精溶液,将两种溶液混合。

6.3.3 活性炭。

6.3.4 盐酸: $\rho=1.19$ g/mL,分析纯。

6.3.5 碳酸钠标准溶液 [$c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)=0.0250\text{ mol/L}$]:称取 1.3249 g(在 250℃ 烘干 4 h)的无水碳酸钠 (Na_2CO_3),溶于少量无二氧化碳水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,保存时间不要超过一周。

6.3.6 盐酸标准溶液 [$c(\text{HCl})=0.0250\text{ mol/L}$]:用刻度吸管吸取 2.1 mL 盐酸(6.3.4),并用蒸馏水稀释至 1 000 mL,此溶液浓度 $c\approx 0.025\text{ mol/L}$,其准确浓度按下法标定。

用大肚吸管吸取 20.00 mL 碳酸钠标准溶液(6.3.5)于 250 mL 锥形瓶中,加无二氧化碳水稀释至约 50 mL,加入 3 滴混合指示剂(6.3.2),用盐酸标准溶液(6.3.6)滴定至由绿色经灰色到刚变成微红色,记录盐酸标准溶液用量 V ,同时做一空白试验,记录盐酸标液用量 V_0 ,按式(6)计算:

$$c = \frac{20.00 \times 0.0250}{V - V_0} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

c ——盐酸标准溶液的浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——盐酸标准溶液用量体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验盐酸标准溶液用量体积的数值,单位为毫升(mL)。

6.4 仪器

6.4.1 酸式滴定管:25 mL 或 50 mL。

6.4.2 锥形瓶:250 mL。

6.4.3 布氏漏斗。

6.4.4 振荡器。

6.5 采样

测定总碱度的样品应剔除各类大型纤维杂质和大小碎石块等无机杂质,特别注意样品的代表性。采集的样品应贮存于密封容器中尽快分析测定。如需放置,应密闭贮存在 4℃ 冷藏冰箱中,保存时间不能超过 24 h。

6.6 步骤

6.6.1 对于含水率较高的污泥,离心后取上清液待测;对于含水率较低的污泥称取 20 g 至 50 g(视污泥中总碱度而定),准确至 0.01 g,记为 m ,将样品置于广口瓶中,按泥水比 1:15(质量分数)准确加入无二氧化碳蒸馏水,记录加入到污泥中的水量,剧烈振荡 10 min,静置 30 min 后用中速滤纸过滤上层水层得到过滤液。若滤液颜色较深或较混浊,可加少量活性炭,摇匀,再过滤,取滤液待测。

6.6.2 取待测滤液 25.0 mL(V)于锥形瓶中,加水至约 50 mL,加入 3 滴混合指示剂,摇匀,用盐酸标准溶液滴定溶液由绿色经灰色到刚出现微红色为止,记录盐酸标准溶液的用量(V_2)。另取无二氧化碳蒸馏水进行空白实验,记录盐酸标准溶液的体积(V_1)。

当总碱度较小时,可改用 0.01 mol/L 盐酸标准溶液滴定,以提高测定精度。

6.7 计算

6.7.1 对于含水率较高的污泥,总碱度以氧化钙(CaO)或碳酸钙(CaCO_3)的浓度 ρ 计,数值以毫克每升(mg/L)表示,按式(7)计算:

$$\rho = c \times (V_2 - V_1) \times \frac{M}{V} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(7)$$

6.7.2 对于含水率较低的污泥,总碱度以氧化钙(CaO)或碳酸钙(CaCO_3)的质量分数 ω 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(8)计算:

$$\omega = c \times (V_2 - V_1) \times \frac{M}{m \times (1 - f)} \times \frac{V_0}{V} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(8)$$

式(7)、式(8)中:

c ——盐酸标准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——滴定样品试液所需盐酸标准溶液的用量的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定空白试液所需盐酸标准溶液的用量的数值,单位为毫升(mL);

M ——氧化钙($\frac{1}{2} \text{CaO}$)或碳酸钙($\frac{1}{2} \text{CaCO}_3$)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol),
($M=28.04$ 或 52.05);

V_0 ——加入到污泥中的水量和污泥的含水量的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取污泥样品质量的数值,单位为克(g);

V ——量取待测溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

f ——污泥含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

6.8 精密度和准确度

经过 5 个实验室,对 7 个不同浓度污泥样品的总碱度进行指示剂滴定法测定时,实验室内相对标准偏差为 0.8%~2.2%。

7 城市污泥 总碱度的测定 电位滴定法

7.1 范围

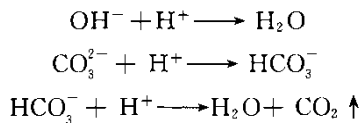
本方法规定了电位滴定法测定城市污泥中的总碱度。

本方法适用于城市污水处理厂和城市其他污泥中的总碱度的测定。

7.2 原理

测定水样的碱度,用玻璃电极为指示电极,甘汞电极为参比电极,用酸标准溶液滴定,其终点通过 pH 计或电位滴定仪指示。

以 pH=8.3 表示水样中氢氧化物被中和,及碳酸盐转化为重碳酸盐时的终点,称为酚酞碱度。pH=4.4 表示水样中重碳酸盐被中和的终点,称为甲基橙碱度。对工业废水或含复杂组分的水样,可以用 pH=3.7 指示总碱度的滴定终点。主要化学反应方程式如下:



7.3 试剂

7.3.1 无二氧化碳水:将 pH 值不低于 6.0 的蒸馏水,煮沸 15 min,加盖冷却至室温。如蒸馏水 pH 值较低,可适当延长煮沸时间。最后水的 pH≥6.0。

7.3.2 盐酸: $\rho=1.19 \text{ g/mL}$,分析纯。

7.3.3 碳酸钠标准溶液 [$c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3)=0.0250 \text{ mol/L}$]:称取 1.3249 g(在 250℃ 烘干 4 h)的无水碳酸钠(Na_2CO_3),溶于少量无二氧化碳水中,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,保存时间不要超过一周。

7.3.4 盐酸标准溶液 [$c(\text{HCl})=0.0250 \text{ mol/L}$]:用刻度吸管吸取 2.1 mL 盐酸(7.3.2),并用蒸馏水稀释至 1000 mL,此溶液浓度 $c \approx 0.025 \text{ mol/L}$,其准确浓度按下法标定。

用大肚吸管吸取 20.00 mL 碳酸钠标准溶液(7.3.3)于 250 mL 锥形瓶中,用无二氧化碳水稀释至约 80 mL,将烧杯放在电磁搅拌器上,连续搅拌,用盐酸标准溶液(7.3.4)滴定至 pH=4.4,记录盐酸标准溶液用量 V ,同时做一空白试验,记录盐酸标液用量 V_0 ,按式(9)计算:

$$c = \frac{20.00 \times 0.0250}{V - V_0} \dots\dots\dots(9)$$

式中:

c ——盐酸标准溶液的浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——盐酸标准溶液用量体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验盐酸标准溶液用量体积的数值,单位为毫升(mL)。

7.4 仪器

7.4.1 pH计。

7.4.2 磁力搅拌器。

7.4.3 天平:感量为0.0001g。

7.4.4 烘箱。

酸式滴定管:25 mL或50 mL。

7.5 采样

测定总碱度的样品应剔除各类大型纤维杂质和大小碎石块等无机杂质,特别注意样品的代表性。采集的样品应贮存于密封容器中,尽快分析测定。如需放置,应密闭贮存在4℃冷藏冰箱中,保存时间不能超过24h。

7.6 步骤

7.6.1 对于含水率较高的污泥,离心后取上清液待测;对于含水率较低的污泥称取20g至50g(视污泥中总碱度而定),准确至0.01g,记为 m ,将样品置于广口瓶中,按泥水比1:15(质量分数)准确加入无二氧化碳蒸馏水,记录加入到污泥中的水量,剧烈振荡10min,静置30min后用中速滤纸过滤上层水层得到过滤液。若滤液颜色较深或较混浊,可加少量活性炭,摇匀,再过滤,取滤液待测。

7.6.2 取50mL待测液(V)于200mL烧杯中,插入pH电极,打开磁力搅拌器,边搅拌边加入盐酸标准溶液(7.3.4)至pH计读数为3.70,记录盐酸标准溶液用量 V_2 ,同时用无二氧化碳蒸馏水做空白试验,记录用量 V_1 。

7.7 计算

7.7.1 对于含水率较高的污泥,总碱度以氧化钙(CaO)或碳酸钙(CaCO₃)的浓度 ρ 计,数值以毫克每升(mg/L)表示,按式(10)计算:

$$\rho = c \times (V_2 - V_1) \times \frac{M}{V} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(10)$$

7.7.2 对于含水率较低的污泥,总碱度以氧化钙(CaO)或碳酸钙(CaCO₃)的质量分数 ω 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(11)计算:

$$\omega = c \times (V_2 - V_1) \times \frac{M}{m \times (1 - f)} \times \frac{V_0}{V} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(11)$$

式(10)、式(11)中:

c ——盐酸标准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——滴定样品试液所需盐酸标准溶液的用量的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定空白试液所需盐酸标准溶液的用量的数值,单位为毫升(mL);

M ——氧化钙($\frac{1}{2}$ CaO)或碳酸钙($\frac{1}{2}$ CaCO₃)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol),($M=28.04$ 或52.05);

V_0 ——加入到污泥中的水量和污泥的含水量的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取污泥样品质量的数值,单位为克(g);

V ——量取待测溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

f ——污泥含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法2。

计算结果表示到小数点后两位。

7.8 精密度与准确度

经过4个实验室,对7个不同浓度污泥样品的总碱度进行电位滴定法测定时,实验室内相对标准偏差为0.8%~2.1%。

7.9 注意事项

在本方法中脂肪酸盐、油状物质等能覆盖于玻璃电极表面致使响应迟缓。为消除干扰,可采用减慢滴定剂加入速度或延长滴定间歇时间,并充分搅拌,使反应达到平衡后,再增加滴定剂的办法。搅拌应采用磁力搅拌或机械法,不能通风搅拌。

8 城市污泥 酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法

8.1 范围

本方法规定了蒸馏后用4-氨基安替比林分光光度法测定城市污泥中的酚。

本方法适用于城市污水处理厂和城市其他污泥中酚的测定。

本方法测定范围为(0.002~6)mg/kg。浓度低于0.1mg/kg时,采用氯仿萃取法;浓度高于0.1mg/kg时,采用直接分光光度法。氧化剂、油类、硫化物、有机或无机还原性物质和芳香胺类干扰酚的测定。

8.2 定义

本方法是指随水蒸汽蒸馏出的,并和4-氨基安替比林反应生成有色化合物的挥发性酚类化合物,结果以苯酚计。

8.3 采样

8.3.1 测定酚的样品应剔除各类大型纤维杂质和大小碎石块等无机杂质,特别注意样品的代表性,采集的样品应贮存于密封容器中尽快分析测定,如需放置,见8.3.2。

8.3.2 样品采集后应及时检查有无氧化剂存在。必要时加入过量的硫酸亚铁,立即加磷酸酸化至pH为4.0,并加入适量硫酸铜($\rho=1$ g/L)以抑制微生物对酚类的氧化作用,同时应在4℃冰箱冷藏,在采集后24h内测定。

8.3.3 取适量污泥样品,同时另取一份污泥样品测定含水率。放入研钵中研磨均匀,准确称取均匀后的污泥样品(m),用无酚水浸泡至1000mL容量瓶(V_0)中,稀释至刻度,浸泡2h后,混匀。

8.4 干扰及排除

8.4.1 氧化剂(如游离氯):当污泥浸泡液经酸化后滴于碘化钾-淀粉试纸上出现蓝色时,说明存在氧化剂。遇此情况,可加入过量的硫酸亚铁。

8.4.2 硫化物:污泥浸泡液含少量硫化物时,用磷酸把溶液pH调至4.0(用甲基橙或pH计指示),加入适量硫酸铜($\rho=1$ g/L)使其生成硫化铜而被除去;当含量较高时,则应将磷酸酸化的水样置于通风柜内进行搅拌曝气,使其生成硫化氢逸出。

8.4.3 油类:将污泥浸泡液移入分液漏斗中,静置分离出浮油后,加粒状氢氧化钠调节至pH(12~12.5)。用四氯化碳萃取(每升样品用40mL四氯化碳萃取两次),弃去四氯化碳层,萃取后的水样移入烧杯中,在通风柜中于水浴上加温以除去残留的四氯化碳,用磷酸调节至pH=4.0。当石油类浓度较高时,用正己烷处理较四氯化碳为佳。

8.4.4 甲醛、亚硫酸盐等有机或无机还原性物质:可分取适量污泥浸泡液于分液漏斗中,加硫酸溶液使水样呈酸性,分次加入50mL,30mL,30mL乙醚或二氯甲烷萃取酚,合并二氯甲烷或乙醚层于另一分液漏斗中,分次加入4mL,3mL,3mL10%氢氧化钠溶液进行反萃取,使酚类转入氢氧化钠溶液中。合并碱萃取液,移入烧杯中,置于水浴上加热,以除去残余溶剂,然后用水将碱萃取液稀释至原污泥浸泡液的体积。

同时以水做空白试验。

注:乙醚为低沸点、易燃和具麻醉作用的有机溶剂,使用时要小心,周围应无明火,并在通风橱内操作。室温较高

时,水样和乙醚应先置于冰水浴中降温后,再进行萃取操作,每次萃取应尽快完成。

8.4.5 芳香胺类:芳香胺类亦可与4-氨基安替比林产生显色反应,使结果偏高。可在 $\text{pH}<0.5$ 的介质中蒸馏,以减少其干扰。

8.5 试剂

实验用水应为无酚水。

8.5.1 无酚水:于1 L水中加入0.2 g经 200°C 活化0.5 h的活性炭粉末,充分振荡后,放置过夜。用双层中速滤纸过滤,或加氢氧化钠使水呈碱性,并滴加高锰酸钾溶液呈紫红色,移入蒸馏瓶中加热蒸馏,收集馏出液备用。无酚水应贮于玻璃瓶中,取用时应避免与橡胶制品(橡皮塞或乳胶管)接触。

8.5.2 硫酸铜溶液($\rho=100\text{ g/L}$):称取50 g硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于水,稀释至500 mL。

8.5.3 磷酸溶液(1+9):量取50 mL磷酸($\rho=1.69\text{ g/mL}$),加入到450 mL蒸馏水中,混匀。

8.5.4 甲基橙指示液:称取0.05 g甲基橙溶于100 mL水中。

8.5.5 盐酸: $\rho=1.19\text{ g/mL}$,分析纯。

8.5.6 硫酸溶液(1+5):量取10 mL浓硫酸($\rho=1.84\text{ g/mL}$)缓缓加入到50 mL蒸馏水中,边加边搅拌。

8.5.7 淀粉溶液:称取1 g可溶性淀粉,用少量水调成糊状,加沸水至100 mL,冷后,置冰箱内保存。

8.5.8 缓冲溶液($\text{pH}\approx 10$):称取20 g氯化铵(NH_4Cl)溶于100 mL氨水中,加塞,置冰箱中保存。

注:应避免氨挥发所引起 pH 值的改变,注意在低温下保存和取用后立即加塞盖严,并根据使用情况适量配制。

8.5.9 4-氨基安替比林溶液($\rho=20\text{ g/L}$):称取4-氨基安替比林($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$)2 g溶于水,稀释至100 mL,置于冰箱内保存,可使用一周。

注:固体试剂易潮解、氧化,宜保存在干燥器中。

8.5.10 铁氰化钾溶液($\rho=80\text{ g/L}$):称取8 g铁氰化钾 $\{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$ 溶于水,稀释至100 mL,置冰箱内保存,可使用一周。

8.5.11 三氯甲烷:分析纯。

8.5.12 溴酸钾—溴化钾标准参考溶液 $[c(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3)=0.1\text{ mol/L}]$:称取2.784 g溴酸钾(KBrO_3)溶于水,加入10 g溴化钾(KBr),使其溶解,移入1 000 mL容量瓶中,稀释至标线。

8.5.13 碘酸钾标准参考溶液 $[c(\frac{1}{6}\text{KIO}_3)=0.0125\text{ mol/L}]$:称取预先经 180°C 烘干的碘酸钾(KIO_3)0.4458 g溶于水,移入1 000 mL容量瓶中,稀释至标线。

8.5.14 硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})\approx 0.0125\text{ mol/L}]$:称取3.1 g硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$),溶于煮沸放冷的水中,加入0.2 g碳酸钠(Na_2CO_3),稀释至1 000 mL,临用前,用碘酸钾溶液(8.5.13)标定。

标定:移取10.00 mL(V_1)碘酸钾溶液(8.5.13)于250 mL碘量瓶中,加水稀释至100 mL,加1 g碘化钾,再加5 mL硫酸(8.5.6),加塞,轻轻摇匀。置暗处放置5 min,用硫代硫酸钠溶液(8.5.14)滴定至淡黄色,加1 mL淀粉溶液,继续滴定至蓝色刚褪去为止,记录硫代硫酸钠溶液用量(V_2)。

按式(12)计算硫代硫酸钠浓度(mol/L):

$$c = \frac{0.0125 \times V_1}{V_2} \dots\dots\dots(12)$$

式中:

0.0125——碘酸钾标准参考溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——移取碘酸钾标准参考溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——硫代硫酸钠标准滴定液用量的数值,单位为毫升(mL)。

8.5.15 苯酚标准贮备液($\rho=1.00\text{ g/L}$):称取1.00 g无色苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)溶解于水,移入1 000 mL容量瓶中,稀释至标线。置冰箱内保存,保存期限为一个月。

标定:吸取 10.00 mL 苯酚贮备液(V)于 250 mL 碘量瓶中,加水稀释至 100 mL,加 10.0 mL 溴酸钾-溴化钾溶液(8.5.12),立即加入 5 mL 盐酸(8.5.5),盖好瓶塞,轻轻摇匀,于暗处放置 10 min。加入 1 g 碘化钾,密塞,再轻轻摇匀,放置暗处 5 min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液(8.5.14),滴定至淡黄色,加入 1 mL 淀粉溶液(8.5.7),继续滴定至蓝色刚好褪去,记录用量 V_3 。

同时以水代替苯酚贮备液作空白试验,记录硫代硫酸钠标准滴定溶液用量 V_4 。

苯酚贮备液浓度按式(13)计算:

$$\rho = \frac{(V_3 - V_4) \times c \times 15.68}{V} \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中:

ρ ——苯酚贮备液浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_4 ——空白试验中硫代硫酸钠标准滴定溶液用量的数值,单位为毫升(mL);

V_3 ——滴定苯酚标准贮备液时,硫代硫酸钠标准滴定液用量的数值,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

15.68—— $\frac{1}{6}C_6H_5OH$ 摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

V ——取用苯酚标准贮备液体积的数值,单位为毫升(mL)。

8.5.16 苯酚标准中间液:取适量苯酚贮备液(8.5.15),用水稀释至每毫升含 0.010 mg 苯酚。使用时当天配制。

8.5.17 苯酚标准使用液:取适量苯酚标准中间液(8.5.16),用水稀释至每毫升含 1.00 μ g 苯酚。配制后在 2 h 内使用。

8.6 仪器

8.6.1 全玻蒸馏器:500 mL。

8.6.2 天平:感量 0.000 1 g。

8.6.3 分光光度计。

8.6.4 锥形分液漏斗:500 mL。

8.7 步骤

8.7.1 量取去除干扰后的浸泡液 250 mL 于蒸馏瓶中,加数粒玻璃珠以防暴沸,再加二滴甲基橙指示液(8.5.4),用磷酸溶液(8.5.3)调节至 pH=4(溶液呈橙红色),加 5.0 mL 硫酸铜溶液(8.5.2)。

注:如加入硫酸铜溶液后,产生较多量的黑色硫化铜沉淀,则应摇匀后放置片刻,待沉淀后,再滴加硫酸铜溶液至不再产生沉淀为止。

8.7.2 连接冷凝器,加热蒸馏,至蒸馏出约 225 mL 时,停止加热,放冷。向蒸馏瓶中加入 30 mL 水,继续蒸馏至馏出液为 250 mL 为止。

注:蒸馏过程中,如发现甲基橙指示剂的红色褪去,应在蒸馏结束后,再加 1 滴甲基橙指示剂。如发现蒸馏后残液不呈酸性,则应重新取样,增加磷酸加入量,进行蒸馏。

8.8 方法 A 4-氨基安替比林直接光度法

8.8.1 原理

酚类化合物于 pH 为(10.0 \pm 0.2)介质中,在铁氰化钾存在下与 4-氨基安替比林反应,生成橙红色的叫哞酚安替比林染料,其水溶液在 510 nm 波长处有最大吸收。

研究指出:酚类化合物中,羟基对位的取代基可阻止反应进行,但卤素、羧基、磺酸基、羟基和甲氧基除外,这些基团多半是能被取代下的;邻位硝基阻止反应生成,而间位硝基不完全地阻止反应;氨基安替比林与酚的偶合在对位较邻位多见;当对位被烷基、芳基、酯、硝基、苯酰基、亚硝基或醛基取代,而邻位未被取代时,不呈现颜色反应。

8.8.2 适用范围

用光程为 10 mm 的比色皿测量时,酚的最低检出浓度为 0.1 mg/kg。

8.8.3 步骤

8.8.3.1 曲线的绘制:取 8 支 50 mL 比色管,分别加入(0.00、0.50、1.00、3.00、5.00、8.00、10.00、12.50) mL 酚标准中间液(8.5.16),加水至 50 mL 标线。加 0.5 mL 缓冲溶液(8.5.8),混匀,此时 pH 值为(10.0±0.2),加 4-氨基安替比林溶液(8.5.9)1.0 mL 混匀。再加 1.0 mL 铁氰化钾溶液(8.5.10),充分混匀后,放置 10 min 立即于 510 nm 波长,用光程为 10 mm 比色皿,以水为参比,测量吸光度。经空白校正后,绘制吸光度对苯酚含量的校准曲线。

8.8.3.2 馏出液测定:分取适量的馏出液(V)放入 50 mL 比色管中,稀释至 50 mL 标线。按(8.8.3.1)步骤测定吸光度,减去空白试验的吸光度。

8.8.3.3 空白试验:以蒸馏水代替浸泡液,经蒸馏后,按(8.8.3.1)步骤测定,结果为样品测定的空白校正正值。

8.8.4 计算

污泥中酚的含量以苯酚(C_6H_5OH)的质量分数 ω 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(14)计算:

$$\omega = \frac{m_0 \times V_0}{V \times m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中:

m_0 ——从校准曲线上查得的苯酚含量的数值,单位为微克(μg);

V_0 ——预处理污泥的定容体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——移取馏出液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称量污泥的质量的数值,单位为克(g);

f ——污泥的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

注:如泥样中含酚较高,移取适量浸泡液并加水至 250 mL 进行蒸馏,则在计算时应乘以稀释倍数。

8.8.5 精密度和准确度

6 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品用 4-氨基安替比林直接分光光度法作了测定,平均测定值为 5.96 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 7.94%;平均测定值为 2.41 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 2.96%。样品的加标回收率范围为 84.9%~107.0%。

8.9 方法 B 4-氨基安替比林萃取光度法

8.9.1 原理

酚类化合物于 pH (10.0±0.20)的介质中,在铁氰化钾存在下与 4-氨基安替比林反应所生成的橙红色安替比林染料可被三氯甲烷所萃取,在 460 nm 波长处有最大吸收。

8.9.2 适用范围

本法最低检出浓度为 0.002 mg/kg;测定上限为 0.12 mg/kg。

8.9.3 步骤

8.9.3.1 曲线的绘制:取 8 个分液漏斗,分别加入 100 mL 水,依次加入(0.00、0.50、1.00、3.00、5.00、8.00、10.00、15.00) mL 苯酚标准使用液(8.5.17),再分别加水至 250 mL。加 2.0 mL 缓冲溶液(8.5.8)混匀,此时 pH 值为(10.0±0.2),加 1.50 mL 4-氨基安替比林溶液(8.5.9),混匀,再加 1.50 mL 铁氰化钾溶液(8.5.10),充分混匀后,放置 10 min。

准确加入 10.0 mL 三氯甲烷(8.5.11),加塞,剧烈振荡 2 min,静置分层。用干脱脂棉拭干分液漏斗颈管内壁,于颈管内塞一小团脱脂棉或滤纸,放出三氯甲烷层,弃去最初滤出的数滴萃取液后,直接放入光程为 10 mm 的比色皿中,于 460 nm 波长,以三氯甲烷为参比,测量吸光度。经空白校正后,绘制吸光度对苯酚含量的校准曲线。

8.9.3.2 馏出液测定:分取适量的馏出液(V)放入分液漏斗中,加水至 250 mL,按(8.9.3.1)步骤测定

吸光度,减去空白试验的吸光度。

8.9.3.3 空白试验:以蒸馏水代替浸泡液,经蒸馏后,按(8.9.3.1)步骤测定,结果为样品测定的空白校正值。

8.9.4 计算

同 8.8.4 中的公式(14)。

8.9.5 精密度和准确度

6 个实验室分别对两个不同浓度的样品用 4-氨基安替比林萃取分光光度法作了测定,实验室内相对标准偏差为 0.88%~8.11%。样品的加标回收率范围为 75.3%~91.7%。

8.10 注意事项

8.10.1 空白试验吸光度受 4-氨基安替比林质量的影响较大,必要时作提纯处理。

将 4-氨基安替比林置干燥的烧杯中,加约 10 倍量的苯,用玻璃棒充分搅拌,并使块状物粉碎,将溶液连同沉淀移至干燥滤纸上过滤,再用少量的苯洗至滤液为淡黄色止。将滤纸上的沉淀物摊铺于表面皿上,利用通风柜的机械通风,在较短的时间内使残留的苯挥发,去除后,置干燥器内避光保存。

注:苯有毒性,提纯操作应在通风柜内进行。

8.10.2 当样品含挥发性酸时,可使馏出液 pH 值降低,必要时,应在馏出液中加入氨水,使馏出液呈中性后再加入缓冲溶液。

9 城市污泥 氰化物的测定 蒸馏后吡啶-巴比妥酸光度法

9.1 范围

本方法规定了蒸馏后吡啶-巴比妥酸光度法测定污泥中的易释放氰化物。

本方法适用于城市污水处理厂和城市其他污泥中易释放氰化物的测定。

本方法的氰化物馏出液检测范围为 0.02 mg/L 至 0.45 mg/L(以 CN^- 计)。

9.2 定义

易释放氰化物是指 pH=4 的介质中,硝酸锌存在下,加热蒸馏,能形成氰化氢的化合物。包括全部简单氰化物(碱金属的氰化物),和在此条件下能生成氰化氢而被蒸出的部分络合氰化物(如锌氰络合物等)。

9.3 原理

在中性条件下,氰离子和氯胺 T 反应生成氯化氰。氯化氰与吡啶反应生成戊烯二醛,戊烯二醛与两个巴比妥酸分子缩合成红紫色染料,在 580 nm 处测定吸光度,吸光度的大小与氰化物浓度成正比。

9.4 试剂

测定过程中,应使用分析纯试剂和不含氰化物和活性氯的蒸馏水或具有同等纯度的水。

9.4.1 氢氧化钠溶液 [$c(NaOH) = 0.1 \text{ mol/L}$]:称取 0.4 g 氢氧化钠溶于水中,用蒸馏水稀释至 100 mL。

9.4.2 氢氧化钠溶液 ($\rho = 10 \text{ g/L}$):称取 1.0 g 氢氧化钠,用蒸馏水稀释至 100 mL。

9.4.3 硝酸锌 [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] 溶液 ($\rho = 100 \text{ g/L}$):称取 10.0 g 六水合硝酸锌,用蒸馏水稀释至 100 mL。

9.4.4 甲基橙溶液 ($\rho = 0.5 \text{ g/L}$):称取 0.05 g 甲基橙,用蒸馏水稀释至 100 mL。

9.4.5 酒石酸溶液 ($\rho = 150 \text{ g/L}$):称取 15.0 g 酒石酸溶于水,稀释至 100 mL。

9.4.6 氯胺 T 溶液 ($\rho = 10 \text{ g/L}$):称取 0.5 g 氯胺 T 溶于水,并稀释至 50 mL,摇匀,贮于棕色瓶中。临用时配制。

9.4.7 盐酸(1+3):将 100 mL 浓盐酸缓慢加入到 300 mL 水中。

9.4.8 吡啶-巴比妥酸溶液:称取 0.18 g 巴比妥酸 ($C_4H_4N_2O_3$) 加入 3 mL 吡啶和 10 mL 盐酸(9.4.7),待溶解后,加水至 100 mL,摇匀。贮存在棕色瓶中。本溶液若有不溶物,可过滤,存于暗处稳

定 24 h, 放于冰箱中可稳定一周。

9.4.9 磷酸盐缓冲溶液($\text{pH}=7$): 称取 2.79 g 无水磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 4.14 g 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)于烧杯内, 加水溶解后稀释至 1 000 mL, 摇匀。于冰箱中保存。

9.4.10 氰化钾标准溶液: $\rho=1.00 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

9.4.11 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=0.5 \text{ mol}/\text{L}$ 。

9.4.12 酚酞指示剂: 称取 0.1 g 酚酞指示剂, 溶于 50 mL 95% 无水乙醇中, 用水稀释至 100 mL。

9.4.13 氢氧化钠溶液($\rho=1 \text{ g}/\text{L}$): 称取 0.1 g 氢氧化钠, 溶于 100 mL 蒸馏水中。

9.5 仪器

9.5.1 全玻璃蒸馏器: 500 mL。

9.5.2 可调电炉: 600 W 或 800 W。

9.5.3 分光光度计。

9.5.4 具塞比色管: 25 mL。

9.5.5 振荡器。

9.5.6 接收瓶: 100 mL 量筒或容量瓶。

9.6 采样

测定氰化物的样品应剔除各类大型纤维杂质和大小碎石块等无机杂质, 特别注意样品的代表性, 样品采集后应将样品放入聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中, 在低温条件下保存, 在 24 h 内进行分析。

9.7 步骤

9.7.1 样品的制备

取适量污泥样品置于研钵中, 研磨均匀, 准确称取 5 g 至 10g 污泥, 加入 200 mL 去离子水, 再加入 0.125 g 固体氢氧化钠, 使样品水溶液 $\text{pH}>12$, 在 24 h 内进行分析, 如不能及时测定, 置于冰箱中保存。

9.7.2 样品的蒸馏

9.7.2.1 氰化氢的释放与吸收: 将处理后的样品全部移入 500 mL 蒸馏瓶中, (若氰化物含量较高, 可酌量少取, 加水稀释至 200 mL), 加数粒玻璃珠。往接受瓶中加入 10 mL NaOH 溶液(9.4.2)作为吸收液, 当水样在酸性条件下蒸馏时, 若有较多挥发性酸蒸出, 则应增加氢氧化钠浓度(制作校准曲线时, 应使用相同的氢氧化钠浓度)。馏出液导管下端插入接收瓶的吸收液中, 连接好蒸馏装置, 如图 2 所示, 检查连接部位, 使其严密。

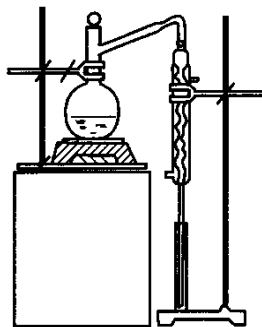


图 2 蒸馏装置图

将 10 mL 硝酸锌溶液加入蒸馏瓶内, 加入 7 滴至 8 滴甲基橙指示液(9.4.4), 迅速加入 5 mL 酒石酸溶液(9.4.5), 立即盖好瓶塞, 使瓶内溶液保持红色。打开冷凝水, 以 2 mL/min 至 4 mL/min 速度进行蒸馏。接收瓶内溶液近 100 mL 时停止蒸馏, 用少量水冲洗馏出液导管。取出接收瓶, 用水稀释至标线。此碱性馏出液(A)供测定易释放氰化物用。

