

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

本文件是对 CJ/T 221—2005《城市污水处理厂污泥检验方法》的修订。与 CJ/T 221—2005 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要变化如下：

——增加了灰分、有机质、烧失量、污泥沉降比、污泥容积指数、混合液挥发性悬浮固体浓度、钡及其化合物、铍及其化合物、多环芳烃、多氯联苯、可溶性盐、低位热值、含砂量、种子发芽指数、比耗氧速率、有机酸、胡敏酸、富里酸、重金属形态、苍蝇密度、最大污泥用量、粒径、杂物、混合比例、横向剪切强度、温度、有机物去除率、粪大肠菌群等 32 项指标的 51 个检验方法。

——修订了 24 项指标的 54 个检验方法。

本文件由住房和城乡建设部标准定额研究所提出。

本文件由住房和城乡建设部市政给水排水标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：青岛排水有限公司青岛市城市排水监测站、北京市城市排水监测总站有限公司、上海市城市排水监测站有限公司、上海市政工程设计研究总院（集团）有限公司、南京市城市排水监测站、厦门市城市排水监测站、天津市城市排水监测站、北京北排水环境发展有限公司水质检测中心、广州市城市排水监测站、青岛中润监测有限公司、昆明市城市排水监测站、哈尔滨市城市排水监测站、海口市城市排水监测站、国家城市排水监测网成都监测站、合肥市城市排水监测中心、石家庄市城市排水监测站、武汉市城市排水监测站、珠海市水质监测中心、太原市城市排水监测站、北京利曼科技有限公司、北京宝德仪器有限公司、力合湖南科技股份有限公司。

本文件主要起草人：高焱、牛越、孙伟香、刘永波、孙守智、张华方、季斌、韩晓嫣、唐玉娣、戴兰华、孙翌、马振、李淑栋、王迪迪、李鸿江、汪剑、贾松涛、徐心沛、曹佳红、吴孟李、丁浩、崔磊、刘进阁、王惠云、于卫荣、杨海月、赵军星、念东、张启珍、何峥嵘、薛瑞芳、孙爱华、王福浩、王晓芳、石刚、张明霞、郑念耿、李春鞠、王彩云、宋京新、王贤、李慧、倪晓晓、于晓莉、田弘、谢伟、赵平法、符圣卫、陈杰、侯亮。

本文件主要审核人员：唐建国、江志刚、郑兴灿、袁力、李军、张延青、农晋琦、翟家骥、王境堂。

本文件所代替文件的历次版本发布情况为：

——CJ/T 221—2005。

城镇污泥标准检验方法

1 范围

本文件规定了城镇污泥泥质检测指标的术语、定义和检验方法。

注：本文件中污泥泥质检测指标包含：有机物含量和灰分、有机质、烧失量、含水率、污泥沉降比、污泥容积指数、混合液污泥浓度、混合液挥发性悬浮固体浓度、低位热值、脂肪酸、总碱度、挥发酚、氰化物和总氰化物、油类、细菌总数、总大肠菌群、粪大肠菌群、蛔虫卵、锌及其化合物、铜及其化合物等56个泥质指标。

本文件适用于城镇污泥的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 15603 常用化学危险品贮存通则

GB/T 27476.1 检测实验室安全 第1部分：总则

GB/T 27476.5 检测实验室安全 第5部分：化学因素

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 493 水质采样 样品的保存和管理技术规定

HJ 494 水质 采样技术指导

3 术语和定义

CJ/T 96界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

城镇污泥 municipal sludge

通沟淤泥、排水管道污泥、污水处理厂产生的污泥，以及其处置后的产物污泥等，统称为城镇污泥。

3.2

检出限 limit of detection

某特定分析方法在给定的置信度内可从试样中检出待测物质的最小浓度或最小量。

[来源：CJ/T 96—2013，3.2]

3.3

准确度 accuracy

测定值与真实值的符合程度。可用直接测定标准样品或测定标准样品回收率的方法进行分析评价。

[来源：CJ/T 96—2013，3.3]

3.4

精密度 precision

在确定条件下，将试验步骤实施多次所得结果之间的一致程度。影响试验结果的随机误差越小，

试验结果的精密度就越高。

[来源：CJ/T 96—2013，3.4]

4 污泥样品的采集和制备

4.1 基本要求

获取均匀且具代表性、能满足试验或分析要求的样品。

4.2 样品采集

4.2.1 城镇污水处理厂及污泥处置厂的脱水污泥样品应符合 HJ/T166 中的相关规定，选取当天新鲜污泥，采用多点取样，样品重量不小于 1 kg。采集后的污泥样品平铺于瓷托盘上，用玻璃棒或木棒等压散，除去泥样中石子和动植物残体等异物，混匀备用。

4.2.2 城镇污水处理厂的生化系统污泥混合液应按照 HJ 494、HJ 493 执行，在生化系统反应池的末端，水面下 1 m~1.5 m 处采集污泥混合液，并于有效时间内分析测定。

4.3 污泥样品的制备

4.3.1 样品制备要求

样品制备过程不应沾污，不应造成待测组分的损失。应根据分析项目和待测组分性质选取真空冷冻干燥、风干、烘干等样品制备方法。

4.3.2 样品分类

污泥样品分类根据污泥所检测项目宜分为三类。

第一类为生化处理系统污泥混合液中分析项目，包括：污泥沉降比、污泥体积指数、混合液污泥浓度、混合液挥发性悬浮固体浓度等的污泥样品。

第二类为易挥发或易变化的分析项目，包括：pH 值、氰化物、挥发酚、脂肪酸、总碱度、油、细菌总数和粪大肠菌群、汞、有机污染物等的污泥样品。

第三类为不易挥发且较稳定的分析项目，包括：砷、总铬和其他金属类等的污泥样品。

4.3.3 直接分析样品的制备

4.3.3.1 第一类和第二类样品。混合液污泥混匀后，按检测要求制备样品。湿污泥置于白色瓷盘中均匀摊开，剔除碎石、沙砾和杂物等，划分成多个小方格，用小勺于每个方格中取等量的泥样（总量不得少于 20 g），置于研钵中研磨混匀后，直接取样检测分析。

4.3.3.2 待测组分为氰化物、挥发酚、微生物及其他有机污染物等易挥发或易发生变化的物质时，不能采用自然风干的方法来脱水和进行样品制备，样品采集后应尽快进行检测分析。

4.3.3.3 制备后的样品如需放置，应密闭储存在 4℃ 冷藏冰箱中，保存时间不应超过 24 h。

4.3.3.4 上述制备方法若仍会造成组分损失，可直接取样进行分析。但要同时随机取 3 份以上样品进行测定，结果取平均值。

4.3.4 脱水分析样品的制备

4.3.4.1 真空冷冻干燥脱水

采集来的污泥样品中含有大量水分时，不可置于日光下曝晒，以防止待测组分发生变化，应采用真空冷冻干燥法除去水分。

第二类和第三类的样品可采用在低温冷冻不断抽真空使样品脱水，并保持样品的稳定。将污泥样品在较低的温度（ $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或按相关仪器最佳条件设置）下冻结成固态，然后在真空（小于或等于 10 Pa ）下，使其中的水分不经液态直接升华成气态，最终使污泥样品脱水。

4.3.4.2 自然风干及烘干脱水

待测组分较稳定或不易挥发的金属项目的样品，应采用自然风干或烘干的方法进行脱水，抑制微生物的活动和化学变化，便于长期保存，其要求如下：

- a) 自然风干应将泥样置于白色搪瓷盘中，摊成 $2\text{ cm}\sim 3\text{ cm}$ 的薄层，适时地压碎、翻动，拣出碎石、沙砾、植物残体和杂物等，直至风干为止。风干应在朝南、通风的室内进行，切忌阳光直射样品。室内要保持清洁、无尘、无易挥发性化学物质。
- b) 烘干应将污泥样品放入 $50\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下的烘箱中，使水分蒸发至干。

4.3.4.3 粉碎

脱水后的污泥样品，应剔除大小砾石和杂物，置于瓷研钵或玛瑙研钵中研磨，以减小样品的粒度。大量样品可采用研磨机进行研磨。

4.3.4.4 过筛

4.3.4.4.1 粉碎研磨后的样品选择合适目数尼龙筛，将经过粗磨和细磨的样品全部过筛，直至筛上物不含泥样，弃去筛上杂物。过筛后，不少于 95% 的样品应处于同一粒度范围。

4.3.4.4.2 过筛要注意：

- a) 不应选择孔径过大的尼龙筛，筛分出的大粒径的样品，造成样品粒度不均匀；
- b) 不应选择孔径过小的尼龙筛，造成筛上的大粒径样品无法过筛而造成成分损失；
- c) 过筛到最后，所剩无几，不应弃去，要再研细，一起合并后再过筛。否则影响均匀程度，会造成某些成分的损失。

4.3.4.5 混匀

采用掀角法将过筛后的样品全部置于方形无色聚乙烯薄膜上用掀角法充分混匀，使样品达到均匀，如图1所示。

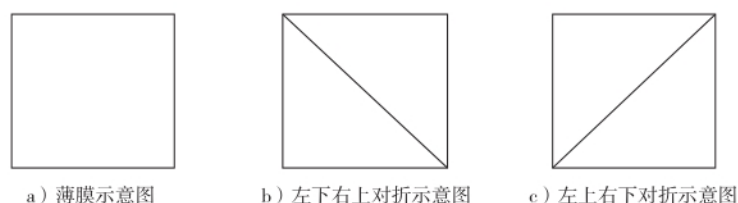


图1 掀角法

4.3.4.6 缩分

为减少污泥样品的试样量，推荐使用堆锥四分法进行缩分。为保证缩分精密度，堆锥时，应将试样一小份、一小份地从样堆顶部撒下，使之从顶到底、从中心到外缘形成有规律的粒度分布，并至少倒堆3次。摊饼时，应从上到下逐渐拍平或摊平成厚度适当的扁平体。分样时，将十字分样板放在扁平体的正中间，向下压至底部，污泥样品被分成四个相等的扇形体。将相对的两个扇形体弃去，另两个扇形体保留。重复操作数次，直至实际所需样品量。

缩分后的样品全部过 0.150 mm （100目）筛，充分混匀后装入棕色广口瓶中，做好标识以供取样

分析或保存待用，如图 2 所示。

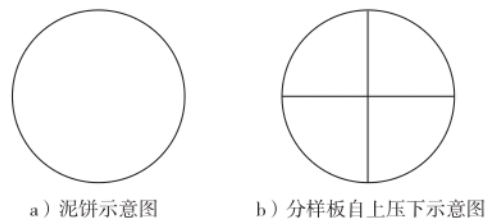


图 2 四分法

4.4 制备后样品的保存

污泥制样后应用棕色广口瓶盛装，随即贴上标签，放于冰箱中，在 0℃~4℃ 温度下冷藏保存。标签内容应包括样品编号、采/送样日期、制样日期、制样人和保存期。第一类样品宜存放 24 h，第二类样品宜保存 7 d，第三类样品宜保存 3 个月。

4.5 质量保证和质量控制

- 4.5.1 宜制定污泥样品全过程制备的操作规程，培训采样及制样人员，并进行全过程质量控制。
- 4.5.2 制样人员应熟练掌握制样技术、安全操作流程，熟悉污泥样品的形状等有关知识和处理方法。制样时不应少于两人在场操作。
- 4.5.3 制样工具、设备不应和泥样发生化学反应，不应破坏样品的代表性，不应改变样品组成。制样工具应干燥、清洁，防止沾污。
- 4.5.4 制样过程中要防止待制泥样受到交叉污染、发生变质和样品损失。组分随温度变化的泥样，应在可控温度下制样。

5 物理指标

5.1 有机物含量和灰分 重量法

5.1.1 方法和原理

- 5.1.1.1 方法：用重量法测定城镇污泥中的有机物含量和灰分。
- 5.1.1.2 原理：将混合均匀的污泥样品，放在称至恒重的蒸发皿内，先将水分大的样品置于水浴锅上蒸干，然后放进烘箱内烘至恒重，干燥样品直接放入烘箱烘至恒重，再放进马弗炉内灼烧至恒重。根据公式计算有机物含量和灰分。

5.1.2 仪器和设备

- 5.1.2.1 瓷蒸发皿：100 mL。
- 5.1.2.2 水浴锅。
- 5.1.2.3 烘箱。
- 5.1.2.4 马弗炉。
- 5.1.2.5 天平：感量 0.000 1 g。

5.1.3 样品的制备和储存

宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。

5.1.4 步骤

5.1.4.1 用已恒重为 m_1 的蒸发皿在天平上称取经 5.1.3 制备的样品约 10 g。

5.1.4.2 将称有样品的蒸发皿放在水浴锅上蒸，待其中水分蒸发近干，将其移入烘箱内，在 103 ℃～105 ℃ 温度下烘干 2 h，取出放入干燥器内，冷却至室温后称重。反复烘干，直至恒重为 m_2 。烘干恒重应视为连续两次称重相差不大于 0.001 g。

5.1.4.3 将烘干后的样品和蒸发皿放入马弗炉中，在 (550±50)℃ 高温下灼烧约 1 h，灼烧时间可根据样品灼烧的完全程度延长或缩短。关掉电源，待炉内温度降至 200 ℃ 时取出，放入干燥器，冷却至室温后称重为 m_3 。

5.1.5 计算

污泥中有机物含量 ω_1 (%)，可按式 (1) 计算：

$$\omega_1 = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

污泥中灰分 ω_2 (%)，可按式 (2) 计算：

$$\omega_2 = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

m_1 ——恒重蒸发皿的质量，单位为克 (g)；

m_2 ——恒重蒸发皿加烘干后样品的质量，单位为克 (g)；

m_3 ——恒重蒸发皿加灼烧后样品的质量，单位为克 (g)。

当计算结果不小于 10% 时，保留三位有效数字；当计算结果小于 10% 时，保留两位小数。

5.1.6 精密度

5 家实验室分别对有机物含量为 49.8%、45.0% 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.25%～3.64%、0.05%～3.51%；实验室间相对标准偏差分别为 5.12%、1.64%。

5 家实验室分别对灰分含量为 50.2%、55.0% 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.60%～3.60%、0.04%～2.80%。实验室间相对标准偏差分别为 0.39%、1.36%。

5.1.7 质量保证和质量控制

同一样品，平行测量 3 次，取平均值。每批样品做不少于 10% 平行样测定，样品数不足 10 个时，每批样品做不少于 1 个平行样测定。测定结果相对偏差不大于 10%。

5.2 混合液污泥浓度 (MLSS) 重量法

5.2.1 方法和原理

5.2.1.1 方法：用重量法测定城镇污水处理厂曝气池中混合液污泥浓度 (MLSS)。

5.2.1.2 原理：测定单位体积曝气池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，即为混合液污泥浓度。

5.2.2 仪器和设备

5.2.2.1 吸滤装置。

5.2.2.2 真空泵。

- 5.2.2.3 无齿扁嘴镊子。
- 5.2.2.4 天平：感量为 0.000 1 g。
- 5.2.2.5 烘箱。
- 5.2.2.6 滤膜：孔径 0.45 μm，或定量中速滤纸。
- 5.2.2.7 瓷坩埚：200 mL。

5.2.3 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，采集的样品应尽快分析测定。如需放置，混合液应密闭储存在 4℃ 冷藏冰箱中，保存时间不宜超过 12 h，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。

5.2.4 步骤

5.2.4.1 用无齿扁嘴镊子夹取微孔滤膜放于瓷坩埚里，移入烘箱中，于 103℃~105℃ 温度下烘干 0.5 h 后取出，置于干燥器内冷却至室温后称重。反复烘干，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。

5.2.4.2 量取 5.2.3 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 3 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瓷坩埚里，移入烘箱中，于 103℃~105℃ 温度下烘干 2 h 后，移入干燥器内，冷却至室温后称重。反复烘干，直至恒重为 m_2 。滤膜上截留过多的悬浮物时，可酌情少取试样。滤膜上悬浮物过少时，可增大试样体积。

5.2.4.3 同一样品，平行测量 3 次，取平均值作为混合液污泥浓度 (MLSS) 的数值。

5.2.5 计算

混合液污泥浓度 ρ (mg/L)，可按式 (3) 计算：

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

式中：

- m_1 ——恒重后滤膜加瓷坩埚质量，单位为克 (g)；
- m_2 ——恒重后样品加滤膜加瓷坩埚质量，单位为克 (g)；
- V ——试样体积，单位为毫升 (mL)。

计算结果保留三位有效数字。

5.2.6 精密度

6 家实验室分别对 11 个不同浓度污泥样品的混合液污泥浓度进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.40%~2.10%。

5.2.7 质量保证和质量控制

同一样品，平行测量 3 次，取平均值。每批样品做不少于 10% 的平行样测定，样品数不足 10 个时，每批样品做不少于 1 个平行样测定。测定结果相对偏差不大于 10%。

5.3 混合液挥发性悬浮固体浓度 (MLVSS) 重量法

5.3.1 方法和原理

5.3.1.1 方法：用重量法测定城镇污水处理厂曝气池中混合液挥发性悬浮固体浓度 (MLVSS)。

5.3.1.2 原理：先测定样品的混合液污泥浓度，再将已测定过混合液污泥浓度的样品在 $(550 \pm 50)^\circ\text{C}$ 的高温下灼烧 1 h，冷却后称重，从减少的部分中扣除所使用滤膜或滤纸的质量，可计算得出混合液挥发性悬浮固体浓度。

5.3.2 仪器和设备

- 5.3.2.1 瓷坩埚：200 mL。
- 5.3.2.2 滤膜：孔径 $0.45 \mu\text{m}$ ，或定量中速滤纸。
- 5.3.2.3 干燥器。
- 5.3.2.4 天平：感量为 0.0001 g 。
- 5.3.2.5 漏斗：砂芯漏斗。
- 5.3.2.6 马弗炉。
- 5.3.2.7 烘箱。

5.3.3 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，采集的样品应尽快分析测定。如需放置，混合液应密闭储存在 4°C 冷藏冰箱中，保存时间不宜超过 12 h，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。

5.3.4 步骤

- 5.3.4.1 将干净的瓷坩埚放入烘箱中，于 $103^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$ 温度下烘干 0.5 h 后取出，置于干燥器内冷却至室温后称重。反复烘干，直至恒重为 m_1 。
- 5.3.4.2 干净的滤膜放于 5.3.4.1 称至恒重的瓷坩埚中，移入烘箱，在 $103^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$ 温度下烘干 0.5 h 后取出，置于干燥器内冷却至室温后称重。反复烘干，直至恒重为 m_2 。
- 5.3.4.3 量取 5.3.3 充分混合均匀的混合液 50 mL，用 5.3.4.2 中恒重好的滤膜过滤，等水分全部通过滤膜后，以每次 10 mL 蒸馏水连续洗涤 3 次，再次等水分全部通过滤膜后，仔细取出载有污泥样品的滤膜，放在与滤膜一起恒重好的瓷坩埚里，移入烘箱中，于 $103^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$ 温度下烘干 2 h 后，移入干燥器内，冷却到室温后称重。反复烘干，直至恒重为 m_3 。滤膜上截留过多的悬浮物时，可酌情少取试样。滤膜上悬浮物过少时，可增大试样体积。
- 5.3.4.4 将 5.3.4.3 中一起恒重后的样品、滤膜和瓷坩埚放入马弗炉中，加热至 $(550 \pm 50)^\circ\text{C}$ 灼烧约 1 h，灼烧时间可根据样品灼烧的完全程度延长或缩短。关掉电源，待炉内温度降至 200°C 以下取出，放入干燥器中，冷却到室温，称重为 m_4 。
- 5.3.4.5 同一样品，平行测量 3 次，取平均值作为混合液挥发性悬浮固体浓度 (MLVSS) 的数值。

5.3.5 计算

混合液挥发性悬浮固体浓度 ρ (mg/L)，可按式 (4) 计算：

$$\rho = \frac{m_3 - m_4 - (m_2 - m_1)}{V} \times 10^6 \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- m_1 ——恒重后瓷坩埚质量，单位为克 (g)；
- m_2 ——恒重后滤膜加瓷坩埚质量，单位为克 (g)；
- m_3 ——恒重后样品加滤膜加瓷坩埚质量，单位为克 (g)；
- m_4 ——灼烧后样品加瓷坩埚质量，单位为克 (g)；
- V ——试样体积，单位为毫升 (mL)。

计算结果保留三位有效数字。

5.3.6 精密度

10家实验室分别对10个不同浓度污泥样品的混合液挥发性悬浮固体浓度进行测定，实验室内相对标准偏差为0.76%~9.35%。

5.3.7 质量保证和质量控制

同一样品，平行测量3次，取平均值。每批样品做不少于10%的平行样测定，样品数不足10个时，每批样品做不少于1个平行样测定。测定结果相对偏差不大于10%。

5.4 含水率 重量法

5.4.1 方法和原理

5.4.1.1 方法：用重量法测定城镇污泥中的含水率。

5.4.1.2 原理：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，减少的重量以百分数计，即为污泥含水率。

5.4.2 仪器和设备

5.4.2.1 瓷蒸发皿：100 mL。

5.4.2.2 烘箱。

5.4.2.3 天平：感量为0.0001 g。

5.4.2.4 干燥器。

5.4.3 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性。宜按4.3.3的相关规定制备样品。

5.4.4 步骤

5.4.4.1 将已恒重为 m_1 的蒸发皿放置于天平调零后，称取经5.4.3制备的污泥样品约20 g，准确称至0.001 g，记为 m 。

5.4.4.2 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后，再放入103℃~105℃烘箱中干燥2 h；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，取出蒸发皿放入干燥器中冷却至室温后称重。反复烘干，直至恒重记为 m_2 。

5.4.5 计算

污泥中的含水率 ω （%），可按式（5）计算：

$$\omega = \frac{m - (m_2 - m_1)}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

m ——称取污泥样品质量，单位为克（g）；

m_1 ——恒重空蒸发皿质量，单位为克（g）；

m_2 ——恒重后蒸发皿加恒重后污泥样品质量，单位为克（g）。

当计算结果不小于10%时，保留三位有效数字；当计算结果小于10%时，保留两位小数。

5.4.6 精密度

7家实验室分别对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0.40%~1.70%。

5.4.7 质量保证和质量控制

同一样品，平行测量 3 次，取平均值。每批样品做不少于 10% 的平行样测定，样品数不足 10 个时，每批样品做不少于 1 个平行样测定。测定结果相对偏差不大于 5%。

5.5 烧失量 重量法

5.5.1 方法和原理

5.5.1.1 方法：用重量法测定城镇污泥中的烧失量。

5.5.1.2 原理：将在 103 ℃~105 ℃ 温度下烘干并恒重的污泥放在 (950±50)℃ 马弗炉内高温灼烧，失去的质量占灼烧前质量的百分比即为烧失量。

5.5.2 仪器和设备

5.5.2.1 烘箱。

5.5.2.2 马弗炉：最高温度不小于 1 000 ℃，宜具有程序控温功能。

5.5.2.3 天平：感量为 0.000 1 g。

5.5.2.4 瓷蒸发皿：100 mL。

5.5.2.5 瓷坩埚：50 mL。

5.5.2.6 干燥器。

5.5.2.7 坩埚钳。

5.5.2.8 尼龙筛：0.85 mm (20 目)。

5.5.3 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性。将湿污泥置于白色瓷盘中均匀摊开，剔除碎石、沙砾和杂物等，划分成多个小方格，用小勺于每个方格中取等量的泥样。用瓷蒸发皿称取上述污泥样品约 40 g，置于 103 ℃~105 ℃ 烘箱中干燥 2 h，取出放入干燥器冷却至室温后称重。反复烘干，直至恒重。将恒重后样品捣碎过 0.850 mm (20 目) 筛，装于适当大小的广口瓶中，贴上标签，置于干燥器中备用。

5.5.4 步骤

5.5.4.1 瓷坩埚放入烘箱内，在 103 ℃~105 ℃ 温度下烘干 1 h，取出放入干燥器内，冷却至室温后称重。反复烘干，直至恒重为 m_1 。烘干恒重应视为连续两次称重相差不大于 0.001 g。

5.5.4.2 称取 2 g 经 5.5.3 制备的污泥样品，准确称至 0.001 g 记为 m ，于恒重后的坩埚中，均匀地铺盖在坩埚底部。

5.5.4.3 将盛有样品的瓷坩埚置于马弗炉中，使马弗炉升温至 (950±50)℃ 灼烧约 1 h，灼烧时间应根据样品灼烧的完全程度延长或缩短。关掉电源，待炉内温度降至 200 ℃ 时取出，放入干燥器中冷却至室温，称重记为 m_2 。

5.5.5 计算

污泥中烧失量 ω_f (%)，可按式 (6) 计算：

$$\omega_f = \frac{m - (m_2 - m_1)}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

m —— 称取烘干后污泥样品质量，单位为克 (g)；

m_1 ——恒重瓷坩埚质量，单位为克（g）；

m_2 ——恒重瓷坩埚加灼烧后样品的质量，单位为克（g）。

当计算结果不小于 10% 时，保留三位有效数字。当计算结果小于 10% 时，保留两位小数。

5.5.6 精密度

8 家实验室分别对烧失量为 59.2%、53.9% 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.09%~1.40%、0.08%~1.08%；实验室间相对标准偏差分别为 1.47%、3.92%。