9.7.2.2 空白试验:按 9.7.2.1 步骤操作,用实验用水代替样品,进行空白试验。得到空白试验馏出液(B),供测定易释放氰化物用。

9.7.3 测定

9.7.3.1 曲线的绘制:取 8 支 25 mL 具塞比色管,分别加入氰化钾标准溶液(9.4.10)(0,0.20,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00) mL。各加氢氧化钠溶液(9.4.13)至 10 mL。向各比色管中加入 1 滴酚酞指示剂(9.4.12),用盐酸(9.4.11)调节溶液红色刚消失为止。加入 5 mL 磷酸盐缓冲溶液(9.4.9),摇匀。迅速加入 0.2 mL 氯胺 T 溶液(9.4.6),立即盖上塞子,混匀。放置 3 min 至 5 min,再加入 5 mL 吡啶-巴比妥酸溶液(9.4.8),加水稀释至刻度,摇匀。在 40℃ 水浴中,放置 20 min,取出,冷至室温。在分光光度计上,于 580 nm 波长处,用 10 mm 比色皿,以零浓度空白为参比,测定吸光度,并绘制校准曲线。

9.7.3.2 样品测定:分别取 10.00 mL 馏出液 A 和 10.00 mL 空白实验馏出液 B,于具塞比色管中,按 9.7.3.1 步骤进行操作,测定吸光度。从校准曲线中查出相应的氰化物含量。

9.8 计算

污泥中氰化物的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(15)计算:

$$\omega = \frac{m_0 \times V_1}{m \times (1 - f) \times V_2} \quad \dots\dots\dots(15)$$

式中:

m_0 ——工作曲线上查得的氰化物含量的数值,单位为微克(μg);

V_1 ——馏出液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——样品质量的数值,单位为克(g);

f ——污泥含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2;

V_2 ——显色时所取馏出液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后两位。

9.9 注意事项

9.9.1 当氰化物以氢氰酸(HCN)存在时,易挥发。因此,从加缓冲液起,每一步骤都要迅速操作,并随时盖严塞子。

9.9.2 实验温度低时,磷酸盐缓冲溶液会析出晶体,而改变溶液的 pH 值。因此,需要在水浴上使结晶溶解,混匀后方可使用。

9.10 精密度和准确度

5 个实验室分别对两个不同浓度的样品作了测定,平均测定值为 1.93 mg/kg 的样品,实验室内相对标准偏差为 1.6%~7.0%,平均测定值为 4.44 mg/kg 的样品,实验室内相对标准偏差为 0.9%~5.0%。样品加标回收率范围为 77.0%~98.3%。

10 城市污泥 氰化物的测定 蒸馏后异烟酸-吡啶酮分光光度法

10.1 范围

本方法规定了蒸馏后用异烟酸-吡啶酮分光光度法测定城市污泥中的氰化物。

本方法适用于城市污水处理厂和城市其他污泥中氰化物的测定。

本方法的氰化物馏出液最低检出限为 0.004 mg/L(以 CN⁻计)。

10.2 采样

测定氰化物的样品应剔除各类大型纤维杂质和大小碎石块等无机杂质,特别注意样品的代表性,样品采集后应将样品放入聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中,在低温条件下保存,在 24 h 内进行分析。

取适量污泥样品置于研钵中,研磨均匀,准确称取 5 g 至 10 g 污泥,加入 200 mL 去离子水,再加入 0.125 g 固体氢氧化钠,使样品水溶液 pH>12,在 24 h 内进行分析,如不能及时测定,置于冰箱中保存。

10.3 干扰物质的去除

10.3.1 油类的存在,使蒸馏液呈乳浊状而影响正常比色。用制备样品体积 20% 量的正己烷或氯仿,迅速萃取,除去油类后,再进行蒸馏。

10.3.2 脂肪酸在酸性蒸馏时可被蒸出,从而在碱性条件下,发生皂化反应,使吸收液的氢氧化钠含量降低。脂肪酸的除去,可用(1+9)醋酸调节样品 pH 至(6.0~8.0),用制备样品体积 20% 量的正己烷或氯仿,再进行一次萃取,通常即可使脂肪酸浓度降低到干扰水平以下。

10.3.3 若样品中存在活性氯等氧化剂,量取两份体积相同的样品,向其中一份样品投入淀粉-碘化钾试纸 1 片至 3 片,加硫酸酸化,用亚硫酸钠溶液滴定至淀粉-碘化钾试纸由蓝色变至无色,记下用量。另一份样品,不加试纸和硫酸,仅加上上述同量的亚硫酸钠溶液。

10.3.4 若样品中含有大量亚硝酸根离子,将干扰测定,通常每毫克亚硝酸根离子需要加 2.5 mg 氨基磺酸,使之分解。

10.3.5 若样品中含有少量硫化物($S^{2-} < 1 \text{ mg/L}$),可在蒸馏前加入 2 mL 0.02 mol/L 硝酸银溶液。当大量硫化物存在时,需调节样品的水溶液 $\text{pH} > 11$,加入碳酸镉粉末,与硫离子生成黄色硫化镉沉淀。反复操作,直至硫离子除尽(取 1 滴处理后溶液,放在乙酸铅试纸上,不再变色)。将此溶液过滤,沉淀物用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液以倾泻法洗涤。合并滤液与洗涤液,供蒸馏用。要防止碳酸镉用量过多,沉淀处理时间不可超过 1h,以免沉淀物吸附氰化物或络合氰化物。

10.3.6 其他还原性物质:取水样的水溶液 200 mL,以酚酞作指示剂,用(1+1)乙酸中和,然后滴加 [$\frac{1}{5} \text{KMnO}_4$]=0.1 mol/L]高锰酸钾溶液至生成二氧化锰棕色沉淀时,过量 1 mL。再进行蒸馏,收集馏出液,待测定。所加高锰酸钾溶液的浓度不可超过 0.1 mol/L。样品虽经蒸馏分离,仍有无机或有机还原性物质馏出而干扰测定时,可对馏出液进行重蒸馏分离。

10.4 易释放氰化物

易释放氰化物是指在 $\text{pH}=4$ 的介质中,在硝酸锌存在下加热蒸馏,能形成氰化氢的化合物。包括全部简单氰化物(碱金属的氰化物),和在此条件下能生成氰化氢而被蒸出的部分络合氰化物(锌氰络合物等)。

10.4.1 原理

用酒石酸溶液将样品控制在 pH 约为 4 的条件下,加入硝酸锌加热蒸馏,简单氰化物及部分络合氰化物以氰化氢的形式蒸出,用碱液吸收。

10.4.2 试剂

测定过程中,应使用分析纯试剂和不含氰化物和活性氯的蒸馏水或具有同等纯度的水。

10.4.2.1 硫酸溶液(1+5):将 100 mL 浓硫酸缓缓加入到 500 mL 蒸馏水中,边加边搅拌。

10.4.2.2 氢氧化钠溶液($\rho=40 \text{ g/L}$):称取 4.0 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 100 mL 蒸馏水中。

10.4.2.3 氢氧化钠溶液($\rho=10 \text{ g/L}$):称取 1.0 g 氢氧化钠,用蒸馏水稀释至 100 mL。

10.4.2.4 硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 溶液($\rho=100 \text{ g/L}$):称取 10.0 g 六水合硝酸锌,用蒸馏水稀释至 100 mL。

10.4.2.5 甲基橙溶液($\rho=0.5 \text{ g/L}$):称取 0.05 g 甲基橙,用蒸馏水稀释至 100 mL。

10.4.2.6 酒石酸溶液($\rho=150 \text{ g/L}$):称取 15.0 g 酒石酸溶于水,稀释至 100 mL。

10.4.2.7 乙酸铅试纸:称取 5 g 乙酸铅 [$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] 溶于水中,稀释至 100 mL。将滤纸条浸入上述溶液中,1 h 后,取出晾干,盛于广口瓶中,密塞保存。

10.4.2.8 淀粉-碘化钾试纸:称取 1.5 g 可溶性淀粉,用少量水搅成糊状,加入 200 mL 沸水,混匀。放冷,加 0.5 g 碘化钾和 0.5 g 碳酸钠,用水稀释至 250 mL,将滤纸条浸渍后,取出晾干,盛于棕色瓶中密塞保存。

10.4.2.9 亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 溶液($\rho=12.6 \text{ g/L}$):称取 1.26 g 亚硫酸钠溶于 100 mL 蒸馏水中。

10.4.2.10 氨基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$)。

10.4.3 仪器

10.4.3.1 全玻璃蒸馏器:500 mL。

10.4.3.2 可调电炉:600 W 或 800 W。

10.4.3.3 接收瓶:100 mL 量筒或容量瓶。

10.4.3.4 天平:感量 0.000 1 g。

10.4.4 步骤

10.4.4.1 氰化氢释放和吸收:按图 2 装置,将处理后的样品全部移入 500 mL 蒸馏瓶中(若氰化物含量较高,可酌量少取,并加水至 200 mL,同时加入固体氢氧化钠至 $\text{pH}>12$),加数粒玻璃珠。向接收瓶内加入 10 mL 氢氧化钠溶液(10.4.2.3)作为吸收液。当样品在酸性蒸馏时,若有较多挥发性酸蒸出,则应增加氢氧化钠浓度(制作校准曲线时,应使用相同的氢氧化钠浓度)。馏出液导管下端插入接收瓶的吸收液中,检查连接部位,使其严密。

将 10 mL 硝酸锌溶液(10.4.2.4)加入蒸馏瓶内,加入 7 滴至 8 滴甲基橙指示液(10.4.2.5),迅速加入 5 mL 酒石酸溶液(10.4.2.6),立即盖好瓶塞,使瓶内溶液保持红色。打开冷凝水,以 2 mL/min 至 4 mL/min 速度进行蒸馏。接收瓶内溶液近 100 mL 时停止蒸馏,用少量水冲洗馏出液导管,取出接收瓶,用水稀释至标线。此碱性馏出液(A),供测定易释放氰化物用。

10.4.4.2 空白试验:按步骤 10.4.4.1 操作,用实验用水代替处理后样品,进行空白试验,得到空白试验馏出液(B),供测定易释放氰化物用。

10.5 总氰化物

总氰化物是指在磷酸和 EDTA 存在下, $\text{pH}<2$ 介质中,加热蒸馏,能形成氰化氢的氰化物。包括全部简单氰化物(多为碱金属和碱土金属的氰化物,铍的氰化物)和绝大部分络合氰化物(锌氰络合物、铁氰络合物、镍氰络合物、铜氰络合物等),不包括钴氰络合物。

10.5.1 原理

向样品中加入磷酸和 EDTA 二钠,在 $\text{pH}<2$ 条件下,加热蒸馏,利用金属离子与 EDTA 络合能力比氰离子络合能力强的特点,使络合氰化物离解出氰离子,并以氰化氢形式被蒸馏出,用氢氧化钠溶液吸收。

10.5.2 试剂

测定过程中,应使用分析纯试剂和不含氰化物和活性氯的蒸馏水或具有同等纯度的水。

10.5.2.1 磷酸(H_3PO_4): $\rho=1.69\text{ g/mL}$ 。

10.5.2.2 EDTA 二钠溶液($\rho=100\text{ g/L}$):称取 10 g EDTA 二钠溶于 100 mL 蒸馏水中。

10.5.3 仪器

同 10.4.3。

10.5.4 步骤

10.5.4.1 氰化氢的释放和吸收:按图 2 装置,将处理后的样品移入 500 mL 蒸馏瓶中(若氰化物含量较高,可酌量少取,并加水至 200 mL,同时加入固体氢氧化钠至 $\text{pH}>12$),加数粒玻璃珠。往接收瓶内加入 10 mL 氢氧化钠溶液(10.4.2.3),作为吸收液。当样品中存在亚硫酸钠和碳酸钠时,可用氢氧化钠溶液(10.4.2.2)作为吸收液。馏出液导管下端插入接收瓶的吸收液中,检查连接部位,使其严密。将 10 mL EDTA 二钠溶液(10.5.2.2)加入蒸馏瓶内。

加入 10 mL 磷酸(10.5.2.1),当样品碱度大时,可适当多加磷酸,使 $\text{pH}<2$,立即盖好瓶塞,打开冷凝水,打开可调电炉,以 2 mL/min 至 4 mL/min 速度进行蒸馏。接收瓶溶液近 100 mL 时,停止蒸馏,用少量水冲洗馏出液导管,取出接收瓶,用水稀释至标线,此碱性馏出液 A 待测定总氰化物用。

10.5.4.2 空白试验:按步骤 10.5.4.1 操作,用实验用水代替处理后样品,进行空白试验,得到空白试验馏出液(B),供测定总氰化物用。

10.6 异烟酸-吡唑啉酮比色法

10.6.1 原理

在中性条件下,样品中的氰化物与氯胺 T 反应生成氯化氰,再与异烟酸作用,经水解后生成戊烯二醛,最后与吡唑啉酮缩合生成蓝色染料,其色度与氰化物的含量成正比,在 638 nm 波长进行光度测定。

10.6.2 仪器

10.6.2.1 分光光度计。

10.6.2.2 具塞比色管:25 mL。

10.6.2.3 电热恒温水浴锅。

10.6.3 试剂

测定过程中,应使用分析纯试剂和不含氰化物和活性氯的蒸馏水或具有同等纯度的水。

10.6.3.1 氢氧化钠溶液($\rho=20$ g/L):称取 2 g 氢氧化钠溶于 100 mL 蒸馏水中。

10.6.3.2 氢氧化钠溶液($\rho=1$ g/L):称取 0.1 g 氢氧化钠溶于 100 mL 蒸馏水中。

10.6.3.3 试银灵溶液:取 0.02 g 试银灵(对二甲氨基亚苄基罗丹宁)溶于 100 mL 丙酮中,贮存于棕色瓶中暗处保存。

10.6.3.4 硝酸银溶液[$c(\text{AgNO}_3)=0.0100$ mol/L]:称取 1.6987 g 硝酸银,用少量蒸馏水溶解,定容至 1 000 mL。

10.6.3.5 磷酸盐缓冲溶液(pH=7):称取 34.0 g 无水磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 35.5 g 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)于烧杯内,加水溶解后,稀释至 1 000 mL,摇匀。

10.6.3.6 氯胺 T 溶液($\rho=10$ g/L):临用前,称取 0.5 g 氯胺 T($\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于水,并稀释至 50 mL,摇匀,放入棕色瓶。

10.6.3.7 异烟酸-吡唑啉酮溶液:称取 1.5 g 异烟酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)溶于 24 mL 氢氧化钠溶液(10.6.3.1)中,加水稀释至 100 mL 配制成异烟酸溶液。称取 0.25 g 吡唑啉酮(3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$)溶于 20 mL N,N-二甲基甲酰胺[$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$]配制成吡唑啉酮溶液。临用前,将吡唑啉酮溶液和异烟酸溶液按体积比 1:5 混合。

10.6.3.8 氰化钾标准溶液: $\rho(\text{CN}^-)=1.00$ $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

10.6.4 步骤

10.6.4.1 曲线的绘制:取 8 支具塞比色管分别加入氰化钾标准溶液(10.6.3.8)(0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00) mL,各加氢氧化钠溶液(10.6.3.2)至 10 mL。向各比色管中加入 5 mL 磷酸盐缓冲溶液(10.6.3.5),混匀,迅速加入 0.2 mL 氯胺 T 溶液(10.6.3.6),立即盖上塞子,混匀,放置 3 min~5 min。向各比色管中加入 5 mL 异烟酸-吡唑啉酮溶液(10.6.3.7),混匀,加水稀释至标线,摇匀,在 25℃~35℃的水浴中放置 40 min。用分光光度计,在 638 nm 波长下,用 10 mm 比色皿,以试剂空白(零浓度)作参比,测定吸光度,并绘制校准曲线。

10.6.4.2 测定:分别吸取 10.00 mL 馏出液 A 和 10.00 mL 空白试验馏出液 B 于具塞比色管中,按 10.6.4.1 进行操作。从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

10.7 计算

污泥中氰化物的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(16)计算:

$$\omega = \frac{m_0 \times V_1}{m \times (1-f) \times V_2} \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中:

m_0 ——工作曲线上查得的氰化物含量的数值,单位为微克(μg);

V_1 ——馏出液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取样品质量的数值,单位为克(g);

f ——污泥含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2;

V_2 ——显色时所取馏出液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后两位。

10.8 精密度和准确度

7个实验室分别对两个不同浓度的样品作了测定,平均测定值为2.35 mg/kg的样品,实验室内相对标准偏差为2.2%~6.5%,平均测定值为4.23 mg/kg的样品,实验室内相对标准偏差为1.2%~8.3%。样品加标回收率范围分别为78.6%~101.4%。

11 城市污泥 矿物油的测定 红外分光光度法

11.1 范围

本方法规定了采用索氏提取后,红外分光光度法测定城市污泥中的总油、矿物油、动植物油。

本方法适用于城市污水处理厂和城市其他污泥中的总油、矿物油、动植物油的测定。

油的测定不是测量特定物质的绝对量,而是测定物理性质相似的物质总量。索氏提取红外分光光度法测定油的方法是测定能被四氯化碳(CCl_4)所萃取的一大类物质。本方法是经验性的方法,只有严格遵守所有规定的操作细节才能得到平行的结果。本方法不受油品的影响。

11.2 定义

11.2.1 矿物油:在本方法规定的条件下,用四氯化碳萃取、不被硅酸镁吸附、并且在波数为 $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 960\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 全部或部分谱带处有特征吸收的物质。

11.2.2 动植物油:在本方法规定的条件下,用四氯化碳萃取、并且被硅酸镁吸附的物质。当萃取物中含有非动植物的极性物质时,应在测试报告中加以说明。

11.3 原理

用四氯化碳萃取污泥总的油类物质,测定总萃取物,然后将萃取液用硅酸镁吸附,洗脱出动植物油等极性物质后,测定矿物油。

总萃取物和矿物油的含量均由波数分别为 $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ (CH_2 基团中C-H键的伸缩振动)、 $2\ 960\ \text{cm}^{-1}$ (CH_3 基团中C-H键的伸缩振动)和 $3\ 030\ \text{cm}^{-1}$ (芳香环中C-H键的伸缩振动)谱带处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} 进行计算。动植物油的含量按总萃取物与矿物油含量之差计算。

加热干燥酸化的污泥样品会导致偏低的结果。一水合硫酸镁在形成七水合硫酸镁时,可和它本身重量75%的水结合,因此可用以干燥污泥。

11.4 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

11.4.1 四氯化碳(CCl_4):在 $2\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 至 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 之间扫描,其吸光度应不超过0.03(1 cm比色皿、空气池作参比)。

注:四氯化碳有毒,操作时要谨慎小心,并在通风橱内进行。

11.4.2 硅酸镁(60~100目):取硅酸镁于瓷蒸发皿中,置高温炉内 $500\ ^\circ\text{C}$ 加热2 h,在炉内冷至约 $200\ ^\circ\text{C}$ 后,移入干燥器中冷至室温,于磨口玻璃瓶内保存。使用时,称取适量的干燥硅酸镁于磨口玻璃瓶中,根据干燥硅酸镁的重量,按6%的比例加适量的蒸馏水,密塞并充分振荡数分钟,放置约12 h后使用。

11.4.3 吸附柱:内径10 mm、长约200 mm的玻璃层析柱。出口处填塞少量用萃取溶剂浸泡并晾干后的玻璃棉,将已处理好的硅酸镁(11.4.2)缓缓倒入玻璃层析柱中,边倒边轻轻敲打,填充高度为80 mm。

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

11.4.5 一水合硫酸镁:将硫酸镁铺成薄层,在 $150\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干过夜。

11.5 仪器

11.5.1 红外分光光度计,能在 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ ~ $2\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 之间进行扫描,并配10 mm或40 mm带盖石英比色皿。

11.5.2 索氏提取器。

- 11.5.3 水浴锅。
 11.5.4 聚氟乙烯亲油性滤纸,或用四氯化碳洗涤过的中速定性滤纸。
 11.5.5 提取套筒:滤纸制。
 11.5.6 脱脂棉。
 11.5.7 瓷研钵。

11.6 采样

采集污泥样品时,要注意污泥样品的代表性,使用密封玻璃容器贮存样品。当不能立即分析时,可在每 80 g 样品中加 1 mL 盐酸保存样品,绝不可用氯仿或苯甲酸钠保存样品。

11.7 步骤

11.7.1 萃取

准确称取(20.0±0.5)g 的污泥样品于 150 mL 烧杯中(取样量视污泥中含油量确定)。酸化至 pH 为 2.0 (一般加 0.3 mL 浓盐酸即可),加 25 g 或适量一水合硫酸镁(11.4.5),搅拌成均匀的糊状物,摊在烧杯壁上,以便事后容易取下。放置 15 min 至 30 min,待其固化。将固体取出,放在瓷研钵中研磨。将粉状样品放在纸提取套筒中(用聚氟乙烯亲油性滤纸包裹好粉状样品)。注意纸包高度,应低于索氏提取器虹吸管最高点 1 cm 至 1.5 cm。注意包裹要紧密,避免样品漏出后随回流液进入虹吸弯管,导致弯管堵塞或进入蒸馏瓶。用四氯化碳(11.4.1)润湿的小片滤纸,擦烧杯及研钵,此滤纸片也放入纸提取套筒中。用玻璃棉或玻璃珠装满套筒,在沸水浴中,用 80 mL 四氯化碳回流萃取。第一次回流后每次回流时间控制在 20 min 至 25 min 之间,总萃取时间为 4 h,回流次数 10 次至 12 次。回流完成后应将套筒内剩余四氯化碳全部转移至蒸馏瓶中。如果蒸馏瓶中出现浑浊或悬浮物,用脱脂棉过滤至 100 mL 容量瓶中,用四氯化碳冲洗脱脂棉。将蒸馏瓶中的液体全部转移至 100 mL 容量瓶中,并用少量四氯化碳清洗蒸馏瓶,定容到刻度。

可将萃取液分成两份,一份直接用于测定总油,另一份经硅酸镁吸附后,用于测定矿物油。

11.7.2 吸附

取适量的萃取液通过硅酸镁吸附柱,弃去前约 5 mL 的滤出液,余下部分接入玻璃瓶用于测定矿物油。如萃取液需要稀释,应在吸附前进行。

注:经硅酸镁吸附剂处理后,由极性分子构成的动、植物油被吸附,而非极性石油类不被吸附。某些非动、植物油的极性物质(如含有一C—O、—OH 基团的极性化学品等)同时也被吸附,当样品中明显含有此类物质时,可在测试报告中加以说明。

11.7.3 测定

以四氯化碳作参比溶液,选择适当光程的比色皿,在 $3\ 400\ \text{cm}^{-1} \sim 2\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 之间对硅酸镁(11.4.2)吸附后滤出液进行扫描,得到样品含量。

11.7.4 校正系数测定及其检验

11.7.4.1 校正系数测定:以四氯化碳(11.4.1)为溶剂,分别配制 100 mg/L 正十六烷、100 mg/L 姥鲛烷和 400 mg/L 甲苯溶液。用四氯化碳作参比溶液,使用 10 mm 比色皿,分别测量正十六烷、姥鲛烷和甲苯三种溶液在 $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 960\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} 。正十六烷、姥鲛烷和甲苯三种溶液在上述波数处的吸光度均服从于通用式(17),由此得出的联立方程式经求解后,可分别得到相应的校正系数 X 、 Y 、 Z 和 F 。

$$C = X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z(A_{3030} - A_{2930}/F) \quad \dots\dots\dots(17)$$

式中:

C ——萃取溶液中化合物的含量(mg/L);

A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} ——各对应波数下测得的吸光度;

X 、 Y 、 Z ——与各种 C—H 键吸光度相对应的系数;

F ——脂肪烃对芳香烃影响的校正因子,即正十六烷在 $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 处的

吸光度之比。

对于正十六烷(H)和姥鲛烷(P),由于其芳香烃含量为零,即: $A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} = 0$,

则有:

$$F = A_{2930}(H)/A_{3030}(H) \quad \dots\dots\dots(18)$$

$$C(H) = XA_{2930}(H) + YA_{2960}(H) \quad \dots\dots\dots(19)$$

$$C(P) = XA_{2930}(P) + YA_{2960}(P) \quad \dots\dots\dots(20)$$

由式(18)可得 F 值,由式(19)和(20)可得 X 和 Y 值,其中 $C(H)$ 和 $C(P)$ 分别为测定条件下正十六烷和姥鲛烷的浓度(mg/L)。

对于甲苯(T),则有

$$C(T) = XA_{2930}(T) + YA_{2960}(T) + Z\left[A_{2930}(T) - \frac{A_{2930}(T)}{F}\right] \quad \dots\dots\dots(21)$$

由式(21)可得 Z 值,其中 $C(T)$ 为测定条件下甲苯的浓度(mg/L)。

可采用异辛烷代替姥鲛烷、苯代替甲苯,以相同方法测定校正系数。两系列物质,在同一仪器相同波数下的吸光度不一定完全一致,但测得的校正系数变化不大。

11.7.4.2 校正系数检验:分别准确量取纯正十六烷、姥鲛烷和甲苯,按 5:3:1 的比例配成混合烃。使用时根据所需浓度,准确称取适量的混合烃,以四氯化碳为溶剂配成适当浓度范围(如 5 mg/L、40 mg/L、80 mg/L 等)的混合烃系列溶液。

在 2 930 cm^{-1} 、2 960 cm^{-1} 和 3 030 cm^{-1} 处分别测量混合烃系列溶液的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} ,按式(17)计算混合烃系列溶液的浓度,并与配制值进行比较。如混合烃系列溶液浓度测定值和回收率在 90%至 110% 范围内,则校正系数可采用,否则应重新测定校正系数并检验,直至符合条件为止。

采用异辛烷代替姥鲛烷、苯代替甲苯测定校正系数时,用正十六烷、异辛烷和苯按 65:25:10 的比例配制混合烃,然后按相同方法检验校正系数。

11.7.5 空白试验

不加污泥以空滤纸代替样品,加入与测定时相同体积的试剂,并使用相同光程的比色皿,按样品操作步骤进行空白试验。

11.8 计算

污泥中矿物油的含量 ω ,数值以毫克每克(mg/g)表示,按式(22)计算:

$$\omega = \frac{\rho \times V}{1\,000 \times m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots(22)$$

式中:

ρ ——红外分光光度仪测出浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——定容体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——污泥样品质量的数值,单位为克(g);

f ——污泥含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到整数。

11.9 精密度与准确度

5 个实验室分别对两个不同浓度的样品作了测定,平均测定值为 9.903 mg/g 的样品,实验室内相对标准偏差为 2.0%~3.9%;平均测定值为 35.22 mg/g 的样品,实验室内相对标准偏差为 1.8%~3.4%。样品加标回收率范围为 81.6%~108.0%。

12 城市污泥 矿物油的测定 紫外分光光度法

12.1 范围

本方法规定了用紫外分光光度法测定城市污泥中的矿物油。

本方法适用于城市污水处理厂和城市其他污泥中矿物油含量的测定。

12.2 原理

石油及其产品在紫外光区有特征吸收,带有苯环的芳香族化合物,主要吸收波长为 250 nm 至 260 nm;带有共轭双键的化合物主要吸收波长为 215 nm 至 230 nm。一般原油的两个吸收波长为 225 nm 及 254 nm。石油产品中,如燃料油、润滑油等的吸收峰与原油相近。因此,波长的选择应视实际情况而定,原油和重质油可选 254 nm,而轻质油及炼油厂的油品可选 225 nm。

12.3 试剂

12.3.1 中速或慢速滤纸。

12.3.2 一水合硫酸镁,将硫酸镁铺成薄层,在 150℃烘箱中烘干过夜。

12.3.3 石油醚(30℃~60℃);分析纯。

12.3.4 石油醚(30℃~60℃);分光纯。

12.3.5 20-3 油标准(1.000 mg/mL):国家海洋环境监测中心 20-3 油标准。

12.3.6 标准油使用溶液:临用前将 20-3 油标准(12.3.5)配成 $\rho=50$ mg/L 的溶液,溶剂为石油醚(12.3.4)。

12.4 仪器

12.4.1 天平:感量 0.000 1 g。

12.4.2 紫外分光光度计。

12.4.3 瓷研钵。

12.4.4 恒温水浴锅。

12.4.5 索氏提取器:150 mL。

12.4.6 比色管:25 mL。

12.5 采样

采集污泥样品时,要注意污泥样品的代表性,使用密封玻璃瓶贮存。当不能立即分析时,可在每 80 g 样品中加 1 mL 浓盐酸保存样品,绝不可用氯仿或苯甲酸钠保存样品。

12.6 步骤

12.6.1 准确称取(20.0±0.5)g 的污泥样品于 150 mL 烧杯中(取样量视污泥中含油量确定)。酸化至 pH 为 2.0 (一般加 0.3 mL 浓盐酸即可),加 25 g 或适量一水合硫酸镁(12.3.2),搅拌均匀的糊状物,摊在烧杯壁上,以便事后容易取下。放置 15 min 至 30 min,待其固化。将固体取出,放在瓷研钵中研磨。将粉状样品装入预先用石油醚洗涤过的 10 cm×10 cm 大小的滤纸折叠成的纸包内,然后把纸包放入索氏提取器的提取筒内。注意纸包高度,应低于索氏提取器虹吸管最高点 1 cm 至 1.5 cm。

12.6.2 量取 100 mL 石油醚(12.3.3),一部分加入至提取筒体积 1/2 处,石油醚液面应低于索氏提取器虹吸管最高点 1 cm 至 1.5 cm,剩余部分倒入索氏提取器的蒸发瓶内。把提取器各部分连接起来,调节水浴温度为 65℃左右,抽提时间不少于 6.5 h。对有些含油量高的污泥,应延长抽提时间,直到提取筒内的石油醚用滤纸测试无油迹为止。抽提完毕后,将蒸发瓶内的萃取液用石油醚(12.3.4)定容到 100 mL (V),待测。

12.6.3 校准曲线制作:分别吸取油标准使用溶液(12.3.6)(0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、13.0) mL 于 25 mL 比色管中,用石油醚(12.3.4)稀释至标线。在 225 nm 波长处,用 10 mm 石英比色皿,以石油醚(12.3.4)为空白参比液调节仪器零点,绘制校准曲线。

12.6.4 测定:准确吸取 1 mL 至 5 mL (V₁)待测萃取液于 25 mL 比色管中,再用石油醚(12.3.4)定容到 25 mL (V₂),以石油醚(12.3.4)为空白参比液调节仪器零点,进行比色测定。从校准曲线求得被测溶液的浓度。

12.7 计算

污泥中矿物油的含量 ω ,数值以毫克每克(mg/g)表示,按式(23)计算:

$$\omega = \frac{\rho \times V \times V_2}{m \times (1 - f) \times V_1 \times 10^3} \dots\dots\dots (23)$$

式中:

ρ ——被测液中矿物油浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——萃取液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——吸取萃取液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取污泥质量的数值,单位为克(g);

f ——污泥含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2;

V_2 ——比色时溶液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

10^3 ——单位换算倍数。

计算结果表示到整数。

12.8 精密度和准确度

3 个实验室分别对两个不同浓度的样品作了测定,平均测定值为 11.25 mg/g 的样品,实验室内相对标准偏差为 $2.4\% \sim 3.9\%$;平均测定值为 98.33 mg/g 的样品,实验室内相对标准偏差为 $1.1\% \sim 2.8\%$ 。样品加标回收率范围为 $77.4\% \sim 114.3\%$ 。

13 城市污泥 细菌总数的测定 平皿计数法

13.1 范围

本方法规定了用平皿计数法测定城市污泥中细菌总数。

本方法适用于城市污水处理厂污泥中细菌总数的测定。

13.2 定义

本方法中污泥是指污水处理厂在净化污水过程中产生的沉淀物,其中含有大量需氧菌、兼性厌氧菌和异养菌。测定污泥中细菌总数对判断污泥被污染程度、污水处理厂污泥排放是否符合标准具有重要的意义。由于细菌种类繁多,在污泥中能够以各种形态存在,如单独个体、链状、簇状等,而且没有任何一种培养基能满足污泥中所有细菌的生长需求。所以,菌落总数的含义并不表示实际污泥中所有细菌菌落总数,而是指在一定量的污泥样品经稀释处理以后,于营养琼脂培养基中,在 37°C 培养 24 h 后,所生长细菌菌落的总数。

13.3 试剂

13.3.1 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$ 。

13.3.2 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=1 \text{ mol/L}$ 。

13.3.3 生理盐水: $\omega(\text{NaCl})=0.8\%$ 。

13.3.4 无菌稀释水:根据污泥样品的数量配制稀释用的生理盐水(13.3.3),分装于三角瓶及试管中。每个污泥样品需准备一个内装有 9 mL 生理盐水(13.3.3)的试管,同时准备 8 个至 9 个(具体数量根据污泥样品的稀释倍数确定)内装有 90 mL 生理盐水(13.3.3)的三角瓶,其中放入数颗玻璃珠,经 115°C 高压蒸汽灭菌 20 min ,备用。

13.4 培养基

13.4.1 营养琼脂培养基成分:

蛋白胨	10 g
牛肉浸膏	3 g
氯化钠	5 g
琼脂	(15~20)g
蒸馏水	1 000 mL

13.4.2 制法:将上述成分混合后,用氢氧化钠(13.3.1)溶液或盐酸溶液(13.3.2)调节 pH 值为 $7.4 \sim$

7.6, 过滤除去沉淀, 分装于玻璃容器中, 经 115℃ 高压蒸汽灭菌 20 min, 贮存于冷暗处备用。

13.5 仪器

- 13.5.1 恒温培养箱: 37℃。
- 13.5.2 恒温水浴: (46±1)℃。
- 13.5.3 天平: 感量 0.001 g。
- 13.5.4 可调式电炉。
- 13.5.5 酒精灯。
- 13.5.6 振荡器。
- 13.5.7 高压蒸汽灭菌器。

13.6 采样

用于细菌总数测定用的采样瓶, 应用可耐灭菌处理的广口玻璃瓶。灭菌前, 把具有玻璃瓶塞的采样瓶用铝箔或厚的牛皮纸包裹, 瓶顶和瓶颈都要裹好, 在 115℃ 经高压灭菌 20 min。

采得的泥样应立即送检, 时间不超过 2 h, 如不能立即送检, 应置于冰箱中, 但也不得超过 24 h, 否则将影响检验结果。

13.7 步骤

见图 3。

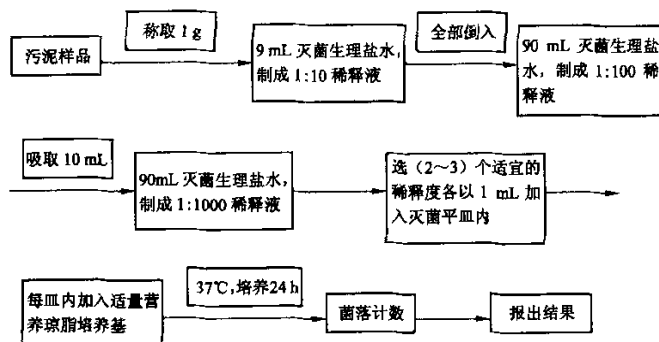


图 3 污泥细菌总数检测操作步骤

13.7.1 选择稀释度

选择适宜稀释度, 以期培养后平皿上得到的菌落总数介于 30~300 之间。例如, 如果认为直接培养计数所得的菌落数为 3 000, 就应该将污泥样品稀释 100 倍后, 再进行培养计数。目前污泥的稀释倍数一般选择 (1×10^5) 至 (1×10^7) 之间, 培养后平皿上的菌落数在 30~300 之间。

13.7.2 污泥样品的稀释

称取污泥样品 1 g, 放于装有 9 mL 灭菌生理盐水的试管内, 充分摇匀 (若污泥样品颗粒较大, 可将试管置于振荡器上振荡 1 min), 制成 1:10 均匀菌液。

将试管内 10 mL 1:10 菌液倒入装有 90 mL 生理盐水的三角瓶中, 摇匀, 制成 1:100 均匀菌液。

用 10 mL 灭菌移液管吸取 10 mL 1:100 的均匀菌液, 注入装有 90 mL 生理盐水 (13.3.3) 的三角瓶, 摇匀, 制成 1:1 000 均匀菌液。另取一支 10 mL 移液管, 按照上述操作步骤, 依次制 10 倍稀释菌液, 如此每递增稀释一次, 即换用一支 10 mL 灭菌移液管。根据对污泥样品含菌量的估计, 选择 2 个至 3 个适宜浓度的稀释菌液用做平板培养。

13.7.3 稀释菌液的培养

以无菌操作用 1 mL 灭菌移液管吸取适宜浓度的稀释菌液 1 mL, 注入灭菌平皿中, 倾注约 15 mL 已融化并冷却到 45℃ 左右的营养琼脂培养基 (13.4.1), 立即转动平皿, 使稀释菌液和培养基混合均匀。

每个稀释倍数应倾注两个平皿以对照培养结果。每次实验时,应另用一个平皿只倾注营养琼脂培养基加 1 mL 灭菌生理盐水做空白对照。待营养琼脂培养基凝固后,翻转平皿,置于 $(37\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 恒温培养箱内培养 $(24\pm 1)\text{h}$,取出计数。

13.8 菌落计数

培养时间结束后应立即进行平皿计数,如果计数必须暂缓进行,平皿得存放于 $5^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 环境中,且不得超过 24 h,但这种方法不能成为常规操作方式。

做平皿菌落计数时,可用肉眼观察,必要时用放大镜观察,以防遗漏。记下各平皿的菌落数之后,应求出同一稀释度的平均菌落数。在求同一稀释度的平均数时,如果其中一个平皿有较大片状菌落生长时,则不宜采用,而应以无片状菌落生长的平皿做为该稀释度的菌落数。若片状菌落不到平皿的一半,而其余一半中菌落分布又很均匀,则可将此平皿计数后乘以 2 代表全皿菌落数,然后再求该稀释度的平均菌落数。如果由于稀释等操作过程中有杂菌污染,或者对照空白平皿显示出培养基或其他材料染有杂菌,以致平皿无法计数,则应报告“实验事故”。对于那些看来相似,距离相近但却不相接触的菌落,只要它们之间的距离不小于其中最小菌落的直径,便应一一予以计数。那些紧密接触而外观(如形态或颜色及表面光泽)相异的菌落,也应一一予以计数。

13.9 计算和报告计数结果

细菌总数是以每个平皿菌落的总数或平均数(如同—稀释度两个重复平皿的平均数)乘以稀释倍数而得来的。各种不同情况的计算方法如下:

13.9.1 首先选择平均菌落数在 30~300 之间者进行计算,当只有一个稀释度的平均菌落数符合此范围时,即以该平均菌落数乘以其稀释倍数报告(见表 3)。

13.9.2 若有两个稀释度,其平均菌落数均在 30~300 之间,则应按两者之比值来决定。若两者比值小于 2,则报告两者的平均数,若大于 2 则报告其中较小的数值(见表 3)。

13.9.3 若所有稀释度的平均菌落数均大于 300,则应按稀释倍数最大的平均菌落数乘以稀释倍数报告(见表 3)。

13.9.4 若所有稀释度的平均菌落数均小于 30,则应按稀释倍数最小的平均菌落乘以稀释倍数报告(见表 3)。

13.9.5 若所有稀释度的平均菌落数均不在 30~300 之间,则以最接近 300 或 30 的平均数乘以稀释倍数报告(见表 3)。

13.9.6 报出计数结果时,菌落数在 100 以内时按照实际菌落数报告;大于 100 时,采用二位有效数字,用 10 的指数来表示。在报告菌落数为“无法计数”时,应注明水样的稀释度。

表 3 污泥细菌总数报告方式

序号	不同稀释度的平均菌落数			两个稀释度菌落数之比	菌落总数 (个/mL)	报出结果 (个/g)
	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}			
1	1 365	164	20	—	16 400	1.6×10^4
2	2 760	295	46	1.6	37 750	3.8×10^4
3	2 890	271	60	2.2	27 100	2.7×10^4
4	无法计数	1 650	513	—	513 000	5.1×10^5
5	27	11	5	—	270	2.7×10^2
6	无法计数	305	12	---	30 500	3.1×10^4

14 城市污泥 大肠菌群的测定 多管发酵法

14.1 范围

本方法规定了用多管发酵法测定城市污水处理厂污泥中的大肠菌群。

本方法适用于城市污水处理厂污泥中的大肠菌群的测定。

14.2 原理

根据总大肠菌群应具有的生物特性,如革兰氏阴性无芽孢杆菌,在 37℃ 培养 24 h 后能发酵乳糖并产酸产气,能在选择培养基上产生典型菌落,利用这一特性,根据发酵过程中阳性管的数量,通过查 MPN 生物统计表,可检测大肠菌群的数量。

14.3 试剂

14.3.1 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=1\text{ mol/L}$ 。

14.3.2 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=1\text{ mol/L}$ 。

14.3.3 生理盐水: $\omega(\text{NaCl})=0.8\%$ 。

14.3.4 无菌稀释水:根据污泥样品的数量配制稀释用的生理盐水(14.3.3),分装于三角瓶及试管中。每个污泥样品需准备一个内装有 9 mL 生理盐水(14.3.3)的试管,同时准备 8 个至 9 个(具体数量根据污泥样品的稀释倍数确定)内装有 90 mL 生理盐水(14.3.3)的三角瓶,其中放入数颗玻璃珠,经 115℃ 高压蒸汽灭菌 20 min,备用。

14.4 培养基

14.4.1 乳糖蛋白胨培养液

14.4.1.1 成分

蛋白胨	10 g
牛肉膏	3 g
乳糖	5 g
氯化钠	5 g
溴甲酚紫乙醇溶液($\rho=16\text{ g/L}$)	1 mL
蒸馏水	1 000 mL

14.4.1.2 制法

将蛋白胨、牛肉膏、乳糖及氯化钠置于 1 000 mL 蒸馏水中加热溶解,用氢氧化钠溶液(14.3.1)或盐酸溶液(14.3.2)调整 pH 为 7.2~7.4,再加入 1 mL 溴甲酚紫乙醇溶液($\rho=16\text{ g/L}$),充分混匀,分装于装有倒管的试管中,置高压蒸汽灭菌器中,以 115℃ 灭菌 20 min,贮于冷暗处备用。

14.4.2 三倍浓缩乳糖蛋白胨培养液

按上述乳糖蛋白胨培养液(14.4.1)浓缩三倍配制。

14.4.3 品红亚硫酸钠培养基

14.4.3.1 成分

蛋白胨	10 g
乳糖	10 g
磷酸氢二钾	3.5 g
琼脂	(15~30)g
蒸馏水	1 000 mL
无水亚硫酸钠	5 g 左右
碱性品红乙醇溶液($\rho=50\text{ g/L}$)	20 mL

14.4.3.2 储备培养基的制备

先将琼脂加至 900 mL 蒸馏水中,加热溶解,然后加入磷酸氢二钾及蛋白胨,混匀使之溶解,再以蒸馏水补足至 1 000 mL,用氢氧化钠(14.3.1)或盐酸(14.3.2)溶液调整 pH 为 7.2~7.4,趁热用脱脂棉或纱布过滤,再加入乳糖,混匀后定量分装于烧瓶内,置高压蒸汽灭菌器中以 115℃ 灭菌 20 min,贮存于冷暗处备用。

14.4.3.3 平皿培养基的配制

将上法制备的储备培养基加热融化,根据烧瓶内培养基的容量,用灭菌移液管按比例(1:50)吸取碱性品红乙醇溶液($\rho=50\text{ g/L}$),置于灭菌空试管中。再按比例(1:200)称取所需的无水亚硫酸钠置于另一个灭菌空试管内,加灭菌水少许使其溶解后,置于沸水浴中煮沸 10 min 以灭菌。

用灭菌移液管吸取已灭菌的亚硫酸钠溶液,滴加到碱性品红乙醇溶液内至深红色褪成淡粉红色为止。将此亚硫酸钠与碱性品红的混合液全部加入已融化的储备培养基内,并充分混匀(防止产生气泡),立即将此培养基适量倾入于已灭菌的空平皿内,待其冷却凝固后置冰箱内备用。此种已制成的培养基于冰箱内保存不宜超过两周,如培养基已由淡红色变成深红色,则不能再用。

14.4.4 伊红美蓝培养基

14.4.4.1 成分

蛋白胨	10 g
乳糖	10 g
磷酸氢二钾	2 g
琼脂	20 g~30 g
蒸馏水	1 000 mL
伊红水溶液($\rho=20\text{ g/L}$)	20 mL
美蓝水溶液($\rho=5\text{ g/L}$)	13 mL

14.4.4.2 储备培养基的制备

先将琼脂加至 900 mL 蒸馏水中,加热溶解,然后加入磷酸氢二钾及蛋白胨,混匀,使之溶解,再以蒸馏水补至 1 000 mL,用氢氧化钠(14.3.1)或盐酸(14.3.2)溶液调整 pH 为 7.2~7.4,趁热用脱脂棉或绒布过滤,再加入乳糖,混匀后定量分装于烧瓶内,置高压蒸汽灭菌器 115℃ 灭菌 20 min,储存于冷暗处备用。

14.4.4.3 平皿培养基的配制

将上法制备的储备培养基加热融化。根据烧瓶内培养基的容量,用灭菌移液管按比例吸取已灭菌的伊红水溶液($\rho=20\text{ g/L}$)和已灭菌的美蓝水溶液($\rho=5\text{ g/L}$),加入已融化的储备培养基内,并充分混匀(防止产生气泡),立即将此培养基适量倾入已灭菌的空平皿内,待其冷却凝固后置冰箱内备用。

14.5 仪器

14.5.1 显微镜。

14.5.2 革兰氏染色用有关器材。

14.5.3 高压蒸汽灭菌器。

14.5.4 恒温培养箱:37℃。

14.5.5 放大镜。

14.5.6 振荡器。

14.6 采样

用于大肠菌群测定的采样瓶,应用可耐灭菌处理的广口玻璃瓶。灭菌前,把具有玻璃瓶塞的采样瓶用铝箔或厚的牛皮纸包裹,瓶顶和瓶颈都要裹好,在 115℃ 经高压灭菌 20 min。

采得的泥样应立即送检,时间不超过 2 h,如不能立即送检,应置于冰箱中,但也不得超过 24 h,否则将影响检验结果。

14.7 步骤

14.7.1 污泥样品的稀释

称取污泥样品 1 g,放于装有 9 mL 灭菌生理盐水的试管内,充分摇匀(若污泥样品颗粒较大,可将试管置于振荡器上振荡 1 min),制成 1:10 均匀菌液,将试管内配制好的 1:10 菌液倒入装有 90 mL 生理盐水的三角瓶中摇匀,制成 1:100 均匀菌液。

用 10 mL 灭菌移液管吸取 10 mL 1:100 的菌液,注入装有 90 mL 生理盐水的三角瓶,摇匀,制成 1:1 000 均匀菌液,另取一支 10 mL 移液管,按照上述操作步骤,依次配制 10 倍稀释菌液,如此每递增一次,即换用一支 10 mL 灭菌移液管。

14.7.2 接种水样:于各备有 5 mL 三倍浓缩乳糖蛋白胨培养液(14.4.2)的 5 个试管中(内有倒管)各加入 10 mL 水样,于各装有 10 mL 乳糖蛋白胨培养液(14.4.1)的 5 个试管中(内有倒管),各加入 1 mL 已稀释污泥样品,于各装有 10 mL 乳糖蛋白胨培养液(14.4.1)的 5 个试管中(内有倒管)各加入 1:10 稀释污泥样品 1 mL,共计 15 支管三个稀释度。

14.7.3 平板分离:经培养 24 h 后,将产酸产气及只产酸的发酵管,分别接种于品红亚硫酸钠培养基(14.4.3)或伊红美蓝培养基(14.4.4)上,再置于 37℃ 恒温箱内培养 18 h 至 24 h,挑选符合下列特征的菌落,取菌落的一小部分进行涂片,革兰氏染色,镜检。

品红亚硫酸钠培养基上的菌落:

- 紫红色,具有金属光泽的菌落;
- 深红色,不带或略带金属光泽的菌落;
- 淡红色,中心色较深的菌落。

伊红美蓝培养基上的菌落:

- 深紫黑色,具有金属光泽的菌落;
- 紫黑色,不带或略带金属光泽的菌落;
- 淡紫红色,中心色较深的菌落。

14.7.4 复发酵实验:上述涂片镜检的菌落如为革兰氏阴性无芽孢杆菌,则挑取该菌落的另一部分,再接种于普通浓度乳糖蛋白胨培养液(14.4.1)中(内有倒管),每管可接种分离自同一初发酵管的最典型的菌落 1 个至 3 个,然后置于 37℃ 恒温箱中培养 24 h,有产酸产气者(不论试管内产气多少皆作为产气论)即证实有大肠菌群存在。

14.8 结果表述

根据证实有大肠菌群存在的阳性管数查表 4,报告每升水样中的总大肠菌群数,换算成每克污泥的大肠菌群数。

表 4 总大肠菌群检数表(MPN)

接种量(mL)			每 100 mL 水中总大肠菌群近似数(个)	接种量(mL)			每 100 mL 水中总大肠菌群近似数(个)
10	1	0.1		10	1	0.1	
0	0	0	0	0	1	0	2
0	0	1	2	0	1	1	4
0	0	2	4	0	1	2	6
0	0	3	5	0	1	3	7
0	0	4	7	0	1	4	9
0	0	5	9	0	1	5	11
0	2	0	4	1	1	0	4
0	2	1	6	1	1	1	6
0	2	2	7	1	1	2	8
0	2	3	9	1	1	3	10
0	2	4	11	1	1	4	12
0	2	5	13	1	1	5	14
0	3	0	6	1	2	0	6
0	3	1	7	1	2	1	8
0	3	2	9	1	2	2	10
0	3	3	11	1	2	3	12
0	3	4	13	1	2	4	15
0	3	5	15	1	2	5	17

表 4(续)

接种量(mL)			每 100 mL 水中总大肠 菌群近似数(个)	接种量(mL)			每 100 mL 水中总大肠 菌群近似数(个)
10	1	0.1		10	1	0.1	
0	4	0	8	1	3	0	8
0	4	1	9	1	3	1	10
0	4	2	11	1	3	2	12
0	4	3	13	1	3	3	15
0	4	4	15	1	3	4	17
0	4	5	17	1	3	5	19
0	5	0	9	1	4	0	11
0	5	1	11	1	4	1	13
0	5	2	13	1	4	2	15
0	5	3	15	1	4	3	17
0	5	4	17	1	4	4	19
0	5	5	19	1	4	5	22
1	0	0	2	1	5	0	13
1	0	1	4	1	5	1	15
1	0	2	6	1	5	2	17
1	0	3	8	1	5	3	19
1	0	4	10	1	5	4	22
1	0	5	12	1	5	5	24
2	0	0	5	2	5	0	17
2	0	1	7	2	5	1	20
2	0	2	9	2	5	2	23
2	0	3	12	2	5	3	26
2	0	4	14	2	5	4	29
2	0	5	16	2	5	5	32
2	1	0	7	3	0	0	8
2	1	1	9	3	0	1	11
2	1	2	12	3	0	2	13
2	1	3	14	3	0	3	16
2	1	4	17	3	0	4	20
2		5	19	3	0	5	23
2	2	0	9	3	1	0	11
2	2	1	12	3	1	1	14
2	2	2	14	3	1	2	17
2	2	3	17	3	1	3	20
2	2	4	19	3	1	4	23
2	2	5	22	3	1	5	27
2	3	0	12	3	2	0	14
2	3	1	14	3	2	1	17
2	3	2	17	3	2	2	20
2	3	3	20	3	2	3	24
2	3	4	22	3	2	4	27
2	3	5	25	3	2	5	31
2	4	0	15	3	3	0	17
2	4	1	17	3	3	1	21
2	4	2	20	3	3	2	24
2	4	3	23	3	3	3	28
2	4	4	25	3	3	4	32
2	4	5	28	3	3	5	36

表 4(续)

接种量(mL)			每 100 mL 水中总大肠 菌群近似数(个)	接种量(mL)			每 100 mL 水中总大肠 菌群近似数(个)
10	1	0.1		10	1	0.1	
3	4	0	21	4	3	0	27
3	4	1	24	4	3	1	33
3	4	2	28	4	3	2	39
3	4	3	32	4	3	3	45
3	4	4	36	4	3	4	52
3	4	5	40	4	3	5	59
3	5	0	25	4	4	0	34
3	5	1	29	4	4	1	40
3	5	2	32	4	4	2	47
3	5	3	37	4	4	3	54
3	5	4	41	4	4	4	62
3	5	5	45	4	4	5	69
4	0	0	13	4	5	0	41
4	0	1	17	4	5	1	48
4	0	2	21	4	5	2	56
4	0	3	25	4	5	3	64
4	0	4	30	4	5	4	72
4	0	5	36	4	5	5	81
4	1	0	17	5	0	0	23
4	1	1	21	5	0	1	31
4	1	2	26	5	0	2	43
4	1	3	31	5	0	3	58
4	1	4	36	5	0	4	76
4	1	5	42	5	0	5	95
4	2	0	22	5	1	0	33
4	2	1	26	5	1	1	45
4	2	2	32	5	1	2	63
4	2	3	38	5	1	3	84
4	2	4	44	5	1	4	110
4	2	5	50	5	1	5	136
5	2	0	49	5	4	0	130
5	2	1	70	5	4	1	170
5	2	2	94	5	4	2	220
5	2	3	120	5	4	3	280
5	2	4	150	5	4	4	350
5	2	5	180	5	4	5	430
5	3	0	79	5	5	0	240
5	3	1	110	5	5	1	350
5	3	2	140	5	5	2	540
5	3	3	180	5	5	3	920
5	3	4	210	5	5	4	1 600
5	3	5	250	5	5	5	>1 600

15 城市污泥 大肠菌群的测定 滤膜法

15.1 范围

本方法规定了用滤膜法测定城市污水处理厂污泥中的大肠菌群。

本方法适用于城市污水处理厂污泥中的大肠菌群的测定。

15.2 原理

将泥样用灭菌的稀释水稀释后,注入已灭菌的放有微孔滤膜的滤器中,经过抽滤,细菌即被截留在

滤膜上,然后将滤膜贴于合适的培养基上进行培养,计数与鉴定滤膜上生长的大肠菌群落。换算出每克泥样中含有的大肠菌群数。

15.3 试剂

15.3.1 碳酸钠溶液: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=1.0\text{ mol/L}$;称取 13.6 g 碳酸钠(Na_2CO_3)溶于蒸馏水,并定容到 100 mL。

15.3.2 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=1\text{ mol/L}$ 。

15.3.3 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=1\text{ mol/L}$ 。

15.3.4 生理盐水: $\omega(\text{NaCl})=0.8\%$ 。

15.3.5 无菌稀释水:根据污泥样品的数量配制稀释用的生理盐水(15.3.4),分装于三角瓶及试管中。每个污泥样品需准备一个内装有 9 mL 生理盐水(15.3.4)的试管,同时准备 8 个至 9 个(具体数量根据污泥样品的稀释倍数确定)内装有 90 mL 生理盐水(15.3.4)的三角瓶,其中放入数颗玻璃珠,经 115℃ 高压蒸汽灭菌 20 min,备用。

15.4 培养基

15.4.1 M-TEC 培养基

15.4.1.1 成分

蛋白胨	5 g
乳糖	10 g
酵母浸膏	3g
氯化钠	7.5 g
磷酸氢二钾	3.3 g
磷酸二氢钾	1 g
十二烷基磺酸钠	0.2 g
去氧胆酸钠	0.1 g
溴甲酚紫	0.08 g
溴酚红	0.08 g
琼脂	15 g
蒸馏水	1 000 mL

15.4.1.2 制法

按上述成分的规定量置于 1 000 mL 蒸馏水中,加热溶解,用碳酸钠溶液(15.3.1)调 pH 为 7.4,分装于小烧瓶内,每瓶 100 mL,于 115℃ 灭菌 20 min,贮于冰箱中备用。

15.4.2 品红亚硫酸钠培养基(滤膜法用)

15.4.2.1 成分

蛋白胨	10 g
酵母浸膏	5 g
牛肉浸膏	5 g
乳糖	10 g
琼脂	20 g
磷酸氢二钾	3.5 g
蒸馏水	1 000 mL
无水亚硫酸钠	5 g
碱性品红乙醇溶液($\rho=50\text{g/L}$)	20 mL

15.4.2.2 储备培养基的制备:先将琼脂加入 900 mL 水,加热溶解,然后加入磷酸氢二钾及蛋白胨,混匀使之溶解,再加蒸馏水至 1 000 mL,用氢氧化钠溶液(15.3.2)或盐酸溶液(15.3.3)调 pH 为 7.2~

7.4.趁热用脱脂棉过滤,再加入乳糖,混匀后定量分装于三角瓶内,置高压蒸汽灭菌器中,于115℃灭菌20 min。贮于冷暗处备用。

15.4.2.3 平皿培养基的配制:将上述储备培养基加热全部融化,根据三角瓶内的容量,用灭菌移液管按比例(1:50)吸取已灭菌的碱性品红乙醇溶液($\rho=50$ g/L)置于灭菌试管中;再置于沸水浴中煮沸10 min以灭菌。再按比例(1:200)称取无水亚硫酸钠置于另一灭菌空试管内,加少许灭菌水使其溶解后,置于沸水浴中煮沸10 min以灭菌。用灭菌移液管吸取已灭菌的亚硫酸钠溶液,滴加于碱性品红乙醇溶液内,至深红色褪成淡红色为止。将此混合液全部加入已融化的培养基内并混匀(防止产生气泡)。立即将此培养基倾入约15 mL已灭菌的空平皿内,待其冷凝后,倒置于冰箱备用。在冰箱内保存不宜超过两周。如培养基已由淡红色变成深红色,则不能再用。

15.4.3 乳糖蛋白胨培养液

15.4.3.1 成分

蛋白胨	10 g
牛肉膏	3 g
乳糖	5 g
氯化钠	5 g
溴甲酚紫乙醇溶液($\rho=16$ g/L)	1 mL
蒸馏水	1 000 mL

15.4.3.2 制法

将蛋白胨、牛肉膏、乳糖及氯化钠置于1 000 mL蒸馏水中加热溶解,用氢氧化钠溶液(15.3.2)或盐酸溶液(15.3.3)调pH为7.2~7.4,再加入1 mL溴甲酚紫乙醇溶液($\rho=16$ g/L),充分混匀,分装于装有倒管的试管中,置高压蒸汽灭菌器中,以115℃灭菌20 min,贮于冷暗处。

15.4.4 乳糖蛋白胨半固体培养基

15.4.4.1 成分

蛋白胨	10 g
酵母浸膏	5 g
牛肉浸膏	5 g
乳糖	5 g
琼脂	100 g
蒸馏水	1 000 mL

15.4.4.2 制法

先将上述成份加热溶解于1 000 mL蒸馏水中,用氢氧化钠(15.3.2)或盐酸溶液(15.3.3)调pH为7.2~7.4。趁热用脱脂棉过滤,混匀后定量分装于小试管内,置高压蒸汽灭菌器中,于115℃灭菌20 min。冷却后置于冰箱内贮存。此培养基存放时间不宜超过二周。

15.4.5 EC培养基

15.4.5.1 成分

胰蛋白胨	20 g
乳糖	5 g
胆盐混合物或3号胆盐	1.5 g
磷酸氢二钾	4 g
磷酸二氢钾	1.5 g
氯化钠	5 g
蒸馏水	1 000 mL

15.4.5.2 制法:将上述成分加热溶解于1 000 mL蒸馏水中,用氢氧化钠(15.3.2)或盐酸溶液

(15.3.3)调 pH 值为 6.9,混匀后定量分装于内装倒管的试管中,置高压蒸汽灭菌器中,于 115℃ 灭菌 20 min。此培养基用前现配制,不宜置冰箱,以防检测时出现假阳性。

15.5 仪器

15.5.1 恒温培养箱:37℃及 44℃。

15.5.2 干热灭菌箱。

15.5.3 高压蒸汽灭菌器。

15.5.4 振荡器。

15.5.5 滤膜过滤装置:滤膜孔径为 0.45 μm。

15.6 采样

用于大肠菌群测定的采样瓶,应用可耐灭菌处理的广口玻璃瓶。灭菌前,把具有玻璃瓶塞的采样瓶用铝箔或厚的牛皮纸包裹,瓶顶和瓶颈都要裹好,在 115℃经高压灭菌 20 min。

采得的泥样应立即送检,时间不超过 2h,如不能立即送检,应置于冰箱中,时间不超过 24 h,否则将影响检验结果。

15.7 步骤

15.7.1 粪大肠菌群的检验

15.7.1.1 准备工作

滤膜灭菌:将滤膜放入烧杯中,加入蒸馏水,置于沸水浴中煮沸灭菌三次,每次 15 min。前两次煮沸后需要换水并洗涤 2 次至 3 次以除去膜内残余溶剂。

滤器灭菌:用点燃的酒精棉球火焰灭菌,或用 115℃高压蒸汽灭菌 20 min。

15.7.1.2 过滤

将样品按 1:10 的倍数稀释(稀释水要灭菌),然后进行抽滤。用无菌镊子夹取灭菌滤膜边缘(粗糙面向上),贴放在已灭菌的滤床上,稳妥地固定好滤器,连接好抽气系统。于滤器内先加入约 10 mL 已灭菌的水,然后再用已灭菌移液管吸取 1.0 mL 充分混匀稀释好的待检水样,加入滤器中。于负压 50 kPa 下进行抽滤,快滤完前应再加入少许灭菌水,以冲洗滤器内壁,使水样内菌全部集聚于滤膜上。水样滤完后,再抽滤约 5 s 即停止抽气,取下滤器,用灭菌镊子夹取滤膜边缘部分,移放在 M-TEC 培养基(15.4.1)上,滤膜载留菌面向上,滤膜应与培养基面完全紧贴,两者间不得留有气泡,然后将平板倒置,放入 44℃恒温箱内培养 18 h 至 24 h。

15.7.1.3 观察及报告结果

在 M-TEC 培养基上,粪大肠菌群菌落呈黄色,计数滤膜上此类菌落的数目。根据过滤的水样量及滤膜上的粪大肠菌群数,要乘上稀释倍数,计算出每克污泥中的粪大肠菌群数。

对某些不典型或疑难的菌落,可取其一部分进行涂片、革兰氏染色、镜检。另一部分接种于 EC 培养基(15.4.5)内(管内有倒管),经 44℃培养 24 h 后观察是否产气,以决定此类可疑菌落是否为粪大肠菌群。

15.7.2 总大肠菌群的检验

15.7.2.1 准备工作同 15.7.1.1。

15.7.2.2 过滤

将样品按 1:10 的倍数稀释(稀释水要灭菌),然后进行抽滤。用无菌镊子夹取灭菌滤膜边缘(粗糙面向上),贴放在已灭菌的滤床上,稳妥地固定好滤器,连接好抽气系统。于滤器内先加入约 10 mL 已灭菌的水,然后再用已灭菌移液管吸取 1.0 mL 充分混匀稀释好的待检水样,加入滤器中。于负压 50 kPa 下进行抽滤,快滤完前应再加入少许灭菌水,以冲洗滤器内壁,使水样内菌全部集聚于滤膜上。水样滤完后,再抽滤约 5 s 即停止抽气,取下滤器,用灭菌镊子夹取滤膜边缘部分,移放在品红亚硫酸钠培养基(15.4.2)上,滤膜载留菌面向上,滤膜应与培养基面完全紧贴,两者间不得留有气泡,然后将平板倒置,放入 37℃恒温箱内培养 24 h。