5.5.7 质量保证和质量控制

同一样品，平行测量 3 次，取平均值。每批样品做不少于 10% 的平行样测定，样品数不足 10 个时，每批样品做不少于 1 个平行样测定。测定结果相对偏差不大于 5%。

5.6 含砂量 重量法

5.6.1 方法和原理

5.6.1.1 方法：用重量法测定城镇污泥中的含砂量。

5.6.1.2 原理：将在 103℃~105℃ 温度下烘干并将恒重的污泥放在 (550±50)℃ 马弗炉内高温灼烧，去除有机质，剩余的沉积物和溶解度较小的盐类用盐酸溶解，最后剩余物质即为砂。

5.6.2 仪器和设备

5.6.2.1 瓷蒸发皿：100 mL。

5.6.2.2 水浴锅。

5.6.2.3 烘箱。

5.6.2.4 马弗炉。

5.6.2.5 天平：感量 0.000 1 g。

5.6.2.6 中速定量滤纸。

5.6.3 试剂和材料

5.6.3.1 盐酸： $\rho = 1.19$ g/mL。

5.6.3.2 除非另有说明，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的三级水。

5.6.4 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。

5.6.5 步骤

5.6.5.1 用已恒重为 m_1 的蒸发皿在天平上称取约 10 g 的经 5.6.4 制备的污泥样品，样品烘干后质量宜为 2 g~3 g。

5.6.5.2 将称有样品的蒸发皿放在水浴锅上蒸，待其中水分蒸发近干，将其移入烘箱内，在 103℃~105℃ 温度下烘干 2 h，取出放入干燥器内，冷却至室温后称重。反复烘干，直至恒重为 m_2 。烘干恒重应视为连续两次称重相差不大于 0.001 g。

5.6.5.3 将烘干后的样品和蒸发皿放入马弗炉中 (550±50)℃ 灼烧约 1 h，灼烧时间应根据样品灼烧的完全程度，延长或缩短。关掉电源，待炉内温度降至 200℃ 时取出，置于干燥器内冷却至室温。

5.6.5.4 灼烧后的样品在通风橱中加入盐酸 (5.6.3.1) 20 mL, 置于水浴上加热 10 min, 用定量滤纸过滤, 将样品用水全部洗到滤纸上, 并用水洗涤至洗液颜色没有变化为止。将滤渣和滤纸移至原来的蒸发皿中, 移入烘箱内 103 ℃~105 ℃干燥后放入马弗炉中 (550±50)℃灼烧至恒重。关掉电源, 待炉内温度降至 200 ℃时取出蒸发皿, 置于干燥器内冷却至室温, 称重为 m_3 。

5.6.6 计算

污泥中含砂量 ω (%), 可按式 (7) 计算:

$$\omega = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

m_1 ——恒重蒸发皿的质量, 单位为克 (g);

m_2 ——恒重蒸发皿加烘干后样品的质量, 单位为克 (g);

m_3 ——恒重蒸发皿和砂的质量, 单位为克 (g)。

当计算结果不小于 10% 时, 保留三位有效数字。当计算结果小于 10% 时, 保留两位小数。

5.6.7 精密度

5 家实验室分别对含砂量为 22.9%、16.0% 的统一样品进行测定, 实验室内相对标准偏差分别为 0.37%~2.58%、0.66%~3.18%; 实验室间相对标准偏差分别为 3.11%、4.36%。

5.6.8 质量保证和质量控制

同一样品, 平行测量 3 次, 取平均值。每批样品做不少于 10% 的平行样测定, 样品数不足 10 个时, 每批样品做不少于 1 个平行样测定。测定结果相对偏差不大于 10%。

5.7 有机物去除率 (厌氧消化、好氧消化) 重量法

5.7.1 方法和原理

5.7.1.1 方法: 用重量法测定有机物的含量, 计算污泥厌氧消化系统或好氧消化系统的有机物去除率。

5.7.1.2 原理: 分别从污泥厌氧消化系统或好氧消化系统的进料口和出料口取污泥混合液, 记录进料口和出料口的污泥体积流量, 测定污泥混合液的污泥浓度和污泥有机质含量, 再根据公式计算出厌氧消化系统或好氧消化系统的污泥有机物去除率。

5.7.2 步骤

5.7.2.1 记录进料口污泥体积流量 Q_i 和出料口的污泥体积流量 Q_d 。

5.7.2.2 分别测定进料口混合液污泥浓度 ρ_i 和出料口混合液污泥浓度 ρ_d , 测定方法宜按 5.2 的相关规定。

5.7.2.3 分别测定进料口有机物含量 ω_i 和出料口有机物含量 ω_d , 有机物含量测定方法宜按 5.1 的相关规定。

5.7.3 计算

厌氧消化和好氧消化污泥有机物去除率 VSR (%), 可按式 (8) 计算:

$$VSR = \frac{Q_i \times \rho_i \times \omega_i - Q_d \times \rho_d \times \omega_d}{Q_i \times \rho_i \times \omega_i} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中：

Q_i ——进料污泥体积流量，单位为立方米每天（ m^3/d ）；

Q_d ——出料污泥体积流量，单位为立方米每天（ m^3/d ）；

ρ_i ——进料混合液污泥浓度，单位为千克每立方米（ kg/m^3 ）；

ρ_d ——出料混合液污泥浓度，单位为千克每立方米（ kg/m^3 ）；

ω_i ——进料污泥有机物含量（干基）（%）；

ω_d ——出料污泥有机物含量（干基）（%）。

当计算结果不小于 10% 时，保留三位有效数字；当计算结果小于 10% 时，保留两位小数。

5.8 有机物去除率（热碱分解）重量法

5.8.1 方法和原理

5.8.1.1 方法：用重量法测定有机物的含量，计算城镇污泥的热碱分解时有机物去除率。

5.8.1.2 原理：热碱分解有机物去除率是指从热碱分解后脱水污泥中去除的有机物百分比。污泥在热碱反应釜经过热碱分解后，有机物从污泥的固相中转移至液相中，在后续利用板压脱水随着滤液被移除，因此污泥的含水率和有机物含量呈线性关系。因进样时泥样与脱水后泥样无法取得同一批样品，因此实验室采用反应釜进出样品以保证取得同一批样品，并采用离心分离的方法模拟脱水过程。所测的污泥含水率与实际工程条件下脱水污泥含水率比较，扣除或增加因含水率差别中滤液的有机物的含量，以换算出实际脱水污泥的有机物含量。

5.8.2 仪器和设备

5.8.2.1 离心机。

5.8.2.2 烘箱。

5.8.2.3 马弗炉。

5.8.3 样品的制备和储存

批次反应的热碱分解进泥取样点设置于配料釜出泥泵后或反应釜进泥管道上，出泥取样点设置于热碱分解反应釜出泥控制阀后，取样点距离控制阀的距离宜大于 10 倍管径。在污泥混合均匀的条件下，每批次进泥和出泥均取 1 个样品检测，样品重量不小于 100 g。如需放置，样品应密闭储存在 4℃ 冷藏冰箱中，保存时间不宜超过 48 h。

5.8.4 步骤

5.8.4.1 取热碱分解反应釜前后等量的污泥样品各 100 g 左右。

5.8.4.2 取热碱分解并工艺脱水后的污泥样品约 20 g，测定污泥含水率 f 。

5.8.4.3 热碱分解反应釜前的污泥样品，测定其干燥后的固体质量 m_1 和有机物含量 W_1 。

5.8.4.4 热碱分解反应釜后的污泥样品，经过离心机脱水后，分离泥饼和上清液，分别测定重量记作 M_3 和 M_4 ，再测定泥饼的含水率 f' ，干燥后的固体质量 m_2 和有机物含量 W_2 。

5.8.5 计算

5.8.5.1 热碱分解的有机物去除率 VSR' （%），可按式（9）计算：

$$VSR' = \frac{m_1 \times W_1 - m_2 \times W_2}{m_1 \times W_1} \times 100\% \dots\dots\dots (9)$$

式中：

W_1 ——热碱分解前泥样的有机物含量（干基）（%）；

W'_2 ——由式（12）或式（14）得出的经换算的泥饼的有机物含量（干基）（%）；

m_1 ——热碱分解前泥样在 105 °C 温度下干燥至恒重后的固体质量，单位为克（g）；

m_2 ——热碱分解后泥样经离心脱水后得到的泥饼在 105 °C 温度下干燥至恒重后的固体质量，单位为克（g）。

当计算结果不小于 10% 时，保留三位有效数字；当计算结果小于 10% 时，保留两位小数。

5.8.5.2 若 $f' \geq f$ ，经换算的泥饼的有机物含量 W'_2 （干基）（%），可按式（10）～式（12）计算：

$$Y_1 = \frac{m_1 \times W_1 - m_2 \times W_2}{M_4} \times 100\% \quad \text{..... (10)}$$

$$M_5 = M_3 - \frac{m_2}{1-f} \quad \text{..... (11)}$$

$$W'_2 = W_2 - \frac{M_5 \times Y_1}{m_2} \quad \text{..... (12)}$$

式中：

M_3 ——离心脱水后泥饼质量，单位为克（g）；

M_4 ——离心脱水后滤液质量，单位为克（g）；

M_5 ——离心脱水后泥饼换算为污泥含水率 f 产生的滤液质量，单位为克（g）；

W_2 ——热碱分解后泥样经离心脱水后泥饼的有机物含量（干基）（%）；

Y_1 ——滤液中的有机物含量（%）；

f ——热碱分解并脱水工艺后的污泥含水率（%）；

f' ——热碱分解后泥样经离心脱水后泥饼的含水率（%）。

当计算结果不小于 10% 时，保留三位有效数字；当计算结果小于 10% 时，保留两位小数。

5.8.5.3 若 $f' < f$ ，经换算的泥饼的有机物含量 W'_2 （干基）（%），可按式（13）、式（14）计算：

$$M_5 = \frac{m_2}{1-f} - M_3 \quad \text{..... (13)}$$

$$W'_2 = W_2 + \frac{M_5 \times Y_1}{m_2} \quad \text{..... (14)}$$

Y_1 的计算方法同式（10）。

当计算结果不小于 10% 时，保留三位有效数字；当计算结果小于 10% 时，保留两位小数。

本方法中有机物含量测定方法应按 5.1 的规定执行；含水率测定方法应按 5.4 的规定执行。

5.9 污泥沉降比（SV） 体积法

5.9.1 方法和原理

5.9.1.1 方法：用体积法测定城镇污水处理厂曝气池混合液的活性污泥沉降比（SV）。

5.9.1.2 原理：正常的活性污泥在静置状态下 30 min 可完成絮凝沉淀、成层沉淀，并进入压缩过程，从而形成清晰的泥水分界面，即可计算出污泥沉降比。

5.9.2 仪器和设备

5.9.2.1 采样器。

5.9.2.2 取样桶。

5.9.2.3 量筒：1 000 mL。

5.9.3 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性。生物反应池末端出口用采样器采集样品，采样点应位于水面下 1 m～1.5 m

处，且不应贴紧池壁，避开大块悬浮物。采集的样品优先在现场分析，如条件不允许，可装在洗净晾干的取样桶中带回实验室，尽快测定。

5.9.4 步骤

5.9.4.1 将混合液充分混匀。

5.9.4.2 将混匀后的混合液立刻倾入洗净晾干的 1 000 mL 量筒中，记录液面刻度值，记为 V_0 。将样品倾入量筒时不应超过量筒最大刻度，也不应低于 900 mL。

5.9.4.3 静置 30 min 后记录泥水分界面刻度值，记为 V 。

5.9.4.4 同一样品，应同时测量 3 次，取平均值作为污泥沉降比 (SV) 的数值。

5.9.5 计算

污泥沉降比 (SV) (%)，可按式 (15) 计算：

$$SV = \frac{V}{V_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (15)$$

式中：

V —— 静置 30 min 后泥水分界面刻度值，单位为毫升 (mL)；

V_0 —— 混合液在 1 000 mL 量筒中液面刻度值，单位为毫升 (mL)。

当计算结果不小于 10% 时，保留三位有效数字；当计算结果小于 10% 时，保留两位小数。

5.9.6 精密度

10 家实验室分别对 10 个不同浓度污泥样品的污泥沉降比进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.36%~9.10%。

5.9.7 质量保证和质量控制

同一样品，平行测量 3 次，取平均值。每批样品做不少于 10% 平行样测定，样品数不足 10 个时，每批样品做不少于 1 个平行样测定。测定结果相对偏差不应大于 10%。

5.10 污泥容积指数 (SVI)

5.10.1 方法和原理

5.10.1.1 方法：用污泥沉降比 (SV) 和混合液污泥浓度 (MLSS) 计算出城镇污水处理厂曝气池混合液的污泥容积指数 (SVI)。

5.10.1.2 原理：先测定 1 L 曝气池混合液经 30 min 静沉后的污泥沉降比 (SV)；再测定出 1 L 曝气池混合液的混合液污泥浓度 (MLSS)；用污泥沉降比 (SV) 除以混合液污泥浓度 (MLSS) 即为污泥容积指数。按式 (16) 计算城镇污水处理厂曝气池混合液的污泥容积指数 (SVI)。

5.10.2 步骤

5.10.2.1 测定混合液污泥沉降比 (SV)，测定方法宜符合 5.9 的相关规定。

5.10.2.2 测定混合液污泥浓度 (MLSS)，测定方法宜符合 5.2 的相关规定。

5.10.3 计算

混合液污泥容积指数 (SVI) (mL/g)，可按式 (16) 计算：

$$SVI = \frac{SV}{MLSS} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中：

SV ——污泥沉降比，即 1 L 混合液 30 min 静沉形成的活性污泥沉淀容积，单位为毫升每升 (mL/L)；

MLSS ——混合液污泥浓度，单位为毫克每升 (mg/L)。

计算结果保留三位有效数字。

5.10.4 精密度

10 家实验室分别对 10 个不同浓度污泥样品的污泥容积指数进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.40%~8.70%。

5.10.5 质量保证和质量控制

同一样品，平行测量 3 次，取平均值。每批样品做不少于 10% 平行样测定，样品数不足 10 个时，每批样品做不少于 1 个平行样测定。测定结果相对偏差不大于 10%。

5.11 温度 热敏数显测温仪法

5.11.1 方法和原理

5.11.1.1 方法：用热敏数显测温装置测定城镇污泥（好氧发酵）的温度。

5.11.1.2 原理：热敏数显测温装置测定污泥堆体内特定位置的温度，可用于判断污泥的腐熟程度。

5.11.2 仪器和设备

5.11.2.1 热敏数显测温装置。

5.11.3 步骤

5.11.3.1 选择测点：将污泥堆体分为上、中、下三层，各层选取距离堆体表面 10 cm 和中心部位两个测点。

5.11.3.2 将热敏数显测温装置插入污泥堆体的测温点处，待温度恒定后，读数记录。

5.11.4 精密度

5 家实验室在现场对同一污泥堆体的上、中、下三层进行测定，各测试点温度的平均值分别为：62.5℃、64.6℃、65.3℃、65.9℃、64.5℃、65.3℃，实验室间相对标准偏差分别为 4.06%、5.09%、2.50%、2.51%、1.34%、1.70%。

5.12 最大污泥用量 重金属含量计算法

5.12.1 方法和原理

5.12.1.1 方法：用重金属含量计算城镇污泥用于水泥熟料生产时最大污泥用量。

5.12.1.2 原理：城镇污泥用于生产水泥熟料时，为避免其含有的重金属对混凝土的性能、生态环境、人体健康产生影响，宜依据进料的重金属含量上限，结合添加的生料、燃料用量以及生料、燃料和污泥中的重金属含量，来确定添加的最大污泥用量。

5.12.2 步骤

5.12.2.1 根据生产工艺或标准要求确定总进料中重金属的种类和限值 ω 。

5.12.2.2 分别测定燃料中重金属含量 m_f 、入窑生料中重金属含量 m_s 和污泥中重金属含量 m_s ，重金

属测定方法宜按 8 中的测定方法。

5.12.2.3 现场记录或测算每小时生产工艺中燃料用量 F 和生料用量 R 。

5.12.3 计算

单位时间内城镇污泥的最大污泥用量 S_{\max} (kg/h)，可按式 (17) 计算：

$$S_{\max} = \frac{(F + R) \times \omega - R \times m_r - F \times m_f}{m_s - \omega} \dots\dots\dots (17)$$

式中：

F ——单位时间内燃料用量，单位为千克每小时 (kg/h)；

R ——单位时间内入窑的生料量，单位为千克每小时 (kg/h)；

m_r ——入窑生料中重金属含量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

m_f ——燃料中重金属含量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

m_s ——污泥中重金属含量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

ω ——生产工艺或标准要求中所规定的总进料的各种重金属浓度限值，单位为毫克每千克 (mg/kg)。

如需控制多种重金属的限值，应分别计算各种重金属浓度限制下单位时间内城镇污泥的最大污泥用量 S_{\max} (kg/h)，生产时最大污泥用量选取应满足所有控制种类金属的限值要求的最大污泥用量 S_{\max} (kg/h) 之中最小值。

5.13 粒径 筛分法

5.13.1 方法和原理

5.13.1.1 方法：用筛分法测定城镇污泥粒径。

5.13.1.2 原理：利用不同孔径的筛子对污泥进行筛分，测定不同孔径筛上样品的质量，计算出其占污泥总质量的比例。

5.13.2 仪器和设备

5.13.2.1 粗筛：孔径为 20 mm、10 mm、5 mm、2 mm，细筛：孔径为 2.0 mm、1.0 mm、0.5 mm、0.25 mm、0.075 mm。

5.13.2.2 天平：感量 0.001 g。

5.13.2.3 振筛机：筛析过程中应能上下振动。

5.13.3 样品的制备和储存

采样应具有代表性，宜多点采样后，混匀。宜按 4.3.4.2 规定的方法干燥后，进行轻微碾压，使污泥颗粒不再聚集为止。经制备好的污泥样品，如需放置，应密闭储存在 4℃ 冷藏冰箱中，保存时间不宜超过 24 h。

5.13.4 步骤

5.13.4.1 用天平 (5.13.2.2) 称取经 5.13.3 中制备的污泥样品质量 1 000 g，应准确至 1 g，记为 m 。

5.13.4.2 根据需要选用特定孔径的筛子 (5.13.2.1)，将样品倒入依次叠好的筛子中，放置于振筛机 (5.13.2.3) 上振筛，振筛时间为 10 min~15 min。

5.13.4.3 振筛后，按由上而下的顺序将各筛取下，称取各级筛上及底盘内样品的质量，应准确至 0.1 g，各筛上物及底盘内样品的质量依次记为 m_1, m_2, \dots, m_n 。

5.13.4.4 同一样品，平行测量 3 次，取平均值作为污泥粒径的数值。

5.13.5 计算

5.13.5.1 各级筛上及底盘内样品的质量分别占污泥试样质量的比例 P (%), 可按式 (18) 计算:

$$P = \frac{m_n}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (18)$$

式中:

m ——污泥样品质量, 单位为克 (g)。

m_n ——各级筛上及底盘内样品的质量, 单位为克 (g)。

当计算结果不小于 10% 时, 保留三位有效数字; 当计算结果小于 10% 时, 保留两位小数。

5.13.6 精密度

5 家实验室在现场对同一样品进行测定, 用孔径为 2 mm、0.25 mm 和 0.075 mm 三种筛子, P (%) 实验结果分别为 39.8%、51.4%、7.97%、0.41%, 实验室间相对标准偏差分别为 18.7%、11.5%、15.8%、50.0%。

5.13.7 质量保证和质量控制

5.13.7.1 筛后各级筛上及底盘上样品质量的总和与筛前样品总质量的差的绝对值, 不得大于样品总质量的 2%。

5.13.7.2 同一样品, 宜平行测量 3 次, 取平均值。每批样品做不少于 10% 平行样测定, 样品数不足 10 个时, 每批样品做不少于 1 个平行样测定。测定结果相对偏差不大于 10%。

5.14 杂物 筛分法

5.14.1 范围

5.14.1.1 方法: 用筛分法测定城镇污泥中的杂物。

5.14.1.2 原理: 利用特定孔径的筛子对污泥进行筛分后, 测定污泥杂物的含量, 即筛上物比例。

5.14.2 仪器和设备

5.14.2.1 筛子: 孔径为 5 mm。

5.14.2.2 天平: 感量 0.001 g。

5.14.3 样品的制备和储存

采样应具有代表性, 宜多点采样后, 混匀。宜按 4.3.4.2 规定的方法干燥后, 进行轻微碾压, 使污泥颗粒不再聚集为止。经制备好的污泥样品, 如需放置, 应密闭储存在 4 °C 冷藏冰箱中, 保存时间不宜超过 24 h。

5.14.4 步骤

5.14.4.1 称取经 5.14.3 制备后的污泥样品 500 g, 记为 m 。

5.14.4.2 用筛子 (5.14.2.1) 过滤, 观察筛上物中是否有肉眼可见的金属、玻璃、陶瓷等物质, 如有较大污泥颗粒可碾碎, 留取筛上物, 记为 m_1 。

5.14.5 计算

筛上物比例 P (%), 可按式 (19) 计算:

$$P = \frac{m_1}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (19)$$

式中：

m ——样品质量，单位为克（g）。

m_1 ——污泥经 5 mm 孔径的筛子筛分后筛上物质量，单位为克（g）。

当计算结果不小于 10% 时，保留三位有效数字；当计算结果小于 10% 时，保留两位小数。

5.14.6 精密度

5 家实验室在现场对同一样品进行测定，实验室间相对标准偏差为 47.8%。

5.14.7 质量保证和质量控制

同一样品，宜平行测量 3 次，取平均值。每批样品做不少于 10% 平行样测定，样品数不足 10 个时，每批样品做不少于 1 个平行样测定。测定结果相对偏差不大于 10%。

5.15 混合比例 重量法

5.15.1 方法和原理

5.15.1.1 方法：用现场监控法监测城镇污泥进入生活垃圾卫生填埋场与生活垃圾进行填埋处置时，测定污泥与生活垃圾的填埋时混合比例。

5.15.1.2 原理：现场实际监控填埋厂填埋污泥与生活垃圾重量，计算得出混合比例。

5.15.2 步骤

现场监控污泥与生活垃圾混合填埋时，分别称量城镇污泥质量 m_1 及生活垃圾质量 m_2 ，计算污泥与生活垃圾质量比。

5.15.3 计算

污泥与生活垃圾质量比 P （%），可按式（20）计算：

$$P = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \dots\dots\dots (20)$$

式中：

m_1 ——污泥质量，单位为千克（kg）；

m_2 ——生活垃圾质量，单位为千克（kg）。

当计算结果不小于 10% 时，保留三位有效数字；当计算结果小于 10% 时，保留两位小数。

5.16 横向剪切强度 直剪法

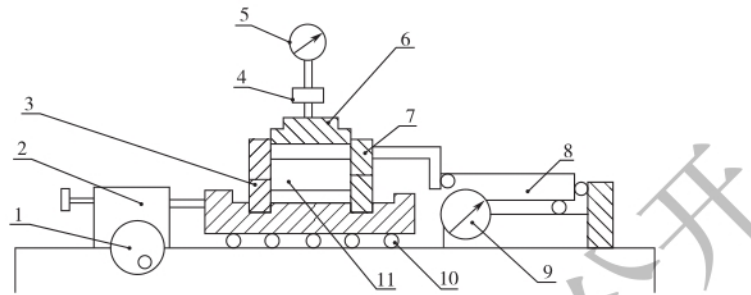
5.16.1 方法和原理

5.16.1.1 方法：用直接剪切试验法测定城镇污泥的横向剪切强度。

5.16.1.2 原理：将试样在垂直压力作用下施加水平剪切力，测得剪切破坏时的剪应力，然后根据剪应力与剪切位移的关系曲线得到横向剪切强度。

5.16.2 仪器和设备

5.16.2.1 应变控制式直剪仪：由剪切盒、垂直加压设备、剪切传动装置、测力计、位移量测系统组成，见图 3。



标引序号说明：

- 1 ——剪切传动机构；
- 2 ——推动器；
- 3 ——下盒；
- 4 ——垂直加压框架；
- 5 ——垂直位移计；
- 6 ——传压板；
- 7 ——上盒；
- 8 ——测力计；
- 9 ——水平位移计；
- 10 ——滚珠；
- 11 ——试样。

图3 应变控制式直剪仪

5.16.2.2 环刀：内径 61.8 mm，高度 20 mm。

5.16.2.3 位移量测设备：量程为 10 mm，分度值为 0.01 mm 的百分表；或准确度为全程 0.2% 的传感器。

5.16.3 样品的制备和储存

采样应具有代表性，宜多点采样，宜按 4.3.4.5 混匀后检测。如需放置，样品应密闭储存在 4 ℃ 冷藏冰箱中，保存时间不宜超过 48 h。

5.16.4 步骤

5.16.4.1 试样制备：用环刀（5.16.2.2）切取经 5.16.3 制备后的污泥样品，在环刀（5.16.2.2）内壁涂一薄层凡士林，刃口向下放在污泥样品上，将环刀（5.16.2.2）垂直下压，并用切土刀沿环刀（5.16.2.2）外侧切削污泥样品，边压边削至污泥样品高出环刀（5.16.2.2），根据试样的软硬采用钢丝锯或切土刀平整环刀（5.16.2.2）两端污泥样品，擦净环刀（5.16.2.2）外壁。