15.7.2.3 观察及报告结果

选符合下列特征的菌落,取菌落的一小部分进行涂片、革兰氏染色、镜检。

紫红色,具有金属光泽的菌落;深红色,不带或略带金属光泽的菌落;淡红色,中心色较深的菌落。

凡革兰氏阴性无芽胞杆菌,需再接种于乳糖蛋白胨培养液(15.4.3)或乳糖蛋白胨半固体培养基(15.3.4)(培养前应将此培养基放入水浴中煮沸排气,冷却凝固后方能使用),经37℃培养,前者于24 h产酸产气;或后者经6 h至8 h培养后产气,则为总大肠菌群阳性。

计数滤膜上生长的大肠菌群菌落总数,根据过滤样的量乘上稀释倍数,计算出每克污泥中的总大肠菌群数。

15.8 注意事项

15.8.1 样品过滤前,应将样品充分摇匀,使附着于颗粒、杂质上的菌落分散,以利于正确的检测。

15.8.2 滤膜上所生的菌落数一般不超过50个为宜,如菌落数过多则不易分散生长,影响菌落准确计数。检测时,样品应用几个不同稀释度进行检测,以选择其中合适的一个滤膜进行计数,同时须作平行样品测定。

15.8.3 采用新滤膜前,应对滤膜进行鉴定,即将已知的大肠埃希氏菌置于水样中用此种滤膜过滤,此时在滤液中应不得检出大肠埃希氏菌。

16 城市污泥 蛔虫卵的测定 集卵法

16.1 范围

本方法规定了用集卵法测定城市污水处理厂新鲜污泥中的蛔虫卵。

本方法适用于城市污水处理厂新鲜污泥中的蛔虫卵的测定,风干污泥或时间过长的污泥会影响测定结果。

16.2 原理

检验污泥蛔虫卵的原理,是先用碱性溶液和已经处理过的污泥样品充分混合,分离蛔虫卵,继而用比重较蛔虫卵比重大的溶液为漂浮液,使蛔虫卵漂浮在溶液的表面,从而收集检验之。

16.3 试剂

16.3.1 饱和硝酸钠溶液: $\rho=(1.38\sim 1.40)$ g/mL。

16.3.2 氢氧化钠溶液($\rho=50$ g/mL)。

16.3.3 甘油溶液($\varphi=50\%$)。

16.3.4 甲醛溶液($\varphi=3\%$)。

16.3.5 安替福尼液($\varphi=30\%$)

16.4 仪器

16.4.1 显微镜。

16.4.2 天平:感量0.001 g。

16.4.3 铜筛:孔径2 mm、3 mm。

16.4.4 离心机:50 mL离心管。

16.4.5 振荡器。

16.4.6 抽滤装置:孔径(0.65~0.80) μm 、直径35 mm的微孔火棉胶滤膜。

16.5 采样

采集具有代表性的污水处理厂新鲜污泥的样品,置于采样瓶中,样品经混匀后,倒于搪瓷盘内,称出适量污泥(根据各地污泥性质不同,所称取量也不同),作为供检验用的样品。

为能查到具有代表性的污泥蛔虫卵样品,应将此样品中较大的土颗粒予以压碎,用孔径2 mm的铜筛过筛,收集下面筛出的较细样品,为避免因湿度大,筛出物少,可预先将孔径3 mm的铜筛叠在2 mm的上面,用力振摇,这样,必要时可取留在孔径2 mm筛上样品的一部分,凑成实验用量。将经过处理的

样品装于适当大小的广口瓶中,贴上标签。

16.6 步骤

本方法用的是饱和硝酸钠溶液离心漂浮法,操作步骤类似土壤蛔虫卵检查法。

16.6.1 分离:称取适量经过处理的污泥样品于容量 50 mL 清洁离心管中。注入氢氧化钠溶液(16.3.2)25 mL 至 30mL,另加玻璃珠约 10 粒,用适当大小的橡皮塞子紧塞管口,置振荡器上振荡 10 min 至 15 min,每分钟 200 次至 300 次,静置 15 min 至 30 min 后,再进行振荡,如此重复 3 次至 4 次,使污泥样品为碱性溶液所浸透,加上玻璃珠的撞击和摩擦,则混合液中的蛔虫卵,不再被粘着在一起。

16.6.2 漂浮:从振荡器上取下离心管,揭去橡皮塞子,用滴管吸取清水,将附着在皮塞上和管口内壁的泥状物冲入管中,以免一小部分卵的漏检。然后在离心机上离心 3 min 至 5 min,每分钟 2 000 转至 2 500 转。倒去多余的氢氧化钠溶液,加清水将沉淀物搅浑后,离心,倒去上面的脏水。随后加入少量饱和硝酸钠溶液(16.3.1),用玻璃棒搅成糊状后,徐徐添加饱和硝酸钠溶液,随加随搅,直加到离管口约 1 cm 为止,此时将附在玻璃棒上的混合液用(1~2)滴饱和硝酸钠溶液,冲入管中,离心 3 min 至 5 min,每分钟 2 000 转至 2 500 转,由于蛔虫卵的比重小于饱和硝酸钠溶液的比重,因此,经离心后,管中的蛔虫卵就会漂浮在硝酸钠溶液的表面。

16.6.3 移置液膜:用接种环不断将表层液膜移于盛有半杯清水的小烧杯中,约 30 次后,再次搅拌和离心,适当增加一些饱和硝酸钠溶液(16.3.1),如此反复操作 3 次至 4 次,直到液膜涂片未查见虫卵为止。

16.6.4 抽滤:将烧杯中含卵的混和悬浮液,通过抽滤器,抽滤于微孔火棉胶滤膜上,混合悬浮液中的蛔虫卵全部阻留在微孔火棉胶滤膜上。有时由于样品中蛔虫卵数量过多,浑浊度大,不易为一张微孔火棉胶滤膜所滤过时,则可另添一张或二张此滤膜。

16.6.5 镜检:抽滤完毕,立即用镊子,将滤膜从漏斗的滤台上小心取下,平铺于载玻片上,趁湿在低倍显微镜下直接检查,最好滴加 2 滴至 3 滴甘油溶液(16.3.3),这样蛔虫卵在比较透明而无气泡的视野中,便于观察和计数。

16.7 观察和计数

16.7.1 蛔虫卵数量测定

污泥中含有的蛔虫卵,用饱和硝酸钠溶液离心漂浮法时,样品中的蛔虫卵高度集中在滤膜上,在显微镜下计数时容易混乱。因此,最好能在显微镜的目镜筒内,装上一枚目镜计数网,利用移动尺有规律的移动,逐渐数完整个滤膜上的全部蛔虫卵数。

例如:500 g 有代表性的原始污泥样品,经处理并过筛后,得 184 g,其中的 10 g 用饱和硝酸钠溶液离心漂浮后,在滤膜上数得蛔虫卵数为 350 个,则 184 g 污泥所含有的蛔虫卵亦即代表 500 g 原始污泥所含有的蛔虫卵数为 $350 \div 10 \times 184 = 6\,440$ 个。

16.7.2 蛔虫卵生活力测定

污泥蛔虫卵生活力测定方法包括直接镜检法和滤膜培养法。

16.7.2.1 直接镜检法

根据蛔虫卵在发育过程中所出现的各种形态,以鉴别其死活。首先是鉴别受精卵和未受精卵,其次是鉴别有生活力和失去生活力(变性卵)的受精卵和含有幼虫卵的形态。

采用直接镜检法时,有关形态鉴别要点如下:

未受精蛔虫卵的形态:多为长椭圆形,有时呈三角形或不规则形,大小平均为 $[(80 \sim 98) \times (40 \sim 60)] \mu\text{m}^2$,一般为黄褐色。有时蛋白质发育不全、有时完全失去蛋白质壳,卵内经常充满大小小油滴状的卵黄细胞。

活的受精卵蛔虫卵的形态:蛋白质壳为黄褐色,脱去蛋白质壳的为无色透明;平均大小为 $[(50 \sim 70) \times (40 \sim 50)] \mu\text{m}^2$;外层卵壳厚,内层壳薄,有屈光性,最外层的蛋白质壳也很厚,呈乳状或花纹状突起;卵内有一个球形的卵细胞,卵壳两端和卵细胞之间有半月形的空隙,卵内的卵黄颗粒清晰而致密。

死受精蛔虫卵(变性卵)的形态:卵细胞移向一端,致使卵两端呈现有大小不等的半月形空隙,卵内

脂肪变性,形成空泡,很像未受精卵,高温样品中卵内的空泡尤为显著。卵细胞颗粒减少或消失。卵细胞质浑浊,呈黑色或棕黑色。卵细胞向不定部位呈球状收缩,卵壳的一侧或两侧,一端或两端向内凹陷或破裂。只有蛋白质壳,而缺内容物。

含有活幼虫卵的形态:虫体的前后部没有颗粒,中部颗粒清晰而有金属光泽,有立体感,镜检时,注视或轻压可见有轻微蠕动,强压后,有时可挤出幼虫。

含有死幼虫卵的形态:幼虫体内几乎充满颗粒,且模糊不清,无金属光泽,缺乏立体感,镜检时注视之,久久不见蠕动,稍加热或轻压,不会蠕动;强压时,虽能挤出幼虫,但也不改变其原来的卷曲状态。

以上所列是死、活蛔虫卵的一般形态,在镜检中有时会遇到外形发生变化的畸形活卵和各种形态的未精卵,以及容易误认为寄生虫卵的异物。

16.7.2.2 滤膜培养法

把上述通过饱和硝酸钠溶液离心漂浮后收集在滤膜上的蛔虫卵经过计数后,直接用来培养,称为滤膜培养法。滤膜培养法测定蛔虫卵生活力的操作步骤如下:

在直径 10 cm 至 12 cm 的玻璃平面的底部平铺一层厚约 1 cm 的脱脂棉(或微孔塑料),脱脂棉上铺一张直径与平皿等大的普通滤纸。为防止霉菌和原生动物的繁殖,可加入甲醛溶液(16.3.4)以湿透滤纸和脱脂棉。把含蛔虫卵的微孔火棉胶滤膜平铺在皿中滤纸上,加盖,并在皿盖上编号。一个平皿可同时放上几张滤膜,互不接触。把平皿放在 24℃~26℃ 的恒温箱中培养一个月,培养过程中经常滴加清水或甲醛溶液(16.3.4)使滤膜保持潮湿状态。污泥样品中的蛔虫卵,因受温度的影响,死卵的形态变化比较显著,往往培养不到一个月,即能明确判定为死卵,无需继续培养。

培养一个月后自皿中取出滤膜置于载玻片上,滴加甘油溶液(16.3.3),使其透明后,在低倍镜下查找蛔虫卵,然后在高倍镜下,根据形态,鉴定卵的死活,并加以计数。镜检时有时会感到视野的亮度和滤膜的透明度不够理想,则可在一张载玻片上,滴一滴清水,另用一张盖玻片从滤膜上刮下少许含卵滤渣,与水混合搅匀,盖上同一盖玻片进行镜检,或是在载玻片上滴 1 小滴至 2 小滴安替福尼液(16.3.5)代替清水,蛔虫卵外面的蛋白质壳很快被溶解掉,内部构造便于观察。凡含有幼虫的,都认为是活卵,其他阶段的或单细胞的,都判为是死卵。

17 城市污泥 锌及其化合物的测定 常压消解后原子吸收分光光度法

17.1 范围

本方法规定了经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解后,用火焰原子吸收分光光度法测定城市污泥中的锌及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中锌及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.06 mg/L。

样品中溶解性硅的含量超过 20 mg/L 时,干扰锌的测定,使测定结果偏低,加入 200 mg/L 钙可消除这一干扰。铁的含量超过 100 mg/L 时,抑制锌的吸收。

17.2 原理

样品经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解,然后将消解液喷入空气-乙炔火焰中。在高温火焰下,锌化合物离解为基态原子,该基态原子蒸气吸收从锌灯射出的特征波长的光,吸收度的大小与火焰中锌基态原子含量成正比,可从校准曲线查得被测元素锌的含量。

17.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

17.3.1 硝酸(HNO₃): ρ=1.42 g/mL,优级纯。

17.3.2 硝酸溶液(1+1):量取 100 mL 硝酸(17.3.1),溶于 100 mL 去离子水中,混匀。

17.3.3 硝酸溶液(1+499):量取 2 mL 硝酸(17.3.1),溶于 998 mL 去离子水中,混匀。

17.3.4 硝酸溶液(1+99):量取 1 mL 硝酸(17.3.1),溶于 99 mL 去离子水中,混匀。

17.3.5 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

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

17.3.7 锌标准贮备液($\rho_{\text{Zn}}=1.000\text{ mg/mL}$):准确称取(1.000 0±0.000 1) g 光谱纯金属锌于烧杯中,加入硝酸溶液(17.3.2)20 mL,温热,待完全溶解后,移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

17.3.8 锌标准使用液($\rho_{\text{Zn}}=10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取锌标准贮备液(17.3.7)10.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(17.3.4)稀释至标线,摇匀,此溶液可保存 3 个月。

17.3.9 乙炔(C_2H_2):纯度为 99.9%。

17.4 仪器

17.4.1 原子吸收分光光度计。

17.4.2 锌空心阴极灯。

17.4.3 空气压缩机:备有除水、除油和除尘装置。

17.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均应该经硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水洗净。

17.4.5 天平:感量 0.000 1 g。

17.4.6 电热板。

17.4.7 尼龙筛:80 目至 100 目。

17.4.8 玛瑙研钵。

17.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(17.4.7),混匀备用。

17.6 步骤

17.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中。在通风橱内,向盛有样品的烧杯中加入 1 mL 去离子水湿润样品,加入硝酸(17.3.2)10 mL,盖上玻璃表面皿于电热板上加热 10 min。冷却后再加入 5 mL 硝酸(17.3.1),盖上玻璃表面皿加热 30 min。此时的棕黄色烟雾为硝酸氧化样品所产生。重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成。冷却后加入少许去离子水及过氧化氢(17.3.5),加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈。注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸(17.3.6),盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 去离子水,加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

17.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(17.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白溶液。

17.6.3 校准曲线的制备

在 100 mL 容量瓶中,分别加入适量锌标准使用液(17.3.8),用硝酸溶液(17.3.3)稀释至标线,配制至少 5 个标准工作溶液。其各点浓度分别为:0 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L。

17.6.4 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,测定校准曲线系列溶液、空白试液及样品试液的吸光度。

17.7 计算

污泥中锌的含量 ω , 单位为毫克每千克(mg/kg), 按式(24)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots(24)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得锌的含量的数值, 单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中锌的含量的数值, 单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数值, 单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值, 单位为克(g);

f ——污泥含水率的数值, 以小数表示, 测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

17.8 精密度和准确度

5 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定, 平均值为 1.08 g/kg 的样品, 实验室间相对标准偏差为 7.9%, 平均值为 1.5 g/kg 的样品, 实验室间相对标准偏差为 2.9%。样品的加标回收率范围为 83.0%~113.2%。

18 城市污泥 锌及其化合物的测定 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

18.1 范围

本方法规定了经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解后, 用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的锌及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中锌及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.008 mg/L。

本方法中, 很少有干扰, 试液中一般共存元素即使达到 1 000 mg/L 也不影响测定。

18.2 原理

样品经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解, 然后将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬, 被分析元素锌在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线, 根据谱线的强度确定被测样品中元素锌的浓度。

18.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外, 均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

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

18.3.2 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ 。

18.3.3 硝酸溶液(1+1): 量取 50 mL 硝酸(18.3.1), 溶于 50 mL 去离子水中, 混匀。

18.3.4 硝酸溶液(1+49): 量取 20 mL 硝酸(18.3.1), 溶于 980 mL 去离子水中, 混匀。

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

18.3.6 锌标准贮备液($\rho_{\text{Zn}} = 1.000 \text{ mg/mL}$): 准确称取(1.000 0 ± 0.000 1) g 光谱纯金属锌于烧杯中, 加入硝酸溶液(18.3.3)20 mL, 温热, 待完全溶解后, 移至 1 000 mL 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

18.3.7 锌标准使用液($\rho_{\text{Zn}} = 10.00 \text{ } \mu\text{g/mL}$): 吸取锌标准贮备液(18.3.6)10.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液(18.3.4)稀释至标线, 摇匀, 此溶液可保存 3 个月。

18.3.8 氩气(Ar): 纯度为 99.99%。

18.4 仪器

18.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

18.4.2 电热板。

18.4.3 天平:感量 0.000 1 g。

18.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

18.4.5 尼龙筛:80 目至 100 目。

18.4.6 玛瑙研钵。

18.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(18.4.5),混匀备用。

18.6 步骤

18.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中。在通风橱内,向盛有样品的烧杯中加入 1 mL 去离子水湿润样品,加入硝酸(18.3.3)10 mL,盖上玻璃表面皿于电热板上加热 10 min。冷却后再加入 5 mL 硝酸(18.3.1),盖上玻璃表面皿加热 30 min。此时的棕黄色烟雾为硝酸氧化样品所产生。重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成。冷却后加入少许去离子水及过氧化氢(18.3.2),加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈。注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸(18.3.5),盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 去离子水,加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

18.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(18.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

18.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

18.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中锌的大概浓度范围。

18.6.3.2 校准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入锌标准使用溶液(18.3.7),用硝酸溶液(18.3.4)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(18.6.3.1)所测定锌的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制标准曲线。

18.6.3.3 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中锌的浓度。

18.7 计算

污泥中锌的含量 ω ,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(25)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots(25)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得锌的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中锌的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——污泥含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

18.8 准确度和精密度

7 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 980.6 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 8.8%,平均值为 1 225 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 7.9%。样品的加标

回收率范围为 84.9%~117%。

19 城市污泥 锌及其化合物的测定 微波高压消解后原子吸收分光光度法

19.1 范围

本方法规定了经王水-过氧化氢微波高压消解后,用火焰原子吸收分光光度法测定城市污泥的锌及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中锌及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.05 mg/L。

样品中溶解性硅的含量超过 20 mg/L 时,干扰锌的测定,使测定结果偏低,加入 200 mg/L 钙可消除这一干扰。铁的含量超过 100 mg/L 时,抑制锌的吸收。

19.2 原理

样品经王水-过氧化氢微波高压消解,然后将消解液喷入空气-乙炔火焰中。在高温火焰下,锌化合物离解为基态原子,该基态原子蒸气吸收从锌灯射出的特征波长的光,吸收度的大小与火焰中锌基态原子含量成正比,可从校准曲线查得被测元素锌的含量。

19.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

19.3.1 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。

19.3.2 硝酸溶液(1+1):量取 100 mL 硝酸(19.3.1),溶于 100 mL 去离子水中,混匀。

19.3.3 硝酸溶液(1+499):量取 2 mL 硝酸(19.3.1),溶于 998 mL 去离子水中,混匀。

19.3.4 硝酸溶液(1+99):量取 1 mL 硝酸(19.3.1),溶于 99 mL 去离子水中,混匀。

19.3.5 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

19.3.6 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL

19.3.7 王水:100 mL 硝酸(19.3.1)+300 mL 盐酸(19.3.6)。

19.3.8 锌标准贮备液($\rho_{\text{Zn}}=1.000$ mg/mL):准确称取(1.000 0±0.000 1) g 光谱纯金属锌于烧杯中,加入硝酸溶液(19.3.2)20 mL,温热,待完全溶解后,转至 1 000 mL 容量瓶中用水定容至标线,摇匀,将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

19.3.9 锌标准使用液($\rho_{\text{Zn}}=10.00$ $\mu\text{g/mL}$):吸取锌标准贮备液(19.3.8)10.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(19.3.4)稀释至标线,摇匀。此溶液可保存 3 个月。

19.3.10 乙炔(C_2H_2):纯度为 99.9%。

19.4 仪器

19.4.1 原子吸收分光光度计。

19.4.2 锌空心阴极灯。

19.4.3 空气压缩机:备有除水、除油和除尘装置。

19.4.4 微波消解系统。

19.4.5 玻璃器皿:所有玻璃器皿均应经硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水洗净。

19.4.6 天平:感量 0.000 1 g。

19.4.7 尼龙筛:80 目至 100 目。

19.4.8 玛瑙研钵。

19.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子 and 动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(19.4.7),混匀备用。

19.6 步骤

19.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 制备好的污泥样品置于消解罐中,在通风橱内向盛有样品的消解罐中加入少许去离子水润湿样品,沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢(19.3.5),摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入 10 mL 王水(19.3.7),使酸和样品充分混合均匀,盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,选择适当的功率进行消解。消解结束后,待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

19.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(19.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白溶液。

19.6.3 校准曲线

在 100 mL 容量瓶中,分别加入适量锌标准使用液(19.3.9),用硝酸溶液(19.3.3)稀释至标线,配制至少 5 个标准工作溶液。其各点浓度分别为:0 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L。

19.6.4 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,测定校准曲线系列溶液、空白试液及样品试液的吸光度。

19.7 计算

污泥中锌的含量 ω ,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(26)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots(26)$$

式中:

C——在校准曲线上查得锌的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C₀——在校准曲线上查得空白试液中锌的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f——污泥含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

19.8 准确度和精密度

4 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 1 111.3 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 4.7%,平均值为 1 556.3 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 1.8%。样品的加标回收率范围为 91.6%~107.1%。

20 城市污泥 锌及其化合物的测定 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

20.1 范围

本方法规定了经王水-过氧化氢微波高压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的锌及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥及城市其他污泥中锌及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.006 mg/L。

本方法中很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到 1 000 mg/L 也不影响测定。

20.2 原理

样品经王水-过氧化氢微波高压消解,然后,将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬,被分析元素锌在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素锌的浓度。

20.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

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

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

20.3.3 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

20.3.4 硝酸溶液(1+1):量取 100 mL 硝酸(20.3.1),溶于 100 mL 去离子水中,混匀。

20.3.5 硝酸溶液(1+49):量取 20 mL 硝酸(20.3.1),溶于 980 mL 去离子水中,混匀。

20.3.6 氩气(Ar):纯度为 99.99%。

20.3.7 王水:100 mL 硝酸(20.3.1)+300 mL 盐酸(20.3.2)。

20.3.8 锌标准贮备液($\rho_{\text{Zn}}=1.000\text{mg/mL}$):准确称取(1.000 0±0.000 1) g 光谱纯金属锌于烧杯中,加入硝酸溶液(20.3.4)20 mL,温热,待完全溶解后,移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

20.3.9 锌标准使用液($\rho_{\text{Zn}}=10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取锌标准贮备液(20.3.8)10.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(20.3.5)稀释至标线,摇匀。此溶液可保存 3 个月。

20.4 仪器

20.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

20.4.2 微波消解系统。

20.4.3 天平:感量 0.000 1 g。

20.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

20.4.5 尼龙筛:80 目至 100 目。

20.4.6 玛瑙研钵。

20.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(20.4.5),混匀备用。

20.6 步骤

20.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 制备好的污泥样品置于消解罐中,在通风橱内向盛有样品的消解罐中加入少许去离子水润湿样品,沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢(20.3.3),摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入 10 mL 王水(20.3.7),使酸和样品充分混合均匀,盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,选择适当的功率进行消解。消解结束后,待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

20.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(20.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

20.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

20.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中锌的大概浓度范围。

20.6.3.2 校准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入锌标准使用溶液(20.3.9),用硝酸溶液(20.3.5)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(20.6.3.1)所测定锌的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制标准曲线。

20.6.4 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中锌的浓度。

20.7 计算

污泥中锌的含量 ω ,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(27)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots(27)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得锌的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中锌的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——污泥含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法2。

计算结果表示到小数点后两位。

20.8 精密度和准确度

4个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为1 083.4 mg/kg的样品,实验室间相对标准偏差为9.6%,平均值为1 300.8 mg/kg的样品,实验室间相对标准偏差为11.1%。样品的加标回收率范围为83.3%~105%。

21 城市污泥 铜及其化合物的测定 常压消解后原子吸收分光光度法

21.1 范围

本方法规定了经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解后,用火焰原子吸收分光光度法测定城市污泥中的铜及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中铜及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为0.05 mg/L。

本方法中,很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到1 000 mg/L也不影响测定。

21.2 原理

样品经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解,然后将消解液喷入空气-乙炔火焰中。在高温火焰下,铜化合物解离为基态原子,该基态原子蒸气吸收从铜灯射出的特征波长的光,吸收度的大小与火焰中铜基态原子含量成正比,可从校准曲线查得被测元素铜的含量。

21.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

21.3.1 硝酸(HNO₃): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。

21.3.2 硝酸溶液(1+1):量取100 mL硝酸(21.3.1),溶于100 mL去离子水中,混匀。

21.3.3 硝酸溶液(1+499):量取2 mL硝酸(21.3.1),溶于998 mL去离子水中,混匀。

21.3.4 硝酸溶液(1+99):量取1 mL硝酸(21.3.1),溶于99 mL去离子水中,混匀。

21.3.5 过氧化氢溶液: φ (H₂O₂)=30%。

21.3.6 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。

21.3.7 铜标准贮备液($\rho_{Cu}=1.000$ mg/mL):准确称取(1.000 0±0.000 1) g光谱纯金属铜于烧杯中,加入硝酸溶液(21.3.2)20 mL,温热,待完全溶解后,并移至1 000 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

21.3.8 铜标准使用液($\rho_{Cu}=50.00$ μg/mL):吸取铜标准贮备液(21.3.7)5.00 mL于100 mL容量瓶中,用硝酸溶液(21.3.4)稀释至标线,摇匀,此溶液可保存3个月。

21.3.9 乙炔(C₂H₂):纯度为99.9%。

21.4 仪器

21.4.1 原子吸收分光光度计。

21.4.2 铜空心阴极灯。

21.4.3 空气压缩机:备有除水、除油和除尘装置。

21.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均应经硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水洗净。

21.4.5 电热板。

21.4.6 天平:感量 0.000 1 g。

21.4.7 尼龙筛:80 目至 100 目。

21.4.8 玛瑙研钵。

21.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(21.4.7),混匀备用。

21.6 步骤

21.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g~0.500 0 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中。在通风橱内向盛有样品的烧杯中加入 1 mL 去离子水湿润样品,加入硝酸(21.3.2)10 mL,盖上玻璃表面皿于电热板上加热 10 min。冷却后再加入 5 mL 硝酸(21.3.1),盖上玻璃表面皿加热 30 min。此时的棕黄色烟雾为硝酸氧化样品所产生。重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成。冷却后加入少许去离子水及过氧化氢(21.3.5),加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈。注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸(21.3.6),盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 去离子水,加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

21.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(21.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

21.6.3 校准曲线

在 100 mL 容量瓶中,分别加入适量铜标准使用液(21.3.8),用硝酸溶液(21.3.4)稀释至标线,配制至少 5 个标准工作溶液。其各点浓度分别为:0 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L。

21.6.4 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,测定校准曲线系列溶液、空白试液及样品试液的吸光度。

21.7 计算

污泥中铜的含量 ω ,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(28)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots(28)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得铜的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铜的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——污泥含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法2。

计算结果表示到小数点后两位。

21.8 精密度和准确度

4个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为414.9 mg/kg的样品,实验室间相对标准偏差为8.3%,平均值为420.2 mg/kg的样品,实验室间相对标准偏差为13.8%。样品的加标回收率范围为93.0%~106%。

22 城市污泥 铜及其化合物的测定 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

22.1 范围

本方法规定了经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的铜及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中铜及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为0.005 mg/L。

本方法中,很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到1 000 mg/L也不影响测定。

22.2 原理

样品经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解,将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬,被分析元素铜在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素铜的浓度。

22.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

22.3.1 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。

22.3.2 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

22.3.3 硝酸溶液(1+1):量取50 mL硝酸(22.3.1),溶于50 mL去离子水中,混匀。

22.3.4 硝酸溶液(1+49):量取20 mL硝酸(22.3.1),溶于980 mL去离子水中,混匀。

22.3.5 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。

22.3.6 氩气(Ar):纯度为99.99%。

22.3.7 铜标准贮备液($\rho_{\text{Cu}}=1.000$ mg/mL):准确称取(1.000 0±0.000 1) g光谱纯金属铜于烧杯中,加入硝酸溶液(22.3.3)20 mL,温热,待完全溶解后,并移至1 000 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

22.3.8 铜标准使用溶液($\rho_{\text{Cu}}=10.00$ $\mu\text{g/mL}$):量取1.00 mL铜标准贮备液(22.3.7)于100 mL容量瓶中,加入硝酸溶液(22.3.4)至标线,摇匀,此溶液可保存3个月。

22.4 仪器

22.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

22.4.2 电热板。

22.4.3 天平:感量0.000 1 g。

22.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

22.4.5 尼龙筛:80目至100目。

22.4.6 玛瑙研钵。

22.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样

品全部通过尼龙筛(22.4.5),混匀备用。

22.6 步骤

22.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中。在通风橱内,向盛有样品的烧杯中加入 1 mL 去离子水湿润样品,加入硝酸(22.3.3)10 mL,盖上玻璃表面皿于电热板上加热 10 min。冷却后再加入 5 mL 硝酸(22.3.1),盖上玻璃表面皿加热 30 min。此时的棕黄色烟雾为硝酸氧化样品所产生。重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成。冷却后加入少许去离子水及过氧化氢(22.3.2),加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈。注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸(22.3.5),盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 去离子水,加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

22.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(22.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

22.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

22.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中铜的大概浓度范围。

22.6.3.2 校准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入铜标准使用溶液(22.3.8),用硝酸溶液(22.3.4)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(22.6.3.1)所测定铜的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制标准曲线。

22.6.3.3 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中铜的浓度。

22.7 计算

污泥中铜的含量 ω ,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(29)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots(29)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得铜的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铜的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——污泥含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

22.8 准确度和精密度

6 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 454.8 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 7.2%,平均值为 423.3 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 3.8%。样品的加标回收率范围为 89.1%~104.2%。

23 城市污泥 铜及其化合物的测定 微波高压消解后原子吸收分光光度法

23.1 范围

本方法规定了经王水-过氧化氢微波高压消解后,用火焰原子吸收分光光度法测定城市污泥中的铜及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中铜及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.05 mg/L。

本方法中,很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到 1 000 mg/L 也不影响测定。

23.2 原理

样品经王水-过氧化氢微波高压消解,然后,将消解液喷入空气-乙炔火焰中。在火焰的高温下,铜化合物离解为基态原子,该基态原子蒸气吸收从铜灯射出的特征波长的光,吸收度的大小与火焰中铜基态原子含量成正比,可从校准曲线查得被测元素铜的含量。

23.3 试剂

本方法所使用的试剂除非另有说明,均使用符合国家标准和分析试剂和去离子水或同等纯度的水。

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

23.3.2 硝酸溶液(1+1):量取 100 mL 硝酸(23.3.1),溶于 100 mL 去离子水中,混匀。

23.3.3 硝酸溶液(1+499):量取 2 mL 硝酸(23.3.1),溶于 998 mL 去离子水中,混匀。

23.3.4 硝酸溶液(1+99):量取 1 mL 硝酸(23.3.1),溶于 99 mL 去离子水中,混匀。

23.3.5 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

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

23.3.7 王水:100 mL 硝酸(23.3.1)+300 mL 盐酸(23.3.6)。

23.3.8 铜标准贮备液($\rho_{\text{Cu}}=1.000\text{ mg/mL}$):准确称取(1.000 0±0.000 1) g 光谱纯金属铜于烧杯中,加入硝酸溶液(23.3.2)20 mL,温热,待完全溶解后,并移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

23.3.9 铜标准使用液($\rho_{\text{Cu}}=50.00\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取铜标准贮备液(23.3.8)5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(23.3.4)稀释至标线,摇匀,此溶液可保存 3 个月。

23.3.10 乙炔(C_2H_2):纯度为 99.9%。

23.4 仪器

23.4.1 原子吸收分光光度计。

23.4.2 铜空心阴极灯。

23.4.3 空气压缩机:备有除水、除油和除尘装置。

23.4.4 微波消解系统。

23.4.5 玻璃器皿:所有玻璃器皿均应经硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,做后用去离子水洗净。