5.16.4.2 对准剪切容器上下盒，插入固定销，将带有试样的环刀刃口向上，对准剪切盒口，在试样上放压板，将试样小心地推入剪切盒内。

5.16.4.3 移动传动装置，使上盒前端钢珠刚好与测力计接触，依次放上传压板、加压框架，安装水平位移量测设备（5.16.2.3），并调至零位或记录初读数。

5.16.4.4 根据污泥的软硬程度施加各级垂直压力，对松软试样垂直压力应分级施加，以防样品挤出。

5.16.4.5 施加垂直压力，拔去固定销，立即以 0.8 mm/min 的剪切速度进行剪切试样，每产生剪切位移 0.2 mm~0.4 mm 测记测力计 R 和位移读数，直至测力计读数出现峰值，应继续剪切至剪切位移为 4 mm 时停机；当剪切过程中测力计读数无峰值时，应剪切至剪切位移为 6 mm 时停机。快剪应使

试样在 3 min~5 min 内剪损。剪切结束，退去剪切力和垂直压力，移动加压框架，取出试样。

5.16.5 计算

5.16.5.1 剪应力 τ (kPa)，应按式 (21) 计算：

$$\tau = \frac{C \times R}{A_0} \times 10 \dots\dots\dots (21)$$

式中：

C —— 钢环系数，N/0.01 mm；

R —— 测力计量表读数，0.01 mm；

A_0 —— 试样横截面面积，单位为平方厘米 (cm²)。

其中钢环系数 C 和试样横截面面积 A_0 为直剪仪自身参数，不同设备参数不同。在报出结果时应注明所施加的垂直压力的大小。

5.16.5.2 横向剪切强度 (kPa)：以剪应力为纵坐标，剪切位移为横坐标，绘制剪应力与剪切位移关系曲线见图 4，取曲线上剪应力的峰值为横向剪切强度，图 4 中 1、2、3、4 点的剪应力为横向剪切强度 (kPa)；若无峰值时，取剪切位移 4 mm 所对应的剪应力为横向剪切强度 (kPa)。

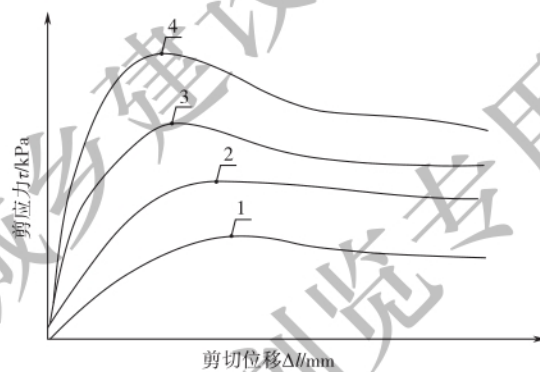


图 4 四种不同压力下剪应力与剪切位移关系曲线

5.16.6 精密度

3 家实验室分别对 2 个不同浓度自取污泥样品进行测定时，实验室内相对标准偏差为 2.98%~8.54%。

5.16.7 质量保证和质量控制

同一样品，宜平行测量 3 次，取平均值。每批样品做不少于 10% 的平行样测定，样品数不足 10 个时，每批样品做不少于 1 个平行样测定。测定结果相对偏差不大于 10%。

5.17 低位热值 氧弹量热法

5.17.1 方法和原理

5.17.1.1 方法：用氧弹量热法测定城镇污泥中的低位热值。

5.17.1.2 原理：量热仪的热容量通过在相似条件下燃烧一定量的基准量热物苯甲酸来确定，根据试样点燃前后量热系统内水产生的温升，并对点火热等附加热进行校正后即可求得试样的弹筒发热量。高位热值就是通过测定弹筒发热量减去硝酸生成热和硫酸校正热得出高位热值。低位热值是高位热值减去水的气化生成热得出低位热值。

5.17.2 试剂和材料

- 5.17.2.1 苯甲酸片 (C_6H_5COOH): 26.457 J/g。
- 5.17.2.2 磺胺标准物质 ($C_6H_8N_2O_2S$)。
- 5.17.2.3 乙酰苯胺标准物质 (C_8H_9NO)。
- 5.17.2.4 点火棉线: 50J/根。
- 5.17.2.5 氧气: 纯度 99.999%。
- 5.17.2.6 氦气: 纯度 99.999%。
- 5.17.2.7 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的三级水。

5.17.3 仪器和设备

- 5.17.3.1 量热仪 (含冷却水系统)。
- 5.17.3.2 元素分析仪。
- 5.17.3.3 电子天平: 感量 0.000 1 g。
- 5.17.3.4 干燥箱。
- 5.17.3.5 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

5.17.4 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性。宜按 4.3.4.1 的相关规定制备样品。经脱水后的污泥样品宜按 4.3.4.4 的相关规定采用尼龙筛 (5.17.3.5) 过筛。

5.17.5 步骤

5.17.5.1 测定弹筒发热量

打开量热仪的冷却水及氧气阀, 按量热仪操作说明控制氧气压力, 待冷却水温度达到 $(20 \pm 1)^\circ C$, 开启量热仪主机, 设定 $25^\circ C$ 快速动态模式, 等系统通过自检, 先称取一片标准苯甲酸片 (5.17.2.1), 按照仪器标定程序进行标定。取五次平行测定数据作为该弹筒的热容量 E 值。再用标准苯甲酸片标定, 直到两次测定的弹筒发热量的差值 $\Delta Q < 50$ J/g。然后称取 0.3 g~1.0 g 的试样, 用已知质量和单位质量热值的擦镜纸包紧放入坩埚内, 进行自动测定污泥弹筒发热量 Q_b 。

5.17.5.2 测定污泥硫元素含量

5.17.5.2.1 仪器的调试

按元素分析仪说明书设定条件参数, 进行调试。

5.17.5.2.2 校准曲线的绘制

在一组七个样品舟中, 分别加入准确称取的 0.00 mg、0.50 mg、1.00 mg、1.50 mg、2.00 mg、2.50 mg、3.00 mg 磺胺标准物质 (5.17.2.2), 按顺序放入自动进样器进行测定, 绘制硫元素含量 (%) 的校准曲线。

5.17.5.2.3 样品分析

称量 5.17.4 制备好的污泥样品 0.001 g~0.003 g, 用锡囊包裹后放入自动进样器, 输入仪器所需信息建立检测序列, 自动进样器将样品舟推入高温燃烧炉内, 进行仪器测定。

5.17.5.2.4 空白试验

按照上述步骤，用空的锡囊进行空白试验。

5.17.5.2.5 硫含量计算

根据硫元素含量 (%) 的校准曲线计算出所测污泥样品硫含量 S (%)。

5.17.5.3 测定污泥氢元素含量

5.17.5.3.1 仪器的调试

按元素分析仪说明书设定条件参数，进行调试。

5.17.5.3.2 校准曲线的绘制

在一组七个样品舟中，分别加入准确称取的 0.00 mg、0.50 mg、1.00 mg、1.50 mg、2.00 mg、2.50 mg、3.00 mg 乙酰苯胺标准物质 (5.17.2.3)，按顺序放入自动进样器进行测定，绘制氢元素含量的校准曲线。

5.17.5.3.3 样品分析

称量 5.17.4 制备好的污泥样品 0.001 0 g~0.003 0 g，用锡囊包裹后放入自动进样器，输入仪器所需信息建立检测序列，自动进样器将样品舟推入高温燃烧炉内，进行仪器测定。

5.17.5.3.4 空白试验

按照上述步骤，用空的锡囊进行空白试验。

5.17.5.3.5 氢含量计算

根据氢元素含量 (%) 的校准曲线计算出所测污泥样品氢含量 H (%)。

5.17.6 计算

5.17.6.1 污泥高位热值 Q_{gr} (J/g)，可按式 (22) 计算：

$$Q_{gr} = Q_b - (KS + \alpha Q_b) \dots\dots\dots (22)$$

式中：

Q_b ——分析试样的弹筒发热量 (J/g)，是指在有过剩氧气的情况下，通常在氧的初始压力为 2.6 MPa~3.0 MPa 下，绝热燃烧单位质量的样品所产生的热量；这时，弹筒内的燃烧产物为二氧化碳、硫酸、硝酸、呈液态的水和固态的灰渣；

S ——样品的硫含量 (%)；

K ——每 1% 硫的校正值，通常为 94.1 (空气干燥煤样中每 1% 硫的校正值)，单位为焦耳每克 (J/g)；

α ——硝酸校正系数。

当 $Q_b \leq 16.70$ MJ/kg, $\alpha = 0.001 0$ 。

当 16.70 MJ/kg $< Q_b \leq 25.10$ MJ/kg, $\alpha = 0.001 2$ 。

当 $Q_b > 25.10$ MJ/kg, $\alpha = 0.001 6$ 。

5.17.6.2 污泥低位热值 Q_{net} (J/g)，可按式 (23) 计算：

$$Q_{net} = Q_{gr} - 206H - 23\omega \dots\dots\dots (23)$$

式中：

H ——污泥的氢含量（%）；

ω ——污泥的含水率，以百分数表示，测定方法宜按本文件中 5.4 的相关规定；

206 ——对应于空气干燥煤样中每 1% 氢的气化热校正值，单位为焦耳每克（J/g）；

23 ——对应于收到基煤或水煤样中每 1% 水分的气化热校正值，单位为焦耳每克（J/g）。

5.17.7 精密度与准确度

4 家实验室分别对低位热值为 1.16×10^4 J/g 和 9.0×10^3 J/g 的城镇污泥统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.12%~1.89% 和 0.15%~1.61%；实验室间相对标准偏差分别为 2.33% 和 5.50%；样品加标回收率范围分别为 99.1%~107% 和 99.6%~109%。

5.17.8 质量保证和质量控制

5.17.8.1 同一样品，宜平行测量 3 次，取平均值。样品数量大于 10 个，每批样品做不少于 10% 的平行样。样品数量少于 10 个时，每批样品做不少于 1 个平行样，测定结果相对偏差小于 20%。

5.17.8.2 定期使用煤标准物质进行准确性校验。

6 有机物指标

6.1 脂肪酸 蒸馏后滴定法

6.1.1 方法和原理

6.1.1.1 方法：污泥样品蒸馏后用氢氧化钠滴定测定污泥样品中的脂肪酸。

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

6.1.2 试剂和材料

6.1.2.1 无二氧化碳水：将 pH 值不低于 6.0 的水，煮沸 15 min，加盖冷却至室温。如水 pH 值较低，可延长煮沸时间，最后的水 pH 值应大于 6.0。

6.1.2.2 磷酸（ H_3PO_4 ）： $\rho=1.69$ g/mL。

6.1.2.3 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。

6.1.2.4 氢氧化钠标准溶液 [$c(NaOH) \approx 0.1$ mol/L]：称取 30 g 分析纯氢氧化钠，溶于 50 mL 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，用无二氧化碳水（6.1.2.1）稀释至标线，摇匀。按下述方法标定：

称取在 105 °C~110 °C 干燥过的基准试剂级苯二甲酸氢钾（ $KHC_8H_4O_4$ ）约 0.5 g（称准至 0.000 1 g），共称 3 份，分别置于 250 mL 锥形瓶中，加无二氧化碳水（6.1.2.1）100 mL 使其完全溶解，加 4 滴酚酞指示剂（6.1.2.3），用待标定的氢氧化钠标准溶液（6.1.2.4）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。同时用无二氧化碳水（6.1.2.1）做空白滴定，记录消耗体积 V_0 ，氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度 c （mol/L），可按式（24）进行计算：

$$c = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_0) \times M} \dots\dots\dots (24)$$

式中：

m ——苯二甲酸氢钾的质量，单位为克（g）；

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）；

V_1 —— 滴定苯二甲酸氢钾时，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（ $M=204.23$ ），单位为克每摩尔（g/mol）。

6.1.2.5 除非另有说明，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的三级水。

6.1.3 仪器和设备

6.1.3.1 离心机。

6.1.3.2 带有 500 mL 烧瓶和直型冷凝管的蒸馏装置。

6.1.3.3 碱式滴定管：25 mL 或 50 mL。

6.1.4 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，采集的样品应尽快分析测定。宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。如需放置，应密闭储存在 4℃ 冷藏冰箱中，保存时间不应超过 24 h。

6.1.5 步骤

取 200 mL 污泥样品（6.1.4）离心约 10 min，倒出上清液并摇匀。准确量取 $V_1=100$ mL 上清液于 500 mL 蒸馏烧瓶中，加入 2 mL 磷酸（6.1.2.2），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，三角烧瓶内应盛有 25 mL 水作为吸收液，以刚好浸没冷凝管口为宜，见图 5。

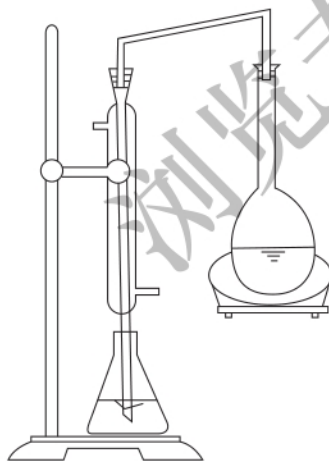


图 5 蒸馏装置

加几粒玻璃珠，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 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（6.1.2.3），用氢氧化钠标准溶液（6.1.2.4）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 。

6.1.6 计算

脂肪酸的含量以乙酸（ CH_3COOH ）的浓度 ρ （mg/L）表示，可按式（25）计算：

$$\rho = \frac{c \times V_2 \times M \times 1\,000}{V_1 \times 0.7} \dots\dots\dots (25)$$

式中：

c ——氢氧化钠标准溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_1 ——取样体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——滴定蒸馏液时，消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

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

0.7 ——修正系数，本检测方法的经验值，计算中用此值校正。

计算结果保留三位有效数字。

6.1.7 精密度

4家实验室分别对8个不同浓度污泥样品的脂肪酸含量进行测定，实验室内相对标准偏差为0.90%~1.60%。

6.1.8 质量保证和质量控制

同一样品，平行测量3次，取平均值。每批样品应做不少于10%的平行样测定，样品数不足10个时，每批样品应做不少于1个平行样测定。测定结果相对偏差不大于10%。

6.2 有机质 重铬酸钾容量法

6.2.1 方法和原理

6.2.1.1 方法：用重铬酸钾容量法测定城镇污泥中的有机质。

6.2.1.2 原理：在加热条件下，用过量的重铬酸钾-硫酸溶液氧化污泥中的有机碳，多余的重铬酸钾用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，由消耗的重铬酸钾量按氧化校正系数计算出有机碳量，再乘以Van Bemmelen因数1.724，即为污泥有机质含量。在本方法的加热条件下，有机碳的氧化效率约为90%，对其结果应乘以校正系数1.08。

6.2.2 试剂和材料

6.2.2.1 重铬酸钾（ $K_2Cr_2O_7$ ）：优级纯。

6.2.2.2 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho=1.84$ g/mL。

6.2.2.3 重铬酸钾标准溶液：准确称取130℃烘2h~3h的重铬酸钾（6.2.2.1）4.9040 g，先用少量水溶解，然后无损地移入1000 mL容量瓶中，加水定容，此标准溶液 $c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.1000$ mol/L。

6.2.2.4 重铬酸钾-硫酸溶液 $\left[c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.4$ mol/L $\right]$ ：称取40.0 g重铬酸钾（6.2.2.1）溶于600 mL水中，用滤纸过滤到1 L量筒内，用水洗涤滤纸，并加水至1 L，将此溶液转移至3 L大烧杯中。另取1 L硫酸（6.2.2.2），慢慢地倒入重铬酸钾水溶液中，不断搅动。为避免溶液急剧升温，应每加约100 mL硫酸（6.2.2.2）后可稍停片刻，并把大烧杯放在盛有冷水的大塑料盆内冷却，当溶液的温度降到室温时再加另一份硫酸（6.2.2.2），直到全部加完为止。

6.2.2.5 邻菲罗啉（ $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ ）指示剂：称取邻菲罗啉1.49 g溶于含有0.70 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 或1.00 g $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ 的100 mL水溶液中。此指示剂易变质，应密闭保存于棕色瓶中。

6.2.2.6 硫酸亚铁铵标准溶液 $\{c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]=0.1$ mol/L $\}$ ：称取40.0 g硫酸亚铁铵溶解于800 mL水中，加硫酸（6.2.2.2）20 mL搅拌均匀，静置片刻后用滤纸过滤到1 L容量瓶内，再用水洗涤滤纸并加水至1 L。此溶液易被空气氧化而致浓度下降，每次使用时应标定其准确浓度。

0.1 mol/L 硫酸亚铁铵溶液的标定：吸取重铬酸钾标准溶液（6.2.2.3）20.00 mL 放入 150 mL 三角瓶中，加 5 mL 硫酸（6.2.2.2）和 3 滴邻菲罗啉指示剂（6.2.2.5），以硫酸亚铁铵溶液滴定至棕红色即为终点，根据硫酸亚铁铵溶液消耗量 V_1 （mL），计算硫酸亚铁铵溶液的准确浓度 c （mol/L），可按式（26）计算：

$$c = \frac{0.1000 \times 20.0}{V_1} \dots\dots\dots (26)$$

式中：

V_1 ——消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积，单位为毫升（mL）。

6.2.2.7 硫酸银：研成粉末。

6.2.2.8 灼烧过的土壤：取土壤 200 g 并通过土壤筛（6.2.3.8），分装于数个蒸发皿中，在 700 °C ~ 800 °C 马弗炉中灼烧 1 h ~ 2 h，将有机质完全烧尽后备用。也可用分析纯二氧化硅代替灼烧过的土壤。

6.2.2.9 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的三级水。

6.2.3 仪器和设备

6.2.3.1 硬质玻璃试管： $\phi 18 \text{ mm} \times 180 \text{ mm}$ 。

6.2.3.2 油浴锅：电热恒温油槽或用紫铜皮做成或用高度约为 15 cm ~ 20 cm 的铝锅代替，内装甘油（工业用）或固体石蜡（工业用）。

6.2.3.3 分析天平：感量 0.000 1 g。

6.2.3.4 温度计：0 °C ~ 300 °C。

6.2.3.5 铁丝笼：大小和形状与油浴锅配套，内有若干小格，每格内可插入一支试管。

6.2.3.6 全自动微量滴定管：10.00 mL。

6.2.3.7 滴定管：25 mL。

6.2.3.8 土壤筛：0.25 mm（60 目），不锈钢材质。

6.2.4 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，应按 4.3.4.1 的相关规定制备样品，脱水后污泥样品应按 4.3.4.4 的相关规定，采用土壤筛（6.2.3.8）过筛。

6.2.5 步骤

6.2.5.1 准确称取经 6.2.4 制备的污泥样品 0.01 g ~ 0.1 g（准确到 0.000 1 g），称样量根据有机质含量范围而定，放入硬质玻璃试管中，加入约 0.1 g 硫酸银粉末（6.2.2.7），用微量滴定管准确加入 10.00 mL 重铬酸钾-硫酸溶液（6.2.2.4），摇匀后将试管逐个插入铁丝笼中，再将铁丝笼沉入预先加热至 185 °C ~ 190 °C 的油浴锅内，使管中的液面低于油面，待试管中的溶液沸腾时开始计时，其间可轻轻提起铁丝笼在油浴锅中晃动几次，使溶液温度均匀，并维持在 170 °C ~ 180 °C，(5 ± 0.5) min 后将铁丝笼从油浴锅内提出，待试管冷却，擦去试管外的油（蜡）液。

6.2.5.2 把试管内的消煮液及污泥残渣无损地转入 250 mL 锥形瓶中，并用水洗涤试管 2 次 ~ 3 次，洗液并入锥形瓶中，使锥形瓶内溶液的总体积控制在 40 mL ~ 50 mL。

6.2.5.3 向试液中加 3 滴邻菲罗啉指示剂（6.2.2.5），用硫酸亚铁铵标准溶液（6.2.2.6）滴定至棕红色即为终点，消耗硫酸亚铁铵溶液体积为 V （mL）。当滴定所用硫酸亚铁铵溶液少于空白试验所耗硫酸亚铁铵溶液的 $\frac{1}{3}$ 时，则应减少污泥取样量重新测定。

6.2.5.4 操作样品的同时，用 0.1 g 灼烧过的土壤或分析纯二氧化硅代替样品做全程序空白试验，消

耗硫酸亚铁铵溶液体积为 V_0 (mL)。

6.2.6 计算

污泥中有机质含量 ω (%), 可按式 (27) 计算:

$$\omega = \frac{(V_0 - V)c \times 0.003 \times 1.724 \times 1.08}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (27)$$

式中:

- c —— 硫酸亚铁铵标准溶液的浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);
- m —— 称取烘干样品的重量, 单位为克 (g);
- V —— 试样测定所消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积, 单位为毫升 (mL);
- V_0 —— 空白试验所消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积, 单位为毫升 (mL);
- 0.003 —— $\frac{1}{4}$ 碳原子的毫摩尔质量, 单位为克每毫摩尔 (g/mmol);
- 1.724 —— 由有机碳换算成有机质的 Van Bemmelen 因数;
- 1.08 —— 本方法加热条件下, 有机碳的氧化校正系数。

当计算结果不小于 10% 时, 保留三位有效数字。当计算结果小于 10% 时, 保留两位小数。

6.2.7 精密度与准确度

5 家实验室分别对有机质含量为 50.4%、42.1% 的统一样品进行测定, 实验室内相对标准偏差分别为 1.02%~2.22%、0.82%~2.23%; 实验室间相对标准偏差分别为 6.44%、3.78%; 样品加标回收率范围分别为 82.3%~109%、85.7%~111%。

6.2.8 质量保证和质量控制

同一样品, 平行测量 3 次, 取平均值。每批样品应做不少于 10% 的平行样测定, 样品数不足 10 个时, 每批样品应做不少于 1 个平行样测定。测定结果相对偏差不大于 10%。

6.3 有机质 燃烧氧化-非分散红外吸收法

6.3.1 方法和原理

6.3.1.1 方法: 用燃烧氧化-非分散红外吸收法测定城镇污泥中的有机质。

6.3.1.2 原理: 通过测定污泥中的总有机碳, 再乘以 Van Bemmelen 因数 1.724, 将有机碳换算成有机质。

- a) 差减法测定总有机碳: 将试样连同净化气体分别通入高温燃烧管和低温反应管中, 经高温燃烧管的试样被高温催化氧化, 其中的有机碳和无机碳均转化为二氧化碳, 经低温反应管的试样被酸化后, 其中的无机碳分解成二氧化碳, 两种反应管中生成的二氧化碳被导入非分散红外检测器。在特定波长下, 一定范围内二氧化碳的红外吸收强度与其浓度成正比, 由此可对试样总碳 (TC) 和无机碳 (IC) 进行定量测定。总碳与无机碳的差值, 即为总有机碳 (TOC)。
- b) 直接法测定总有机碳: 将试样通过盐酸酸化, 其中的无机碳转化为二氧化碳被去除, 再将试样注入高温燃烧管中, 可直接测定总有机碳 (TOC)。

6.3.2 试剂和材料

6.3.2.1 无二氧化碳水: 将水在烧杯中煮沸, 蒸发出 10% 的水, 冷却后备用。也可使用纯水机制备的纯水或超纯水。无二氧化碳水应现用现制, 并经检验 TOC 浓度不大于 0.5 mg/L。

- 6.3.2.2 盐酸： $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。
- 6.3.2.3 盐酸溶液： $c=2\text{ mol/L}$ ，量取 170 mL 盐酸（6.3.2.2）用无二氧化碳水（6.3.2.1）定容至 1 000 mL。
- 6.3.2.4 磷酸（ H_3PO_4 ）： $\rho=1.874\text{ g/mL}$ 。
- 6.3.2.5 磷酸溶液：1+1。
- 6.3.2.6 无水葡萄糖（ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ）：在 75 °C 下烘干 1 h，在干燥器内冷却后备用。
- 6.3.2.7 无水碳酸钠（ Na_2CO_3 ）：基准试剂。在 105 °C 下烘干 1 h，在干燥器内冷却后备用。
- 6.3.2.8 载气：氧气，纯度大于 99.99%。
- 6.3.2.9 除非另有说明，本方法所用的试剂均为国家标准的优级纯，水为 GB/T 6682 中规定的三级水。

6.3.3 仪器和设备

- 6.3.3.1 实验室标准玻璃器具。
- 6.3.3.2 总有机碳分析仪：附固体样品燃烧装置。
- 6.3.3.3 真空冷冻干燥机。
- 6.3.3.4 分析天平：感量为 0.000 1 g。
- 6.3.3.5 样品舟：用瓷、石英、铂金制成，并且有各种规格。锡和镍制成的样品舟不能接触酸。
- 6.3.3.6 土壤筛：0.25 mm（60 目），不锈钢材质。

6.3.4 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，应按 4.3.4.1 的相关规定制备样品，脱水后污泥样品应按 4.3.4.4 的相关规定采用土壤筛（6.3.3.6）过筛。

6.3.5 步骤

6.3.5.1 仪器调试

调试应按总有机碳分析仪说明书设定条件参数进行。

6.3.5.2 绘制校准曲线

a) 差减法：

在 1 组 6 个样品舟（6.3.3.5）中，分别加入葡萄糖（6.3.2.6）准确称取的 0.0 mg、5.0 mg、10.0 mg、20.0 mg、40.0 mg、60.0 mg 配制成总碳含量为 0.0 mg、2.0 mg、4.0 mg、8.0 mg、16.0 mg、24.0 mg 的标准系列，按照 6.3.5.3 的步骤测定其响应值。以标准系列含量对应仪器响应值，绘制总碳校准曲线。

在一组六个样品舟（6.3.3.5）中，分别加入碳酸钠（6.3.2.7）准确称取的 0.0 mg、21.2 mg、42.4 mg、63.6 mg、106.0 mg、212.0 mg 配制成无机碳含量为 0.0 mg、2.4 mg、4.8 mg、7.2 mg、10.0 mg、20.0 mg 的标准系列，按照 6.3.5.3 的步骤测定其响应值。以标准系列含量对应仪器响应值，绘制无机碳校准曲线。

b) 直接法：

在 1 组 6 个样品舟（6.3.3.5）中，分别加入葡萄糖（6.3.2.6）准确称取的 0.0 mg、5.0 mg、10.0 mg、20.0 mg、40.0 mg、60.0 mg 配制成有机碳含量为 0.0 mg、2.0 mg、4.0 mg、8.0 mg、16.0 mg、24.0 mg 的标准系列，按照 6.3.5.3 的步骤测定其响应值。以标准系列含量对应仪器响应值，绘制有机碳校准曲线。

上述校准曲线浓度范围可根据仪器和测定样品种类调整。

6.3.5.3 样品分析

a) 差减法：

称量经 6.3.4 制备的污泥样品 0.002 g~0.005 g，放入样品舟内，按照仪器的提示，将样品舟推入高温燃烧炉内，记录相应的响应值，从而得到样品总碳峰面积，得出样品总碳含量（TC）。

称量经 6.3.4 制备的污泥样品 0.002 g~0.005 g，放入样品舟内，样品用磷酸溶液（6.3.2.5）酸化，按照仪器提示，通入加热到 200 °C 燃烧管内，记录相应的响应值，从而得到样品无机碳峰面积，得出样品无机碳含量（IC）。

b) 直接法：

称量经 6.3.4 制备的污泥样品 0.002 g~0.005 g，放入样品舟内，加入适量盐酸溶液（6.3.2.3），加入盐酸的量取决于样品的质量和碳酸盐的含量，应加入过量盐酸。待反应完全，按照仪器提示，将样品舟推入高温燃烧炉内，记录相应的响应值，从而得到样品有机碳峰面积，得出样品总有机碳含量（TOC）。

c) 空白实验：

按照样品所述步骤，将空的样品舟按照 6.3.5.3 的步骤测定其响应值。每次样品分析完毕，应用盐酸溶液（6.3.2.3）将样品舟清洗，仪器基线不应再显示出峰。

6.3.6 计算

6.3.6.1 总有机碳浓度 ω （TOC）（%）

差减法：根据所测样品响应值，由校准曲线计算出总碳和无机碳浓度。样品中总有机碳浓度 ω （TOC）（%），可按式（28）计算：

$$\omega(\text{TOC}) = \omega(\text{TC}) - \omega(\text{IC}) \quad \dots\dots\dots (28)$$

式中：

- ω （TC）——样品总碳浓度（%）；
- ω （IC）——样品无机碳浓度（%）。

直接法：根据所测样品响应值，由校准曲线计算出总有机碳的浓度 ω （TOC）（%）。

6.3.6.2 有机质

污泥中的有机质 ω （%），可按式（29）计算：

$$\omega = \omega(\text{TOC}) \times 1.724 \quad \dots\dots\dots (29)$$

式中：

- ω （TOC）——样品总有机碳浓度（%）；
- 1.724 ——由有机碳换算成有机质的 Van Bemmelen 因数。

当计算结果不大于 10% 时，保留三位有效数字。当计算结果小于 10% 时，保留两位小数。

6.3.7 精密度与准确度

3 家实验室分别对有机质含量为 52.4%、42.2% 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.15%~1.65%、1.08%~4.90%；实验室间相对标准偏差分别为 9.39%、11.4%；样品加标回收率范围分别为 93.5%~108%、91.2%~106%。

6.3.8 质量保证和质量控制

6.3.8.1 同一样品，平行测量 3 次，取平均值。每批样品应做不少于 10% 平行样测定，样品数不足 10 个时，每批样品应做不少于 1 个平行样测定。测定结果相对误差不应大于 10%。

6.3.8.2 每批样品测定时，应分析1个有证标准样品，其测定值应在保证值范围内。

6.3.8.3 校准曲线的相关系数不应小于0.995。

6.3.8.4 每批样品应测定1个校准曲线中间浓度的校核样品，校核样品测定值与校准曲线相对应点浓度的相对误差不应大于10%。

6.4 胡敏酸 焦磷酸钠提取后燃烧氧化-非分散红外吸收法

6.4.1 方法和原理

6.4.1.1 方法：用焦磷酸钠和氢氧化钠提取后，用燃烧氧化-非分散红外吸收法测定城镇污泥中的胡敏酸。

6.4.1.2 原理：焦磷酸钠和氢氧化钠混合液在强碱性介质中具有极强的络合能力，能将污泥中的难溶于水而易溶于水的结合态腐殖质，络合成易溶于水的腐殖质钠盐，将腐殖质提取到溶液中。再将溶液的pH值调至3左右，使胡敏酸产生沉淀分离。用燃烧氧化-非分散红外吸收法测定胡敏酸的碳量。

6.4.2 试剂和材料

6.4.2.1 焦磷酸钠与氢氧化钠混合提取剂：称取44.6g焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)和4g氢氧化钠，加水溶解后定容至1L，此溶液的pH值约为13。

6.4.2.2 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

6.4.2.3 硫酸： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

6.4.2.4 硫酸： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$ 。

6.4.2.5 除非另有说明，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为GB/T 6682中规定的三级水。

6.4.3 仪器和设备

6.4.3.1 天平：感量0.0001g。

6.4.3.2 振荡器。

6.4.3.3 离心机：(10 000 r/min)。

6.4.3.4 纤维树脂滤膜：0.45 μm 。

6.4.3.5 电热板。

6.4.3.6 水浴锅。

6.4.3.7 总有机碳分析仪，附固体样品燃烧装置。

6.4.4 样品的制备和储存

宜按4.3.4.1的相关规定制备样品。

6.4.5 步骤

6.4.5.1 称取经6.4.4制备的污泥样品5.00g左右，记为M，放入200mL三角瓶中，加入100mL焦磷酸钠与氢氧化钠混合提取剂(6.4.2.1)，用橡皮塞塞紧后在振荡器(6.4.3.2)上振摇5min，然后温度控制在20℃左右，静置24h。浸提液经离心机(6.4.3.3)(10 000 r/min)离心20min后，通过0.45 μm 纤维树脂滤膜，收集滤液于三角瓶中。

6.4.5.2 吸取上述滤液V=50mL移入100mL烧杯中，在加热时，逐滴加入2mol/L的硫酸(6.4.2.4)，使溶液的pH值调到3左右，此时应出现胡敏酸絮状沉淀。再将此溶液放在电热板(6.4.3.5)上以80℃保温半小时，然后将烧杯中溶液静置24h。

6.4.5.3 将烧杯中溶液用 0.45 μm 纤维树脂滤膜 (6.4.3.4) 过滤, 取沉淀。用 0.1 mol/L 硫酸 (6.4.2.3) 洗涤沉淀物多次, 直到无色为止, 弃去滤液。将沉淀用热的 0.05 mol/L 氢氧化钠 (6.4.2.2) 少量多次地洗涤, 溶解到 100 mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀待测。

6.4.5.4 取待测液 $V_1=50$ mL 移入 100 mL 三角瓶中, 用 2 mol/L 硫酸 (6.4.2.4) 中和到 pH 值为 7, 使溶液出现混浊为止。移入已恒重为 m_0 的蒸发皿中, 置于水浴锅上蒸干。再将蒸发皿移至烘箱 103 $^{\circ}\text{C}$ ~105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1 h, 至干燥器中室温恒重, 用天平称其质量, 记为 m 。沉淀用方法 6.3 测定总有机碳浓度 ω (TOC) (%)。胡敏酸的碳量 P (%) 以总有机碳浓度计。

6.4.6 计算

污泥中胡敏酸的碳量 P (%), 可按式 (30) 计算:

$$P = \frac{\omega(\text{TOC}) \times (m - m_0) \times (100/V_1) \times (100/V)}{M} \dots\dots\dots (30)$$

式中:

- M —— 样品取样量, 单位为克 (g);
- V —— 样品经混合提取剂浸提后离心过滤的滤液体积, 单位为毫升 (mL);
- V_1 —— 待测液体积, 单位为毫升 (mL);
- ω (TOC) —— 沉淀中总有机碳含量 (%);
- m —— 蒸发皿和沉淀干燥至恒重的质量, 单位为克 (g);
- m_0 —— 空白蒸发皿恒重质量, 单位为克 (g)。

当计算结果不小于 10% 时, 保留三位有效数字。当计算结果小于 10% 时, 保留两位小数。

6.4.7 精确度

3 家实验室分别对胡敏酸含量为 3.71%、3.89% 的 2 个统一样品进行测定, 实验室内相对标准偏差分别为 2.30%~3.65%、2.95%~5.42%; 实验室间相对标准偏差分别为 10.1%、4.62%。

6.4.8 质量保证和质量控制

同一样品, 平行测量 3 次, 取平均值。每批样品应做不少于 10% 的平行样测定, 样品数不足 10 个时, 每批样品应做不少于 1 个平行样测定。测定结果相对误差不应大于 10%。

6.5 富里酸 焦磷酸钠提取后燃烧氧化-非分散红外吸收法

6.5.1 方法和原理

6.5.1.1 方法: 用焦磷酸钠和氢氧化钠混合液提取后, 用燃烧氧化-非分散红外吸收法测定城镇污泥中的富里酸。

6.5.1.2 原理: 焦磷酸钠和氢氧化钠混合液在强碱性介质中具有极强的络合能力, 能将污泥中难溶于水和易溶于水的结合态腐殖质, 络合成易溶于水的腐殖质钠盐, 将腐殖质提取到溶液中, 用总有机碳测定仪法测定胡敏酸和富里酸的碳量之和, 再测得胡敏酸的碳量, 两者差值即为富里酸的碳量。

6.5.2 试剂和材料

6.5.2.1 焦磷酸钠与氢氧化钠混合提取剂: 称取 44.6 g 焦磷酸钠 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 和 4 g 氢氧化钠, 加水溶解后定容至 1 L, 此溶液的 pH 值约为 13。

6.5.2.2 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.05$ mol/L。

6.5.2.3 硫酸: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ mol/L。

6.5.2.4 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的三级水。

6.5.3 仪器和设备

6.5.3.1 天平：感量 0.000 1 g。

6.5.3.2 振荡器。

6.5.3.3 离心机：10 000 r/min。

6.5.3.4 纤维树脂滤膜：0.45 μm。

6.5.3.5 电热板。

6.5.3.6 水浴锅。

6.5.3.7 总有机碳分析仪：附固体样品燃烧装置。

6.5.4 样品的制备和储存

宜按 4.3.4.1 的相关规定制备样品。

6.5.5 步骤

6.5.5.1 称取经 6.5.4 制备的污泥样品 5.00 g 左右，记为 M ，放入 200 mL 三角瓶中，加入 100 mL 焦磷酸钠与氢氧化钠混合提取剂（6.5.2.1），用橡皮塞塞紧后在振荡器（6.5.3.2）上振摇 5 min，然后温度控制在 20 ℃左右静置 24 h。浸提液经离心机（6.5.3.3）离心 20 min 后，通过纤维树脂滤膜（6.5.3.4），收集滤液于三角瓶中。

6.5.5.2 吸取上述滤液 $V=15$ mL 移入 100 mL 三角瓶中，逐滴加入 2 mol/L 的硫酸（6.5.2.3），使溶液的 pH 值中和到 7 左右，使溶液出现混浊为止，可稍加热。移入已恒重为 m_0 的蒸发皿中，置于水浴锅上蒸干。再将蒸发皿移至 105 ℃烘箱中干燥 1 h，移至干燥器中室温恒重，用天平称其质量，记为 m 。沉淀按方法 6.3 测定总有机碳浓度 ω (TOC) (%)，即为富里酸和胡敏酸的碳量之和。同时按方法 6.4 测定胡敏酸的碳量。

6.5.6 计算

污泥样品中富里酸和胡敏酸的总碳量 P (%)，可按式 (31) 计算：

$$P = \frac{\omega(\text{TOC}) \times (m - m_0) \times (100/V)}{M} \dots\dots\dots (31)$$

式中：

M —— 样品取样量，单位为克 (g)；

V —— 样品经混合提取剂浸提后离心过滤的滤液体积，单位为毫升 (mL)；

ω (TOC) —— 沉淀中总有机碳含量 (%)；

m —— 蒸发皿和沉淀干燥至恒重的质量，单位为毫升 (mL)；

m_0 —— 空白蒸发皿恒重质量，单位为毫升 (mL)。

富里酸碳量 (%) = 富里酸和胡敏酸的碳量之和 (%) - 胡敏酸的碳量 (%)。

当计算结果不小于 10% 时，保留三位有效数字。当计算结果小于 10% 时，保留两位小数。

6.5.7 精确度

3 家实验室分别对富里酸含量分别为 4.89%、6.30% 的两个统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.42%~3.33%、2.95%~3.19%。实验室间相对标准偏差分别为 12.5%、6.01%。

6.5.8 质量保证和质量控制

同一样品，平行测量 3 次，取平均值。每批样品应做不少于 10% 的平行样测定，样品数不足 10 个时，每批样品应做不少于 1 个平行样测定。测定结果相对误差不应大于 10%。

6.6 比耗氧速率 溶解氧测定仪法

6.6.1 方法和原理

6.6.1.1 方法：用溶解氧测定仪法测定城镇污泥的比耗氧速率。

6.6.1.2 原理：用溶解氧测定仪测定单位质量活性污泥中溶解氧随时间的变化，绘制溶解氧变化曲线，并根据曲线斜率计算比耗氧速率。

6.6.2 仪器和设备

6.6.2.1 溶解氧测定仪。

6.6.2.2 磁力搅拌器及磁力转子。

6.6.2.3 曝气泵。

6.6.2.4 计时器。

6.6.2.5 温度计。

6.6.3 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性。从污水处理、污泥处置工艺段中采集的污泥样品，装入样品瓶，并应保留一定空间，保证样品具有一定的溶解氧浓度。样品采集后应立即检测，不能保存。

6.6.4 步骤

6.6.4.1 从待测的污水处理、污泥处置工艺段中按 6.6.3 取污泥混合液 1 000 mL。

6.6.4.2 向 500 mL 锥形瓶中加入 300 mL 活性污泥混合液，向瓶中通入空气，曝气 5 min，使瓶中活性污泥混合液的溶解氧达到 5 mg/L 以上。

6.6.4.3 充氧完成的活性污泥混合液倒满已加入磁力转子的 250 mL 锥形瓶，插入带有密封塞的溶解氧测定仪（6.6.2.1）探头，塞进瓶口，探头插入瓶口后，用实验用水密封，确保瓶中没有空气且与大气隔绝。

6.6.4.4 锥形瓶置于磁力搅拌器（6.6.2.2）上，并开启进行搅拌。

6.6.4.5 溶解氧测定仪（6.6.2.1）稳定后，记录初始溶解氧值（DO），开启计时器（6.6.2.4）。每隔一定时间记录 DO 值，时间间隔应在 1 min 内。可根据耗氧速率快或慢，缩短或延长时间间隔。当数据记录时间达到 15 min，或 DO 浓度低于 2 mg/L 时停止记录。

6.6.4.6 同步测定样品的挥发性悬浮固体浓度（VSS）。测定方法宜符合 5.3 的相关规定。

6.6.5 计算

将测得的 DO 值（mg/L）为纵坐标，时间（min）为横坐标做图，曲线的斜率即为耗氧速率 V [mgO₂/(L·min)]。测定温度下的比耗氧速率 $SOUR_T$ [mgO₂/(gVSS·h)]，可按式（32）计算：

$$SOUR_T = \frac{60V}{VSS} \dots\dots\dots (32)$$

式中：

V ——耗氧速率，单位为毫克氧气每升每分钟 [mgO₂/(L·min)]；

VSS——挥发性悬浮固体浓度，单位为克每升（g/L）。

对于样品测定温度在 10℃~30℃范围内的污泥，通过式（33）修正至 20℃条件下的比耗氧速率 $SOUR_{20}$ [mgO₂/(gVSS·h)]，可按式（33）计算：

$$SOUR_{20} = SOUR_T \times \theta_T^{20-T} \dots\dots\dots (33)$$

式中：

$SOUR_T$ ——测定温度下的比耗氧速率，单位为毫克氧气每克挥发性悬浮固体每小时 [mgO₂/(gVSS·h)]。

θ_T ——温度系数，当测定温度高于 20℃时， θ_T 取 1.05；当测定温度低于 20℃时， θ_T 取 1.07。

T ——样品测定温度，单位为摄氏度（℃）。

计算结果保留三位有效数字。

6.6.6 精密度

5个实验室在现场对同一样品进行测定，样品在 20℃的比好氧速率平均值为 6.35 [mgO₂/(gVSS·h)]，实验室间相对标准偏差为 6.30%。

6.6.7 质量保证和质量控制

同一样品，平行测量 3 次，取平均值。每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差小于 20%。

6.7 油类 红外分光光度法

6.7.1 方法和原理

6.7.1.1 方法：用索氏提取后，红外分光光度法测定城镇污泥中的总油、矿物油、动植物油。样品测定波数选择范围为 3 400 cm⁻¹~2 400 cm⁻¹。

6.7.1.2 原理：用四氯乙烯萃取污泥的总油类物质，测定总油，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。

总油和矿物油的含量均由波数分别为 2 930 cm⁻¹（CH₂基团中 C—H 键的伸缩振动）、2 960 cm⁻¹（CH₃基团中 C—H 键的伸缩振动）和 3 030 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油与矿物油含量之差计算。

不宜加热干燥酸化的污泥样品，会导致测定值偏低。宜采用一水合硫酸镁干燥污泥样品，也宜用真空冷冻干燥污泥样品。

6.7.2 试剂和材料

6.7.2.1 四氯乙烯：以干燥 4 cm 空石英比色皿为参比，在 2 800 cm⁻¹~3 100 cm⁻¹ 范围扫描，2 930 cm⁻¹、2 960 cm⁻¹、3 030 cm⁻¹ 处吸光度不应大于 0.34、0.07、0.00。

6.7.2.2 硅酸镁（60 目~100 目）：取硅酸镁于瓷蒸发皿中，置高温炉内 550℃ 加热 4 h，在炉内冷却至约 200℃ 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% 的比例加适量的水，密塞并充分振荡数分钟，放置约 12 h 后使用。

6.7.2.3 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（6.7.2.2）缓缓倒入玻璃层析柱中，边倒边轻轻敲打，填充高度为 80 mm。

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

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

6.7.2.6 石油类标准溶液: $\rho=1\ 000 \text{ mg/mL}$, 购买市售有证标准物质。

6.7.2.7 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的三级水。

6.7.3 仪器和设备

6.7.3.1 红外分光光度计: 能在 $3\ 400 \text{ cm}^{-1} \sim 2\ 400 \text{ cm}^{-1}$ 扫描, 并配 10 mm 或 40 mm 带盖石英比色皿。

6.7.3.2 索氏提取器。

6.7.3.3 油浴锅: 电热恒温油槽或用紫铜皮做成或用高度约为 $15 \text{ cm} \sim 20 \text{ cm}$ 的铝锅代替, 内装甘油 (工业用) 或固体石蜡 (工业用)。

6.7.3.4 聚氟乙烯亲油性滤纸或四氯乙烯洗涤过的中速定性滤纸。

6.7.3.5 提取套筒: 滤纸制。

6.7.3.6 脱脂棉。

6.7.3.7 瓷研钵。

6.7.3.8 三角瓶。

6.7.3.9 玻璃砂芯漏斗。

6.7.3.10 振荡器。

6.7.4 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.3 的相关规定制备样品, 使用密封玻璃瓶储存。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, 不应用氯仿或苯甲酸钠保存样品。

6.7.5 步骤

6.7.5.1 样品预处理

准确称取经 6.7.4 中制备的污泥样品 $5.0 \text{ g} \sim 20.0 \text{ g}$, 记为 m , 取样量视污泥中含油量确定, 置于 150 mL 烧杯中。加 0.3 mL 浓盐酸酸化至 pH 值为 2.0, 加 $7.0 \text{ g} \sim 25.0 \text{ g}$ 一水合硫酸镁 (6.7.2.5), 搅拌成均匀的糊状物, 摊在烧杯壁上, 以便容易取下。放置 $15 \text{ min} \sim 30 \text{ min}$, 待其固化。将固体取出, 放在瓷研钵中研磨成粉状, 待萃取用。

或称取经真空冷冻干燥后的样品 2 g 左右, 记为 m , 取样量视污泥中含油量确定, 待萃取用。

6.7.5.2 萃取

索氏提取: 将 6.7.5.1 中粉状样品或冷冻干燥后的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, 纸包高度应低于索氏提取器虹吸管最高点 $1 \text{ cm} \sim 1.5 \text{ cm}$, 包裹要紧密, 不应出现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。用四氯乙烯 (6.7.2.1) 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, 在油浴中, 温度控制在 $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$, 用 80 mL 四氯乙烯 (6.7.2.1) 回流萃取。第一次回流后每次回流时间控制在 $20 \text{ min} \sim 25 \text{ min}$, 总萃取时间为 4 h , 回流 $10 \text{ 次} \sim 12 \text{ 次}$ 。回流完成后应将套筒内剩余四氯乙烯 (6.7.2.1) 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, 用四氯乙烯 (6.7.2.1) 冲洗脱脂棉。将蒸馏瓶中的液体全部转移至 100 mL 容量瓶中, 并用少量四氯乙烯 (6.7.2.1) 清洗蒸馏瓶, 定容到刻度 V 。

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（6.7.2.2）吸附后，用于测定矿物油。

6.7.5.3 吸附

取适量的萃取液通过硅酸镁吸附柱（6.7.2.3），弃去前5滴滤出液后，接入玻璃瓶用于测定矿物油。如萃取液需稀释，应在吸附前进行。经硅酸镁（6.7.2.2）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。含有一C—O、—OH基团的极性化学品等的非动、植物油极性物质也会被吸附，当样品中明显含有此类物质时，可在测试报告中加以说明。

也可取适量的萃取液直接倒入装有5g硅酸镁（6.7.2.2）的50mL三角瓶中，置于振荡器上，以180 r/min~200 r/min的速度连续振荡20 min，静置，上清液经玻璃砂芯漏斗过滤至具塞磨口锥形瓶中，用于测定矿物油。

6.7.5.4 测定

以四氯乙烯（6.7.2.1）作参比溶液，选择适当光程的比色皿，在 3400 cm^{-1} ~ 2400 cm^{-1} 之间对萃取液和硅酸镁（6.7.2.2）吸附后滤出液分别在红外分光光度计扫描，得到总油和矿物油的浓度 ρ 。

6.7.5.5 校正系数测定及其检验

- a) 校正系数测定：以四氯乙烯（6.7.2.1）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。用四氯乙烯作参比溶液，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 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 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符合通用式（34），由此得出的联立方程组求解后，可分别得到相应的校正系数 X 、 Y 、 Z 和 F 。

萃取溶液中化合物的含量 ρ （mg/L），可按式（34）计算：

$$\rho = X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z(A_{3030} - A_{2930}/F) \dots\dots\dots (34)$$

式中：

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 2930 cm^{-1} 和 3030 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：

$$F = A_{2930}(\text{H})/A_{3030}(\text{H}) \dots\dots\dots (35)$$

$$\rho(\text{H}) = XA_{2930}(\text{H}) + YA_{2960}(\text{H}) \dots\dots\dots (36)$$

$$\rho(\text{P}) = XA_{2930}(\text{P}) + YA_{2960}(\text{P}) \dots\dots\dots (37)$$

由式（35）可得 F 值，由式（36）和式（37）可得 X 和 Y 值，其中 ρ （H）和 ρ （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，则由式（38）可得 Z 值，其中 ρ （T）为测定条件下甲苯的浓度（mg/L）。

$$\rho(\text{T}) = XA_{2930}(\text{T}) + YA_{2960}(\text{T}) + Z\left[A_{2930}(\text{T}) - \frac{A_{2930}(\text{T})}{F}\right] \dots\dots\dots (38)$$