23.4.6 天平:感量 0.000 1 g。

23.4.7 尼龙筛:80 目至 100 目。

23.4.8 玛瑙研钵。

23.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(23.4.5),混匀备用。

23.6 步骤

23.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 制备好的污泥样品置于消解罐中,在通风橱内向盛有样品的消解罐中加入少许去离子水润湿样品,沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢(23.3.5),摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入 10 mL 王水(23.3.7),使酸和样品充分混合均匀,盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,选择适当的功率进行消解。消解结束后,待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

23.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(23.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

23.6.3 校准曲线

在 100 mL 容量瓶中,分别加入适量铜标准使用液(23.3.9),用硝酸溶液(23.3.3)稀释至标线,配制至少 5 个标准工作溶液。其各点浓度分别为:0 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L。

23.6.4 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,测定校准曲线系列溶液、空白试液及样品试液的吸光度。

23.7 计算

污泥中铜的含量 ω ,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(30)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots(30)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得铜的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铜的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——污泥含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

23.8 精密度和准确度

4 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 450.2 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 5.7%,平均值为 457.0 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 9.2%。样品的加标回收率范围为 97.6%~108.4%。

24 城市污泥 铜及其化合物的测定 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

24.1 范围

本方法规定了经王水-过氧化氢微波高压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的铜及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中铜及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.004 mg/L。

本方法中,很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到 1 000 mg/L 也不影响测定。

24.2 原理

样品经王水-过氧化氢微波高压消解,然后将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬,被分析元素在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素铜的浓度。

24.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

24.3.1 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。

24.3.2 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。

24.3.3 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

24.3.4 硝酸溶液(1+49):量取 20 mL 硝酸(24.3.1),溶于 980 mL 去离子水中,混匀。

24.3.5 王水:100 mL 硝酸(24.3.1)+300 mL 盐酸(24.3.2)。

24.3.6 硝酸溶液(1+1):量取 100 mL 硝酸(24.3.1),溶于 100 mL 去离子水中,混匀。

24.3.7 铜标准贮备液($\rho_{\text{Cu}}=1.000$ mg/mL):准确称取(1.000 0±0.000 1) g 光谱纯金属铜于烧杯中,

加入硝酸溶液(24.3.6)20 mL,温热,待完全溶解后,并移至1 000 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

24.3.8 铜标准使用溶液($\rho_{Cu}=10.00 \mu\text{g/mL}$):量取1.00 mL铜标准贮备液(24.3.7)于100 mL容量瓶中,加入硝酸溶液(24.3.4)至标线,摇匀,此溶液可保存3个月。

24.3.9 氩气(Ar):纯度为99.99%。

24.4 仪器

24.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

24.4.2 微波消解系统。

24.4.3 天平:感量0.000 1 g。

24.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

24.4.5 尼龙筛:80目至100目。

24.4.6 玛瑙研钵。

24.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(24.4.5),混匀备用。

24.6 步骤

24.6.1 样品试液的制备

称取0.100 0 g至0.300 0 g制备好的污泥样品置于消解罐中,在通风橱内向盛有样品的消解罐中加入少许去离子水润湿样品,沿罐壁加入1.5 mL过氧化氢(24.3.3),摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入10 mL王水(24.3.7),使酸和样品充分混合均匀,盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,选择适当的功率进行消解。消解结束后,待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液过滤定容至50 mL容量瓶中,待测。

24.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(24.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

24.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

24.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中锌的大概浓度范围。

24.6.3.2 校准曲线:在50 mL容量瓶中加入铜标准使用溶液(24.3.8),用硝酸溶液(24.3.4)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(24.6.3.1)所测定铜的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制标准曲线。

将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中铜的浓度。

24.7 计算

污泥中铜的含量 ω ,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(31)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots(31)$$

式中:

C——在校准曲线上查得铜的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C₀——在校准曲线上查得空白试液中铜的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——污泥含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

24.8 准确度和精密度

5 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 461.6 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 6.1%,平均值为 456.2 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 8.2%。样品的加标回收率范围为 95.0%~112%。

25 城市污泥 铅及其化合物的测定 常压消解后原子吸收分光光度法

25.1 范围

本方法规定了经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解后,用火焰原子吸收分光光度法测定城市污泥中的铅及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中铅及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.20 mg/L。

本方法中,当样品中含盐量很高时,会出现非特征吸收。如高浓度钙产生的背景吸收使铅的测定结果偏高,可用氘灯或塞曼效应背景校正仪器扣除背景吸收。

25.2 原理

样品经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解,然后,将消解液喷入空气-乙炔火焰中。在火焰的高温下,铅化合物离解为基态原子,该基态原子蒸气吸收从铅灯射出的特征波长的光,吸收度的大小与火焰中铅基态原子含量成正比,可从校准曲线查得被测元素铅的含量。

25.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

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

25.3.2 硝酸溶液(1+1):量取 100 mL 硝酸(25.3.1),溶于 100 mL 去离子水中,混匀。

25.3.3 硝酸溶液(1+499):量取 2 mL 硝酸(25.3.1),溶于 998 mL 去离子水中,混匀。

25.3.4 硝酸溶液(1+99):量取 1 mL 硝酸(25.3.1),溶于 99 mL 去离子水中,混匀。

25.3.5 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

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

25.3.7 铅标准贮备液($\rho_{\text{Pb}}=1.000\text{ mg/mL}$):准确称取(1.000 0 ± 0.000 1) g 光谱纯金属铅于烧杯中,加入硝酸溶液(25.3.2)20 mL,温热,待完全溶解后,移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

25.3.8 铅标准使用液($\rho_{\text{Pb}}=10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取铅标准贮备液(25.3.7)1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(25.3.4)稀释至标线,摇匀,此溶液可保存 3 个月。

25.3.9 乙炔(C_2H_2):纯度为 99.9%。

25.4 仪器

25.4.1 原子吸收分光光度计。

25.4.2 铅空心阴极灯。

25.4.3 空气压缩机:备有除水、除油和除尘装置。

25.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均应该经硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后以去离子水洗净。

25.4.5 电热板。

25.4.6 天平:感量 0.000 1 g。

25.4.7 尼龙筛:80 目至 100 目。

25.4.8 玛瑙研钵。

25.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(25.4.7),混匀备用。

25.6 步骤

25.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g~0.500 0 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中。在通风橱内向盛有样品的烧杯中加入 1 mL 去离子水湿润样品,加入硝酸(25.3.2)10 mL,盖上玻璃表面皿于电热板上加热 10 min。冷却后再加入 5 mL 硝酸(25.3.1),盖上玻璃表面皿加热 30 min。此时的棕黄色烟雾为硝酸氧化样品所产生。重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成。冷却后加入少许去离子水及过氧化氢(25.3.5),加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈。注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸(25.3.6),盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 去离子水,加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

25.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(25.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

25.6.3 校准曲线

在 100 mL 容量瓶中,分别加入适量铅标准使用液(25.3.8),用硝酸溶液(25.3.4)稀释至标线,配制至少 5 个标准工作溶液。其各点浓度分别为:0 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.00 mg/L。

25.6.4 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,测定校准曲线系列溶液、空白试液及样品试液的吸光度。

25.7 计算

污泥中总铅的含量 ω ,数值以毫克每千克 (mg/kg) 表示,按式(32)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots(32)$$

式中:

C——在校准曲线上查得总铅的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C₀——在校准曲线上查得空白试液中铅的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

25.8 精密度和准确度

6 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 113.0 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 3.5%,平均值为 148.9 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 11.3%。样品的加标回收率范围为 89.1%~118.4%。

26 城市污泥 铅及其化合物的测定 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

26.1 范围

本方法规定了经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的铅及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中铅及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.015 mg/L。

本方法中,很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到 1 000 mg/L 也不影响测定。

26.2 原理

样品经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解,然后将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬,被分析元素在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素铅的浓度。

26.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

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

26.3.2 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

26.3.3 硝酸溶液(1+1):量取 50 mL 硝酸(26.3.1),溶于 50 mL 去离子水中,混匀。

26.3.4 硝酸溶液(1+49):量取 20 mL 硝酸(26.3.1),溶于 980 mL 去离子水中,混匀。

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

26.3.6 氩气(Ar):纯度为 99.99%。

26.3.7 铅标准贮备液($\rho_{\text{Pb}}=1.000\text{ mg/mL}$):准确称取(1.000 0±0.000 1) g 光谱纯金属铅于烧杯中,加入硝酸溶液(26.3.3)20 mL,温热,待完全溶解后,移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

26.3.8 铅标准使用溶液($\rho_{\text{Pb}}=10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$):量取 1.00 mL 铅标准贮备液(26.3.7)于 100 mL 容量瓶中,加入硝酸溶液(26.3.4)至标线,混匀。

26.4 仪器

26.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

26.4.2 电热板。

26.4.3 天平:感量 0.000 1 g。

26.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

26.4.5 尼龙筛:80 目至 100 目。

26.4.6 玛瑙研钵。

26.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(26.4.5),混匀备用。

26.6 步骤

26.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中。在通风橱内,向盛有样品的烧杯中加入 1 mL 去离子水湿润样品,加入硝酸(26.3.3)10 mL,盖上玻璃表面皿于电热板上加热 10 min。冷却后再加入 5 mL 硝酸(26.3.1),盖上玻璃表面皿加热 30 min。此时的棕黄色烟雾为硝酸氧化样品所产生。

重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成。冷却后加入少许去离子水及过氧化氢(26.3.2),加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈。注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸(26.3.5),盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 去离子水,加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

26.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(26.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

26.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

26.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中铅的大概浓度范围。

26.6.3.2 校准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入铅标准使用溶液(26.3.8),用硝酸溶液(26.3.4)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(26.6.3.1)所测定铅的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制标准曲线。

26.6.3.3 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中铅的浓度。

26.7 计算

污泥中铅的含量 ω ,数值以毫克每千克 (mg/kg) 表示,按式(33)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots(33)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得总铅的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铅的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

26.8 精密度和准确度

6 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 100.8 mg/kg 的样品,实验室内相对标准偏差为 12.8%,平均值为 127.8 mg/kg 的样品,实验室内相对标准偏差为 12.3%。样品的加标回收率范围为 90.9%~107%。

27 城市污泥 铅及其化合物的测定 常压消解后原子荧光法

27.1 范围

本方法规定了经硝酸-高氯酸-盐酸常压消解后,用氢化物原子荧光光度法测定城市污泥中的铅及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥中和城市其他污泥中铅及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 。

干扰主要来自 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等过渡金属离子和 Te^{4+} 、 Se^{4+} 、 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Sb^{5+} 、 As^{3+} 、 As^{5+} 等氢化物生成元素。其中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Te^{4+} 和 Se^{4+} 的干扰最为严重。由于铅的氢化物发生反应酸度范围较窄,消除干扰的主要手段是使用干扰抑制剂或分离,本方法采用高铁氰化钾消除样品中共存元素的干扰。

27.2 原理

样品经硝酸-高氯酸-盐酸常压消解,然后将消解液置于氢化物发生器中,加入还原剂硼氢化钾发生反应,铅被还原成铅化氢气体,用氩气作载气将铅化氢气体导入电热石英炉中进行原子化,受热的铅化

氢解离成铅的气态原子。这些原子蒸气受到光源特征辐射线的照射而被激发。受激发原子从激发态返回基态,发射出一定波长的原子荧光。产生的原子荧光强度与试样中铅的含量成正比,可从校准曲线查得被测元素铅的含量。

27.3 试剂

除另有说明外,分析中使用蒸馏水及去离子水及公认的分析纯试剂。

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

27.3.2 盐酸(1+19):量取 5 mL 盐酸(27.3.1),溶于 95 mL 去离子水中,混匀。

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

27.3.4 硝酸(1+1):量取 100 mL 硝酸(27.3.3),溶于 100 mL 去离子水中,混匀。

27.3.5 硝酸(1+99):量取 10 mL 硝酸(27.3.3),溶于 990 mL 去离子水中,混匀。

27.3.6 高氯酸(HClO_4): $\rho=1.68\text{ g/mL}$,优级纯。

27.3.7 硼氢化钾溶液:称取 3 g 氢氧化钾(KOH)用 200 mL 水溶解后,加入 4 g 硼氢化钾(KBH_4)继续溶解,再加入 2 g 高铁氰化钾($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$),待完全溶解后使用。现用现配。

27.3.8 铅标准贮备液($\rho_{\text{Pb}}=1.000\text{ mg/mL}$):准确称取(1.000 0±0.000 1) g 光谱纯金属铅于烧杯中,加入硝酸溶液(27.3.4)20 mL,温热,待完全溶解后,移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

27.3.9 铅标准中间液($\rho_{\text{Pb}}=10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取 10.00 mL 铅标准贮备液(30.3.8),用去离子水定容至 1 000 mL,混匀。此溶液可保存 3 个月。

27.3.10 铅标准使用液($\rho_{\text{Pb}}=1.000\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取 10.00 mL 铅标准中间液(30.3.9),用去离子水定容至 100 mL,混匀,现用现配。

27.3.11 氩气(Ar):纯度为 99.9%。

27.4 仪器

27.4.1 玛瑙研钵。

27.4.2 尼龙筛:80 目至 100 目。

27.4.3 电热板。

27.4.4 天平:感量 0.000 1 g。

27.4.5 原子荧光光度计。

27.4.6 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

27.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(27.4.2),混匀备用。

27.6 步骤

27.6.1 样品试液的制备

称取 0.050 0 g~0.100 0 g 污泥样品于 100 mL 锥形瓶中,加入硝酸(27.3.3)5 mL 和高氯酸(27.3.6)2 mL,摇匀,盖上表面皿在电热板上加热分解至高氯酸白烟冒尽,取下稍冷,加入 5 mL 盐酸(27.3.2)加热至近干,用硝酸(27.3.5)洗涤锥形瓶并适当加热,将洗涤液移至 50 mL 容量瓶,用硝酸(27.3.5)定容待测。

27.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和 27.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

27.6.3 校准曲线的制备

在6个100 mL容量瓶中,分别加入0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL铅标准使用液(27.3.10),用硝酸溶液(27.3.5)稀释定容。

27.6.4 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,以硝酸(27.3.5)为载流,测定校准曲线系列溶液、空白试液及样品试液的吸光度。

27.7 计算

污泥中铅的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(34)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f) \times 1000} \quad \dots\dots\dots(34)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得铅的含量的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铅的含量的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——试液定容体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——试样的含水率,以小数表示,测定方法见本标准中方法2。

计算结果表示到小数点后两位。

27.8 精密度与准确度

4个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为59.98 mg/kg的样品,实验室间相对标准偏差为1.5%,平均值为162.9 mg/kg的样品,实验室间相对标准偏差为1.4%。样品的加标回收率范围为91.8%~105.0%。

27.9 注意事项

27.9.1 特别注意控制酸度。铅的氢化物发生条件对酸度要求十分苛刻,保持反应后废液pH为8~9左右。

27.9.2 试剂的含铅量对测定结果有影响,应尽量选用含铅量小的试剂。

27.9.3 氢氧化钾浓度应根据样品酸度加以确定,以能中和样品至pH为8~9为合适。

27.9.4 还原剂也可用硼氢化钠和氢氧化钠配制,其中硼氢化钠浓度是硼氢化钾浓度的70%,氢氧化钠浓度与氢氧化钾浓度一致。

28 城市污泥 铅及其化合物的测定 微波高压消解后原子吸收分光光度法

28.1 范围

本方法规定了经王水-过氧化氢微波高压消解后,用火焰原子吸收分光光度法测定城市污泥中的铅及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中铅及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为0.20 mg/L。

本方法中,当样品中含盐量很高时,会出现非特征吸收。如高浓度钙产生的背景吸收使铅的测定结果偏高。可用氘灯或塞曼效应背景校正仪器扣除背景吸收。

28.2 原理

样品经王水-过氧化氢微波高压消解,然后,将消解液喷入空气-乙炔火焰中。在火焰的高温下,铅化合物离解为基态原子,该基态原子蒸气吸收从铅灯射出的特征波长的光,吸收度的大小与火焰中铅基态原子含量成正比,可从校准曲线查得被测元素铅的含量。

28.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析试剂和去离子水或同等纯度的水。

- 28.3.1 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42\text{ g/mL}$,优级纯。
- 28.3.2 硝酸溶液(1+1):量取 100 mL 硝酸(28.3.1),溶于 100 mL 去离子水中,混匀。
- 28.3.3 硝酸溶液(1+499):量取 2 mL 硝酸(28.3.1),溶于 998 mL 去离子水中,混匀。
- 28.3.4 硝酸溶液(1+99):量取 1 mL 硝酸(28.3.1),溶于 99 mL 去离子水中,混匀。
- 28.3.5 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。
- 28.3.6 盐酸(HCl): $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。
- 28.3.7 王水:100 mL 硝酸(28.3.1)+300 mL 盐酸(28.3.6)。
- 28.3.8 铅标准贮备液($\rho_{\text{Pb}}=1.000\text{ mg/mL}$):准确称取(1.000 0±0.000 1)g 光谱纯金属铅于烧杯中,加入硝酸溶液(28.3.2)20 mL,温热,待完全溶解后,转至 1 000 mL 容量瓶中用水定容至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。
- 28.3.9 铅标准使用液($\rho_{\text{Pb}}=10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取铅标准贮备液(28.3.8)1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(28.3.4)稀释至标线,摇匀,此溶液可保存 3 个月。
- 28.3.10 乙炔(C_2H_2):纯度为 99.9%。

28.4 仪器

- 28.4.1 原子吸收分光光度计。
- 28.4.2 铅空心阴极灯。
- 28.4.3 空气压缩机:备有除水、除油和除尘装置。
- 28.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均应经硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后以去离子水洗净。
- 28.4.5 微波消解系统。
- 28.4.6 天平:感量 0.000 1 g。
- 28.4.7 尼龙筛:80 目至 100 目。
- 28.4.8 玛瑙研钵。

28.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(28.4.7),混匀备用。

28.6 步骤

28.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 制备好的污泥样品置于消解罐中,在通风橱内向盛有样品的消解罐中加入少许去离子水润湿样品,沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢(28.3.5),摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入 10 mL 王水(28.3.7),使酸和样品充分混合均匀,盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,选择适当的功率进行消解。消解结束后,待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

28.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(28.6.1)相同步骤和试剂,制备全程空白试液。

28.6.3 校准曲线

在 100 mL 容量瓶中,分别加入适量铅标准使用液(28.3.9),用硝酸溶液(28.3.3)稀释至标线,配制至少 5 个标准工作溶液。其各点浓度分别为:0 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.00 mg/L。

28.6.4 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,测定校准曲线系列溶液、空白试液及样品试液的吸

光度。

28.7 计算

污泥中铅的含量 ω ,数值以毫克每千克 (mg/kg) 表示,按式(35)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots(35)$$

式中:

C——在校准曲线上查得总铅的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C₀——在校准曲线上查得空白试液中铅的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

28.8 精密度和准确度

4个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 112.5 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 5.7%,平均值为 157.1 mg/kg 的样品,各实验室间相对标准偏差为 2.4%。样品的加标回收率范围为 88.5%~107.8%。

29 城市污泥 铅及其化合物的测定 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

本方法规定了经王水-过氧化氢微波高压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的铅及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中铅及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.009 mg/L。

本方法中,很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到 1 000 mg/L 也不影响测定。

29.1 原理

样品经王水-过氧化氢微波高压消解,然后将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬,被分析元素在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素铅的浓度。

29.2 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

29.2.1 硝酸(HNO₃): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。

29.2.2 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。

29.2.3 过氧化氢溶液: $\varphi(H_2O_2)=30\%$ 。

29.2.4 王水:100 mL 硝酸(29.3.1)+300 mL 盐酸(29.3.2)。

29.2.5 硝酸溶液(1+49):量取 20 mL 硝酸(29.3.1),溶于 980 mL 去离子水中,混匀。

29.2.6 硝酸溶液(1+1):量取 100 mL 硝酸(29.3.1),溶于 100 mL 去离子水中,混匀。

29.2.7 铅标准贮备液($\rho_{Pb}=1.000$ mg/mL):准确称取(1.000 0±0.000 1)g 光谱纯金属铅于烧杯中,加入硝酸溶液(29.3.6)20 mL,温热,待完全溶解后,转至 1 000 mL 容量瓶中用水定容至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

29.2.8 铅标准使用液($\rho_{Pb}=10.00$ μg/mL):吸取铅标准贮备液(29.3.7)1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(29.3.5)稀释至标线,摇匀,此溶液可保存 3 个月。

29.2.9 氩气(Ar):纯度为 99.99%。

29.3 仪器

29.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

29.3.2 微波消解系统。

29.3.3 天平:感量 0.000 1 g。

29.3.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

29.3.5 尼龙筛:80 目至 100 目。

29.3.6 玛瑙研钵。

29.4 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(29.4.5),混匀备用。

29.5 步骤

29.5.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 制备好的污泥样品置于消解罐中,在通风橱内向盛有样品的消解罐中加入少许去离子水润湿样品,沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢(29.3.3),摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入 10 mL 王水(29.3.4),使酸和样品充分混合均匀,盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,选择适当的功率进行消解。消解结束后,待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

29.5.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(29.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

29.5.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

29.5.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中铅的大概浓度范围。

29.5.3.2 校准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入铅标准使用溶液(29.3.8),用硝酸溶液(29.3.5)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(29.6.3.1)所测定铅的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制标准曲线。

29.5.4 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中铅的浓度。

29.6 计算

污泥中铅的含量 ω ,数值以毫克每千克 (mg/kg) 表示,按式(36)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots(36)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得总铅的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铅的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

29.7 精密度和准确度

4 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 109.2 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 8.7%,平均值为 141.0 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 8.8%。样品的加标回收率范围为 91.2%~106.0%。

30 城市污泥 铅及其化合物的测定 微波高压消解后原子荧光法

30.1 范围

本方法规定了经硝酸-高氯酸-盐酸微波高压消解后,用氢化物原子荧光光度法测定城市污泥中的铅及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥中和城市其他污泥中铅及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 。

干扰主要来自 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等过渡金属离子和 Te^{4+} 、 Se^{4+} 、 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Sb^{5+} 、 As^{3+} 、 As^{5+} 等氢化物生成元素。其中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Te^{4+} 和 Se^{4+} 的干扰最为严重。由于铅的氢化物发生反应酸度范围较窄,消除干扰的主要手段是使用干扰抑制剂或分离,本方法采用高铁氰化钾消除样品中共存元素的干扰。

30.2 原理

样品经硝酸-高氯酸-盐酸微波高压消解,然后将消解液置于氢化物发生器中,加入还原剂硼氢化钾发生反应,铅被还原成铅化氢气体,用氩气作载气将铅化氢气体导入电热石英炉中进行原子化,受热的铅化氢解离成铅的气态原子。这些原子蒸气受到光源特征辐射线的照射而被激发。受激发原子从激发态返回基态,发射出一定波长的原子荧光。产生的原子荧光强度与试样中铅的含量成正比,可从校准曲线查得被测元素铅的含量。

30.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

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

30.3.2 盐酸(1+19):量取 5 mL 盐酸(30.3.1),溶于 95 mL 去离子水中,混匀。

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

30.3.4 硝酸(1+1):量取 100 mL 硝酸(30.3.3),溶于 100 mL 去离子水中,混匀。

30.3.5 硝酸(1+99):量取 10 mL 硝酸(30.3.3),溶于 990 mL 去离子水中,混匀。

30.3.6 高氯酸(HClO_4): $\rho=1.68\text{ g/mL}$,优级纯。

30.3.7 硼氢化钾溶液:称取 3 g 氢氧化钾(KOH)用 200 mL 水溶解后,加入 4 g 硼氢化钾(KBH_4)继续溶解,再加入 2 g 高铁氰化钾($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$),待完全溶解后使用。现用现配。

30.3.8 铅标准贮备液($\rho_{\text{Pb}}=1.000\text{ mg/mL}$):准确称取(1.000 0 \pm 0.000 1) g 光谱纯金属铅于烧杯中,加入硝酸溶液(30.3.4)20 mL,温热,待完全溶解后,移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

30.3.9 铅标准中间液($\rho_{\text{Pb}}=10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取 10.00 mL 铅标准贮备液(30.3.8),用去离子水定容至 1 000 mL,混匀。此溶液可保存 3 个月。

30.3.10 铅标准使用液($\rho_{\text{Pb}}=1.000\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取 10.00 mL 铅标准中间液(30.3.9),用去离子水定容至 100 mL,混匀,现用现配。

30.3.11 氩气(Ar):纯度为 99.9%。

30.4 仪器

30.4.1 玛瑙研钵。

30.4.2 尼龙筛:80 目至 100 目。

30.4.3 微波消解系统。

30.4.4 天平:感量 0.000 1 g。

30.4.5 原子荧光光度计。

30.4.6 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲

洗干净。

30.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(30.4.2),混匀备用。

30.6 步骤

30.6.1 样品试液的制备

称取 0.050 0 g~0.100 0 g 污泥样品于消解罐中。在通风橱内,向盛有样品的消解罐中加入少许去离子水润湿样品,沿罐壁加入 5 mL 硝酸(30.3.3),使酸和样品充分混合均匀,盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,按照微波消解炉使用说明书,选择适当的功率进行消解。消解结束,待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液转移至 100 mL 锥形瓶中,加入 2 mL 高氯酸(30.3.6),盖上表面皿在电热板上加热分解至高氯酸白烟冒尽,取下稍冷,加入 5 mL 盐酸(30.3.2)加热至近干,硝酸溶液(30.3.5)洗涤锥形瓶并适当加热,将洗涤液移至 50 mL 容量瓶,用硝酸溶液(30.3.5)定容待测。

30.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和 30.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

30.6.3 校准曲线的制备

在 6 个 100 mL 容量瓶中,分别加入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铅标准使用液(30.3.10),用硝酸溶液(30.3.5)稀释定容。

30.6.4 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,以硝酸(30.3.5)为载流,测定校准曲线系列溶液、空白试液及样品试液的吸光度。

30.7 计算

污泥中铅的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(37)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f) \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots (37)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得铅的含量的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铅的含量的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——试样的含水率,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

30.8 精密度与准确度

3 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 63.97 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 1.0%,平均值为 163.97 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 2.5%。样品的加标回收率范围为 97.6%~106.0%。

30.9 注意事项

30.9.1 特别注意控制酸度。铅的氢化物发生条件对酸度要求十分苛刻,保持反应后废液 pH 为 8~9 左右。

30.9.2 试剂的含铅量对测定结果有影响,应尽量选用含铅量小的试剂。

30.9.3 氢氧化钾浓度应根据样品酸度加以确定,以能中和样品至 pH 为 8~9 为合适。

30.9.4 还原剂也可用硼氢化钠和氢氧化钠配制,其中硼氢化钠浓度是硼氢化钾浓度的70%,氢氧化钠浓度与氢氧化钾浓度一致。

31 城市污泥 镍及其化合物的测定 常压消解后原子吸收分光光度法

31.1 范围

本方法规定了经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解后,用火焰原子吸收分光光度法测定城市污泥中的镍及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中镍及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为0.10 mg/L。

本方法中很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到1 000 mg/L也不影响测定。但大量铁、钙、钾、钠盐类产生背景吸收,使镍的吸光度增加,可用氘灯或塞曼效应背景校正仪器扣除。此外,镍的灵敏线232.0 nm附近有别的吸收线产生光谱干扰,可选择最小的光谱通带克服。

31.2 原理

样品经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解,然后将消解液喷入空气-乙炔火焰中。在高温火焰下,镍化合物离解为基态原子,该基态原子蒸气吸收从镍空心阴极灯射出的特征波长的光,吸收度的大小与火焰中镍基态原子含量成正比,可从校准曲线查得被测元素镍的含量。

31.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

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

31.3.2 硝酸溶液(1+1):量取100 mL 硝酸(31.3.1),溶于100 mL 去离子水中,混匀。

31.3.3 硝酸溶液(1+499):量取2 mL 硝酸(31.3.1),溶于998 mL 去离子水中,混匀。

31.3.4 硝酸溶液(1+99):量取1 mL 硝酸(31.3.1),溶于99 mL 去离子水中,混匀。

31.3.5 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

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

31.3.7 镍标准贮备液($\rho_{\text{Ni}}=1.000\text{ mg/mL}$):准确称取(1.000 0±0.000 1)g 光谱纯金属镍于烧杯中,加入硝酸溶液(31.3.2)20 mL,温热,待完全溶解后,移至1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

31.3.8 镍标准使用液($\rho_{\text{Ni}}=50.00\text{ mg/L}$):吸取镍标准贮备液(31.3.7)5.00 mL 于100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(31.3.4)稀释至标线,摇匀,此溶液可保存3个月。

31.3.9 乙炔(C_2H_2):纯度为99.9%。

31.4 仪器

31.4.1 原子吸收分光光度计。

31.4.2 镍空心阴极灯。

31.4.3 空气压缩机:备有除水、除油和除尘装置。

31.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

31.4.5 电热板。

31.4.6 天平:感量0.000 1 g。

31.4.7 尼龙筛:80目至100目。

31.4.8 玛瑙研钵。

31.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子

和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(31.4.7),混匀备用。

31.6 步骤

31.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g~0.500 0 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中。在通风橱内向盛有样品的烧杯中加入 1 mL 去离子水湿润样品,加入硝酸(31.3.2)10 mL,盖上玻璃表面皿于电热板上加热 10 min。冷却后再加入 5 mL 硝酸(31.3.1),盖上玻璃表面皿加热 30 min。此时的棕黄色烟雾为硝酸氧化样品所产生。重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成。冷却后加入少许去离子水及过氧化氢(31.3.5),加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈。注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸(31.3.6),盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 去离子水,加热煮沸至溶液剩下 10 mL 左右。处理后的样品过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

31.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(31.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

31.6.3 校准系列的制备

在 100 mL 容量瓶中,分别加入适量镍标准使用液(31.3.8),用硝酸溶液(31.3.3)稀释至标线,配制至少 5 个标准工作溶液。其各点浓度分别为:0 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L。

31.6.4 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,测定校准曲线系列溶液、空白试液及样品试液的吸光度。

31.7 计算

污泥中镍的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(38)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots(38)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得镍的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中镍的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

31.8 精密度和准确度

6 个实验室分别对平均值为 56.8 mg/kg 的统一样品进行了测定,实验室间相对标准偏差为 5.5%。样品的加标回收率范围为 84.7%~109%。

32 城市污泥 镍及其化合物的测定 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

32.1 范围

本方法规定了经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的镍及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中镍及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.009 mg/L。

本方法中很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到 1 000 mg/L 也不影响测定。

32.2 原理

样品经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解,然后,将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬,被分析元素镍在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素镍的浓度。

32.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

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

32.3.2 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

32.3.3 硝酸溶液(1+1):量取 50 mL 硝酸(32.3.1),溶于 50 mL 去离子水中,混匀。

32.3.4 硝酸溶液(1+49):量取 20 mL 硝酸(32.3.1),溶于 980 mL 去离子水中,混匀。

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

32.3.6 氩气(Ar):纯度为 99.99%。

32.3.7 镍标准贮备液($\rho_{\text{Ni}}=1.000\text{ mg/mL}$):准确称取(1.000 0±0.000 1)g 光谱纯金属镍于烧杯中,加入硝酸溶液(32.3.3)20 mL,温热,待完全溶解后,移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

32.3.8 镍标准使用液($\rho_{\text{Ni}}=50.00\text{ mg/L}$):吸取镍标准贮备液(32.3.7)5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(32.3.4)稀释至标线,摇匀,此溶液可保存 3 个月。