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。

红外分光光度计出厂时如果设定了校正系数，可直接进行校正系数检验。

- b) 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，以四氯乙烯为溶剂配成 5 mg/L、40 mg/L、80 mg/L 等适当浓度的混合烃系列溶液。在 $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 960\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 处分别测量混合烃系列溶液的吸光度 $A_{2\ 930}$ 、 $A_{2\ 960}$ 和 $A_{3\ 030}$ ，按式 (35) 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%~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。

6.7.5.6 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。

6.7.6 计算

污泥中总油（矿物油）的含量 ω (mg/kg)，可按式 (39) 计算：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (39)$$

式中：

ρ —— 样品中总油（矿物油）的浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 —— 空白样品中总油（矿物油）的浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

V —— 定容体积，单位为毫升 (mL)；

m —— 污泥样品质量，单位为克 (g)；

f —— 污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

动植物油的含量可按总油与矿物油含量之差计算。

6.7.7 精密度与准确度

3 家实验室分别对 2 个不同浓度污泥样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.62%~9.16%，样品加标回收率为 72.8%~106%。

6.7.8 质量保证和质量控制

6.7.8.1 每批样品分析前，应先做空白试验，空白值应低于检出限。

6.7.8.2 同一样品，宜平行测量 3 次，取平均值。每批样品应做 10% 的平行样分析，如样品不均匀，宜在满足精密度要求下测定平行样，测定结果相对偏差应小于 10%。

6.8 油类 紫外分光光度法

6.8.1 方法和原理

6.8.1.1 方法：用紫外分光光度法测定城镇污泥中的矿物油。样品测定波长为 225 nm。

6.8.1.2 原理：石油及其产品在紫外光区有特征吸收，带苯环的芳香族化合物主要吸收波长为 250 nm~260 nm；带共轭双键的化合物主要吸收波长为 215 nm~230 nm。一般原油的两个吸收波长为 225 nm 及 254 nm。燃料油、润滑油等石油产品的吸收峰与原油相近。应根据实际情况选定波长，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。

6.8.2 试剂和材料

- 6.8.2.1 中速或慢速滤纸。
- 6.8.2.2 一水合硫酸镁：将硫酸镁铺成薄层，在 150 °C 烘箱中烘干过夜。
- 6.8.2.3 石油醚（30 °C~60 °C）：分析纯。
- 6.8.2.4 石油醚（30 °C~60 °C）：分光纯。
- 6.8.2.5 油标准物质（1.000 mg/mL）：购买市售有证油标准物质。
- 6.8.2.6 标准油使用溶液：临用前将油标准（6.8.2.5）配成 $\rho = 50 \text{ mg/L}$ 的溶液，溶剂为石油醚（6.8.2.4）。
- 6.8.2.7 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的三级水。

6.8.3 仪器和设备

- 6.8.3.1 天平：感量 0.000 1 g。
- 6.8.3.2 紫外分光光度计。
- 6.8.3.3 瓷研钵。
- 6.8.3.4 恒温水浴锅。
- 6.8.3.5 索氏提取器：150 mL。
- 6.8.3.6 比色管：25 mL。

6.8.4 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4.1 的相关规定制备样品，使用密封玻璃瓶储存。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，不应用氯仿或苯甲酸钠保存样品。

6.8.5 步骤

6.8.5.1 准确称取经 6.8.4 中制备的污泥样品（ 20.0 ± 0.5 ）g 记为 m ，根据污泥含油量确定取样量，置于 150 mL 烧杯中。加 0.3 mL 浓盐酸酸化至 pH 值为 2.0，加 25 g 或适量一水合硫酸镁（6.8.2.2），搅拌成均匀的糊状物，摊在烧杯壁上，以便易取下。放置 15 min~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。纸包高度应低于索氏提取器虹吸管最高点 1 cm~1.5 cm。

6.8.5.2 量取 100 mL 石油醚（6.8.2.3），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~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 °C 左右，抽提时间不少于 6.5 h。对含油量高的污泥，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（6.8.2.4）定容到 100 mL（V）容量瓶中，待测。

6.8.5.3 校准曲线制作：分别吸取 0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、8.0 mL、10.0 mL 油标准使用溶液（6.8.2.6）于 25 mL 比色管中，用石油醚（6.8.2.4）稀释至标线。在 225 nm 波长处，用 10 mm 石英比色皿，以石油醚（6.8.2.4）为空白参比液调节仪器零点，绘制校准曲线。

6.8.5.4 测定：准确吸取适量 V_1 待测萃取液于 25 mL 比色管中，再用石油醚（6.8.2.4）定容到 $V_2 = 25 \text{ mL}$ ，以石油醚（6.8.2.4）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。

6.8.5.5 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。

6.8.6 计算

污泥中矿物油的含量 ω (mg/kg)，可按式 (40) 计算：

$$\omega = \frac{\rho \times V \times V_2}{m \times (1 - f) \times V_1} \dots\dots\dots (40)$$

式中：

- ρ —— 被测液中矿物油浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)；
 - V —— 萃取液定容的体积，单位为毫升 (mL)；
 - V_1 —— 吸取萃取液的体积，单位为毫升 (mL)；
 - V_2 —— 比色时溶液定容的体积，单位为毫升 (mL)；
 - m —— 称取污泥质量，单位为克 (g)；
 - f —— 污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。
- 计算结果保留三位有效数字。

6.8.7 精密度和准确度

3 家实验室分别对油类含量为 1.12×10^4 mg/kg、 9.83×10^4 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.40%~3.90%、1.10%~2.80%。样品加标回收率范围为 77.4%~114%。

6.8.8 质量保证和质量控制

- 6.8.8.1 每批样品分析前，应先做方法空白试验，空白值应低于检出限。
- 6.8.8.2 同一样品，宜平行测量 3 次，取平均值。每批样品应至少测定 10% 的平行样，如样品不均匀，宜在满足精密度的要求下测定平行样，测定结果相对偏差小于 10%。
- 6.8.8.3 校准曲线回归方程的相关系数 r 不小于 0.999。

6.9 挥发酚 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法

6.9.1 方法和原理

6.9.1.1 方法：用蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法测定城镇污泥中的挥发酚。样品测定波长为 510 nm。萃取分光光度法测定，馏出液的检出限为 0.000 3 mg/L，测定下限为 0.001 mg/L，测定上限为 0.04 mg/L。直接分光光度法测定，馏出液的检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L，测定上限为 2.50 mg/L。当取样量为 10 g，定容体积为 250 mL 时，萃取分光光度法的检出限为 0.007 5 mg/kg，测定下限为 0.025 mg/kg，测定上限为 1.00 mg/kg。直接分光光度法的检出限为 0.25 mg/kg，测定下限为 1.00 mg/kg，测定上限为 62.5 mg/kg。

6.9.1.2 原理：用直接分光光度法，酚类化合物于 pH 值 (10.0±0.2) 的介质中，在铁氰化钾存在下与 4-氨基安替比林反应，生成橙红色吡啶酚安替比林染料，其水溶液在 510 nm 波长处有最大吸收。

用萃取分光光度法，酚类化合物于 pH 值 (10.0±0.2) 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。

6.9.2 干扰和消除

6.9.2.1 氧化剂：当样品水溶液滴于碘化钾-淀粉试纸上出现蓝色时，说明存在氧化剂。可加入过量的硫酸亚铁去除。

6.9.2.2 硫化物：样品中有黑色沉淀时，可取一滴样品放在乙酸铅试纸上，若试纸变黑色，说明有硫

化物存在。此时样品继续加磷酸酸化，置通风柜内进行搅拌曝气，直至生成的硫化氢完全逸出。

6.9.2.3 甲醛、亚硫酸盐等有机或无机还原性物质：将样品水溶液移入分液漏斗中，加硫酸溶液使水样呈酸性，分次加入 50 mL、30 mL、30 mL 乙醚萃取酚，合并乙醚层于另一分液漏斗中，分次加入 10% 氢氧化钠溶液 4 mL、3 mL、3 mL 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，然后用无酚水将碱萃取液稀释至原污泥浸泡液的体积。

6.9.2.4 油类：污泥中油类含量较高时，萃取时馏出液中的油类能进入三氯甲烷溶液中使测定结果偏高。将样品水溶液移入分液漏斗中，静置分离出浮油后，按照 6.9.2.3 步骤进行。

6.9.2.5 芳香胺类：芳香胺类也可与 4-氨基安替比林产生显色反应，使结果偏高。可在 pH 值 < 0.5 的酸性条件下，通过预蒸馏分离。

6.9.3 试剂和材料

6.9.3.1 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，充分振摇后，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。无酚水应储于玻璃瓶中，取用时不应与橡胶制品（橡皮塞或乳胶管）接触。

6.9.3.2 硫酸铜溶液 ($\rho=100$ g/L)：称取 50 g 无水硫酸铜溶于水，稀释至 500 mL。

6.9.3.3 磷酸溶液 (1+9)：量取 50 mL 磷酸 ($\rho=1.69$ g/mL)，加入 450 mL 水中，混匀。

6.9.3.4 甲基橙指示剂：称取 0.05 g 甲基橙溶于 100 mL 水中。

6.9.3.5 盐酸： $\rho=1.19$ g/mL。

6.9.3.6 硫酸溶液 (1+5)：量取 10 mL 浓硫酸 ($\rho=1.84$ g/mL) 缓缓加入 50 mL 水中，边加边搅拌。

6.9.3.7 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，冷却后，置冰箱内保存。

6.9.3.8 缓冲溶液 (pH 值 ≈ 10)：称取 20 g 氯化铵 (NH_4Cl) 溶于 100 mL 氨水 ($\rho=0.90$ g/mL) 中，加塞，置冰箱内保存。不应有氨挥发所引起 pH 值的改变。在低温下保存和取用后立即加塞盖严，置冰箱内保存，可使用 7 d。

6.9.3.9 4-氨基安替比林溶液 ($\rho=20$ 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，置冰箱内保存，可使用 7 d。

固体 4-氨基安替比林 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$) 试剂易潮解、氧化，宜保存在干燥器中。空白试验吸光度受 4-氨基安替比林质量的影响较大，必要时做提纯处理。将 100 mL 配制好的 4-氨基安替比林溶液 (6.9.3.9) 置于干燥的烧杯中，加入 10 g 硅镁型吸附剂（费罗里硅土，60 目~100 目，600 °C 烘制 4 h），用玻璃棒充分搅拌，静置片刻，将溶液在中速定量滤纸上过滤，收集滤液，置于棕色试剂瓶内，于 4 °C 下保存。也可使用其他方法提纯 4-氨基安替比林溶液，采用上述方法或其他方法提纯，应对提纯效果进行验证，使方法的检出限、精密度和准确度符合要求。

6.9.3.10 铁氰化钾溶液 ($\rho=80$ 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 7 d。

6.9.3.11 三氯甲烷：分析纯。

6.9.3.12 溴酸钾-溴化钾标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3\right)=0.1\text{ mol/L} \right]$ ：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。

6.9.3.13 碘酸钾标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{6}\text{KIO}_3\right)=0.0125\text{ mol/L} \right]$ ：称取预先经 180 °C 烘干的碘酸钾 (KIO_3) 0.445 8 g 溶于水，移入 1 000 mL 容量瓶中，稀释至标线。

6.9.3.14 硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)\approx 0.0125\text{ mol/L}]$ ：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，用碘酸钾标准溶液 (6.9.3.13) 标定。

标定：将 10.00 mL (V_1) 碘酸钾标准溶液 (6.9.3.13) 移入 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 (6.9.3.6)，加塞，轻轻摇匀。置暗处放置 5 min，用硫代硫酸钠标准溶液 (6.9.3.14) 滴定至淡黄色，加 1 mL 淀粉溶液 (6.9.3.7)，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)。

硫代硫酸钠浓度 c (mol/L)，可按式 (41) 计算：

$$c = \frac{0.0125 \times V_1}{V_2} \dots\dots\dots (41)$$

式中：

0.0125——碘酸钾标准溶液浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V_1 ——移取碘酸钾标准溶液体积，单位为毫升 (mL)；

V_2 ——硫代硫酸钠标准滴定液用量，单位为毫升 (mL)。

6.9.3.15 苯酚标准储备液 ($\rho=1.00$ g/L)：移取 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。或购买市售有证标准物质。

标定：吸取 $V=10.00$ mL 苯酚储备液于 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 (6.9.3.12)，立即加入 5 mL 盐酸 (6.9.3.5)，盖好瓶塞，轻轻摇匀，于暗处放置 10 min。加入 1 g 碘化钾，密封，再轻轻摇匀，放置暗处 5 min。用硫代硫酸钠标准溶液 (6.9.3.14) 滴定至淡黄色，加入 1 mL 淀粉溶液 (6.9.3.7)，继续滴定至蓝色刚好褪去，记录用量 V_3 。

同时以水代替苯酚储备液做空白试验，记录硫代硫酸钠滴定溶液用量 V_4 。

苯酚储备液浓度 ρ (mg/mL)，可按式 (42) 计算：

$$\rho = \frac{(V_3 - V_4) \times c \times 15.68}{V} \dots\dots\dots (42)$$

式中：

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V ——取用苯酚标准储备液体积，单位为毫升 (mL)；

V_3 ——滴定苯酚标准储备液时，硫代硫酸钠标准溶液滴定用量，单位为毫升 (mL)；

V_4 ——空白试验中硫代硫酸钠标准滴定溶液用量，单位为毫升 (mL)；

15.68—— $\frac{1}{6}\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 摩尔质量，单位为克每摩尔 (g/mol)。

6.9.3.16 苯酚标准中间液：取适量苯酚储备液 (6.9.3.15)，用水稀释至每毫升含 0.010 mg 苯酚。使用当天配制。

6.9.3.17 苯酚标准使用液：取适量标准中间液 (6.9.3.16)，用水稀释至每毫升含 1.00 μg 苯酚。配制后在 2 h 内使用。

6.9.3.18 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，密封保存。

6.9.3.19 乙酸铅试纸：称取乙酸铅 5 g，溶于水中，并稀释至 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。

6.9.3.20 pH 值试纸：1~14。

6.9.3.21 乙醚 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)：分析纯。

6.9.3.22 氢氧化钠 ($\rho=100$ g/L)：称取 10 g 氢氧化钠溶于水，稀释至 100 mL。

6.9.3.23 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)：分析纯。

6.9.3.24 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为无酚水。

6.9.4 仪器和设备

6.9.4.1 全玻蒸馏器：500 mL。

6.9.4.2 天平：感量 0.000 1 g。

6.9.4.3 分光光度计。

6.9.4.4 锥形分液漏斗：500 mL。

6.9.4.5 水浴锅。

6.9.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。

6.9.6 步骤

6.9.6.1 样品的制备

准确称取经 6.9.5 制备的污泥样品 5 g~10 g，加入 250 mL 无酚水，再加磷酸酸化至 pH 值约为 4.0，并加 2.5 mL 硫酸铜溶液（6.9.3.2）使样品中硫酸铜浓度约为 1 g/L，以抑制微生物对酚类的生物氧化作用。同时，另取一份污泥样品测定含水率。

6.9.6.2 样品蒸馏

6.9.6.2.1 将去除干扰后的样品全部移入 500 mL 蒸馏瓶中，加数粒玻璃珠以防暴沸，再加 2 滴甲基橙指示剂（6.9.3.4），用磷酸溶液（6.9.3.3）调节至 pH 值=4（溶液呈橙红色），加 5.0 mL 硫酸铜溶液（6.9.3.2）。如样品制备时已加硫酸铜溶液，可适量补加。

加入硫酸铜溶液后，产生较多的黑色硫化铜沉淀，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。

6.9.6.2.2 连接冷凝器，打开冷凝水，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。当污泥样品含挥发性酸时，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。

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，应重新取样，增加磷酸加入量，进行蒸馏。

6.9.7 方法 A 4-氨基安替比林直接分光光度法

6.9.7.1 步骤

6.9.7.1.1 曲线的绘制：取 8 支 50 mL 比色管，分别加入 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.50 mL 苯酚标准中间液（6.9.3.16），加水至 50 mL 标线。加入 0.5 mL 缓冲溶液（6.9.3.8），混匀，此时 pH 值为 10.0 ± 0.20 ，加 4-氨基安替比林溶液（6.9.3.9）1.0 mL 混匀。再加 1.0 mL 铁氰化钾溶液（6.9.3.10），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。

6.9.7.1.2 馏出液测定：分取适量的馏出液 V 移入 50 mL 比色管中，稀释至 50 mL 标线。按 6.9.7.1.1 步骤测定吸光度，减去空白试验的吸光度。

6.9.7.1.3 空白试验：取与样品相同体积的无酚水，经蒸馏后，按 6.9.7.1.1 步骤测定其吸光度值，空白应与样品同时测定。

6.9.7.2 计算

污泥中挥发酚的含量以苯酚 (C₆H₅OH) 的质量分数 ω (mg/kg) 计, 可按式 (43) 计算:

$$\omega = \frac{m_0 \times V_0}{m \times V \times (1 - f)} \dots\dots\dots (43)$$

式中:

V ——移取馏出液的体积, 单位为毫升 (mL);

V_0 ——预处理污泥的定容体积, 单位为毫升 (mL);

m ——称量污泥的质量, 单位为克 (g);

m_0 ——从校准曲线上查得的苯酚含量, 单位为微克 (μg);

f ——污泥的含水率, 以小数表示, 测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

6.9.8 方法 B 4-氨基安替比林萃取分光光度法

6.9.8.1 步骤

6.9.8.1.1 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 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、15.00 mL 苯酚标准使用液 (6.9.3.17), 再分别加水至 250 mL。加 2.0 mL 缓冲溶液 (6.9.3.8) 混匀, 此时 pH 值为 10.0 ± 0.20 , 加 1.50 mL 4-氨基安替比林溶液 (6.9.3.9) 混匀, 再加 1.50 mL 铁氰化钾溶液 (6.9.3.10), 充分混匀后, 放置 10 min。

准确加入 10.0 mL 三氯甲烷 (6.9.3.11), 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。

6.9.8.1.2 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 6.9.8.1.1 步骤测定其吸光度, 减去空白试验的吸光度。

6.9.8.1.3 空白试验: 取与样品相同体积的无酚水, 经蒸馏后, 按 6.9.8.1.1 步骤测定其吸光度值, 结果为样品测定的空白校正值。

6.9.8.2 计算

同 6.9.7.2 中的式 (43)。

计算结果保留三位有效数字。

6.9.9 精密度和准确度

11 家实验室分别对挥发酚含量为 4.40 mg/kg、2.72 mg/kg 的统一样品进行测定, 实验室内相对标准偏差分别为 0.49%~14.1%、1.15%~9.50%; 实验室间相对标准偏差分别为 23.4%、48.3%; 样品的加标回收率范围分别为 70.6%~111%、69.9%~104%。

7 家实验室分别对挥发酚含量为 5.20 mg/kg、3.98 mg/kg 的统一样品进行测定, 实验室内相对标准偏差分别为 1.36%~5.44%、1.34%~4.63%; 实验室间相对标准偏差分别为 31.0%、29.3%; 样品加标回收率范围分别为 70.6%~117%、69.9%~118%。

6.9.10 质量保证和质量控制

6.9.10.1 校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。

6.9.10.2 每批样品做不少于1个空白试验，空白试验应小于方法检出限。超出时应检查实验用水、试剂纯度、器皿的污染状况。

6.9.10.3 每批样品数量大于10个时，应至少测定10%的平行样。样品数量少于10个时，应至少测定1个平行样。测定结果相对误差不大于20%。

6.9.10.4 每批样品应测定1个校准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差不大于10%。否则，需重新绘制校准曲线。

6.9.10.5 每批样品数量大于10个时，应至少测定10%加标回收率。样品数量少于10个时，应至少测定一个加标回收率，加标回收率应在70.0%~120%。

6.10 多环芳烃 气相色谱-质谱法

6.10.1 方法和原理

6.10.1.1 方法：用气相色谱-质谱联用法测定城镇污泥中的多环芳烃，包括萘、二氢萘、萘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-c,d]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘。当取样量为5.00 g，定容体积为2.00 mL时，16种多环芳烃的检出限在0.12 μg/kg~0.38 μg/kg，测定下限为0.48 μg/kg~1.52 μg/kg，详见表1。

6.10.1.2 原理：城镇污泥经冷冻干燥后，可采用超声波提取、索氏提取、加压流体萃取等方法提取，根据样品的基质干扰情况，选用硅胶层析柱、硅胶或硅酸镁、弗罗里硅土固相萃取柱等的净化方法，对萃取液进行净化、浓缩、定容，用气相色谱-质谱联用仪进行分离、选择离子模式定性，外标法定量。

表1 16种多环芳烃的检出限和测定下限

组分	检出限 μg/kg	测定下限 μg/kg	组分	检出限 μg/kg	测定下限 μg/kg
萘	0.12	0.48	苯并[a]蒽	0.26	1.04
二氢萘	0.15	0.60	蒽	0.30	1.20
萘	0.36	1.44	苯并[b]荧蒽	0.26	1.04
芴	0.28	1.12	苯并[k]荧蒽	0.26	1.04
菲	0.26	1.04	苯并[a]芘	0.26	1.04
蒽	0.30	1.20	茚并[1,2,3-c,d]芘	0.38	1.52
荧蒽	0.25	1.00	二苯并[a,h]蒽	0.17	0.68
芘	0.23	0.96	苯并[g,h,i]芘	0.33	1.32

6.10.2 试剂和材料

6.10.2.1 二氯甲烷 (CH₂Cl₂)：液相色谱纯，浓缩200倍后进GC，检验应无干扰峰。

6.10.2.2 正己烷 (C₆H₁₄)：液相色谱纯，浓缩200倍后进GC，检验应无干扰峰。

6.10.2.3 丙酮 (CH₃COCH₃)：液相色谱纯，浓缩200倍后进GC，检验应无干扰峰。

6.10.2.4 无水硫酸镁 (MgSO₄)：优级纯，在马弗炉中550℃烘6h后冷却，置于玻璃瓶中密封

保存。

6.10.2.5 多环芳烃标准储备液 ($\rho=2\,000\ \mu\text{g}/\text{mL}$): 购买市售有证标准溶液, 于 $4\ ^\circ\text{C}$ 下冷藏、避光保存, 或按标准溶液证书进行保存。使用时应恢复至室温并摇匀。

6.10.2.6 多环芳烃标准使用液: $\rho=1.0\ \mu\text{g}/\text{mL}\sim 200\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

6.10.2.7 全氟三丁胺 (PFTBA): 质谱纯。

6.10.2.8 弗罗里硅土固相萃取柱: $1\,000\ \text{mg}/(6\ \text{mL})$ 。

6.10.2.9 硅胶固相萃取柱: $1\,000\ \text{mg}/(6\ \text{mL})$ 。

6.10.2.10 滤膜: $0.22\ \mu\text{m}$, $\phi 13\ \text{mm}$, 尼龙。

6.10.2.11 石英砂: 粒径 20 目~50 目, 在马弗炉中 $450\ ^\circ\text{C}$ 烘烤 4 h 后冷却, 置于玻璃瓶中, 密封保存。

6.10.2.12 定性滤纸: $\phi 15\ \text{cm}$ 。

6.10.2.13 氮气: 纯度不小于 99.999%。

6.10.2.14 二氯甲烷/正己烷混合提取液: 将二氯甲烷 (6.10.2.1) 和正己烷 (6.10.2.2) 按 1:1 体积比混合。

6.10.2.15 除非另有规定, 本方法所用试剂均为符合国家标准色谱纯, 水为 GB/T 6682 中规定的一级水。

6.10.3 仪器和设备

6.10.3.1 气相色谱-质谱联用仪: 配自动进样器。

6.10.3.2 色谱柱: HP-35MSUI 毛细管色谱柱 [$30\text{m}\times 0.25\ \text{mm}$ (内径) $\times 0.25\ \mu\text{m}$] 或其他等效色谱柱。

6.10.3.3 提取装置: 超声波萃取仪或其他同等性能的设备。

6.10.3.4 浓缩装置: 旋转蒸发仪或氮吹仪或其他同等性能装置。

6.10.3.5 离心机。

6.10.3.6 真空冷冻干燥机。

6.10.3.7 天平 (感量 $0.000\ 1\ \text{g}$)。

6.10.3.8 固相萃取装置。

6.10.3.9 研磨机。

6.10.3.10 金属筛: $0.18\ \text{mm}\sim 0.15\ \text{mm}$ (80 目~100 目)。

6.10.3.11 聚四氟乙烯离心管。

6.10.3.12 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以重铬酸钾洗液浸泡 24 h, 用自来水反复冲洗, 洗干净后吹干或烘干。

6.10.4 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4.1 的相关规定制备样品。样品应使用洁净的棕色磨口试剂瓶保存, 运输过程中应避光、密封、冷藏。如不能及时分析, 应于 $4\ ^\circ\text{C}$ 以下冷藏、避光和密封保持, 保存时间为 7 d。