32.4 仪器

32.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

32.4.2 天平:感量 0.000 1 g。

32.4.3 电热板。

32.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

32.4.5 尼龙筛:80 目至 100 目。

32.4.6 玛瑙研钵。

32.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(32.4.5),混匀备用。

32.6 步骤

32.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中。在通风橱内,向盛有样品的烧杯中加入 1 mL 去离子水湿润样品,加入硝酸(32.3.3)10 mL,盖上玻璃表面皿于电热板上加热 10 min。冷却后再加入 5 mL 硝酸(32.3.1),盖上玻璃表面皿加热 30 min。此时的棕黄色烟雾为硝酸氧化样品所产生。重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成。冷却后加入少许去离子水及过氧化氢(32.3.2),加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈。注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸(32.3.5),盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 去离子水,加热煮沸至溶液剩下 10 mL 左右。处理后的样品过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

32.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(32.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

32.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

32.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中镍的大概浓度范围。

32.6.3.2 校准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入镍标准使用溶液(32.3.8),用硝酸溶液(32.3.4)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(32.6.3.1)所测定镍的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制校准曲线。

32.6.3.3 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中镍的浓度。

32.7 计算

污泥中镍的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(39)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots(39)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得镍的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中镍的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

32.8 准确度和精密度

5 个实验室分别对平均值为 34.4 mg/kg 的统一样品进行了测定,实验室间相对标准偏差为 7.3%。样品的加标回收率范围为 94.0%~110.0%。

33 城市污泥 镍及其化合物的测定 微波高压消解后原子吸收分光光度法

33.1 范围

本方法规定了经王水-过氧化氢微波高压消解后,用火焰原子吸收分光光度法测定城市污泥中的镍及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中镍及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.009 mg/L。

本方法中很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到 1 000 mg/L 也不影响测定。但大量铁、钙、钾、钠盐类产生背景吸收,使镍的吸光度增加,可用氘灯或塞曼效应背景校正仪器扣除。此外,镍的灵敏线 232.0 nm 附近有别的吸收线产生光谱干扰,可选择最小的光谱通带克服。

33.2 原理

样品经王水-过氧化氢微波高压消解,然后将消解液喷入空气-乙炔火焰中。在火焰的高温下,镍化合物离解为基态原子,该基态原子蒸气吸收从镍空心阴极灯射出的特征波长的光,吸收度的大小与火焰中镍基态原子含量成正比,可从校准曲线查得被测元素镍的含量。

33.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析试剂和去离子水或同等纯度的水。

33.3.1 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。

33.3.2 硝酸溶液(1+1):量取 50 mL 硝酸(33.3.1),溶于 50 mL 去离子水中,混匀。

33.3.3 硝酸溶液(1+499):量取 2 mL 硝酸(33.3.1),溶于 998 mL 去离子水中,混匀。

33.3.4 硝酸溶液(1+99):量取 10 mL 硝酸(33.3.1),溶于 990 mL 去离子水中,混匀。

33.3.5 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

33.3.6 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL。

33.3.7 王水:100 mL 硝酸(33.3.1)+300 mL 盐酸(33.3.6)。

33.3.8 镍标准贮备液($\rho_{Ni}=1.000\text{ mg/mL}$):准确称取(1.000 0±0.000 1)g 光谱纯金属镍于烧杯中,加入硝酸溶液(33.3.2)20 mL,温热,待完全溶解后,移至1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

33.3.9 镍标准使用液($\rho_{Ni}=50.00\text{ mg/L}$):吸取镍标准贮备液(33.3.8)5.00 mL 于100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(33.3.4)稀释至标线,摇匀,此溶液可保存3个月。

33.3.10 乙炔(C_2H_2):纯度为99.9%。

33.4 仪器

33.4.1 原子吸收分光光度计。

33.4.2 镍空心阴极灯。

33.4.3 空气压缩机;备有除水、除油和除尘装置。

33.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均应经硝酸溶液(1+4)浸泡24 h,用水反复冲洗,最后以去离子水洗净。

33.4.5 微波消解系统。

33.4.6 天平;感量0.000 1 g。

33.4.7 尼龙筛:80目至100目。

33.4.8 玛瑙研钵。

33.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(33.4.7),混匀备用。

33.6 分析步骤

33.6.1 样品试液的制备

称取0.100 0 g 至0.300 0 g 制备好的污泥样品置于消解罐中,在通风橱内向盛有样品的消解罐中加入少许去离子水润湿样品,沿罐壁加入1.5 mL 过氧化氢(33.3.5),摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入10 mL 王水(33.3.7),使酸和样品充分混合均匀,盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,选择适当的功率进行消解。消解结束后,待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液过滤定容至50 mL 容量瓶中,待测。

33.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(33.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

33.6.3 校准系列的制备

在100 mL 容量瓶中,分别加入适量镍标准使用液(33.3.9),用硝酸溶液(33.3.3)稀释至标线,配制至少5个标准工作溶液。其各点浓度分别为:0 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L。

33.6.4 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,测定校准曲线系列溶液、空白试液及样品试液的吸光度。

33.7 计算

污泥中镍的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(40)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots(40)$$

式中:

C——在校准曲线上查得镍的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中镍的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法2。

计算结果表示到小数点后两位。

33.8 精密度和准确度

5个实验室分别对平均值为65.5 mg/kg的统一样品进行了测定,实验室间相对标准偏差为6.6%。样品的加标回收率范围为85.7%~113.0%。

34 城市污泥 镍及其化合物的测定 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

34.1 范围

本方法规定了经王水-过氧化氢微波高压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的镍及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中镍及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为0.008 mg/L。

本方法中很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到1 000 mg/L也不影响测定。

34.2 原理

样品经王水-过氧化氢微波高压消解,然后将消解液直接吸入电感耦合等离子体焰炬,被分析元素镍在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素镍的浓度。

34.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

34.3.1 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。

34.3.2 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。

34.3.3 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

34.3.4 王水:100 mL 硝酸(34.3.1)+300 mL 盐酸(34.3.2)。

34.3.5 硝酸溶液(1+49):量取20 mL 硝酸(34.3.1),溶于980 mL 去离子水中,混匀。

34.3.6 硝酸溶液(1+1):量取100 mL 硝酸(34.3.1),溶于100 mL 去离子水中,混匀。

34.3.7 镍标准贮备液($\rho_{\text{Ni}}=1.000$ mg/mL):准确称取(1.000 0±0.000 1)g 光谱纯金属镍于烧杯中,加入硝酸溶液(34.3.6)20 mL,温热,待完全溶解后,转至1 000 mL 容量瓶中用水定容至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

34.3.8 镍标准使用液($\rho_{\text{Ni}}=10.00$ $\mu\text{g/mL}$):吸取镍标准贮备液(34.3.7)1.00 mL 于100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(34.3.5)稀释至标线,摇匀,此溶液可保存3个月。

34.3.9 氩气(Ar):纯度为99.99%。

34.4 仪器

34.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

34.4.2 微波消解系统。

34.4.3 天平:感量0.000 1 g。

34.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

34.4.5 尼龙筛:80目至100目。

34.4.6 玛瑙研钵。

34.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(34.4.5),混匀备用。

34.6 步骤

34.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 制备好的污泥样品置于消解罐中。在通风橱内向盛有样品的消解罐中加入少许去离子水润湿样品,沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢(34.3.3),摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入 10 mL 王水(34.3.4),使酸和样品充分混合均匀,盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,选择适当的功率进行消解。消解结束待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

34.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(34.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

34.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

34.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中镍的大概浓度范围。

34.6.3.2 校准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入镍标准使用溶液(34.3.8),用硝酸溶液(34.3.5)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(34.6.3.1)所测定镍的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制校准曲线。

34.6.4 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中镍的浓度。

34.7 计算

污泥中镍的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(41)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots(41)$$

式中:

- C——在校准曲线上查得镍的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- C₀——在校准曲线上查得空白试液中镍的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- V——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);
- m——称取试样的质量的数值,单位为克(g);
- f——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

34.8 准确度和精密度

5 个实验室分别对平均值为 56.2 mg/kg 的统一样品进行了测定,实验室间相对标准偏差为 10.5%。样品的加标回收率范围为 93.2%~113.4%。

35 城市污泥 铬及其化合物的测定 常压消解后二苯碳酰二肼分光光度法

35.1 范围

本方法规定了经硫酸-硝酸常压消解后,用二苯碳酰二肼分光光度法测定城市污泥中的铬及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中铬及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.02 mg/L。

铁含量大于 1 mg/L 水样显黄色,六价铝和汞也和显色剂反应生成有色化合物,但在本方法的显色

酸度下反应不灵敏。铝和汞达 200 mg/L 不干扰测定。钒有干扰,其含量高于 4mg/L 即干扰测定。但钒与显色剂反应后 10 min,可自行褪色。

35.2 原理

样品经硫酸-硝酸常压消解,用高锰酸钾溶液将消解液中的三价铬氧化成六价铬,用亚硝酸钠分解除去溶液中剩余的高锰酸钾。在酸性条件下,六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物,于波长 540 nm 处测定吸光度,吸光度大小与铬含量成正比。

35.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

35.3.1 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

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

35.3.3 磷酸(H_3PO_4): $\rho=1.69\text{ g/mL}$ 。

35.3.4 硝酸溶液(1+99):量取 10 mL 硝酸(35.3.2),溶于 990 mL 去离子水中,混匀。

35.3.5 磷酸溶液(1+1):量取 50 mL 磷酸(35.3.3),溶于 50 mL 去离子水中,混匀。

35.3.6 硫酸溶液(1+1):量取 50 mL 硫酸(35.3.1),缓缓倒入 50 mL 去离子水中,混匀。

35.3.7 高锰酸钾溶液($\rho=40\text{ g/L}$):称取高锰酸钾 4 g 在加热和搅拌下溶于水,稀释至 100 mL。

35.3.8 尿素溶液($\rho=200\text{ g/L}$):称取尿素 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ 20 g,溶于水并稀释至 100 mL。

35.3.9 亚硝酸钠溶液($\rho=20\text{ g/L}$):称取亚硝酸钠 2 g,溶于水并稀释至 100 mL。

35.3.10 二苯碳酰二肼丙酮溶液:称取 0.2 g 二苯碳酰二肼,溶于 50 mL 丙酮中,并加水稀释至 100 mL,摇匀,贮于棕色瓶中置冰箱中保存,颜色变深不能使用。

35.3.11 铜铁试剂:称取铜铁试剂 5 g 溶于冰水中,稀释至 100 mL,临用时现配。

35.3.12 铬标准贮备溶液($\rho_{\text{Cr}}=100.0\text{ }\mu\text{g/mL}$):称取经 120℃ 烘干 2 h 后的基准重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0.2829 g,用水溶解后,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

35.3.13 铬标准使用溶液($\rho_{\text{Cr}}=5.000\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取铬标准贮备液(35.3.12)5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水定容至标线,摇匀。使用当天配制。

35.3.14 氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$): $\rho=0.90\text{ g/mL}$ 。

35.3.15 氢氧化铵溶液(1+1):量取 50 mL 氨水(35.3.14),溶于 50 mL 去离子水中,混匀。

35.3.16 氯仿(CHCl_3): $\rho=1.48\text{ g/mL}$ 。

35.4 仪器

35.4.1 分光光度计。

35.4.2 比色皿:10 mm。

35.4.3 比色管:50 mL。

35.4.4 天平:感量 0.0001 g。

35.4.5 尼龙筛:80 目至 100 目。

35.4.6 玛瑙研钵。

35.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(35.4.5),混匀备用。

35.6 步骤

35.6.1 样品试液的制备

准确称取 0.500 0 g (W) 样品, 置于聚四氟乙烯坩埚中, 用少量水冲洗内壁润湿试样后, 加入 10 mL 硫酸(35.3.1), 若样品呈黑色, 说明含有机质很高, 则改加 10 mL 硝酸(35.3.2), 防止剧烈反应发生迸溅。待剧烈反应停止后, 在低温电热板上加热分解。若反应还产生棕黄色烟, 取下, 稍冷, 加入硝酸(35.3.2) 5 mL, 加热煮沸 10 min 取下, 冷却, 加入硫酸(35.3.1) 5 mL, 蒸发至近干。然后再加硫酸(35.3.1) 2 mL, 再次蒸发至近干(不能干涸), 直至残渣为灰白色。冷却至常温, 加入硝酸溶液(35.3.4) 25 mL, 煮沸溶解残渣, 全部移至 50 mL 容量瓶中, 加水至标线(V_0), 摇匀待测。

铜铁试剂—氯仿萃取除去铅、钒、铁、铜:

准确移取适量消解并定容好的样品(铬含量少于 50 μg), 至 100 mL 分液漏斗中, 用氢氧化铵溶液(35.3.15)调至中性, 加水至 50 mL。加入 3 mL 硫酸溶液(35.3.6), 用冰水冷却后, 加入 5 mL 铜铁试剂(35.3.11)后振摇 1 min, 置冰水中冷却 2 min。每次用 5 mL 氯仿(35.3.16)共萃取三次, 弃去氯仿层。将水层移入锥形瓶中, 用少量水洗涤分液漏斗, 洗涤水也并入锥形瓶中。加热煮沸, 使水层中氯仿挥发, 挥发后试样待测。

35.6.2 测定

准确移取适量 (V) 经步骤(35.6.1)处理后的试样, 置于 50 mL 烧杯中。用氢氧化铵溶液(35.3.15)或硫酸溶液(35.3.6)调至中性, 加入几粒玻璃珠, 加入 0.5 mL 硫酸溶液(35.3.6)及 0.5 mL 磷酸溶液(35.3.5), 加水至 50 mL。

如样品中含有少量铁(Fe^{3+})干扰测定, 可将 0.5 mL 硫酸溶液(35.3.6)和 0.5 mL 磷酸溶液(35.3.5)改为加入 1.5 mL 磷酸溶液(35.3.5)。滴加 1 至 2 滴高锰酸钾溶液(35.3.7)至呈紫红色, 置于水浴上加热煮沸 15 min 左右, 若紫红色褪去可再滴加并保持溶液呈紫红色, 加热煮沸至溶液体积约剩 20 mL。取下冷却, 加入 1 mL 尿素溶液(35.3.8), 摇匀。用滴管滴加亚硝酸钠溶液(35.3.9), 每加一滴充分摇匀, 至高锰酸钾的紫色刚好褪去, 稍停片刻, 待溶液中气泡溢出, 转移至 50 mL 比色管中, 用水稀释至标线。

向上述比色管中加入 2 mL 二苯碳酰二肼丙酮溶液(35.3.10), 迅速摇匀, 放置 10 min 左右, 用 10 mm 比色皿, 于 540 nm 处, 以全程序空白溶液为参比测定吸光度。

35.6.3 标准曲线

分别吸取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.00 mL 铬标准使用溶液(35.3.13)于 50 mL 比色管中, 加入 0.5 mL 硫酸溶液(35.3.6)及 0.5 mL 磷酸溶液(35.3.5), 用水稀释至标线。然后加入 2 mL 二苯碳酰二肼丙酮溶液(35.3.10), 迅速摇匀, 放置 10 min 左右, 用 10 mm 比色皿, 于 540 nm 处, 以去离子水为参比测定吸光度。绘制铬含量对吸光度的曲线。

35.6.4 空白试验

用去离子水代替试样, 采用和(35.6.1)相同步骤和试剂制备全程序空白溶液, 并按步骤(35.6.2)进行测定。

35.7 计算

污泥中铬的含量 ω , 单位为毫克每千克(mg/kg), 按式(42)计算:

$$\omega = \frac{M \times V_0}{V \times W \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots (42)$$

式中:

M——从标准曲线上查得铬的含量的数值, 单位为微克(μg);

V_0 ——试样定容体积的数值, 单位为毫升(mL);

V——测定时取试样溶液体积的数值, 单位为毫升(mL);

W ——试样质量的数值,单位为克(g);

f ——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法2。

计算结果表示到小数点后两位。

35.8 准确度和精密度

6个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为93.5 mg/kg的样品,实验室间相对标准偏差为11.9%,平均值为158.9 mg/kg的样品,实验室间相对标准偏差为9.0%。样品的加标回收率范围为86.9%~104%。

35.9 注意事项

35.9.1 所用玻璃器皿不能用重铬酸钾洗液洗涤,可用硝酸、硫酸混合液或洗涤剂洗涤。洗涤后要用蒸馏水冲洗干净,玻璃器皿内壁要求光洁,防止铬被吸附。

35.9.2 因为用高氯酸消解易导致铬以 CrOCl 形式挥发损失,所以消解污泥样品不采用高氯酸。

36 城市污泥 铬及其化合物的测定 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

36.1 范围

本方法规定了经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的铬及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中铬及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为0.009 mg/L。

本方法中很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到1 000 mg/L也不影响测定。

36.2 原理

样品经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解,然后将消解液直接吸入电感耦合等离子体焰炬,被分析元素铬在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素铬的浓度。

36.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

36.3.1 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。

36.3.2 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

36.3.3 硝酸溶液(1+1):量取50 mL硝酸(36.3.1),溶于50 mL去离子水中,混匀。

36.3.4 硝酸溶液(1+49):量取20 mL硝酸(36.3.1),溶于980 mL去离子水中,混匀。

36.3.5 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。

36.3.6 氩气(Ar):纯度为99.99%。

36.3.7 铬标准贮备液($\rho_{\text{Cr}}=0.1000$ mg/mL):准确称取经120℃烘干2 h后并恒重的基准重铬酸钾(K_2CrO_7)0.2829 g,用水溶解后,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

36.3.8 铬标准使用溶液($\rho_{\text{Cr}}=10.00$ mg/L):量取10.00 mL铬标准贮备液(36.3.7)于100 mL容量瓶中,加入硝酸溶液(36.3.4)至标线,混匀,此溶液可保存3个月。

36.4 仪器

36.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

36.4.2 电热板。

36.4.3 天平:感量0.0001 g。

36.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

36.4.5 尼龙筛:80目至100目。

36.4.6 玛瑙研钵。

36.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(36.4.5),混匀备用。

36.6 步骤

36.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中。在通风橱内,向盛有样品的烧杯中加入 1 mL 去离子水湿润样品,加入硝酸(36.3.3)10 mL,盖上玻璃表面皿于电热板上加热 10 min。冷却后再加入 5 mL 硝酸(36.3.1),盖上玻璃表面皿加热 30 min。此时的棕黄色烟雾为硝酸氧化样品所产生。重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成。冷却后加入少许去离子水及过氧化氢(36.3.2),加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈。注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸(36.3.5),盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 去离子水,加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

36.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(36.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

36.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

36.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中铬的大概浓度范围。

36.6.3.2 校准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入铬标准使用溶液(36.3.8),用硝酸溶液(36.3.4)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(36.6.3.1)所测定铬的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制校准曲线。

36.6.3.3 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中铬的浓度。

36.7 计算

污泥中铬的含量 ω ,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(43)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots(43)$$

式中:

- C——在校准曲线上查得铬的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);
 - C₀——在校准曲线上查得空白试液中铬的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);
 - V——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);
 - m——称取试样的质量的数值,单位为克(g);
 - f——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。
- 计算结果表示到小数点后两位。

36.8 准确度和精密度

6 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 96.9 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 10.3%,平均值为 190.8 mg/kg 的样品的实验室间相对标准偏差为 12.1%。样品的加标回收率范围为 83.1%~105%。

37 城市污泥 铬及其化合物的测定 微波高压消解后二苯碳酰二肼分光光度法

37.1 范围

本方法规定了经王水-过氧化氢微波高压消解后,用二苯碳酰二肼分光光度法测定城市污泥中的铬

及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中铬及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.02 mg/L。

铁含量大于 1 mg/L 水样显黄色,六价钼和汞也和显色剂反应生成有色化合物,但在本方法的显色酸度下反应不灵敏。钼和汞达 200 mg/L 不干扰测定。钒有干扰,其含量高于 4 mg/L 即干扰测定。但钒与显色剂反应 10 min 后,可自行褪色。

37.2 原理

样品经硫酸-硝酸常压消解,用高锰酸钾溶液将消解液中的三价铬氧化成六价铬,用亚硝酸钠分解除去溶液中剩余的高锰酸钾。在酸性条件下,六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物,于波长 540 nm 处测定吸光度,吸光度大小与铬含量成正比。

37.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

37.3.1 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$): $\rho=0.90 \text{ g/mL}$ 。

37.3.2 氢氧化铵溶液(1+1):量取 50 mL 氨水(37.3.1),溶于 50 mL 去离子水中,混匀。

37.3.3 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

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

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

37.3.6 磷酸(H_3PO_4): $\rho=1.69 \text{ g/mL}$,优级纯。

37.3.7 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84 \text{ g/mL}$,优级纯。

37.3.8 王水:100 mL 硝酸(37.3.4)+300 mL 盐酸(37.3.5)。

37.3.9 氯仿(CHCl_3): $\rho=1.48 \text{ g/mL}$ 。

37.3.10 磷酸溶液(1+1):量取 50 mL 磷酸(37.3.6),溶于 50 mL 去离子水中,混匀。

37.3.11 硫酸溶液(1+1):量取 50 mL 硫酸(37.3.7),缓缓倒入 50 mL 去离子水中,混匀。

37.3.12 高锰酸钾溶液($\rho=40 \text{ g/L}$):称取高锰酸钾 4 g 在加热和搅拌下溶于水,稀释至 100 mL。

37.3.13 尿素溶液($\rho=200 \text{ g/L}$):称取尿素 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ 20 g,溶于水并稀释至 100 mL。

37.3.14 亚硝酸钠溶液($\rho=20 \text{ g/L}$):称取亚硝酸钠 2 g,溶于水并稀释至 100 mL。

37.3.15 二苯碳酰二肼丙酮溶液:称取 0.2 g 二苯碳酰二肼,溶于 50 mL 丙酮中,并加水稀释至 100 mL,摇匀,贮于棕色瓶中置冰箱中保存,颜色变深不能使用。

37.3.16 铜铁试剂:称取铜铁试剂 5 g 溶于冰冷水中,稀释至 100 mL,临时时现配。

37.3.17 铬标准贮备溶液($\rho_{\text{Cr}}=100.0 \mu\text{g/mL}$):称取经 120℃ 烘干 2 h 后的基准重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0.2829 g,用水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

37.3.18 铬标准使用溶液($\rho_{\text{Cr}}=5.000 \mu\text{g/mL}$):吸取铬标准贮备液(37.3.17)5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水定容至标线,摇匀。此溶液可保存 3 个月。

37.4 仪器

37.4.1 分光光度计。

37.4.2 比色皿:10 mm。

37.4.3 比色管:50 mL。

37.4.4 微波消解系统。

37.4.5 天平:感量 0.0001 g。

37.4.6 尼龙筛:80 目至 100 目。

37.4.7 玛瑙研钵。

37.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(37.4.6),混匀备用。

37.6 步骤

37.6.1 样品试液的制备

称取样品 0.500 0 g(W)置于消解罐中,用少量水润湿,沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢(37.3.3), 10 mL 王水(37.3.8), 盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,选择适当的功率进行消解。消解结束,待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液过滤定容至 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容(V₀),待测。

铜铁试剂—氯仿萃取除去钼、钒、铁、铜:

准确移取适量消解并定容好的样品(铬含量少于 50 μg),至 100 mL 分液漏斗中,用氢氧化铵溶液(37.3.2)调至中性,加水至 50 mL。加入 3 mL 硫酸溶液(37.3.11),用冰水冷却后,加入 5 mL 铜铁试剂(37.3.16)后振摇 1 min,置冰水中冷却 2 min。每次用 5 mL 氯仿(37.3.9)共萃取三次,弃去氯仿层。将水层移入锥形瓶中,用少量水洗涤分液漏斗,洗涤水也并入锥形瓶中。加热煮沸,使水层中氯仿挥发,挥发后试样待测。

37.6.2 测定

准确移取适量(V)经步骤(37.6.1)处理后的试样,置于 50 mL 烧杯中。用氢氧化铵溶液(37.3.2)或硫酸溶液(37.3.11)调至中性,加入几粒玻璃珠,加入 0.5 mL 硫酸溶液(37.3.11)及 0.5 mL 磷酸溶液(37.3.10),加水至 50 mL。

如样品中含有少量铁(Fe³⁺)干扰测定,可将 0.5 mL 硫酸溶液(37.3.11)和 0.5 mL 磷酸溶液(37.3.10)改为加入 1.5 mL 磷酸溶液,滴加 1 至 2 滴高锰酸钾溶液(37.3.12)至呈紫红色,置于水浴上加热煮沸 15 min 左右,若紫红色褪去可再滴加并保持溶液呈紫红色,加热煮沸至溶液体积约剩 20 mL。取下冷却,加入 1 mL 尿素溶液(37.3.13),摇匀。用滴管滴加亚硝酸钠溶液(37.3.14),每加一滴充分摇匀,至高锰酸钾的紫色刚好褪去,稍停片刻,待溶液中气泡溢出,转移至 50 mL 比色管中,用水稀释至标线。

向上述比色管中加入 2 mL 二苯碳酰二肼丙酮溶液(37.3.15),迅速摇匀,放置 10 min 左右,用 10 mm 比色皿,于 540 nm 处,以全程序空白溶液为参比测定吸光度。

37.6.3 标准曲线

分别吸取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.00 mL 铬标准使用溶液(37.3.18)于 50 mL 比色管中,加入 0.5 mL 硫酸溶液(37.3.11)及 0.5 mL 磷酸溶液(37.3.10),用水稀释至标线。然后加入 2 mL 二苯碳酰二肼丙酮溶液(37.3.15),迅速摇匀,放置 10 min 左右,用 10 mm 比色皿,于 540 nm 处,以去离子水为参比测定吸光度。绘制铬含量对吸光度的曲线。

37.6.4 空白试验

用去离子水代替试样,采用和(37.6.1)相同步骤和试剂制备全程序空白溶液,并按步骤(37.6.2)进行测定。

37.7 计算

污泥中铬的含量 ω,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(44)计算:

$$\omega = \frac{M \times V_0}{V \times W \times (1 - f)} \dots\dots\dots(44)$$

式中:

M ——从标准曲线上查得铬的含量的数值,单位为微克(μg);

V_0 ——试样定容体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——测定时取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

W ——试样质量的数值,单位为克(g);

f ——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

37.8 精密度和准确度

4 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 100.0 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 4.9% ,平均值为 205.3 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 5.9% 。样品的加标回收率范围为 $86.0\% \sim 118.0\%$ 。

37.9 注意事项

所用玻璃器皿不能用重铬酸钾洗液洗涤,可用硝酸、硫酸混合液或洗涤剂洗涤。洗涤后要用蒸馏水冲洗干净,玻璃器皿内壁要求光洁,防止铬被吸附。

38 城市污泥 铬及其化合物的测定 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

38.1 范围

本方法规定了经王水-过氧化氢微波高压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的铬及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中铬及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.008 mg/L 。

本方法中很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到 1000 mg/L 也不影响测定。

38.2 原理

样品经王水-过氧化氢微波高压消解,然后将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬,被分析元素铬在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素铬的浓度。

38.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

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

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

38.3.3 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

38.3.4 王水:100 mL 硝酸(38.3.1)+300 mL 盐酸(38.3.2)。

38.3.5 硝酸溶液(1+49):量取 20 mL 硝酸(38.3.1),溶于 980 mL 去离子水中,混匀。

38.3.6 硝酸溶液(1+1):量取 100 mL 硝酸(38.3.1),溶于 100 mL 去离子水中,混匀。

38.3.7 铬标准贮备液($\rho_{\text{Cr}}=0.1000 \text{ mg/mL}$):准确称取经 120°C 烘干 2 h 后并恒重的基准重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0.2829 g ,用水溶解后,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

38.3.8 铬标准使用液($\rho_{\text{Cr}}=10.00 \mu\text{g/mL}$):吸取铬标准贮备液(38.3.7) 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(38.3.5)稀释至标线,摇匀,此溶液可保存 3 个月。

38.3.9 氩气(Ar):纯度为 99.99% 。

38.4 仪器

38.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

38.4.2 微波消解系统。

38.4.3 天平:感量 0.000 1 g。

38.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

38.4.5 尼龙筛:80 目至 100 目。

38.4.6 玛瑙研钵。

38.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(38.4.5),混匀备用。

38.6 步骤

38.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 制备好的污泥样品置于消解罐中。在通风橱内向盛有样品的消解罐中加入少许去离子水润湿样品,沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢(38.3.3),摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入 10 mL 王水(38.3.4),使酸和样品充分混合均匀,盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,选择适当的功率进行消解。消解结束待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

38.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(38.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

38.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

38.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中铬的大概浓度范围。

38.6.3.2 校准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入铬标准使用溶液(38.3.8),用硝酸溶液(38.3.5)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(38.6.3.1)所测定铬的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制校准曲线。

38.6.4 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中铬的浓度。

38.7 计算

污泥中铬的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(45)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots(45)$$

式中:

C——在校准曲线上查得铬的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C₀——在校准曲线上查得空白试液中铬的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

38.8 准确度和精密度

5 个实验室分别对平均值为 109.6 mg/kg 的统一样品进行了测定,实验室间相对标准偏差为 8.7%。样品的加标回收率范围为 96.2%~109.0%。

39 城市污泥 镉及其化合物的测定 常压消解后原子吸收分光光度法

39.1 范围

本方法规定了经硝酸-过氧化氢-盐酸高压消解后,用火焰原子吸收分光光度法测定城市污泥中的

镉及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中镉及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.05 mg/L。

本方法中,高浓度钙会抑制镉的吸收,可用氘灯或塞曼效应背景校正仪器扣除。

39.2 原理

样品经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解,然后,将消解液喷入空气-乙炔火焰中。在高温火焰下,镉化合物离解为基态原子,该基态原子蒸气吸收从镉空心阴极灯射出的特征波长的光,吸收度的大小与火焰中镉基态原子含量成正比,可从校准曲线查得被测元素镉的含量。

39.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

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

39.3.2 硝酸溶液(1+1):量取 100 mL 硝酸(39.3.1),溶于 100 mL 去离子水中,混匀。

39.3.3 硝酸溶液(1+499):量取 2 mL 硝酸(39.3.1),溶于 998 mL 去离子水中,混匀。

39.3.4 硝酸溶液(1+99):量取 1 mL 硝酸(39.3.1),溶于 99 mL 去离子水中,混匀。

39.3.5 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

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

39.3.7 镉标准贮备液($\rho_{\text{Cd}}=1.000\text{ mg/mL}$):准确称取(1.000 0±0.000 1)g 光谱纯金属镉于烧杯中,加入硝酸溶液(39.3.2)20 mL,温热,待完全溶解后,移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

39.3.8 镉标准使用液($\rho_{\text{Cd}}=10.00\text{ mg/L}$):吸取镉标准贮备液(39.3.7)10.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(39.3.4)稀释至标线,摇匀,此溶液可保存 3 个月。

39.3.9 乙炔(C_2H_2):纯度为 99.9%。

39.4 仪器

39.4.1 原子吸收分光光度计。

39.4.2 镉空心阴极灯。

39.4.3 空气压缩机:备有除水、除油和除尘装置。

39.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

39.4.5 电热板。

39.4.6 天平:感量 0.000 1 g。

39.4.7 尼龙筛:80 目至 100 目。

39.4.8 玛瑙研钵。

39.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(39.4.7),混匀备用。

39.6 步骤

39.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g~0.500 0 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中。在通风橱内向盛有样品的烧杯中加入 1 mL 去离子水湿润样品,加入硝酸(39.3.2)10 mL,盖上玻璃表面皿于电热板上加热 10 min。冷却后再加入 5 mL 硝酸(39.3.1),盖上玻璃表面皿加热 30 min。此时的棕黄色烟雾为硝酸氧化样品所产生。重复

此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成。冷却后加入少许去离子水及过氧化氢(39.3.5),加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈。注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸(39.3.6),盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 去离子水,加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

39.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(39.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

39.6.3 校准系列的制备

在 100 mL 容量瓶中,分别加入适量镉标准使用液(39.3.8),用硝酸溶液(39.3.4)稀释至标线,配制至少 5 个标准工作溶液。其各点浓度分别为:0 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L。

39.6.4 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,测定校准曲线系列溶液、空白试液及样品试液的吸光度。

39.7 计算

污泥中镉的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(46)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots(46)$$

式中:

C——在校准曲线上查得镉的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C₀——在校准曲线上查得空白试液中镉的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

39.8 精密度和准确度

6 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 3.42 mg/kg 的样品,实验室内相对标准偏差为 6.1%,平均值为 4.11 mg/kg 的样品,实验室内相对标准偏差为 4.9%。样品的加标回收率范围为 86.9%~103%。

40 城市污泥 镉及其化合物的测定 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

40.1 范围

本方法规定了经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的镉及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中镉及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.009 mg/L。

本方法中很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到 1 000 mg/L 也不影响测定。

40.2 原理

样品经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解,然后将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬,被分析元素镉在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素镉的浓度。

40.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

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

40.3.2 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

40.3.3 硝酸溶液(1+1):量取 50 mL 硝酸(40.3.1),溶于 50 mL 去离子水中,混匀。

40.3.4 硝酸溶液(1+49):量取 20 mL 硝酸(40.3.1),溶于 980 mL 去离子水中,混匀。

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

40.3.6 氩气(Ar):纯度为 99.99%。

40.3.7 镉标准贮备液($\rho_{\text{Cd}}=0.1000\text{ mg/mL}$):准确称取(1.0000 ± 0.0001)g 光谱纯金属镉于烧杯中,加入硝酸溶液(40.3.3)20 mL,温热,待完全溶解后,转至 1 000 mL 容量瓶中用水定容至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

40.3.8 镉标准使用液($\rho_{\text{Cd}}=10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取镉标准贮备液(40.3.7)1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(40.3.4)稀释至标线,摇匀,此溶液可保存 3 个月。

40.4 仪器

40.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

40.4.2 电热板。

40.4.3 天平:感量 0.000 1 g。

40.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

40.4.5 尼龙筛:80 目至 100 目。

40.4.6 玛瑙研钵。

40.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(40.4.5),混匀备用。

40.6 步骤

40.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中。在通风橱内,向盛有样品的烧杯中加入 1 mL 去离子水湿润样品,加入硝酸(40.3.3)10 mL,盖上玻璃表面皿于电热板上加热 10 min。冷却后再加入 5 mL 硝酸(40.3.1),盖上玻璃表面皿加热 30 min。此时的棕黄色烟雾为硝酸氧化样品所产生。重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成。冷却后加入少许去离子水及过氧化氢(40.3.2),加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈。注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸(40.3.5),盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 去离子水,加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

40.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(40.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

40.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

40.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中镉的大概浓度范围。

40.6.3.2 校准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入镉标准使用溶液(40.3.8),用硝酸溶液(40.3.4)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(40.6.3.1)所测定镉的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制校准曲线。

40.6.3.3 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中镉的浓度。

40.7 计算

污泥中镉的含量 ω , 单位为毫克每千克(mg/kg), 按式(47)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots(47)$$

式中:

C——在校准曲线上查得镉的含量的数值, 单位为毫克每升(mg/L);

C₀——在校准曲线上查得空白试液中镉的含量的数值, 单位为毫克每升(mg/L);

V——试液定容的体积的数值, 单位为毫升(mL);

m——称取试样的质量的数值, 单位为克(g);

f——试样的含水率的数值, 以小数表示, 测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

40.8 准确度和精密度

4 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定, 平均值为 2.35 mg/kg 的样品, 实验室间相对标准偏差为 9.0%, 平均值为 3.05 mg/kg 的样品, 实验室间相对标准偏差为 2.3%。样品的加标回收率范围为 90.2%~108%。

41 城市污泥 镉及其化合物的测定 微波高压消解后原子吸收分光光度法

41.1 范围

本方法规定了经王水-过氧化氢微波高压消解后, 用火焰原子吸收分光光度法测定城市污泥中的镉及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中镉及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.05 mg/L。

本方法中, 高浓度钙会抑制镉的吸收, 可用氘灯或塞曼效应背景校正仪器扣除。

41.2 原理

样品经王水-过氧化氢微波高压消解, 然后, 将消解液喷入空气-乙炔火焰中。在火焰的高温下, 镉化合物离解为基态原子, 该基态原子蒸气吸收从镉空心阴极灯射出的特征波长的光, 吸收度的大小与火焰中镉基态原子含量成正比, 可从校准曲线查得被测元素镉的含量。

41.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外, 均使用符合国家标准和分析试剂和去离子水或同等纯度的水。

41.3.1 硝酸(HNO₃): $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$, 优级纯。

41.3.2 硝酸溶液(1+1): 量取 50 mL 硝酸(41.3.1), 溶于 50 mL 去离子水中, 混匀。

41.3.3 硝酸溶液(1+499): 量取 2 mL 硝酸(41.3.1), 溶于 998 mL 去离子水中, 混匀。

41.3.4 硝酸溶液(1+99): 量取 10 mL 硝酸(41.3.1), 溶于 990 mL 去离子水中, 混匀。

41.3.5 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ 。

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

41.3.7 王水: 100 mL 硝酸(41.3.1)+300 mL 盐酸(41.3.6)。

41.3.8 镉标准贮备液($\rho_{\text{Cd}} = 1.000 \text{ mg/mL}$): 准确称取(1.000 0 ± 0.000 1)g 光谱纯金属镉于烧杯中, 加入硝酸溶液(41.3.2)20 mL, 温热, 待完全溶解后, 移至 1 000 mL 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

41.3.9 镉标准使用液($\rho_{\text{Cd}} = 10.00 \text{ mg/L}$): 吸取镉标准贮备液(41.3.8)10.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液(41.3.4)稀释至标线, 摇匀, 此溶液可保存 3 个月。

41.3.10 乙炔(C₂H₂): 纯度为 99.9%。

41.4 仪器

41.4.1 原子吸收分光光度计。

- 41.4.2 镉空心阴极灯。
- 41.4.3 空气压缩机:备有除水、除油和除尘装置。
- 41.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均应经硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后以去离子水洗净。
- 41.4.5 微波消解系统。
- 41.4.6 天平:感量 0.000 1 g。
- 41.4.7 尼龙筛:80 目至 100 目。
- 41.4.8 玛瑙研钵。
- 41.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(41.4.7),混匀备用。

41.6 分析步骤

41.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 制备好的污泥样品置于消解罐中。在通风橱内向盛有样品的消解罐中加入少许去离子水润湿样品,沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢(41.3.5),摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入 10 mL 王水(41.3.7),使酸和样品充分混合均匀,盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,选择适当的功率进行消解。消解结束待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

41.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(41.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

41.6.3 校准系列的制备

在 100 mL 容量瓶中,分别加入适量镉标准使用液(41.3.9),用硝酸溶液(41.3.3)稀释至标线,配制至少 5 个标准工作溶液。其各点浓度分别为:0 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L。

41.6.4 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,测定校准曲线系列溶液、空白试液及样品试液的吸光度。

41.7 计算

污泥中镉的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(48)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots(48)$$

式中:

- C ——在校准曲线上查得镉的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中镉的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);
- m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);
- f ——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

41.8 精密度和准确度

4 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 3.82 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 7.4%,平均值为 5.19 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 7.6%。样品的加标

回收率范围为 91.9%~112%。

42 城市污泥 镉及其化合物的测定 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

42.1 范围

本方法规定了经王水-过氧化氢微波高压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的镉及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中镉及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.005 mg/L。

本方法中很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到 1 000 mg/L 也不影响测定。

42.2 原理

样品经王水-过氧化氢微波高压消解,然后将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬,被分析元素镉在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素镉的浓度。

42.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

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

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

42.3.3 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

42.3.4 王水:100 mL 硝酸(42.3.1)+300 mL 盐酸(42.3.2)。

42.3.5 硝酸溶液(1+49):量取 20 mL 硝酸(42.3.1),溶于 980 mL 去离子水中,混匀。

42.3.6 硝酸溶液(1+1):量取 100 mL 硝酸(42.3.1),溶于 100 mL 去离子水中,混匀。

42.3.7 镉标准贮备液($\rho_{\text{Cd}}=1.000\text{ mg/mL}$):准确称取(1.000 0±0.000 1)g 光谱纯金属镉于烧杯中,加入硝酸溶液(42.3.6)20 mL,温热,待完全溶解后,转至 1 000 mL 容量瓶中用水定容至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

42.3.8 镉标准使用液($\rho_{\text{Cd}}=10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取镉标准贮备液(42.3.7)1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(42.3.5)稀释至标线,摇匀,此溶液可保存 3 个月。

42.3.9 氩气(Ar):纯度为 99.99%。

42.4 仪器

42.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

42.4.2 微波消解系统。

42.4.3 天平:感量 0.000 1 g。

42.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

42.4.5 尼龙筛:80 目至 100 目。

42.4.6 玛瑙研钵。

42.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(42.4.5),混匀备用。

42.6 步骤

42.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 制备好的污泥样品置于消解罐中。在通风橱内向盛有样品的消解罐

中加入少许去离子水润湿样品,沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢(42.3.3),摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入 10 mL 王水(42.3.4),使酸和样品充分混合均匀,盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,选择适当的功率进行消解。消解结束待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

42.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(42.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

42.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

42.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中镉的大概浓度范围。

42.6.3.2 校准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入镉标准使用溶液(42.3.8),用硝酸溶液(42.3.5)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(42.6.3.1)所测定镉的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制校准曲线。

42.6.4 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中镉的浓度。

42.7 计算

污泥中镉的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(49)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots(49)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得镉的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中镉的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

42.8 准确度和精密度

4 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 2.92 mg/kg 的样品,实验室内相对标准偏差为 3.5%,平均值为 3.41 mg/kg 的样品,实验室内相对标准偏差为 3.0%。样品的加标回收率范围为 93.3%~105%。

43 城市污泥 总汞的测定 常压消解后原子荧光法

43.1 范围

本方法规定了经高锰酸钾常压消解后,用氢化物发生原子荧光光度法测定城市污泥中的总汞。

本方法适用于城市污水处理厂污泥及城市其他污泥中的总汞的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.005 $\mu\text{g/L}$ 。

激发态汞原子与其他分子如 O_2 、 CO_2 、 CO 等碰撞发生能量传递造成荧光猝灭,降低汞的测定灵敏度,本方法采用高纯氩气作载气并采用封闭式进样方法以消除干扰。

43.2 原理

在一定的条件下,高锰酸钾可将试样中的汞氧化,使所含汞全部转化为二价无机汞,用盐酸羟胺还原过剩的氧化剂,再用硼氢化钾将二价汞还原为气态汞,用氩气作载气将其导入电热石英炉中进行原子化。这些原子蒸气受到光源特征辐射线的照射而被激发。受激发原子从激发态返回基态,发射出一定波长的原子荧光。产生的原子荧光强度与试样中汞的含量成正比,可从校准曲线查得被测元素汞的含量。

43.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度

的水。

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

43.3.2 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84\text{ g/mL}$,优级纯。

43.3.3 硫硝混合酸(2+1):将 50 mL 硝酸(43.3.1)缓慢加入到 100 mL 硫酸(43.3.2)中,搅拌均匀,冷却后装入 300 mL 细口棕色瓶。

43.3.4 高锰酸钾溶液($\rho=50\text{ g/L}$):将 5 g 高锰酸钾(KMnO_4 ,优级纯)用去离子水溶解并稀释至 100 mL。

43.3.5 盐酸羟胺溶液($\rho=100\text{ g/L}$):将 10 g 盐酸羟胺($\text{H}_2\text{NOH}\cdot\text{HCl}$)用水溶解并稀释至 100 mL。

43.3.6 硝酸溶液(1+1):量取 100 mL 硝酸(43.3.1),溶于 100 mL 去离子水中,混匀。

43.3.7 硝酸溶液(1+19):量取 25 mL 硝酸(43.3.1),溶于 475 mL 去离子水中,混匀。

43.3.8 硼氢化钾溶液:称取 1 g 氢氧化钾(KOH)用 200 mL 水溶解后,加入 4 g 硼氢化钾(KBH_4)继续溶解,过滤后使用。现用现配。

43.3.9 汞标准固定液:将 0.5 g 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)溶于 950 mL 去离子水,再加入 50 mL 硝酸(43.3.1),摇匀。

43.3.10 汞标准贮备液($\rho_{\text{Hg}}=100.0\text{ }\mu\text{g/mL}$):称取在硅胶干燥器中放置过夜的 0.135 4 g 氯化汞(HgCl_2),用固定液(43.3.9)溶解后,转移到 1 000 mL 容量瓶中,再用固定液(43.3.9)稀释至标线,摇匀。

43.3.11 汞标准中间液($\rho_{\text{Hg}}=10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取汞标准贮备液(43.3.10)10.0 mL,于 100 mL 容量瓶中,加固定液(43.3.9)稀释至标线,摇匀。

43.3.12 汞标准使用液($\rho_{\text{Hg}}=1.000\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取汞标准中间液(43.3.11)10.00 mL,于 100 mL 容量瓶中,加固定液(43.3.9)稀释至标线,摇匀。现用现配。

43.3.13 氩气(Ar):纯度不低于 99.9%。

43.4 仪器

43.4.1 玛瑙研钵。

43.4.2 尼龙筛:80 目至 100 目。

43.4.3 电热板。

43.4.4 天平:感量 0.000 1 g。

43.4.5 原子荧光光度计。

43.4.6 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

43.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(43.4.2),混匀备用。

43.6 步骤

43.6.1 样品试液的制备

称取(0.050 0±0.010 0)g 污泥样品于 100 mL 锥形瓶中,加入硫硝混合酸(43.3.3)2 mL,待剧烈反应停止后(反应不剧烈时,可适当加热),加 5 mL 去离子水和 3 mL 高锰酸钾溶液(43.3.4),在瓶口插一三角漏斗,在电热板上加热分解,并煮沸 5 min。若紫红色褪去,应随时补加高锰酸钾溶液,以保持有过量高锰酸钾存在。取下放冷,滴加盐酸羟胺溶液(43.3.5)至紫红色褪去,移入 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸溶液(43.3.1),定容待测。

43.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(43.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

43.6.3 校准系列的配制

在6个100 mL容量瓶中,分别加入0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL汞标准使用液(43.3.12),用硝酸溶液(43.3.7)稀释定容。

43.6.4 测定

43.6.4.1 校准曲线测定

根据仪器操作要求,以硝酸溶液(43.3.7)为介质,依次测量校准曲线系列溶液,记录相应的荧光强度,绘制校准曲线。

43.6.4.2 样品测定

同样方法测定空白及样品,记录相应的荧光强度,在校准曲线上查得相应的汞的含量。

43.7 结果表示

污泥中总汞的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(50)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f) \times 1000} \dots\dots\dots(50)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得总汞含量的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中总汞的含量的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法2。

计算结果表示到小数点后两位。

43.8 精密度与准确度

7个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为13.2 mg/kg的样品,实验室间相对标准偏差为8.8%,平均值为5.46 mg/kg的样品,实验室间相对标准偏差为1.6%。样品的加标回收率范围为89.5%~110.0%。

43.9 注意事项

43.9.1 实验要求用水和试剂的纯度较高,而且其用量应尽可能的少,以降低空白值。

43.9.2 硼氢化钾溶液浓度越低,灵敏度越高,同时可降低各种干扰。

43.9.3 汞灯须预热20 min,以降低灯漂移产生的测量误差。可采用大电流预热,小电流测定。

43.9.4 滴加盐酸羟胺溶液时应小心勿过量。因为过量的盐酸羟胺会还原汞离子,导致汞的损失。

43.9.5 还原剂也可用硼氢化钠和氢氧化钠配制,其中硼氢化钠浓度是硼氢化钾浓度的70%,氢氧化钠浓度与氢氧化钾浓度一致。

44 城市污泥 砷及其化合物的测定 常压消解后原子荧光法

44.1 范围

本方法规定了经硝酸-高氯酸常压消解后,用氢化物原子荧光光度法测定城市污泥中的砷及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中砷及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为0.04 $\mu\text{g/L}$ 。

本方法中, Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Au^{3+} 、 Hg^{2+} 等对测定有干扰,可加硫脲消除。

44.2 原理

样品经硝酸-高氯酸常压消解,然后将消解液置于氢化物发生器中,加入还原剂硼氢化钾发生反应,

砷被还原成砷化氢气体,用氩气作载气将砷化氢气体导入电热石英炉中进行原子化,受热的砷化氢解离成砷的气态原子。这些原子蒸气受到光源特征辐射线的照射而被激发。受激发原子从激发态返回基态,发射出一定波长的原子荧光。产生的原子荧光强度与试样中砷的含量成正比,可从校准曲线查得被测元素砷的含量。

44.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

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

44.3.2 盐酸溶液(1+4):量取 200 mL 盐酸(44.3.1),溶于 800 mL 去离子水中,混匀。

44.3.3 盐酸溶液(1+19):量取 50 mL 盐酸(44.3.1),溶于 950 mL 去离子水中,混匀。

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

44.3.5 硝酸溶液(1+1):量取 100 mL 硝酸(44.3.4),溶于 100 mL 去离子水中,混匀。

44.3.6 高氯酸(HClO_4): $\rho=1.68\text{ g/mL}$,优级纯。

44.3.7 氢氧化钾溶液($\rho=200\text{ g/L}$):称取 20 g 氢氧化钾(KOH,优级纯)溶于 100 mL 去离子水。

44.3.8 硫脲-抗坏血酸混合液:分别称取 20 g 硫脲(H_2NCSH_2 ,优级纯),20 g 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$,优级纯)于烧杯中,加入 200 mL 水溶解。

44.3.9 硼氢化钾溶液:称取 1 g 氢氧化钾(KOH)用 200 mL 水溶解后,加入 4 g 硼氢化钾(KBH_4)继续溶解,过滤后使用。现用现配。

44.3.10 砷标准贮备液($\rho_{\text{As}}=1.000\text{ mg/mL}$):称取 1.320 g 在 110°C 烘干 2 h 的三氧化二砷(As_2O_3)溶解于 25 mL 氢氧化钾溶液(44.3.7)中,用盐酸溶液(44.3.2)稀释至 1 000 mL,摇匀。

44.3.11 砷标准中间液($\rho_{\text{As}}=10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取砷标准贮备液(44.3.10)1.00 mL,于 100 mL 容量瓶中,加盐酸溶液(44.3.3)稀释至标线,摇匀。

44.3.12 砷标准使用液($\rho_{\text{As}}=1.000\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取砷标准中间液(44.3.11)10.00 mL,于 100 mL 容量瓶中,加盐酸溶液(44.3.3)稀释至标线,摇匀。现用现配。

44.3.13 氩气(Ar):纯度为 99.9%。

44.4 仪器

44.4.1 玛瑙研钵。

44.4.2 尼龙筛:80 目至 100 目。

44.4.3 电热板。

44.4.4 天平:感量 0.000 1 g。

44.4.5 原子荧光光度计。

44.4.6 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

44.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(44.4.2),混匀备用。

44.6 步骤

44.6.1 样品试液的制备

准确称取($0.050\ 0\pm 0.010\ 0$)g 污泥样品置于 100 mL 锥形瓶中,加入 2 mL 高氯酸(44.3.6)和 5 mL 硝酸(44.3.4),摇匀,盖上表面皿,移至电热板上加热分解,待高氯酸的白烟冒尽后,取下锥形瓶稍冷,加入 2 mL 盐酸溶液(44.3.2),继续加热至棕红色烟雾冒尽,取下放冷,转移至 50 mL 容量瓶中,加

2.5 mL 盐酸(44.3.1)和 10 mL 硫脲-抗坏血酸混合液(44.3.8),用去离子水定容,放置 30 min 后进行测定。

44.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(44.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

44.6.3 校准系列的配制

在 6 个 100 mL 容量瓶中,分别加入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 砷标准使用液(44.3.12),用盐酸溶液(44.3.3)稀释定容。

44.6.4 测定

44.6.4.1 校准曲线的绘制

根据仪器操作要求,以盐酸溶液(44.3.3)为介质,依次测定校准曲线系列溶液,记录相应的荧光强度,绘制校准曲线。

44.6.4.2 样品测定

同样方法测定空白及样品,记录相应的荧光强度,在校准曲线上查得相应的砷的含量。

44.6.5 计算

污泥中砷的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(51)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f) \times 1000} \quad \dots\dots\dots(51)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得砷的含量的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中砷的含量的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——样品定容体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

44.7 精密度与准确度

6 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 20.8 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 12.0%,平均值为 12.7 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 5.4%。样品的加标回收率范围为 81.3%~105.9%。

44.8 注意事项

44.8.1 用硝酸-高氯酸溶样时应注意加热温度,高氯酸冒烟温度不宜太高,大于 200℃时试样中被测元素可能受高温而挥发,影响测定结果。

44.8.2 加入混合液时应注意摇匀使其溶解,因试样经高氯酸和硝酸分解后砷一般以高价态存在,As⁵⁺只部分被还原。而 As⁵⁺必须还原成低价后才能有效地生成砷化氢,所以要加入盐酸和混合液进行预还原。预还原受酸度影响较大,盐酸酸度选择在 5%~10%。可根据具体情况加大混合液的浓度。

44.8.3 还原剂也可用硼氢化钠和氢氧化钠配制,其中硼氢化钠浓度是硼氢化钾浓度的 70%,氢氧化钠浓度与氢氧化钾浓度一致。

45 城市污泥 砷及其化合物的测定 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

45.1 范围

本方法规定了经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的砷及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中砷及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.015 mg/L。

本方法中很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到 1 000 mg/L 也不影响测定。

45.2 原理

样品经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解,然后将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬,被分析元素砷在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素砷的浓度。

45.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

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

45.3.2 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

45.3.3 硝酸溶液(1+49):量取 20 mL 硝酸(45.3.1),溶于 980 mL 去离子水中,混匀。

45.3.4 硝酸溶液(1+1):量取 50 mL 硝酸(45.3.1),溶于 50 mL 去离子水中,混匀。

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

45.3.6 氢氧化钠溶液($\rho=10\text{ g/L}$):称取 10 g 氢氧化钠溶于水,定容至 1 000 mL 容量瓶中。

45.3.7 氩气(Ar):纯度为 99.99%。

45.3.8 砷标准贮备液($\rho_{\text{As}}=0.5000\text{ mg/mL}$):准确称取经 105℃ 烘干 2 h 后的三氧化二砷(As_2O_3) 0.3301 g,置于 50 mL 烧杯中,加入 20 mL 氢氧化钠溶液(45.3.6),加热溶解,用 20 mL 硝酸溶液(45.3.3)酸化至弱酸性,全量转入 50 mL 容量瓶中,加入硝酸(45.3.3)至标线,混匀,此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

45.3.9 砷标准使用液($\rho_{\text{As}}=10.00\text{ mg/L}$):吸取 1.00 mL 砷标准贮备液(45.3.8)于 50 mL 容量瓶中,加入硝酸溶液(45.3.3)至标线,混匀,此溶液可保存 3 个月。

45.4 仪器

45.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

45.4.2 电热板。

45.4.3 天平:感量 0.0001 g。

45.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

45.4.5 尼龙筛:80 目至 100 目。

45.4.6 玛瑙研钵。

45.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(45.4.5),混匀备用。

45.6 步骤

45.6.1 样品试液的制备

称取 0.1000 g 至 0.3000 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中。在通风橱内,向盛有样品的烧杯中加入 1 mL 去离子水湿润样品,加入硝酸(45.3.4)10 mL,盖上玻璃表面皿于电热板上加热 10 min。冷却后再加入 5 mL 硝酸(45.3.1),盖上玻璃表面皿加热 30 min。此时的棕黄色烟雾为硝酸氧化样品所产生。重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成。冷却后加入少许去离子水及过氧化氢(45.3.2),加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈。注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸(45.3.5),盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 去离子水,加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

45.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(45.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

45.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

45.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中砷的大概浓度范围。

45.6.3.2 校准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入砷标准使用液(45.3.9),用硝酸溶液(45.3.3)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(45.6.3.1)所测定砷的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制校准曲线。

45.6.3.3 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中砷的浓度。

45.7 计算

污泥中砷的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(52)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots (52)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得砷的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中砷的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——污泥含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

45.8 准确度和精密度

5 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 18.7 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 4.4%,平均值为 10.9 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 6.5%。样品的加标回收率范围为 88.3%~101.8%。

46 城市污泥 砷及其化合物的测定 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

46.1 范围

本方法规定了经王水-过氧化氢微波高压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的砷及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中砷及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.012 mg/L。

本方法中很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到 1 000 mg/L 也不影响测定。

46.2 原理

样品经王水-过氧化氢微波高压消解,然后将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬,被分析元素砷在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素砷的浓度。

46.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

46.3.1 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。

46.3.2 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。

46.3.3 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

46.3.4 硝酸溶液(1+49):量取 20 mL 硝酸(46.3.1),溶于 980 mL 去离子水中,混匀。

46.3.5 王水:100 mL 硝酸(46.3.1)+300 mL 盐酸(46.3.2)。

46.3.6 氢氧化钠溶液($\rho=10\text{ g/L}$):称取 10 g 氢氧化钠溶于水,定容至 1 000 mL 容量瓶中。

46.3.7 氩气(Ar):纯度为 99.99%。

46.3.8 砷标准贮备液($\rho_{As}=0.5000\text{ mg/mL}$):准确称取经 105℃ 烘干 2 h 后的三氧化二砷(As_2O_3) 0.3301 g,置于 50 mL 烧杯中,加入 20 mL 氢氧化钠溶液(46.3.6),加热溶解,用 20 mL 硝酸溶液(46.3.4)酸化至弱酸性,全部转入 50 mL 容量瓶中,加入硝酸(46.3.4)至标线,混匀,此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

46.3.9 砷标准使用溶液($\rho_{As}=10.00\text{ mg/L}$):吸取 1.00 mL 砷标准贮备液(46.3.8)于 50 mL 容量瓶中,加入硝酸溶液(46.3.4)至标线,混匀,此溶液可保存 3 个月。

46.4 仪器

46.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

46.4.2 微波消解系统。

46.4.3 天平:感量 0.0001 g。

46.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

46.4.5 尼龙筛:80 目至 100 目。

46.4.6 玛瑙研钵。

46.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(46.4.5),混匀备用。

46.6 步骤

46.6.1 样品试液的制备

称取 0.1000 g 至 0.3000 g 制备好的污泥样品置于消解罐中。在通风橱内向盛有样品的消解罐中加入少许去离子水润湿样品,沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢(46.3.3),摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入 10 mL 王水(46.3.5),使酸和样品充分混合均匀,盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,选择适当的功率进行消解。消解结束待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

46.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(46.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

46.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

46.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中砷的大概浓度范围。

46.6.3.2 校准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入砷标准使用溶液(46.3.9),用硝酸溶液(46.3.4)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(46.6.3.1)所测定砷的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制校准曲线。

46.6.3.3 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中砷的浓度。

46.7 计算

污泥中砷的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(53)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots(53)$$

式中:

C——在校准曲线上查得砷的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中砷的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——污泥含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

46.8 准确度和精密度

5 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为 25.2 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 11.7%,平均值为 23.1 mg/kg 的样品,实验室间相对标准偏差为 1.2%。样品的加标回收率范围为 90.0%~109.0%。

47 城市污泥 硼及其化合物的测定 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

47.1 范围

本方法规定了城市污泥经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定其中的硼及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中硼及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.009 mg/L。

本方法很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到 1 000 mg/L 也不影响测定。

47.2 原理

样品经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解,然后将消解液直接吸入电感耦合等离子体焰炬,被分析元素硼在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素硼的浓度。

47.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

47.3.1 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。

47.3.2 过氧化氢溶液; $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

47.3.3 硝酸溶液(1+1):量取 50 mL 硝酸(47.3.1),溶于 50 mL 去离子水中,混匀。

47.3.4 硝酸溶液(1+49):量取 20 mL 硝酸(47.3.1),溶于 980 mL 去离子水中,混匀。

47.3.5 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。

47.3.6 氩气(Ar):纯度为 99.99%。

47.3.7 硼标准贮备液($\rho_B=0.1000$ mg/mL):称取 0.5716 g 无水硼酸(H_3BO_3),溶于去离子水中,稀释至 1 000 mL,混匀,此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

注: H_3BO_3 在 105℃ 干燥时要损失重量,要使用符合 ACS 规格的试剂。并把瓶塞塞紧,防止大气中的水分进入瓶内。

47.3.8 硼标准使用溶液($\rho_B=1.000$ $\mu\text{g}/\text{mL}$):吸取 1.00 mL 硼标准贮备溶液(47.3.7)于 100 mL 容量瓶中,加入硝酸溶液(47.3.4)至标线,混匀,此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存,可保存 3 个月。

47.4 仪器

47.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

47.4.2 电热板。

47.4.3 天平:感量 0.0001 g。

47.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

47.4.5 尼龙筛:80 目至 100 目。

47.4.6 玛瑙研钵。

47.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(47.4.5),混匀备用。

47.6 步骤

47.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中。在通风橱内,向盛有样品的烧杯中加入 1 mL 去离子水湿润样品,加入硝酸(47.3.3)10 mL,盖上玻璃表面皿于电热板上加热 10 min。冷却后再加入 5 mL 硝酸(47.3.1),盖上玻璃表面皿加热 30 min。此时的棕黄色烟雾为硝酸氧化样品所产生。重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成。冷却后加入少许去离子水及过氧化氢(47.3.2),加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈。注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸(47.3.5),盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 去离子水,加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

47.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(47.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

47.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

47.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中硼的大概浓度范围。

47.6.3.2 校准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入硼标准使用溶液(47.3.8),用硝酸溶液(47.3.4)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(47.6.3.1)所测定硼的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制校准曲线。

47.6.3.3 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中硼的浓度。

47.7 计算

污泥中硼的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(54)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots(54)$$

式中:

- C——在校准曲线上查得硼的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- C₀——在校准曲线上查得空白试液中硼的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- V——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);
- m——称取试样的质量的数值,单位为克(g);
- f——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

47.8 准确度和精密度

3 个实验室分别对平均值为 20.8 mg/kg 的污泥统一样品进行了测定,实验室间相对标准偏差为 3.4%,样品的加标回收率范围为 89.6%~105.0%。

48 城市污泥 硼及其化合物的测定 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

48.1 范围

本方法规定了经王水-过氧化氢微波高压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的硼及其化合物。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中的硼及其化合物的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.006 mg/L。

本方法中很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到 1 000 mg/L 也不影响测定。

48.2 原理

样品经王水-过氧化氢微波高压消解,然后将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬,被分析元素硼在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素硼的浓度。

48.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

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

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

48.3.3 过氧化氢溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

48.3.4 硝酸溶液(1+49):量取 20 mL 硝酸(48.3.1),溶于 980 mL 去离子水中,混匀。

48.3.5 硝酸溶液(1+1):量取 50 mL 硝酸(48.3.1),溶于 50 mL 去离子水中,混匀。

48.3.6 王水:100 mL 硝酸(48.3.1)+300 mL 盐酸(48.3.2)。

48.3.7 氩气(Ar):纯度为 99.99%。

48.3.8 硼的标准贮备液($\rho_B=0.1000\text{ mg/mL}$):称取 0.5716 g 无水硼酸(H_3BO_3),溶于去离子水中,稀释至 1 000 mL,混匀,此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

注: H_3BO_3 在 105℃ 干燥时要损失重量,要使用符合 ACS 规格的试剂。并把瓶塞塞紧,防止大气中的水分进入瓶内。

48.3.9 硼标准使用溶液($\rho_B=1.000\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取 1.00 mL 硼标准贮备溶液(48.3.8)于 100 mL 容量瓶中,加入硝酸溶液(48.3.4)至标线,混匀,此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存,可保存 3 个月。

48.4 仪器

48.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

48.4.2 微波消解系统。

48.4.3 天平:感量 0.0001 g。

48.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

48.4.5 尼龙筛:80 目至 100 目。

48.4.6 玛瑙研钵。

48.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(48.4.5),混匀备用。

48.6 步骤

48.6.1 样品试液的制备

称取 0.1000 g 至 0.3000 g 制备好的污泥样品置于消解罐中。在通风橱内向盛有样品的消解罐中加入少许去离子水润湿样品,沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢(48.3.3),摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入 10 mL 王水(48.3.5),使酸和样品充分混合均匀,盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,选择适当的功率进行消解。消解结束待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