6.10.5 步骤

6.10.5.1 试样的制备

准确称取经 6.10.4 制备好的样品 $5.00\ \text{g}$ 于聚四氟乙烯离心管中, 加入 $30\ \text{mL}$ 二氯甲烷/正己烷混合提取液 (6.10.2.14)。超声提取 20 min 后, $4\,000\ \text{r}/\text{min}$ 离心 10 min, 离心完毕后, 吸取上清

液通过铺有定性滤纸（6.10.2.12）的玻璃漏斗，滤纸上放3 g~5 g无水硫酸镁（6.10.2.4）。将滤液收集于50 mL圆底烧瓶中，在70℃下旋转蒸发浓缩近干，加入2.0 mL丙酮（6.10.2.3）。将弗罗里硅土固相萃取柱（6.10.2.8）和硅胶固相萃取柱（6.10.2.9）串联，先缓慢加入5 mL二氯甲烷/正己烷混合提取液（6.10.2.14），再用5 mL丙酮（6.10.2.3）淋洗，当溶剂液面到达吸附层表面时，立即用2 mL丙酮（6.10.2.3）溶解的样品加到已条件化的固相萃取柱上，并用15 mL离心管接收洗脱液，靠重力过柱，逐滴流下，如流速过慢，适当加正压，使溶液成滴连续流下；用5 mL二氯甲烷/正己烷混合提取液（6.10.2.14）冲洗烧瓶，当液面到达吸附层表面时，加到柱上洗脱；重复上述操作；将15 mL离心管收集的洗脱液放在氮吹仪上，水浴温度40℃，缓缓蒸发至近干，用正己烷（6.10.2.2）准确定容至 $V=2.0$ mL，过滤膜（6.10.2.10），取1.0 μ L样品进GC-MS分析。

6.10.5.2 仪器参考条件

a) GC条件：

- 1) 色谱柱：HP-35MSUI毛细管色谱柱 [30.0m \times 0.25 mm (内径) \times 0.25 μ m] 或其他等效色谱柱。
- 2) 载气：氦气（6.10.2.13）。流速：1.0 mL/min。
- 3) 进样口温度：280℃。进样方式：脉冲不分流进样。进样量：1.0 μ L。
- 4) 柱温：70℃保持2.0 min，以25℃/min升至150℃，以3℃/min升至200℃，以8℃/min升至300℃。后运行：305℃，保持3.0 min。

- ##### b) MS条件：
- 离子源：EI (70eV)；离子源温度：230℃；四极杆温度：150℃；接口温度：305℃；采集方式：选择离子扫描 (SIM)；溶剂延迟：4.00 min；调谐方式：自动调谐。

6.10.5.3 校准

- a) 仪器性能检查：样品分析前，用1 μ L全氟三丁胺（6.10.2.7）对气相色谱-质谱联用仪进行仪器性能检查，所有的离子丰度比应满足表2要求。
- b) 标准曲线的绘制：用多环芳烃标准使用液配制标准系列，浓度为0.05 μ g/mL、0.50 μ g/mL、1.00 μ g/mL、5.00 μ g/mL、10.00 μ g/mL的溶液。按仪器参考条件进行分析，得到不同浓度各目标化合物的质谱图，记录各目标化合物的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积。

表2 全氟三丁胺 (PFTBA) 关键离子及离子丰度评价表

质量离子 m/z	丰度评价	质量离子 m/z	丰度评价
69	基峰，相对强度100%	264	强度为69碎片的10%~30%
219	强度为69碎片的60%~80%	100	强度为69碎片的10%~30%
502	强度为69碎片的3%~8%	119	强度为69碎片的6%~20%
131	强度为69碎片的30%~50%	414	强度为69碎片的2%~8%

6.10.5.4 测定

取待测试样，按照与绘制标准曲线相同的分析步骤进行测定。

6.10.5.5 空白试验

用石英砂（6.10.2.11）代替实际样品，按照与试样相同的分析步骤进行测定。

6.10.6 结果计算与表示

6.10.6.1 定性分析

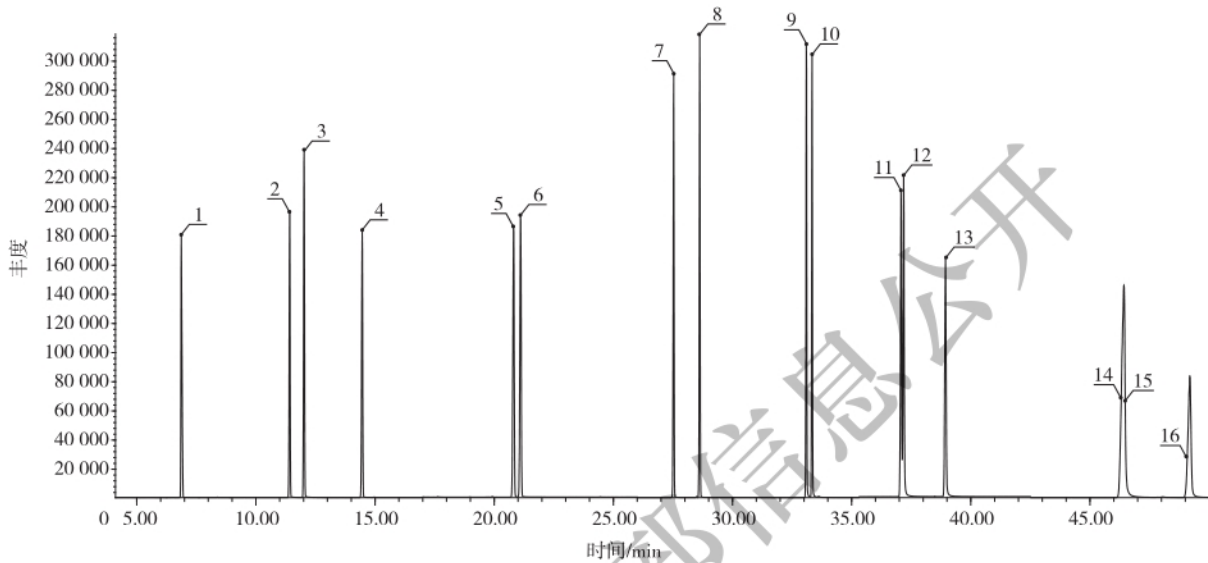
以样品中目标物的保留时间（RT）、辅助定性离子和定量离子丰度比与标准样品比较来定性。多环芳烃的特征离子见表3。

样品中目标化合物的保留时间与期望保留时间（即标准样品中的平均相对保留时间）的相对标准偏差应控制在±3%以内；样品中目标化合物的辅助定性离子和目标离子峰面积比与期望Q值（即标准曲线中间点辅助定性离子和目标离子的峰面积比）的相对标准偏差应控制在±30%。

表3 16种多环芳烃的定量定性离子

组分	定量离子	定性离子 1	定性离子 2	定性离子 3
萘	128	102	127	129
二氢萘	152	76	153	154
萘	152	76	151	153
芴	166	82	165	167
菲	178	176	152	179
蒽	178	176	177	179
荧蒽	202	200	101	88
芘	202	101	88	200
苯并[a]蒽	228	114	226	229
蒽	228	114	226	229
苯并[b]荧蒽	252	126	250	253
苯并[k]荧蒽	252	126	250	253
苯并[a]芘	252	126	250	253
茚并[1,2,3-c,d]芘	276	138	277	278
二苯并[a,h]蒽	278	276	139	279
苯并[g,h,i]芘	276	137	138	277

图6为使用本文件推荐的仪器条件下，16种多环芳烃的选择离子扫描总离子流色谱图。



标引序号说明：

- 1 —— 萘 6.90 min；
- 2 —— 二氢萘 11.42 min；
- 3 —— 萘 12.02 min；
- 4 —— 芴 14.46 min；
- 5 —— 菲 20.80 min；
- 6 —— 蒽 21.09 min；
- 7 —— 荧蒽 27.32 min；
- 8 —— 芘 28.62 min；
- 9 —— 苯并 [a] 蒽 33.09 min；
- 10 —— 蒎 33.33 min；
- 11 —— 苯并 [b] 荧蒽 37.05 min；
- 12 —— 苯并 [k] 荧蒽 37.16 min；
- 13 —— 苯并 [a] 芘 38.92 min；
- 14 —— 茚并 [1,2,3-c,d] 芘 46.30 min；
- 15 —— 二苯并 [a,h] 蒽 46.40 min；
- 16 —— 苯并 [g,h,i] 芘 49.12 min。

图 6 多环芳烃标准物质的选择离子扫描总离子流色谱图

6.10.6.2 定量分析

以选择离子扫描方式采集数据，外标法定量。

6.10.6.3 计算

污泥中的多环芳烃的含量 ω_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)，可按式 (44) 计算：

$$\omega_i = \frac{V \times \rho_i}{m \times (1 - f)} \times 1000 \dots\dots\dots (44)$$

式中：

- V —— 样品提取液的定容体积，单位为毫升 (mL)；
- ρ_i —— 由标准曲线计算所得组分 i 的浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)；
- m —— 称取样品的质量，单位为克 (g)；
- f —— 样品含水率以小数表示，测定方法应符合 5.4 的相关规定。

污泥中的 16 种多环芳烃的总量 ω_{Σ} ($\mu\text{g}/\text{kg}$)，以各组分的含量加和计算。若某种组分含量低于检出限，则按 0 计。

当计算结果大于或等于 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时，保留三位有效数字。当计算结果小于 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时，保留两位小数。

6.10.7 精密度和准确度

4 家实验室分别对多环芳烃含量分别为 $2.11 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $2.14 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.25%~9.47%、1.60%~7.55%；实验室间的相对标准偏差分别为 40.2%、62.1%；样品加标回收率范围分别为 52.2%~130%、54.0%~134%。

6.10.8 质量保证和质量控制

6.10.8.1 每 20 个样品或少于 20 个样品的每批次应做一个实验室空白，空白中目标化合物的浓度均应低于方法检出限，否则应查找原因，至实验室空白合格后，才能继续进行样品分析。

6.10.8.2 每批样品应绘制校准曲线。每 20 个样品或少于 20 个样品的每批次应分析一个曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对偏差不大于 15%，否则应重新绘制校准曲线。

6.10.8.3 每批次样品按 10% 的比例进行平行样分析，单次平行样测定结果相对偏差不大于 20%。

6.10.8.4 每 20 个样品或少于 20 个样品的每批次分析一个空白加标样品，回收率应在 60%~130%，否则应查明原因，直至回收率满足质控要求后，才能继续进行样品分析。

6.10.8.5 每 20 个样品或少于 20 个样品的每批次应分析一个加标样品，污泥样品加标回收率应在 60%~130%。

6.10.9 废物处理

实验中产生的所有废液和废物，包括检测后的残液等应分类收集，置于密闭容器中集中保存，粘贴明显标识，委托有资质的单位处置。

6.10.10 注意事项

部分多环芳烃属于强致癌物，操作时应按规定要求佩戴防护器具，不应接触皮肤和衣服。溶液配制及样品处理过程应在通风橱内操作。

6.11 多环芳烃 高效液相色谱法

6.11.1 方法和原理

6.11.1.1 方法：用高效液相色谱紫外/荧光检测法，测定城镇污泥的多环芳烃 (PAHs)：包括萘、蒽、二氢蒽、芴、菲、葱、荧蒽、芘、苯并 [a] 葱、蒽、苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽、苯并 [a] 芘、茚并 [1,2,3-c,d] 芘、二苯并 [a,h] 葱、苯并 [g,h,i] 芘。

6.11.1.2 当取样量为 10 g，定容体积为 1.0 mL 时，本方法荧光检测器的检出限为 $0.30 \mu\text{g}/\text{kg}$ ~ $0.80 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 $1.20 \mu\text{g}/\text{kg}$ ~ $3.20 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；紫外检测器的检出限为 $3.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ ~ $6.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 $12.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ ~ $24.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，见表 4。

6.11.1.3 原理：污泥样品中多环芳烃 (PAHs) 采用快速溶剂萃取仪萃取或索氏萃取，根据样品机体干扰情况采用硅胶层析柱、硅胶或硅酸镁固相萃取柱对萃取液进行净化、浓缩、定容后，用具有紫外/荧光检测器的高效液相色谱仪分离检测，以保留时间定性，外标法定量，即可测定被测样品中多环芳烃浓度。

表 4 方法检出限及测定下限

出峰顺序	化合物名称	检出限 μg/kg		测定下限 μg/kg	
		荧光检测器	紫外检测器	荧光检测器	紫外检测器
1	萘	0.8	3	3.0	12
2	二氢萘	—	6	—	24
3	萘	—	6	—	24
4	芴	0.8	5	3.2	20
5	菲	0.7	3	2.8	12
6	蒽	0.6	3	2.4	12
7	荧蒽	0.4	4	1.6	16
8	芘	0.6	5	2.4	20
9	苯并[a]蒽	0.6	4	2.4	16
10	蒽	0.6	3	2.4	12
11	苯并[b]荧蒽	0.3	3	1.2	12
12	苯并[k]荧蒽	0.4	4	1.6	16
13	苯并[a]芘	0.5	4	2.0	16
14	二苯并[a,h]蒽	0.6	5	2.4	20
15	苯并[g,h,i]芘	0.6	5	2.4	20
16	茚并[1,2,3-c,d]芘	0.5	4	2.0	16

注：“—”表示荧光检测器不适用于萘的测定。

6.11.2 试剂和材料

6.11.2.1 乙腈 (CH₃CN)：液相色谱纯。

6.11.2.2 二氯甲烷 (CH₂Cl₂)：液相色谱纯。

6.11.2.3 丙酮 (CH₃COCH₃)：液相色谱纯。

6.11.2.4 正己烷 (C₆H₁₄)：液相色谱纯。

6.11.2.5 丙酮-正己烷混合溶液 (1:1)：用丙酮 (6.11.2.3) 和正己烷 (6.11.2.4) 按 1:1 的体积比混合。

6.11.2.6 二氯甲烷-正己烷混合溶液 (2:3)：用二氯甲烷 (6.11.2.2) 和正己烷 (6.11.2.4) 按 2:3 的体积比混合。

6.11.2.7 二氯甲烷-正己烷混合溶液 (1:1)：用二氯甲烷 (6.11.2.2) 和正己烷 (6.11.2.4) 按 1:1 的体积比混合。

6.11.2.8 多环芳烃标准储备液 (ρ_{PAHs} = 100 μg/mL ~ 2 000 μg/mL)：购买市售有证标准溶液，含十六种多环芳烃的溶液，包括：萘、萘、二氢萘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-c,d]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘。储备液于 4℃ 以下避光、冷藏保存，使用时摇匀。

6.11.2.9 多环芳烃标准使用液 (ρ_{PAHs} = 10 μg/mL ~ 200 μg/mL)：吸取多环芳烃标准储备液 (6.11.2.8) 1.00 mL 于 10 mL 棕色容量瓶中，用乙腈 (6.11.2.1) 稀释定容至刻度，摇匀，转移至

密实棕色瓶中于 4 ℃ 以下避光、冷藏保存。

6.11.2.10 十氟联苯 (C₁₂F₁₀): 纯度为 99%。

6.11.2.11 十氟联苯储备溶液 ($\rho=1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$): 准确称取十氟联苯 (6.11.2.10) 0.025 g, 用乙腈 (6.11.2.1) 溶解并定容至 25 mL 棕色容量瓶中, 摇匀, 转移至密实棕色瓶中于 4 ℃ 以下避光、冷藏保存。

6.11.2.12 十氟联苯使用液 ($\rho=40\ \mu\text{g}/\text{mL}$): 移取 1.00 mL 十氟联苯储备溶液 (6.11.2.11) 于 25 mL 棕色容量瓶中, 用乙腈 (6.11.2.1) 稀释定容至刻度, 摇匀, 转移至密实棕色瓶中于 4 ℃ 以下避光、冷藏保存。

6.11.2.13 石英砂: 粒径 20 目~50 目, 在马弗炉中 450 ℃ 烘烤 4 h 后冷却, 置于玻璃瓶中, 密封保存。

6.11.2.14 干燥剂: 无水硫酸钠和粒状硅藻土。置于马弗炉中 400 ℃ 烘 4 h, 冷却后置于磨口玻璃瓶中密封保存。

6.11.2.15 硅胶: 粒径 100 目~200 目。使用前应置于平底托盘中, 以铝箔松覆, 130 ℃ 活化至少 16 h。

6.11.2.16 玻璃层析柱: 内径约 20 mm, 长 10 cm~20 cm, 带聚四氟乙烯活塞。

6.11.2.17 玻璃棉或玻璃纤维滤膜: 在马弗炉中 400 ℃ 烘 1 h, 冷却后置于磨口玻璃瓶中密封保存。

6.11.2.18 硅胶固相萃取柱: 1 000 mg/(6 mL)。

6.11.2.19 硅胶镁固相萃取柱: 1 000 mg/(6 mL)。

6.11.2.20 氮气 (N₂): 纯度为 99.999%。

6.11.2.21 除非另有规定, 本方法所用试剂均为符合国家标准的色谱纯, 水为 GB/T 6682 中规定的一级水。

6.11.3 仪器和设备

6.11.3.1 高效液相色谱仪 (HPLC): 具有可调波长荧光/紫外检测器和梯度洗脱功能。

6.11.3.2 色谱柱: 填料为 5 μm C18 (ODS), 柱长 250 mm, 内径 4.6 mm 的反相色谱柱。

6.11.3.3 提取装置: 快速溶剂萃取仪、索氏提取器或其他同等性能的设备。

6.11.3.4 浓缩装置: 氮吹浓缩仪或其他同等性能的设备。

6.11.3.5 固相萃取装置。

6.11.3.6 天平: 感量 0.000 1 g。

6.11.3.7 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以重铬酸钾洗液浸泡 24 h, 用自来水反复冲洗, 最后用水冲洗干净并吹干或烘干。

6.11.3.8 金属筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

6.11.3.9 玛瑙研钵。

6.11.3.10 存样瓶: 100 mL, 为磨口塞的棕色玻璃瓶。

6.11.4 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4.1 的相关规定制备样品。样品应于洁净的棕色磨口试剂瓶中保存, 运输过程中应避光、密封、冷藏。如不能及时分析, 应于 4 ℃ 以下冷藏、避光和密封保存, 保存时间为 7 d。

6.11.5 试样制备

6.11.5.1 快速溶剂萃取仪 (ASE) 提取

a) 样品的准备: 样品在填充萃取池前需干燥并研磨, 称取经 6.11.4 制备好的样品 5.00 g 与等

比例干燥剂 (6.11.2.14) 充分混合, 在提取过程中应最大限度增加与溶剂的接触面积, 也可用干燥剂吸收掉水分。

- b) 萃取池的准备: 在萃取池的底部放置一片纤维素膜, 将以上称好并充分混合样品全部加到萃取池中, 加 50.0 μL 十氟联苯使用液 (6.11.2.12), 加标也可以加入萃取池中, 将萃取池放置到快速溶剂萃取仪萃取池架上准备萃取。
- c) 快速溶剂萃取仪条件设置: 在以上萃取池中加入丙酮-正己烷混合溶液 (6.11.2.5) 20 mL; 压力 10 MPa (1 500 psi); 温度 100 $^{\circ}\text{C}$; 加热时间 5 min; 静态时间 5 min; 冲洗体积 60% 萃取池体积; 氮吹扫 1 MPa (150 psi) 持续 60 s。

6.11.5.2 索氏萃取器提取

- a) 样品的准备和提取: 称取经 6.11.4 制备好的样品 10.00 g, 用干燥剂 (6.11.2.14) 脱水, 放入玻璃套管内, 加 50.0 μL 十氟联苯使用液 (6.11.2.12), 将套管加入索氏萃取器中, 加入 100 mL 丙酮-正己烷混合溶液 (6.11.2.5), 以不小于 4 次/h 回流速度提取 16 h~18 h。
- b) 过滤和脱水: 在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜 (6.11.2.17), 加入约 5 g 干燥剂 (6.11.2.14), 将提取液过滤到浓缩器皿中, 用适量丙酮-正己烷混合溶液 (6.11.2.5) 洗涤提取器 3 次, 再用适量丙酮-正己烷混合溶液 (6.11.2.5) 冲洗漏斗, 洗液并入浓缩器皿。

6.11.5.3 浓缩

开启氮气至溶剂表面有气流波动, 不应形成气涡。用正己烷 (6.11.2.4) 多次洗涤氮吹过程中已经露出的浓缩器壁, 将以上两种初级提取液浓缩至 0.5 mL~1 mL。如不需净化, 加入 3 mL 乙腈 (6.11.2.1) 再浓缩至 0.5 mL 以下, 将溶剂完全转化为乙腈, 最后用乙腈 (6.11.2.1) 准确定容到 0.5 mL (V) 待测。如需净化, 加入约 5 mL 正己烷 (6.11.2.4) 并浓缩至约 1 mL, 重复此浓缩过程 3 次, 将溶剂完全转化为正己烷, 再浓缩至 1 mL 待净化。

6.11.5.4 净化

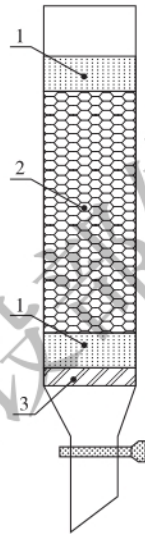
6.11.5.4.1 硅胶层析柱净化

- a) 硅胶柱制备: 在玻璃层析柱 (6.11.2.16) 的底部加入玻璃棉 (6.11.2.17), 加入 10 mm 厚的干燥剂 (6.11.2.14), 用少量二氯甲烷 (6.11.2.2) 进行冲洗。玻璃层析柱上置一玻璃漏斗, 加入二氯甲烷 (6.11.2.2) 直至充满层析柱, 漏斗内存留部分二氯甲烷, 称取约 10 g 硅胶 (6.11.2.15) 经漏斗加入层析柱, 以玻璃棒轻敲层析柱, 除去气泡, 使硅胶填实。放出二氯甲烷, 在层析柱上部加入 10 mm 厚的干燥剂 (6.11.2.14)。层析柱示意图见图 7。
- b) 净化: 用 40 mL 正己烷 (6.11.2.4) 预淋洗层析柱, 淋洗速度控制在 2 mL/min, 在顶端无水硫酸钠暴露于空气前, 关闭层析柱底端聚四氟乙烯活塞, 弃去流出液。将步骤 6.11.5.3 中浓缩后的约 1 mL 提取液移入层析柱, 用 2 mL 正己烷 (6.11.2.4) 分 3 次洗涤浓缩器皿, 洗液全部移入层析柱, 在顶端无水硫酸钠暴露于空气前, 加入 25 mL 正己烷 (6.11.2.4) 继续淋洗, 弃去流出液。用 25 mL 二氯甲烷-正己烷混合液 (6.11.2.6) 洗脱, 洗脱液收集于浓缩器皿中, 用氮吹浓缩法将洗脱液浓缩至约 1 mL, 加入约 3 mL 乙腈 (6.11.2.1), 再浓缩至 1 mL 以下, 将溶剂完全转换成乙腈, 并准确定容至 $V=1.0$ mL, 待测。

6.11.5.4.2 固相萃取柱净化 (填料为硅胶或硅酸镁)

用固相萃取柱 (6.11.2.18 或 6.11.2.19) 作为净化柱, 将其固定在固相萃取装置上 (6.11.3.5)。用 4 mL 二氯甲烷 (6.11.2.2) 冲洗净化柱, 再用 10 mL 正己烷 (6.11.2.4) 平衡净化柱, 待柱充满

后关闭流速控制阀浸润 5 min 后，打开控制阀，弃去流出液。在溶剂流干前，将浓缩后的约 1 mL 提取液（6.11.5.3）移入柱内，用 3 mL 正己烷（6.11.2.4）分 3 次洗涤浓缩器皿，洗液全部移入柱内，用 10 mL 二氯甲烷-正己烷混合液（6.11.2.7）进行洗脱，待洗脱液浸满净化柱后关闭流速控制阀，浸润 5 min，再打开控制阀，接收洗脱液至完全流出。用氮吹浓缩法（6.11.5.3）将洗脱液浓缩至约 1 mL，加入 3 mL 乙腈（6.11.2.1），再浓缩至 1 mL 以下，将溶剂完全转换成乙腈，并准确定容至 $V=1.0$ mL，待测。



标引序号说明：

- 1——无水硫酸钠；
- 2——活性硅胶；
- 3——石英玻璃棉。

图 7 层析柱示意图

6.11.5.5 空白试样制备

用石英砂（6.11.2.13）代替实际样品，按照与试样制备相同的步骤制备空白试样。

6.11.6 步骤

6.11.6.1 液相色谱仪条件

- a) 进样量：10 μ L。
- b) 柱温：35 $^{\circ}$ C。
- c) 流速：1.0 mL/min。
- d) 流动相：A 为乙腈；B 为水。
- e) 洗脱程序：梯度洗脱，时间程序见表 5。

表 5 梯度洗脱程序

时间 min	A 所占比例 %	B 所占比例 %
0	60	40
8	60	40

续表 5

时间 min	A 所占比例 %	B 所占比例 %
18	100	0
28	100	0
28.5	60	40

检测器波长：根据不同待测物的出峰时间选择其紫外检测波长、最佳激发波长和发射波长，编制波长变换程序。十六种多环芳烃在紫外检测器上对应的最大吸收波长及在荧光检测器的特定条件下最佳激发和发射波长见表 6。