48.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(48.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

48.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

48.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中硼的大概浓度范围。

48.6.3.2 校准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入硼标准使用溶液(48.3.9),用硝酸溶液(48.3.4)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(48.6.3.1)所测定硼的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制校准曲线。

48.6.3.3 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中硼的浓度。

48.7 计算

污泥中硼的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(55)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots(55)$$

式中:

C——在校准曲线上查得硼的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C₀——在校准曲线上查得空白试液中硼的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

48.8 准确度和精密度

4 个实验室分别对平均值为 21.7 mg/kg 的污泥统一样品进行了测定,实验室间相对标准偏差为 3.9%,样品的加标回收率范围为 88.3%~107.1%。

49 城市污泥 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法

49.1 范围

本方法规定了经碱性过硫酸钾在 120℃~124℃消解后,用紫外分光光度法测定城市污泥中的总氮。

本方法适用于城市污水处理厂污泥及城市其他污泥中总氮的测定。

本方法可测定污泥中亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、无机铵盐及大部分有机含氮化合物中氮的总和。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.04 mg/L。

测定过程中干扰物主要是碘离子与溴离子,当污泥消解液中碘离子相对于总氮含量的 0.2 倍以上,溴离子相对于总氮含量的 3.4 倍以上有干扰。某些有机物在本法规定的测定条件下不能完全转化为硝酸盐时对测定有影响。样品中含有六价铬及三价铁离子时,可加入 5%盐酸羟胺溶液 1 mL~2 mL 以消除其对测定的影响。碳酸盐及碳酸氢盐对测定的影响,在加入一定量的盐酸后可消除。硫酸盐及氯化物对测定无影响。

49.2 原理

在 60℃以上水溶液中,过硫酸钾最终可分解产生硫酸氢钾和原子态氧。硫酸氢钾在溶液中离解而产生氢离子,在氢氧化钠的碱性介质中可促使分解过程趋于完全。分解出的原子态氧在 120℃~124℃条件下,可使样品中含氮化合物转化为硝酸盐,并且在此过程中有机物同时被氧化分解。用紫外分光光度法于波长 220 nm 和 275 nm 处,分别测出吸光度 A₂₂₀及 A₂₇₅,求出校正吸光度 A;A=A₂₂₀-2A₂₇₅。

本方法的摩尔吸光系数为 1.47×10³ L·mol⁻¹·cm⁻¹。

49.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准的分析纯试剂。

49.3.1 无氨水:按下述方法之一制备。

离子交换法:将蒸馏水通过一个强酸型阳离子交换树脂(氢型)柱,流出液收集在带有密封玻璃盖的玻璃瓶中。

蒸馏法:在1 000 mL蒸馏水中,加入0.10 mL硫酸(49.3.2),并在全玻璃蒸馏器中重蒸馏,弃去前50 mL馏出液,然后将馏出液收集在带有密封玻璃塞的玻璃瓶中。

49.3.2 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

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

49.3.4 碱性过硫酸钾溶液:称取40 g过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$),另称取15 g氢氧化钠,溶于无氨水中,稀释至1 000 mL,溶液存放在聚乙烯瓶内,最长可贮存一周。

49.3.5 盐酸(1+9):量取10 mL盐酸(49.3.3),溶于90 mL无氨水中,混匀。

49.3.6 硝酸钾标准贮备液($\rho_{\text{N}}=100.0\text{ mg/L}$):准确称取在 $105^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干3 h后的基准硝酸钾(KNO_3)0.7218 g,溶于无氨水中,移入1 000 mL容量瓶中,稀释至标线,在 $0^\circ\text{C}\sim 10^\circ\text{C}$ 暗处保存,或加入(1~2)mL三氯甲烷保存,可稳定6个月。

49.3.7 硝酸钾标准使用液($\rho_{\text{N}}=10.00\text{ mg/L}$):将硝酸钾标准贮备液(49.3.6)用无氨水稀释10倍而得,使用时配制。

49.4 仪器

49.4.1 紫外分光光度计。

49.4.2 医用手提式蒸汽灭菌器:压力为 $1.1\text{ kg/cm}^2\sim 1.4\text{ kg/cm}^2$,锅内温度相当于 $120^\circ\text{C}\sim 124^\circ\text{C}$ 。

49.4.3 天平:感量0.0001 g。

49.4.4 玻璃器皿:用盐酸溶液(1+9)或硫酸溶液(1+35)浸泡,清洗后再用无氨水冲洗数次。

49.4.5 尼龙筛:80目至100目。

49.4.6 玛瑙研钵。

49.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(49.4.5),混匀备用。

49.6 步骤

49.6.1 样品试液的制备

准确称取0.01 g试样(氮含量超过1 000 μg 时,可减少取样量)于250 mL具塞三角瓶中,加入100 mL无氨水、50 mL碱性过硫酸钾溶液(49.3.4)混匀,塞紧磨口塞,用布及绳等扎紧瓶塞,以防弹出。将三角瓶置于医用手提蒸汽灭菌器中,加热,使压力表指针到 $1.1\text{ kg/cm}^2\sim 1.4\text{ kg/cm}^2$,此时温度达 $120^\circ\text{C}\sim 124^\circ\text{C}$,保持此温度1 h后,停止加热。待压力表指针降至零后,开阀放气,移去外盖,取出三角瓶并冷至室温。

将消解样品过滤并移入250 mL容量瓶中,并用无氨水充分淋洗三角瓶和漏斗,一并移入容量瓶中,加盐酸(49.3.5)10 mL,用无氨水稀释定容,混匀静置。

49.6.2 空白试液的制备

用100 mL无氨水代替试样,采用和49.6.1相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

注:当测定在接近检测限时,必须控制空白实验的吸光度A不超过0.03,超过此值,要检查所用水、试剂、器皿和医用手提灭菌器的压力。

49.6.3 校准曲线

取一组25 mL具塞比色管中,分别加入硝酸钾标准使用溶液(49.3.7)0 mL、0.10 mL、0.30 mL、0.50 mL、0.70 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.00 mL,加无氨水稀释至10 mL,加入5 mL碱性过硫酸钾溶液(49.3.4)塞紧磨口塞,用布及绳等扎紧瓶塞,以防弹出。按步骤49.6.1进行

操作。

49.6.4 测定

在紫外分光光度计上,以无氨水做参比,用 10 mm 石英比色皿分别在波长为 220 nm 与 275 nm 处测定空白试液、校准曲线和样品试液的吸光度,并按下式分别求出试液的校正吸光度 A_s 和零浓度的校正吸光度 A_b 及其差值 A_r ,按校准系列 A_r 值与相应的 NO_3-N 浓度绘制校准曲线。在校准曲线上查得试液中相应的总氮的浓度。

$$A_s = A_{s220} - 2A_{s275}$$

$$A_b = A_{b220} - 2A_{b275}$$

$$A_r = A_s - A_b$$

式中:

A_{s220} ——试液在 220 nm 波长的吸光度;

A_{s275} ——试液在 275 nm 波长的吸光度;

A_{b220} ——零浓度空白试液在 220 nm 波长的吸光度;

A_{b275} ——零浓度空白试液在 275 nm 波长的吸光度。

49.7 计算

污泥中总氮的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(56)计算:

$$\omega = \frac{C \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots(56)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得总氮的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

49.8 准确度和精密度

6 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品作了测定,平均测定值为 32.51 mg/g 的样品,实验室间相对标准偏差为 6.6%;平均测定值为 31.67 mg/g 的样品,实验室间相对标准偏差为 8.2%。样品的加标回收率范围为 82.6%~104.4%。

50 城市污泥 总磷的测定 氢氧化钠熔融后钼锑抗分光光度法

50.1 范围

本方法规定了经氢氧化钠熔融后,用钼锑抗分光光度法测定城市污泥中的总磷。

本方法适用于城市污水处理厂污泥及城市其他污泥中总磷的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.020 mg/L。

砷含量大于 2 mg/L 有干扰,可用硫代硫酸钠除去。硫化物含量大于 2 mg/L 有干扰,在酸性条件下通氮气可以除去。六价铬大于 50 mg/L 有干扰,用亚硫酸钠除去。亚硝酸盐大于 1 mg/L 有干扰,用氧化消解或氯磺酸均可以除去。铁浓度为 20 mg/L,使结果偏低 5%;铜浓度达 10 mg/L 不干扰;氟化物小于 70 mg/L 也不干扰。水溶液中大多数常见离子对显色的影响可以忽略。

50.2 原理

污泥样品与氢氧化钠熔融,将污泥中含磷矿物及有机磷化合物全部转化为可溶性的正磷酸盐,用水和稀硫酸溶解熔块,在规定条件下样品试液与钼锑抗显色剂反应,生成磷钼蓝,用分光光度法定量测定。

50.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度

的水。

50.3.1 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

50.3.2 氢氧化钠(NaOH)。

50.3.3 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)。

50.3.4 钼酸铵 [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]。

50.3.5 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$,左旋,旋光度 $+21^\circ\sim 22^\circ$)。

50.3.6 碳酸钠溶液($\rho=100\text{ g/L}$):将10 g无水碳酸钠溶于水,并稀释至100 mL,摇匀。

50.3.7 硫酸溶液($\varphi=5\%$):吸取5 mL硫酸(50.3.1),缓缓加入到90 mL水中,摇匀,冷却后加水至100 mL。

50.3.8 硫酸溶液($c=3\text{ mol/L}$):量取168 mL硫酸(50.3.1)缓缓加入到盛有800 mL水的大烧杯中,不断搅拌,冷却后,再加水至1 000 mL。

50.3.9 二硝基酚指示剂($\rho=2.0\text{ g/L}$):称取0.2 g 2,6-二硝基酚溶于100 mL水。

50.3.10 酒石酸锶钾溶液($\rho=5.0\text{ g/L}$):称取0.5 g酒石酸锶钾溶于100 mL水。

50.3.11 硫酸钼铈贮备液:量取126 mL硫酸(50.3.1)缓缓加入到400 mL水中,摇匀,冷却。另称取磨细的钼酸铵(50.3.4)10 g溶于温度约 60°C 的300 mL水中,冷却。然后将硫酸溶液(50.3.8)缓缓倒入钼酸铵溶液中。再加入酒石酸锶钾溶液(50.3.10)100 mL,冷却后,加水稀释至1 000 mL,摇匀,贮于棕色试剂瓶中,此贮备液含钼酸铵10 g/L,硫酸 2.25 mol/L 。

50.3.12 钼铈抗显色剂:称取1.5 g抗坏血酸(50.3.5)溶于100 mL硫酸钼铈贮备液(50.3.11)中。此溶液有效期不长,宜用时现配。

50.3.13 磷标准贮备液($\rho_P=100.0\text{ }\mu\text{g/mL}$):称取0.439 0 g于 105°C 干燥2 h,在干燥器中放冷的磷酸二氢钾(KH_2PO_4),用水溶解后转移至1 000 mL容量瓶中,加入大约800 mL水、5 mL硫酸(50.3.1),用水稀释至标线并混匀。放入冰箱中可长期存放。

50.3.14 磷标准使用液($\rho_P=5.000\text{ }\mu\text{g/mL}$):吸取10.00 mL的磷标准贮备液(50.3.13)转移至200 mL容量瓶中,用水稀释至标线并混匀。使用当天配制。

50.4 仪器

50.4.1 高温电炉:温度可调($0^\circ\text{C}\sim 1\ 000^\circ\text{C}$)。

50.4.2 分光光度计。

50.4.3 天平:感量0.000 1 g。

50.4.4 镍(或银)坩埚:容量 $\geq 30\text{ mL}$ 。

50.4.5 玛瑙研钵。

50.4.6 金属筛:80目至100目。

50.4.7 无磷定性滤纸。

50.5 采样

将采集的经风干的污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,用四分法缩分,至获得所需样品量,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过金属筛(50.4.6),混匀备用。

50.6 步骤

50.6.1 样品试液和空白试液的制备

准确称取风干样品0.100 0 g至0.250 0 g,小心放入镍(或银)坩埚底部,且勿粘在壁上。加入无水乙醇(50.3.3)3滴至4滴,润湿样品,在样品上平铺2 g氢氧化钠(50.3.2)。将坩埚放入高温电炉,升温。当温度升至 400°C 左右时,切断电源,暂停15 min。然后继续升温至 650°C ,并保持15 min,取出冷却。加入约 80°C 的水10 mL,待熔块溶解后,将溶液用无磷定性滤纸过滤后无损失地转入100 mL容量瓶内,同时用硫酸溶液(50.3.8)10 mL和水多次洗坩埚,洗涤液也过滤后一并移入该容量瓶。冷却,定容,待测。同时做空白试验。

吸取待测样品溶液 2 mL 至 10 mL(含磷 0.04 μg~1.0 μg)于 50 mL 容量瓶中,用水稀释至总体约 3/5 处。加入二硝基酚指示剂(50.3.9)2 滴至 3 滴,并用碳酸钠溶液(50.3.6)或硫酸溶液(50.3.7)调节溶液至呈微黄色。准确加入钼锑抗显色剂(50.3.12)5 mL,摇匀,加水定容。于 15℃ 以上温度放置 30 min。

50.6.2 校准曲线

分别吸取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 磷酸盐标准使用溶液(50.3.13)于 50 mL 容量瓶中,同时加入与显色测定所用的样品溶液等体积的空白溶液及二硝基酚指示剂(50.3.8)2 滴至 3 滴。并用碳酸钠溶液(50.3.6)或硫酸溶液(50.3.7)调节溶液至呈微黄色。准确加入钼锑抗显色剂(50.3.12)5 mL,摇匀,加水定容。于 15℃ 以上温度放置 30 min。

50.6.3 测定

显色的样品溶液及校准曲线系列溶液在分光光度计上 700 nm 处,用 10 mm 光径比色皿,以空白试液为参比液调节仪器零点,进行比色测定,读取吸光度。以吸光度为纵坐标,磷浓度(mg/L)为横坐标,绘制校准曲线。从校准曲线上查得样品试液中相应的磷含量。

50.7 计算

污泥中总磷的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(57)计算:

$$\omega = \frac{C \times V_1 \times V_2}{m \times V_3 \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots(57)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得总磷的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

m ——称取污泥样品的质量的数值,单位为克(g);

V_1 ——样品熔融后的定容体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——显色时溶液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_3 ——从熔样定容后分取的体积的数值,单位为毫升(mL);

f ——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

50.8 准确度和精密度

5 个实验室分别对两个不同浓度的统一样品作了测定,平均测定值为 22.21 mg/g 的样品,实验室间相对标准偏差为 4.0%,平均测定值为 19.13 mg/g 的样品,实验室间相对标准偏差为 4.4%。样品的加标回收率范围为 92.8%~111.7%。

51 城市污泥 总钾的测定 常压消解后火焰原子吸收分光光度法

51.1 范围

本方法规定了经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解后,用火焰原子吸收分光光度法测定城市污泥中的总钾。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中总钾的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为 0.05 mg/L。

本方法中,磷酸盐产生较大的负干扰,添加一定量的钼盐后可消除。

51.2 原理

样品经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解,然后将消解液直接喷入空气-乙炔火焰中。在高温火焰中,钾和钠很容易电离,大量的钠存在时,钾的电离受到抑制,从而使钾的吸收强度增大。为了克服这一现象,加入比钾和钠更易电离的铯盐作电离缓冲剂,以提供足够的电子使电离平衡向生成基态原子的方向移动。基态原子蒸汽对钾空心阴极灯发射的特征谱线(灵敏线 766.5 nm)产生选择性吸收,其吸收强度与钾原子浓度成正比。

51.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准的分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

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

51.3.2 硝酸溶液(1+1):量取 50 mL 硝酸(51.3.1),溶于 50 mL 去离子水中,混匀。

51.3.3 硝酸溶液(1+499):量取 2 mL 硝酸(51.3.1),溶于 998 mL 去离子水中,混匀。

51.3.4 硝酸溶液(1+99):量取 10 mL 硝酸(51.3.1),溶于 990 mL 去离子水中,混匀。

51.3.5 过氧化氢溶液(H_2O_2): $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

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

51.3.7 硝酸镧 [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]溶液($\rho=50\text{ g/L}$):称取 5.0 g 硝酸镧 [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]溶于 100 mL 水中。

51.3.8 硝酸铯(CsNO_3)溶液($\rho=10.0\text{ g/L}$):称取 1.0 g 硝酸铯(CsNO_3)溶于 100 mL 水中。

51.3.9 钾标准贮备液($\rho_K=1.000\text{ mg/mL}$):准确称取在 150°C 烘干 2 h 后的基准氯化钾 1.906 7 g,以水溶解并移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

51.3.10 钾标准使用液($\rho_K=50.00\text{ mg/L}$):吸取钾标准贮备液(51.3.9)5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(51.3.4)稀释至标线,摇匀,此溶液可保存 3 个月。

51.3.11 乙炔(C_2H_2):纯度为 99.9%。

51.4 仪器

51.4.1 原子吸收分光光度计。

51.4.2 钾空心阴极灯。

51.4.3 空气压缩机:备有除水、除油和除尘装置。

51.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均应该经硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水洗净。

51.4.5 电热板。

51.4.6 天平:感量 0.000 1 g。

51.4.7 尼龙筛:80 目至 100 目。

51.4.8 玛瑙研钵。

51.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子 and 动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(51.4.7),混匀备用。

51.6 步骤

51.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.500 0 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中,在通风橱内向盛有样品的烧杯中加入 1 mL 去离子水湿润样品,加入硝酸(51.3.2)10 mL,盖上玻璃表面皿于电热板上加热 10 min。冷却后再加入 5 mL 硝酸(51.3.1),盖上玻璃表面皿加热 30 min。此时的棕黄色烟雾为硝酸氧化样品所产生。重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成。冷却后加入少许去离子水及过氧化氢(51.3.5),加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢(51.3.5),直至反应不再剧烈。注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 浓盐酸(51.3.6),盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 去离子水,加热煮沸至溶液剩下 10 mL 左右。处理后的样品各加入 5 mL 硝酸镧溶液(51.3.7),5 mL 硝酸铯溶液(51.3.8),过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

51.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(51.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

51.6.3 校准曲线

在100 mL容量瓶中,各加入5 mL硝酸铜溶液(51.3.7),5 mL硝酸铯溶液(51.3.8),分别加入适量钾标准使用溶液(51.3.10),用硝酸溶液(51.3.3)稀释至标线,配制至少5个标准工作溶液,按步骤(51.6.2)中条件由低到高测其吸光度。用减去空白的吸光度与相对应的元素钾含量(mg/L)绘制校准曲线。其各点浓度分别为:0 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L。

51.6.4 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,测定校准曲线系列溶液、空白试液及样品试液的吸光度。

51.7 计算

污泥中总钾的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(58)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots(58)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得总钾的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中钾含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的质量的数值,单位为克(g);

f ——试样的含水率的数值,以小数表示,测定方法见本标准中方法2。

计算结果表示到小数点后两位。

51.8 精密度和准确度

3个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为2.41 g/kg的样品,实验室间相对标准偏差为5.9%,平均值为2.17 g/kg的样品,实验室间相对标准偏差为10.5%。样品的加标回收率范围为92.1%~100%。

52 城市污泥 总钾的测定 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

52.1 范围

本方法规定了经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的总钾。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中总钾的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为0.018 mg/L。

本方法中很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到1 000 mg/L也不影响测定。

52.2 原理

样品经硝酸-过氧化氢-盐酸常压消解,然后将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬,被分析元素钾在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素钾的浓度。

52.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

52.3.1 硝酸(HNO₃): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。

52.3.2 过氧化氢溶液: φ (H₂O₂)=30%。

52.3.3 硝酸溶液(1+1):量取50 mL硝酸(52.3.1),溶于50 mL去离子水中,混匀。

52.3.4 硝酸溶液(1+49):量取20 mL硝酸(52.3.1),溶于980 mL去离子水中,混匀。

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

52.3.6 氩气(Ar):纯度为99.99%。

52.3.7 钾标准贮备液($\rho_K=1.000\text{ mg/mL}$):准确称取在150℃烘干2 h后的基准氯化钾1.9067 g,以水溶解并移至1 000 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。及时转入聚乙烯瓶中保存。

52.3.8 钾标准使用溶液($\rho_K=10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$):量取1.00 mL钾标准贮备液(52.3.7)于100 mL容量瓶中,加入硝酸溶液(52.3.4)至标线,混匀。

52.4 仪器

52.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

52.4.2 电热板。

52.4.3 天平:感量0.0001 g。

52.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

52.4.5 尼龙筛:80目至100目。

52.4.6 玛瑙研钵。

52.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(52.4.5),混匀备用。

52.6 步骤

52.6.1 样品试液的制备

称取0.1000 g至0.3000 g样品于聚四氟乙烯烧杯中。在通风橱内,向盛有样品的烧杯中加入1 mL去离子水湿润样品,加入硝酸(52.3.3)10 mL,盖上玻璃表面皿于电热板上加热10 min。冷却后再加入5 mL硝酸(52.3.1),盖上玻璃表面皿加热30 min。此时的棕黄色烟雾为硝酸氧化样品所产生。重复此步骤,每次加硝酸5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成。冷却后加入少许去离子水及过氧化氢(52.3.2),加热进行过氧化反应。持续每次加入1 mL过氧化氢,直至反应不再剧烈。注意加入过氧化氢总量不超过10 mL。继续加热至溶液剩下5 mL。冷却后加入10 mL盐酸(52.3.5),盖上玻璃表面皿加热15 min。冷却后加入40 mL去离子水,加热煮沸至溶液剩下10 mL左右。处理后的样品过滤定容至50 mL容量瓶中,待测。

52.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(52.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

52.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

52.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中钾的大概浓度范围。

52.6.3.2 校准曲线:在50 mL容量瓶中加入钾标准使用溶液(52.3.8),用硝酸溶液(52.3.4)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(52.6.3.1)所测定钾的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制校准曲线。

52.6.3.3 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中钾的浓度。

52.7 计算

污泥中总钾的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(59)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots (59)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得总钾的含量的数量,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中总钾的含量的数量,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数量,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的重量的数量,单位为克(g);

f ——污泥含水率的数量,以小数表示,测定方法见本标准中方法2。

计算结果表示到小数点后两位。

52.8 精密度和准确度

4个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为2393 mg/kg的样品,实验室间相对标准偏差为4.1%,平均值为2389 mg/kg的样品,实验室间相对标准偏差为2.7%。样品的加标回收率范围为91.7%~103%。

53 城市污泥 总钾的测定 微波高压消解后原子吸收分光光度法

53.1 范围

本方法规定了经王水-过氧化氢微波高压消解后,用火焰原子吸收分光光度法测定城市污泥中的总钾。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中的总钾的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为0.05 mg/L。

本方法中,磷酸盐产生较大的负干扰,添加一定量的钼盐后可消除。

53.2 原理

样品经王水-过氧化氢微波高压消解,然后消解液在空气-乙炔火焰中原子化,产生的原子蒸气吸收从钾空心阴极灯射出的特征波长的光,吸收度的大小与火焰中钾基态原子吸收成正比,可从校准曲线查的被测元素的含量。在高温火焰中,钾和钠很容易电离,大量的钠存在时,钾的电离受到抑制,从而使钾的吸收强度增大。为了克服这一现象,加入比钾和钠更易电离的铯盐作电离缓冲剂,以提供足够的电子使电离平衡向生成基态原子的方向移动。基态原子蒸汽对钾空心阴极灯发射的特征谱线(灵敏线766.5 nm)产生选择性吸收,其吸收强度与钾原子浓度成正比。

53.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

53.3.1 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。

53.3.2 硝酸溶液(1+499):量取2 mL硝酸(53.3.1),溶于998 mL去离子水中,混匀。

53.3.3 硝酸溶液(1+99):量取20 mL硝酸(53.3.1),溶于980 mL去离子水中,混匀。

53.3.4 过氧化氢溶液(H_2O_2): $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

53.3.5 硝酸镧溶液 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ($\rho=50$ g/L):称取5.0 g硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于100 mL水中。

53.3.6 硝酸铯(CsNO_3)溶液(10.0 g/L):称取1.0 g硝酸铯(CsNO_3)溶于100 mL水中。

53.3.7 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL

53.3.8 王水:100 mL硝酸(53.3.1)+300 mL盐酸(53.3.7)。

53.3.9 钾标准贮备液($\rho_K=1.000$ mg/mL):准确称取在150℃烘干2 h后的基准氯化钾1.9067 g,以水溶解并移至1000 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

53.3.10 钾标准使用液($\rho_K=50.00$ mg/L):吸取钾标准贮备液(53.3.9)5.00 mL于100 mL容量瓶中,用硝酸溶液(53.3.3)稀释至标线,摇匀,此溶液可保存3个月。

53.3.11 乙炔(C_2H_2):纯度为99.9%。

53.4 仪器

53.4.1 原子吸收分光光度计。

53.4.2 钾空心阴极灯。

53.4.3 空气压缩机:备有除水、除油和除尘装置。

53.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均应经硝酸溶液(1+4)浸泡 24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

53.4.5 微波消解系统。

53.4.6 天平:感量 0.000 1 g。

53.4.7 尼龙筛:80 目至 100 目。

53.4.8 玛瑙研钵。

53.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过尼龙筛(53.4.7),混匀备用。

53.6 步骤

53.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 制备好的污泥样品置于消解罐中,在通风橱内操作,向盛有样品的消解罐加入少许去离子水润湿样品,沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢(53.3.4),摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入 10 mL 王水(53.3.8),使酸和样品充分混合均匀,盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,选择适当的功率进行消解。消解结束后,待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液过滤转移至 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸镧溶液(53.3.5),5 mL 硝酸铯溶液(53.3.6),定容,待测。

53.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(53.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

53.6.3 校准曲线

在 100 mL 容量瓶中,各加入 5 mL 硝酸镧溶液(53.3.5),5 mL 硝酸铯溶液(53.3.6),分别加入适量钾标准使用溶液(53.3.10),用硝酸溶液(53.3.2)稀释至标线,配制至少 5 个标准工作溶液,按步骤(53.6.4)中条件由低到高测其吸光度。用减去空白的吸光度与相对应的元素钾含量(mg/L)绘制校准曲线。其各点浓度分别为:0 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L。

53.6.4 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,测定校准曲线系列溶液、空白试液及样品试液的吸光度。

53.7 计算

污泥中总钾的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(60)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots (60)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得总钾的含量的数量,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中总钾的含量的数量,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积的数量,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的重量的数量,单位为克(g);

f ——试样的含水率的数量,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

53.8 精密度和准确度

4个实验室分别对两个不同浓度的统一样品进行了测定,平均值为2379 mg/kg的样品,实验室间相对标准偏差为2.3%,平均值为2455 mg/kg的样品,实验室间相对标准偏差为9.4%。样品的加标回收率范围为96.4%~102.4%。

54 城市污泥 总钾的测定 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

54.1 范围

本方法规定了经王水-过氧化氢微波高压消解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污泥中的总钾。

本方法适用于城市污水处理厂污泥和城市其他污泥中的总钾的测定。

本方法污泥消解液的最低检出限为0.010 mg/L。

本方法中很少有干扰,试液中一般共存元素即使达到1 000 mg/L也不影响测定。

54.2 原理

样品经王水-过氧化氢微波高压消解,然后将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬,被分析元素钾在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线,根据谱线的强度确定被测样品中元素钾的浓度。

54.3 试剂

本方法所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

54.3.1 硝酸(HNO₃): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。

54.3.2 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。

54.3.3 过氧化氢溶液: φ (H₂O₂)=30%。

54.3.4 硝酸溶液(1+49):量取20 mL硝酸(54.3.1),溶于980 mL去离子水中,混匀。

54.3.5 王水:100 mL硝酸(54.3.1)+300 mL盐酸(54.3.2)。

54.3.6 氩气(Ar):纯度为99.99%。

54.3.7 钾标准贮备液($\rho_K=1.000$ mg/mL):准确称取经150℃烘干2 h后的基准氯化钾1.9067 g,以水溶解并移至1 000 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。及时转入聚乙烯瓶中保存。

54.3.8 钾标准使用溶液($\rho_K=10.00$ μg/mL):量取1.00 mL钾标准贮备液(54.3.7)于100 mL容量瓶中,加入硝酸溶液(54.3.4)至标线,混匀。

54.4 仪器

54.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

54.4.2 微波消解系统。

54.4.3 天平:感量0.000 1 g。

54.4.4 玻璃器皿:所用玻璃器皿均须以硝酸溶液(1+4)浸泡24 h,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

54.4.5 尼龙筛:80目至100目。

54.4.6 玛瑙研钵。

54.5 采样

应采集具有代表性的污泥样品,将湿污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,混匀备用。

干污泥样品除去石子和动植物残体等异物后,用四分法缩分至获得所需样品,用玛瑙研钵研磨至样

品全部通过尼龙筛(54.4.5),混匀备用。

54.6 步骤

54.6.1 样品试液的制备

称取 0.100 0 g 至 0.300 0 g 制备好的污泥样品置于消解罐中,在通风橱内向盛有样品的消解罐中加入少许去离子水润湿样品,沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢(54.3.3),摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入 10 mL 王水(54.3.5),使酸和样品充分混合均匀,盖上内盖,拧紧罐盖,加防爆膜一片,拧紧压力密封嘴,放入微波消解炉中,关好炉门,选择适当的功率进行消解。消解结束后,待冷却后取出消解罐,将消解好的溶液过滤定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

54.6.2 空白试液的制备

用去离子水代替试样,采用和(54.6.1)相同步骤和试剂,制备全程序空白试液。

54.6.3 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,然后进样测定。

54.6.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中进行预扫描,测定其中钾的大概浓度范围。

54.6.3.2 校准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入钾标准使用液(54.3.8),用硝酸溶液(54.3.4)稀释至刻度。配制至少五个浓度标准工作溶液,其浓度范围应包括由(54.6.3.1)所测定钾的大概浓度。将所配制好的五个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制校准曲线。

54.6.3.3 将空白试液和被测试液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据校准曲线确定其中钾的浓度。

54.7 计算

污泥中总钾的含量 ω ,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(61)计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots(61)$$

式中:

C ——在校准曲线上查得总钾的含量,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——在校准曲线上查得空白试液中总钾的含量,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试液定容的体积,单位为毫升(mL);

m ——称取试样的重量,单位为克(g);

f ——污泥含水率,以小数表示,测定方法见本标准中方法 2。

计算结果表示到小数点后两位。

54.8 精密度和准确度

4 个实验室分别对平均值为 2 562 mg/kg 的统一样品进行了测定,实验室间相对标准偏差为 7.0%。样品的加标回收率范围为 92.7%~105%。

参 考 文 献

- [1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1998.
 - [2] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
 - [3] 美国公共卫生协会. 水和废水标准检验法[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1985.
 - [4] 邓勃,应用原子吸收与原子荧光光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
 - [5] 中国标准出版社第四编辑室. 统计方法应用国家标准汇编 统计分析与数据处理卷[G]. 北京:中国标准出版社,1999.
 - [6] 中华人民共和国建设部. 城市供水水质检验方法标准及编制说明和研究报告[R]. 2001.
 - [7] 国家质量技术监督局. 海洋监测规范 第5部分:沉积物分析[M]. 北京:中国标准出版社,1999.
 - [8] 中国标准出版社第二编辑室. 中国环境保护标准汇编 水质分析方法[G]. 北京:中国标准出版社,2001.
 - [9] 中国标准出版社第二编辑室. 中国环境保护标准汇编 废气废水废渣分析方法[G]. 北京:中国标准出版社,2001.
 - [10] [美]J·A 迪安. 分析化学手册[M]. 北京:科学出版社,2003.
 - [11] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册[M]. 北京:化学工业出版社,1998.
 - [12] 潘秀荣. 分析化学准确度的保证和评价[M]. 北京:中国计量出版社,1985.
-