表 6 用紫外和荧光检测器检测多环芳烃时对应的波长

单位为纳米

序号	组分名称	最大紫外吸收波长	激发波长 λ_{ex}	发射波长 λ_{em}
1	萘	220	275	350
2	二氢萘	230	—	—
3	萘	230	—	—
4	芴	220	275	350
5	菲	251	275	350
6	蒽	251	260	410
7	荧蒽	232	290	440
8	芘	244	290	390
9	蒾	267	275	390
10	苯并 [a] 蒽	287	275	390
11	苯并 [b] 荧蒽	258	290	430
12	苯并 [k] 荧蒽	290	300	420
13	苯并 [a] 芘	290	300	420
14	二苯并 [a,h] 蒽	296	300	420
15	苯并 [g,h,i] 芘	210	300	430
16	茚并 [1,2,3-c,d] 芘	251	290	500

注：“—”表示荧光检测器不适用于萘的测定，用紫外检测器检测。

6.11.6.2 标准曲线的绘制

- 标准系列的制备：取一定量多环芳烃标准使用液（6.11.2.9）定容于乙腈（6.11.2.1）中，制备至少 5 个浓度的标准系列，多环芳烃质量浓度分别为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L 储存在棕色自动进样瓶中，放于液相色谱进样槽中。
- 初始标准曲线：仪器基线稳定以后，通过自动进样器由小到大分别移取系列浓度标准使用液 10 μ L，注入液相色谱仪中，得到各不同浓度的多环芳烃的色谱图。以峰高或峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，建立标准曲线。

6.11.6.3 标准样品色谱图

在使用本文件推荐的仪器条件下，16种多环芳烃的色谱图见图8、图9。

6.11.6.4 连续校准

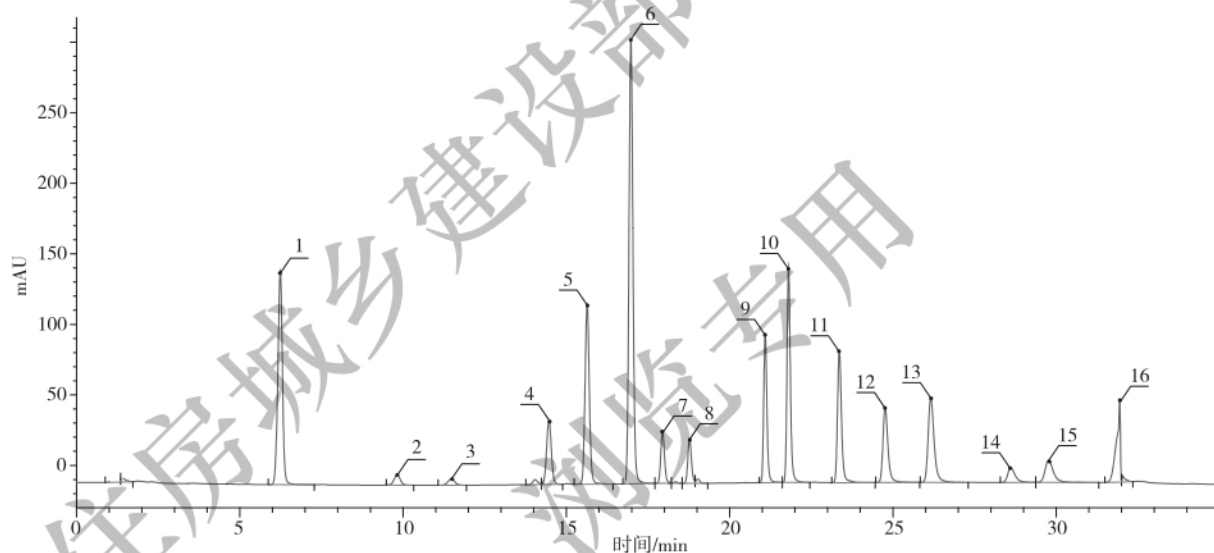
每个工作日应测定曲线中间点溶液，来验证标准曲线。

6.11.6.5 样品的测定

按步骤6.11.6.1中的仪器分析条件，测定经预处理提取后的待测样品。

6.11.6.6 空白试验

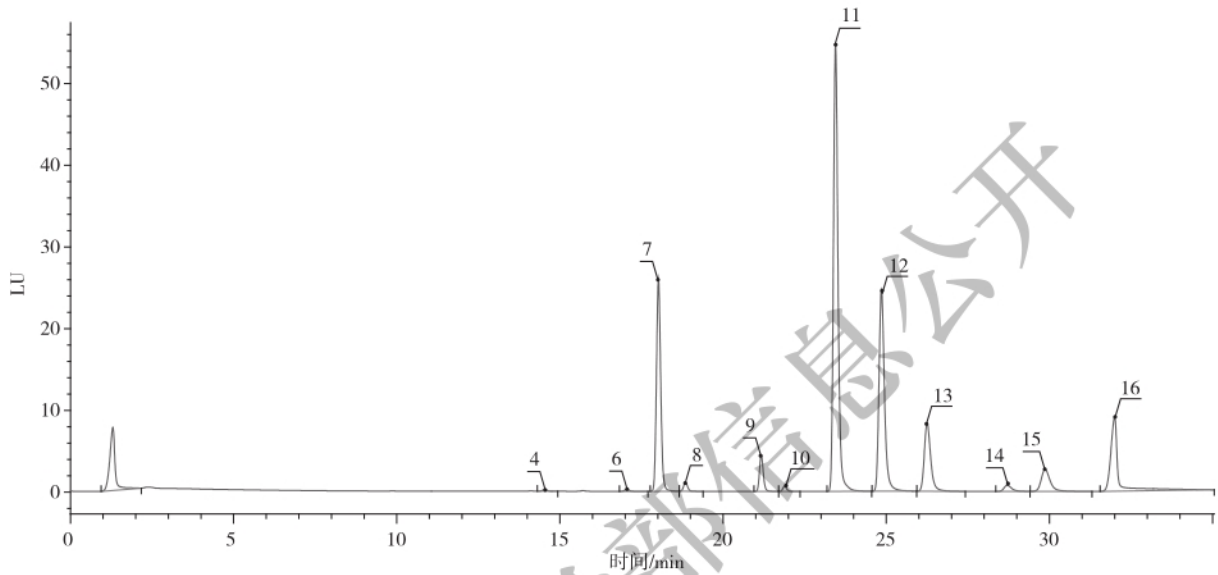
在分析样品同时，应做空白实验，按与样品测定的相同步骤分析。



标引序号说明：

- 1——萘 6.24 min；
- 2——二氢萘 9.82 min；
- 3——萘 11.48 min；
- 4——芴 14.16 min；
- 5——菲 15.63 min；
- 6——蒽 16.97 min；
- 7——荧蒽 17.94 min；
- 8——芘 19.02 min；
- 9——苯并[a]蒽 21.09 min；
- 10——蒽 21.80 min；
- 11——苯并[b]荧蒽 23.36 min；
- 12——苯并[k]荧蒽 24.76 min；
- 13——苯并[a]芘 26.16 min；
- 14——二苯并[a,h]蒽 28.61 min；
- 15——苯并[g,h,i]芘 29.76 min；
- 16——茚并[1,2,3-c,d]芘 31.94 min。

图8 16种多环芳烃紫外检测器色谱图



标引序号说明:

- 4 —— 芴 14.16 min;
- 6 —— 蒽 16.97 min;
- 7 —— 荧蒽 17.94 min;
- 8 —— 芘 19.02 min;
- 9 —— 苯并 [a] 蒽 21.09 min;
- 10 —— 蒎 21.80 min;
- 11 —— 苯并 [b] 荧蒽 23.36 min;
- 12 —— 苯并 [k] 荧蒽 24.76 min;
- 13 —— 苯并 [a] 芘 26.16 min;
- 14 —— 二苯并 [a,h] 蒽 28.61 min;
- 15 —— 苯并 [g,h,i] 芘 29.76 min;
- 16 —— 茚并 [1,2,3-c,d] 芘 31.94 min。

图 9 16 种多环芳烃荧光检测器色谱图

6.11.7 计算

污泥中的多环芳烃的含量 ω_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$), 可按式 (45) 计算:

$$\omega_i = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \times 1\,000 \dots\dots\dots (45)$$

式中:

- ρ —— 在校准曲线上查得 16 种多环芳烃的含量, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- ρ_0 —— 在校准曲线上查得空白试液中 16 种多环芳烃的含量, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- V —— 试液定容的体积, 单位为毫升 (mL);
- m —— 称取试样的质量, 单位为克 (g);
- f —— 污泥含水率以小数表示, 测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

污泥中的 16 种多环芳烃的总量 ω ($\mu\text{g}/\text{kg}$), 以各组分的含量加和计算。若某种组分含量低于检出限, 则按 0 计。

当计算结果不小于 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 保留三位有效数字; 当计算结果小于 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 保留两位小数。

6.11.8 准确度和精密度

3家实验室分别对多环芳烃含量分别为 $1.87 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.86 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.72%~4.80%、1.59%~3.63%；实验室间的相对标准偏差分别为 43.8%、69.4%；样品加标回收率范围分别为 53.6%~126%、56.9%~109%。

6.11.9 质量保证和质量控制

6.11.9.1 每次分析做不应少于 1 个实验室空白实验和 1 个全程序空白，检查可能存在的干扰，其目标化合物的测定值不得高于方法的检出限。

6.11.9.2 初次使用仪器，或在仪器维修、更换色谱柱，或连续校准不合格时，需重新绘制校准曲线，进行初始校准。

6.11.9.3 每 20 个样品或少于 20 个样品的每批次应分析 1 个曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对偏差不应大于 20%，否则应重新绘制校准曲线。

6.11.9.4 每 20 个样品或少于 20 个样品的每批次应分析 1 个平行样，单次平行样测定结果相对偏差不大于 20%。

6.11.9.5 每 20 个样品或少于 20 个样品的每批次分析 1 个空白加标样品，回收率应在 60%~130%，否则应查明原因，直至回收率满足质控要求后，方能进行样品分析。

6.11.9.6 每 20 个样品或少于 20 个样品的每批次应分析 1 个加标样品，污泥样品加标回收率应在 60%~130%。

6.11.10 废物处理

实验中产生的所有废液和废物，包括检测后的残液等应分类收集，置于密闭容器中集中保存，粘贴明显标识，委托有资质的单位处置。

6.11.11 注意事项

部分多环芳烃属于强致癌物，操作时应按规定要求佩戴防护器具，不应接触皮肤和衣服。溶液配制及样品处理过程应在通风橱内操作。

6.12 多氯联苯 气相色谱-质谱法

6.12.1 方法和原理

6.12.1.1 方法：用气相色谱-质谱联用法测定城镇污泥中的 18 种多氯联苯（包括 6 种指示性多氯联苯和 12 种共平面多氯联苯，其他多氯联苯如通过验证也可用本方法测定）。

当取样量为 5.00 g，定容体积为 2.00 mL 时，采用选择离子扫描模式，多氯联苯的检出限在 $0.16 \mu\text{g}/\text{kg}$ ~ $0.97 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 $0.64 \mu\text{g}/\text{kg}$ ~ $3.88 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，详见表 7。

表 7 方法的检出限和测定下限

序号	目标物中文名称	目标物简称	检出限 $\mu\text{g}/\text{kg}$	测定下限 $\mu\text{g}/\text{kg}$
1	2,4,4'-三氯联苯	PCB 28	0.59	2.36
2	2,2',5,5'-四氯联苯	PCB 52	0.16	0.64

续表 7

序号	目标物中文名称	目标物简称	检出限 μg/kg	测定下限 μg/kg
3	2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB 101	0.78	3.12
4	3,4,4',5'-四氯联苯	PCB 81	0.23	0.92
5	3,3',4,4'-四氯联苯	PCB 77	0.97	3.88
6	2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB 123	0.65	2.60
7	2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 118	0.84	3.36
8	2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB 114	0.33	1.32
9	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 153	0.33	1.32
10	2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB 105	0.42	1.68
11	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB 138	0.28	1.04
12	3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 126	0.43	1.76
13	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 167	0.93	3.72
14	2,3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB 156	0.44	1.76
15	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB 157	0.86	3.44
16	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 180	0.31	1.24
17	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 169	0.61	2.44
18	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 189	0.54	2.16

6.12.1.2 原理：城镇污泥经冷冻干燥后，可采用超声波提取、索氏提取、加压流体萃取等萃取后，根据样品的基质干扰情况选择硅胶层析柱、硅胶或硅酸镁、弗罗里硅土固相萃取柱，对萃取液进行净化、浓缩、定容，用气相色谱-质谱联用仪进行分离、选择离子模式定性，外标法定量。

6.12.2 试剂和材料

6.12.2.1 二氯甲烷 (CH₂Cl₂)：液相色谱纯，浓缩 200 倍后进 GC，检验应无干扰峰。

6.12.2.2 正己烷 (C₆H₁₄)：液相色谱纯，浓缩 200 倍后进 GC，检验应无干扰峰。

6.12.2.3 丙酮 (CH₃COCH₃)：液相色谱纯，浓缩 200 倍后进 GC，检验应无干扰峰。

6.12.2.4 无水硫酸镁 (MgSO₄)：优级纯，在马弗炉中 550 °C 烘 6 h 后冷却，置于玻璃瓶中密封保存。

6.12.2.5 多氯联苯标准储备液 (ρ=10 μg/mL~200 μg/mL)：购买市售有证标准溶液，于 4 °C 下冷藏、避光保存，或按标准溶液证书进行保存。使用时应恢复至室温并摇匀。

6.12.2.6 多氯联苯标准使用液 (ρ=1.0 μg/mL~20 μg/mL)：将多氯联苯标准储备液 (6.12.2.5) 用正己烷 (6.12.2.2) 稀释。

6.12.2.7 全氟三丁胺 (PFTBA)：质谱纯。

6.12.2.8 弗罗里硅土固相萃取柱：1 000 mg/(6 mL)。

6.12.2.9 硅胶固相萃取柱：1 000 mg/(6 mL)。

6.12.2.10 滤膜 (0.22 μm, φ13 mm, 尼龙)。

- 6.12.2.11 氦气：纯度不小于99.999%。
- 6.12.2.12 石英砂：粒径20目~50目，在马弗炉中450℃烘烤4h后冷却，置于玻璃瓶中，密封保存。
- 6.12.2.13 定性滤纸（ ϕ 15 cm）。
- 6.12.2.14 二氯甲烷/正己烷混合提取液：将二氯甲烷（6.12.2.1）和正己烷（6.12.2.2）按1:1体积比混合。
- 6.12.2.15 除非另有规定，本方法所用试剂均为符合国家标准色谱纯，水为GB/T 6682中规定的一级水。

6.12.3 仪器和设备

- 6.12.3.1 气相色谱-质谱联用仪：配自动进样器。
- 6.12.3.2 色谱柱：HP-35MSUI毛细管色谱柱（30.0 m \times 0.25 mm i. d. \times 0.25 μ m）或其他等效的色谱柱。
- 6.12.3.3 提取装置：超声波萃取仪或其他同等性能的设备。
- 6.12.3.4 浓缩装置：旋转蒸发仪或氮吹仪或其他同等性能装置。
- 6.12.3.5 离心机。
- 6.12.3.6 真空冷冻干燥机。
- 6.12.3.7 天平：感量0.0001 g。
- 6.12.3.8 固相萃取装置。
- 6.12.3.9 研磨机。
- 6.12.3.10 聚四氟乙烯离心管。
- 6.12.3.11 金属筛：0.18 mm~0.15 mm（80目~100目）。
- 6.12.3.12 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以重铬酸钾洗液浸泡24 h，用自来水反复冲洗，最后用水冲洗干净并吹干或烘干。

6.12.4 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按4.3.4.1的相关规定制备样品。样品应于洁净的棕色磨口试剂瓶中保存，运输过程中应避光、密封、冷藏。如不能及时分析，应于4℃以下冷藏、避光和密封保存，保存时间为7 d。

6.12.5 步骤

6.12.5.1 试样的制备

准确称取经6.12.4制备好的样品5.00 g于聚四氟乙烯离心管中，加入30 mL二氯甲烷/正己烷混合提取液（6.12.2.14）。超声提取20 min后，4 000 r/min离心10 min，离心完毕后，吸取上清液通过铺有放置3 g~5 g无水硫酸镁的定性滤纸（6.12.2.13）的玻璃漏斗中。将滤液收集于50 mL圆底烧瓶中，在70℃下旋转蒸发浓缩近干，加入2.0 mL丙酮（6.12.2.3）。将弗罗里硅土固相萃取柱（6.12.2.8）和硅胶固相萃取柱（6.12.2.9）串联，先缓慢加入5 mL二氯甲烷/正己烷混合提取液（6.12.2.14）条件化，再用5 mL丙酮（6.12.2.3）淋洗，当溶剂液面到达柱吸附层表面时，立即将烧瓶中用2 mL丙酮（6.12.2.3）溶解的样品加到已条件化的固相萃取柱上，并用15 mL离心管接收洗脱液，靠重力过柱，逐滴流下，如果流速过慢，适当加正压，使溶液成滴连续流下；用5 mL二氯甲烷/正己烷混合提取液（6.12.2.14）冲洗烧瓶，当液面到达柱吸附层表面时，加到柱上洗脱；重复上述操作；将15 mL离心管收集的洗脱液放在氮吹仪上（水浴温度40℃），缓缓蒸发

至近干，用正己烷（6.12.2.2）准确定容至 $V_0=2.0$ mL，过滤膜（6.12.2.10），取样品 $1.0 \mu\text{L}$ 进 GC-MS 分析。

6.12.5.2 仪器参考条件

6.12.5.2.1 GC 条件

- 色谱柱：HP-35MSUI 毛细管色谱柱 [$30.0\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$ (内径) $\times 0.25 \mu\text{m}$] 或其他等效色谱柱。
- 载气：氦气（6.12.2.11）；流速： 1.0 mL/min 。
- 进样口：温度 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ ；进样方式为脉冲不分流进样；进样量 $1.0 \mu\text{L}$ 。
- 柱温： $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 以 $15 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ，保持 3.0 min ，后运行温度 $305 \text{ }^\circ\text{C}$ ，保持 2.0 min 。

6.12.5.2.2 MS 条件

离子源为 EI (70eV)，离子源温度为 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ，四极杆温度为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ，接口温度为 $305 \text{ }^\circ\text{C}$ ，采集方式选择离子扫描 (SIM)，溶剂延迟 2 min ，调谐方式为自动调谐。

6.12.5.3 校准

6.12.5.3.1 仪器性能检查

样品分析前，用 $1 \mu\text{L}$ 全氟三丁胺（6.12.2.7）对气相色谱-质谱联用仪进行仪器性能检查，其离子丰度比应满足表 8 要求。

表 8 全氟三丁胺 (PFTBA) 关键离子及离子丰度评价表

质量离子 m/z	丰度评价	质量离子 m/z	丰度评价
69	基峰，相对强度 100%	264	强度为 69 碎片的 10%~30%
219	强度为 69 碎片的 60%~80%	100	强度为 69 碎片的 10%~30%
502	强度为 69 碎片的 3%~8%	119	强度为 69 碎片的 6%~20%
131	强度为 69 碎片的 30%~50%	414	强度为 69 碎片的 2%~8%

6.12.5.3.2 标准曲线的绘制

用多氯联苯标准使用液（6.12.2.6）配制标准系列 $0.05 \mu\text{g/mL}$ 、 $0.50 \mu\text{g/mL}$ 、 $1.00 \mu\text{g/mL}$ 、 $2.00 \mu\text{g/mL}$ 、 $5.00 \mu\text{g/mL}$ 、 $10.0 \mu\text{g/mL}$ 的溶液。按仪器参考条件进行分析，得到不同浓度各目标化合物的质谱图，记录各目标化合物的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积。

6.12.5.4 测定

取待测试样，按照与绘制标准曲线相同的分析步骤进行测定。

6.12.5.5 空白试验

用石英砂（6.12.2.12）代替实际样品，按照与试样相同的分析步骤进行测定。

6.12.6 结果计算与表示

6.12.6.1 定性分析

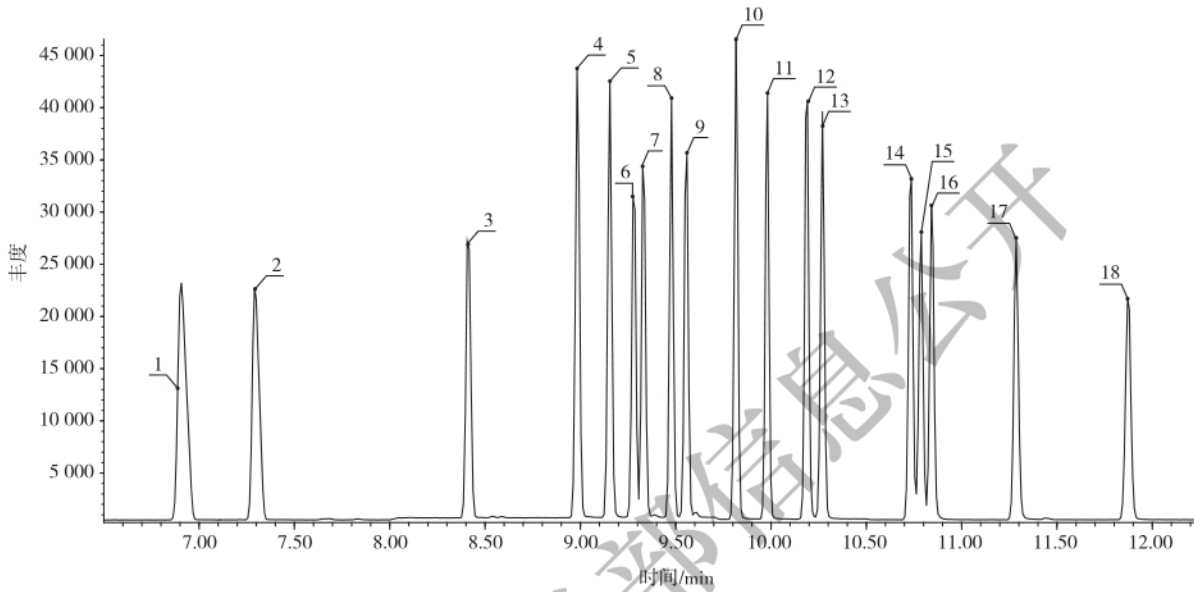
以样品中目标物的保留时间 (RT)、辅助定性离子和定量离子丰度比与标准样品比较来定性。多氯联苯的特征离子见表 9。

样品中目标化合物的保留时间与期望保留时间 (即标准样品中的平均相对保留时间) 的相对标准偏差应控制在 $\pm 3\%$ 以内; 样品中目标化合物的辅助定性离子和目标离子峰面积比与期望 Q 值 (即标准曲线中间点辅助定性离子和目标离子的峰面积比) 的相对标准偏差应控制在 $\pm 30\%$ 。

表 9 目标物的测定参数

序号	目标物中文名称	目标物简称	化学文摘登记号 (CAS No.)	定量	定性	定性	定性
1	2,4,4'-三氯联苯	PCB 28	7012-37-5	256	258	186	188
2	2,2',5,5'-四氯联苯	PCB 52	35693-99-3	292	290	222	220
3	2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB 101	37680-73-2	326	328	254	256
4	3,4,4',5'-四氯联苯	PCB 81	70362-50-4	292	290	222	220
5	3,3',4,4'-四氯联苯	PCB 77	32598-13-3	292	290	222	220
6	2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB 123	65510-44-3	326	328	254	256
7	2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 118	31508-00-6	326	328	254	256
8	2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB 114	74472-37-0	326	328	254	256
9	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 153	35065-27-1	360	362	290	288
10	2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB 105	32598-14-4	326	328	254	256
11	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB 138	35065-28-2	360	362	290	288
12	3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 126	57465-28-8	326	328	254	256
13	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 167	52663-72-6	360	362	290	288
14	2,3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB 156	38380-08-4	360	362	290	288
15	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB 157	69782-90-7	360	362	290	288
16	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 180	35065-29-3	394	396	324	326
17	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 169	32774-16-6	360	362	290	288
18	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 189	39635-31-9	394	396	324	326

在使用本文件推荐的仪器条件下, 18 种多氯联苯的选择离子扫描总离子流色谱图见图 10:



标引序号说明：

- 1 —— 2,4,4'-三氯联苯 6.91 min;
- 2 —— 2,2',5,5'-四氯联苯 7.30 min;
- 3 —— 2,2',4,5,5'-五氯联苯 8.42 min;
- 4 —— 3,4,4',5'-四氯联苯 8.99 min;
- 5 —— 3,3',4,4'-四氯联苯 9.16 min;
- 6 —— 2',3,4,4',5-五氯联苯 9.28 min;
- 7 —— 2,3',4,4',5-五氯联苯 9.33 min;
- 8 —— 2,3,4,4',5-五氯联苯 9.48 min;
- 9 —— 2,2',4,4',5,5'-六氯联苯 9.56 min;
- 10 —— 2,3,3',4,4'-五氯联苯 9.82 min;
- 11 —— 2,2',3,4,4',5'-六氯联苯 9.98 min;
- 12 —— 3,3',4,4',5-五氯联苯 10.19 min;
- 13 —— 2,3',4,4',5,5'-六氯联苯 10.27 min;
- 14 —— 2,3,3',4,4',5-六氯联苯 10.74 min;
- 15 —— 2,3,3',4,4',5'-六氯联苯 10.79 min;
- 16 —— 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯 10.85 min;
- 17 —— 3,3',4,4',5,5'-六氯联苯 11.29 min;
- 18 —— 2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯 11.88 min。

图 10 多氯联苯标准物质的选择离子扫描总离子流色谱图

6.12.6.2 定量分析

以选择离子扫描方式采集数据，外标法定量。

6.12.6.3 计算

污泥中多氯联苯的含量 ω_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)，可按式 (46) 计算：

$$\omega_i = \frac{V_0 \times \rho_i}{m \times (1 - f)} \times 1000 \dots\dots\dots (46)$$

式中：

V_0 ——样品提取液的定容体积，单位为毫升 (mL)；

ρ_i ——由标准曲线计算所得组分 i 的浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

m ——称取样品的质量，单位为克 (g)；

f ——样品含水率以小数表示，测定方法应符合 5.4 的相关规定。

污泥中的多氯联苯的总量 ω ($\mu\text{g}/\text{kg}$)，以各组分的含量加和计算。若某种组分含量低于检出限，则按 0 计。

当计算结果不小于 $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时，保留三位有效数字；当计算结果小于 $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时，保留两位小数。

6.12.7 精密度和准确度

5 家实验室分别对样品编号为 BW3715 的土壤标准物质中 7 种多氯联苯进行测定，多氯联苯（单体）含量为 $6.62 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 854 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，实验室内相对标准偏差分别为 $0.49\% \sim 7.16\%$ ；实验室间的相对标准偏差为 $1.43\% \sim 6.77\%$ ；样品加标回收率范围为 $50.1\% \sim 135\%$ 。

6.12.8 质量保证和质量控制

6.12.8.1 每 20 个样品或少于 20 个样品的每批次应做 1 个实验室空白，空白中目标化合物的浓度均应低于方法检出限，否则应查找原因，至实验室空白合格后，方能进行样品分析。

6.12.8.2 每批样品应绘制校准曲线。每 20 个样品或少于 20 个样品的每批次应分析 1 个曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对偏差不应大于 15% ，否则应重新绘制校准曲线。

6.12.8.3 每批次样品按 10% 的比例进行平行样分析，单次平行样测定结果相对偏差不应超过 20% 。

6.12.8.4 每 20 个样品或少于 20 个样品的每批次应分析 1 个空白加标样品，回收率应在 $60\% \sim 130\%$ ，否则应查明原因，直至回收率满足质控要求后，才能继续进行样品分析。

6.12.8.5 每 20 个样品或少于 20 个样品的每批次应分析 1 个加标样品，污泥样品加标回收率应在 $60\% \sim 130\%$ 之间。

6.12.9 废物处理

实验中产生的所有废液和废物，包括检测后的残液等应分类收集，置于密闭容器中集中保存，粘贴明显标识，委托有资质的单位处置。

6.12.10 注意事项

试验中所使用的溶剂和试剂均有毒性，部分多氯联苯属于强致癌物，样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，溶剂和试剂不应直接接触皮肤和衣服。

6.13 有机酸 气相色谱法

6.13.1 方法和原理

6.13.1.1 方法：用气相色谱法测定消化后污泥中的有机酸含量。

当取样量为 0.5 mL ，定容体积为 1 mL 时，7 种有机酸的检出限在 $1.03 \mu\text{g}/\text{L} \sim 2.14 \mu\text{g}/\text{L}$ ，测定下限为 $4.12 \mu\text{g}/\text{L} \sim 8.56 \mu\text{g}/\text{L}$ ，详见表 10。

6.13.1.2 原理：根据不同有机酸在色谱柱的保留时间，以氢火焰离子化检测器 (GC-FID) 检测，峰面积定量，所测单个有机酸含量加和计算有机酸总量。

表 10 7 种有机酸的检出限和测定下限

组分	检出限 $\mu\text{g/L}$	测定下限
甲酸	1.91	7.64
乙酸	1.03	4.12
丙酸	1.57	6.28
丁酸	1.89	7.56
戊酸	2.14	8.56
4-甲基戊酸	1.97	7.88
己酸	1.70	6.80

6.13.2 试剂和材料

6.13.2.1 甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等有证标准物质（或混标）。

6.13.2.2 磷酸（ H_3PO_4 ）： $\rho=1.874\text{ g/mL}$ 。

6.13.2.3 磷酸（ $c=3\text{ mol/L}$ ）：量取 157 mL 磷酸（6.13.2.2）于 1 000 mL 容量瓶中，并用水定容至刻度线。

6.13.2.4 氮气：纯度不小于 99.99%。

6.13.2.5 滤膜：0.45 μm ， $\phi 26\text{ mm}$ ，聚醚砜。

6.13.2.6 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

6.13.3 仪器和设备

6.13.3.1 高速离心机。

6.13.3.2 气相色谱仪（配氢火焰离子化检测器）。

6.13.3.3 色谱柱（DB-FFAP 或等效极性色谱柱）。

6.13.3.4 氢气、空气发生器（或一体机）。

6.13.4 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，采集的样品应尽快分析测定，宜按 4.3.3 制备样品。如需放置，应密闭储存在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏冰箱中，保存时间不应超过 24 h。

6.13.5 步骤

6.13.5.1 样品预处理

吸取污泥厌氧发酵液（6.13.4）5 mL~8 mL，置于 10 mL 离心管中，在高速离心机中离心 5 min（8 000 r/min），上清液用滤膜（6.13.2.5）过滤待用。

取过滤后的上清液，即样品提取液 $V_1=0.5\text{ mL}$ 置于 1.5 mL 离心管中，加入 0.5 mL 磷酸（6.13.2.3）酸化，总体积记为 V ，此为样品提取液的定容体积，吸取 1.0 μL 进气相色谱仪进行分析。

6.13.5.2 仪器参考条件

色谱柱：DB-FFAP 毛细管色谱柱 [30 m \times 0.25 mm（内径） \times 0.25 μm] 或其他等效极性色

谱柱。

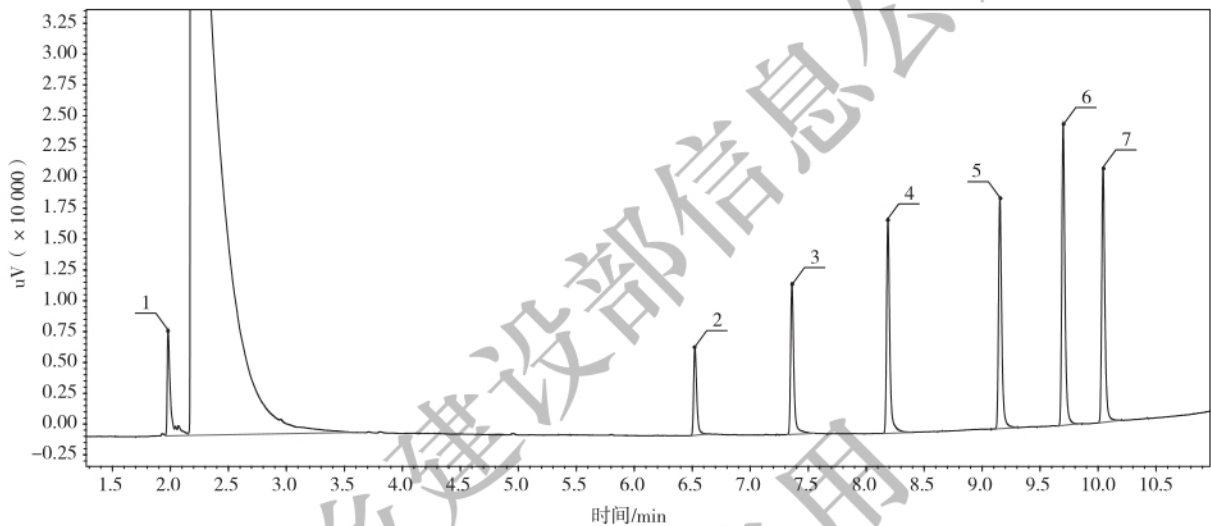
载气：氮气；流速：40 mL/min。

进样口温度：250 ℃；进样方式：分流进样，分流比 1 : 5；进样量：1.0 μL。

检测器：FID，270 ℃；氮气尾吹气 30 mL/min。

柱温：100 ℃下保持 2.0 min，以 10 ℃/min 升至 200 ℃。

图 11 为在使用本文件推荐的仪器条件下，7 种有机酸的气相色谱图。



标引序号说明：

- 1——甲酸 1.98 min；
- 2——乙酸 6.52 min；
- 3——丙酸 7.36 min；
- 4——丁酸 8.19 min；
- 5——戊酸 9.15 min；
- 6——4-甲基戊酸 9.70 min；
- 7——己酸 10.04 min。

图 11 7 种有机酸的气相色谱图

6.13.5.3 标准曲线的绘制

用有机酸标准使用液配制 1.00 μg/mL、5.00 μg/mL、10.0 μg/mL、50.0 μg/mL、100 μg/mL 的溶液。按照仪器参考条件进行分析，得到不同浓度各目标化合物的色谱图，记录各目标化合物的保留时间的峰面积。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

6.13.5.4 测定

取得测试样，按照与绘制标准曲线相同的分析步骤进行测定。

6.13.6 结果计算与表示

6.13.6.1 定性分析

以样品中目标物的保留时间 (RT) 与标准样品比较来定性。

样品中目标化合物的保留时间与期望保留时间 (即标准样品中的平均相对保留时间) 的相对标准偏差应控制在 ±3% 以内。

6.13.6.2 定量分析

外标法定量。

6.13.7 计算

污泥中有机酸的含量 ρ (mg/L)，可按式 (47) 计算：

$$\rho = \frac{\rho_i \times V}{V_1} \dots\dots\dots (47)$$

式中：

V ——样品提取液的定容体积，单位为毫升 (mL)；

V_1 ——样品提取液的体积，单位为毫升 (mL)；

ρ_i ——由标准曲线计算所得组分 i 的浓度，单位为毫克每升 (mg/L)。

污泥中的有机酸的总量 ρ_{Σ} (mg/L)，以各组分的含量加和计算。若某种组分含量低于检出限，则按 0 计。

计算结果保留三位有效数字。

6.13.8 精密度

3 家实验室分别对有机酸 (总量) 含量为 80.5 mg/L、81.1 mg/L 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.30%~6.10%、1.92%~5.86%；实验室间的相对标准偏差分别为 6.67%、6.53%。

6.13.9 质量保证和质量控制

6.13.9.1 每 20 个样品或少于 20 个样品的每批次应做 1 个实验室空白，空白中目标化合物的浓度均应低于方法检出限，否则应查找原因，至实验室空白合格后，才能继续进行样品分析。

6.13.9.2 每批样品应绘制校准曲线。每 20 个样品或少于 20 个样品的每批次应分析 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对偏差不应大于 15%，否则应重新绘制校准曲线。

6.13.9.3 每批次样品按 10% 的比例进行平行样分析，单次平行样测定结果相对偏差不应超过 20%。

6.13.9.4 每 20 个样品或少于 20 个样品的每批次应分析 1 个空白加标样品，回收率应在 60%~130%，否则应查明原因，直至回收率满足质控要求后，才能继续进行样品分析。

6.13.9.5 每 20 个样品或少于 20 个样品的每批次应分析 1 个加标样品，污泥样品加标回收率应在 60%~130% 之间。

6.13.10 废物处理

实验中产生的所有废液和废物，包括检测后的残液等应分类收集，置于密闭容器中集中保存，张贴明显标识，委托有资质的单位处置。

7 无机物和感官性状指标

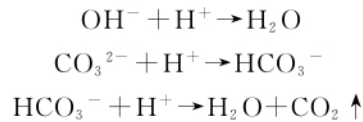
7.1 总碱度 指示剂滴定法

7.1.1 方法和原理

7.1.1.1 方法：用指示剂滴定法测定城镇污泥中的总碱度。

7.1.1.2 原理：用无二氧化碳水浸泡振荡污泥样品，过滤，得到浸出液，用标准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：



根据终点所消耗的盐酸标准滴定液的量计算出总碱度。

7.1.2 试剂和材料

7.1.2.1 无二氧化碳水：将 pH 值不小于 6.0 的水，煮沸 15 min，加盖冷却至室温。如水的 pH 值较低，可适当延长煮沸时间至水的 pH 值不小于 6.0。

7.1.2.2 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，将两种溶液完全混合。

7.1.2.3 活性炭。

7.1.2.4 盐酸： $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ 。

7.1.2.5 碳酸钠标准溶液 $\left[c \left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3 \right) = 0.0250 \text{ mol/L} \right]$ ：称取在 250 °C 烘干 4 h 的无水碳酸钠 1.3249 g，溶于少量无二氧化碳水 (7.1.2.1) 中，移入 1 000 mL 容量瓶中，用无二氧化碳水 (7.1.2.1) 稀释至标线，摇匀。储于聚乙烯瓶中，保存时间不要超过 7 d。

7.1.2.6 盐酸标准溶液 $[c(\text{HCl}) = 0.025 \text{ mol/L}]$ ：用刻度吸管吸取 2.1 mL 盐酸 (7.1.2.4)，并用水稀释至 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。

用无分度吸管吸取 20.00 mL 碳酸钠标准溶液 (7.1.2.5) 于 250 mL 锥形瓶中，用无二氧化碳水 (7.1.2.1) 稀释至约 50 mL，加入 3 滴溴甲酚绿甲基红混合指示剂 (7.1.2.2)，用盐酸标准溶液 (7.1.2.6) 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_A ，同时做一空白试验，记录盐酸标准液用量 V_{A0} 。盐酸标准溶液的浓度 c (mol/L)，可按式 (48) 计算：

$$c = \frac{20.00 \times 0.0250}{V_A - V_{A0}} \dots\dots\dots (48)$$

式中：

V_A —— 盐酸标准溶液用量体积，单位为毫升 (mL)；

V_{A0} —— 空白试验盐酸标准溶液用量体积，单位为毫升 (mL)。

7.1.2.7 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的三级水。

7.1.3 仪器和设备

7.1.3.1 锥形瓶：250 mL。

7.1.3.2 布氏漏斗。

7.1.3.3 振荡器。

7.1.3.4 酸式滴定管：25 mL 或 50 mL。

7.1.4 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。

7.1.5 步骤

7.1.5.1 取 7.1.4 制备后的污泥样品。对于含水率较高的污泥样品，离心后取上清液待测；对于含水率较低的污泥样品，研磨均匀后称取 10 g 左右，准确至 0.01 g，记为 m ，将称量污泥样品置于广口瓶中，按泥水比 1:15（质量分数）准确加入无二氧化碳水（7.1.2.1），记录加入至污泥中的水量和污泥的含水量 V_0 ，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。

7.1.5.2 取得滤液 25.0 mL (V) 于锥形瓶中，加无二氧化碳水（7.1.2.1）至约 50 mL，加入 3 滴混合指示剂（7.1.2.2），摇匀，用盐酸标准溶液（7.1.2.6）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（7.1.2.6）用量 V_2 。另取无二氧化碳水（7.1.2.1）做空白试验，记录盐酸标准溶液（7.1.2.6）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。

7.1.6 计算

7.1.6.1 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 （mg/L）计，可按式（49）计算：

$$\rho = c \times (V_2 - V_1) \times \frac{M}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (49)$$

式中：

V ——量取得测溶液体积，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，单位为毫升（mL）；

V_2 ——滴定样品试液所需盐酸标准溶液的用量，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，g/mol（ $M=28.04$ 或 50.05 ）；

c ——盐酸标准溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）。

7.1.6.2 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 （mg/kg）计，可按式（50）计算：

$$\omega = c \times (V_2 - V_1) \times \frac{M}{m \times (1 - f)} \times \frac{V_0}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (50)$$

式中：

V_0 ——加入污泥中的水量和污泥的含水量，单位为毫升（mL）；

m ——称取污泥样品质量，单位为克（g）；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

7.1.7 精密度

10 家实验室分别对 10 个不同浓度污泥样品的总碱度进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.20%~16.5%。

7.1.8 质量保证和质量控制

每批样品做不应少于 10% 的平行样测定，样品数不足 10 个时，每批样品做不应少于 1 个平行样测定。测定结果相对误差不大于 10%。

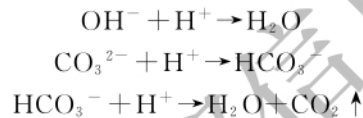
7.2 总碱度 电位滴定法

7.2.1 方法和原理

7.2.1.1 方法：用电位滴定法测定城镇污泥中的总碱度。

7.2.1.2 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 值计或电位滴定仪指示。

以 pH 值=8.3 表示水样中氢氧化物被中和，即碳酸盐转化为重碳酸盐时的终点，称为酚酞碱度。pH 值=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 值=3.7 指示总碱度的滴定终点。主要化学反应方程式如下：



7.2.2 试剂和材料

7.2.2.1 无二氧化碳水：将 pH 值不小于 6.0 的水，煮沸 15 min，加盖冷却至室温。如水 pH 值较低，可适当延长煮沸时间，至水的 pH 值不小于 6.0。

7.2.2.2 盐酸： $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ 。

7.2.2.3 碳酸钠标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)=0.025 \text{ mol/L} \right]$ ：称取在 250 °C 烘干 4 h 的无水碳酸钠 1.324 9 g，溶于少量无二氧化碳水（7.2.2.1）中，移入 1 000 mL 容量瓶中，用无二氧化碳水（7.2.2.1）稀释至标线，摇匀。储于聚乙烯瓶中，保存时间不应大于 7 d。

7.2.2.4 盐酸标准溶液 $[c(\text{HCl})=0.025 \text{ mol/L}]$ ：用刻度吸管吸取 2.1 mL 盐酸（7.2.2.2），并用水稀释至 1 000 mL，此溶液浓度 $c \approx 0.025 0 \text{ mol/L}$ ，其准确浓度按下法标定。

用无分度吸管吸取 20.00 mL 碳酸钠标准溶液（7.2.2.3）于 250 mL 锥形瓶中，用无二氧化碳水（7.2.2.1）稀释至约 80 mL，将烧杯放在电磁搅拌器上，连续搅拌，用盐酸标准溶液滴定至 pH 值=4.4，记录盐酸标准溶液用量 V_B ，同时做一空白试验，记录盐酸标准溶液用量 V_{B0} 。盐酸标准溶液的浓度 c (mol/L)，可按式（51）计算：

$$c = \frac{20.00 \times 0.025 0}{V_B - V_{B0}} \dots\dots\dots (51)$$

式中：

V_B —— 盐酸标准溶液用量体积，单位为毫升（mL）；

V_{B0} —— 空白试验盐酸标准溶液用量体积，单位为毫升（mL）。

7.2.2.5 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的三级水。

7.2.3 仪器和设备

7.2.3.1 pH 值计：精确到 0.01 个 pH 值单位。

7.2.3.2 磁力搅拌器。

7.2.3.3 天平：感量为 0.000 1 g。

7.2.3.4 酸式滴定管：25 mL 或 50 mL。

7.2.4 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。

7.2.5 步骤

7.2.5.1 取 7.2.4 制备后的污泥样品。对于含水率较高的污泥样品，离心后取上清液待测；对于含水率较低的污泥样品，研磨均匀后称取 10 g 左右，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水（7.2.2.1），记录加入至污泥中的水量和污泥的含水量 V_0 ，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。

7.2.5.2 取待测滤液 $V=50.0$ mL 于 200 mL 烧杯中，插入 pH 值电极，打开磁力搅拌器，边搅拌边加入盐酸标准溶液（7.2.2.4）至 pH 值计读数为 3.7，记录盐酸标准溶液用量 V_2 ，同时用无二氧化碳水（7.2.2.1）做空白试验，记录用量 V_1 。总碱度较低的污泥，可改用 0.01 mol/L 盐酸标准溶液滴定，或改用 10 mL 的微量滴定管，以提高测定精度。总碱度较高的污泥，可改用 0.05 mol/L 盐酸标准溶液滴定，当用量超过 25 mL 时，可改用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定。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，可避免由脂肪酸盐、油状物质等覆盖于玻璃电极表面使其响应迟缓。搅拌应采用磁力搅拌或机械法，不能通风搅拌。

7.2.6 计算

7.2.6.1 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_t （mg/L）计，可按式（52）计算：

$$\rho_t = c \times (V_2 - V_1) \times \frac{M}{V} \times 1\,000 \dots\dots\dots (52)$$

式中：

V ——量取待测溶液体积，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，单位为毫升（mL）；

V_2 ——滴定样品试液所需盐酸标准溶液的用量，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（ $M=28.04$ 或 50.05 ），单位为克每摩尔（g/mol）；

c ——盐酸标准溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）。

7.2.6.2 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_t （mg/kg）计，可按式（53）计算：

$$\omega_t = c \times (V_2 - V_1) \times \frac{M}{m \times (1 - f)} \times \frac{V_0}{V} \times 1\,000 \dots\dots\dots (53)$$

式中：

V_0 ——加入污泥中的水量和污泥的含水量，单位为毫升（mL）；

m ——称取污泥样品质量，单位为克（g）；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

7.2.7 精密度

9 家实验室分别对 10 个不同浓度污泥样品的总碱度进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.31%~11.4%。

7.2.8 质量保证和质量控制

每批样品做不应少于 10% 的平行样测定，样品数不足 10 个时，每批样品做不应少于 1 个平行样测

定。测定结果相对误差不应超过 10%。

7.3 pH 值 电极法

7.3.1 方法和原理

7.3.1.1 方法：用电极法测定城镇污泥中 pH 值。

7.3.1.2 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 值单位，电位差改变为 59.16 mV，据此在仪器上直接以 pH 值的读数表示。温度差异在仪器上设有补偿装置。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。

7.3.2 干扰和消除

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 pH 值小于 1 时会有所谓的酸误差，可按酸度测定；pH 值大于 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。应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 $\pm 1^\circ\text{C}$ 之内。

样品中的二氧化碳会影响 pH 值，二氧化碳达到平衡极为迅速。污泥样品处理后应立即测定 pH 值。

7.3.3 试剂和材料

7.3.3.1 pH 值标准缓冲溶液的配制方法

7.3.3.1.1 在分析中，采用检定合格的袋装 pH 值标准物质时，可按说明书使用。

7.3.3.1.2 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 $2\mu\text{S}/\text{cm}$ 的水，pH 值宜为 6.7~8.3。

7.3.3.1.3 测量 pH 值时，样品可能为酸性、中性和碱性 3 种，宜配制 3 种 pH 值标准溶液。

7.3.3.1.4 当被测样品的 pH 值过高或过低时，应参考表 11 配制与其 pH 值相近似的标准溶液校正仪器。

表 11 pH 值标准溶液的配制

标准物质	pH 值 (25℃)	每 1 000 mL 水溶液所含试剂的质量 (25℃)
酒石酸氢钾 (25℃ 饱和)	3.557	6.4 g $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$
柠檬酸二氢钾	3.776	11.41 g $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12 g $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$
磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	6.865	3.388 g KH_2PO_4^b + 3.533 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4^{(b,c)}$
磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	8.413	1.179 g KH_2PO_4^b + 4.302 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4^{(b,c)}$
硼砂	9.180	3.80 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}^c$
碳酸氢钠+碳酸钠	10.012	2.92 g NaHCO_3 + 2.64 g Na_2CO_3

续表 11

标准物质		pH 值 (25 ℃)	每 1 000 mL 水溶液所含试剂的质量 (25 ℃)
辅助标准	二水合四草酸钾	1.679	12.61 g $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{d}}$
	氢氧化钙 (25 ℃ 饱和)	12.454	1.5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2^{\text{a}}$
^a 近似溶解度。 ^b 在 110 ℃~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 ℃。			

7.3.3.2 标准溶液的保存

7.3.3.2.1 标准溶液要在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中密闭保存。

7.3.3.2.2 在室温条件下标准溶液保存时间为 1 月~2 月, 当发现有浑浊、发霉或沉淀现象时, 不得使用。

7.3.3.2.3 标准溶液储存在 4 ℃ 冰箱内可延长使用期限。

7.3.3.2.4 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 12。

表 12 随温度变化的标准溶液 pH 值

T/℃	酒石酸氢钾 (25 ℃ 饱和)	邻苯二甲酸氢钾, 0.05 mol/kg	磷酸二氢钾, 0.025 mol/kg 磷酸氢二钠, 0.025 mol/kg	磷酸二氢钾, 0.008 695 mol/kg 磷酸氢二钠, 0.030 43 mol/kg	硼砂, 0.01 mol/kg
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

7.3.3.3 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的三级水。

7.3.4 仪器和设备

- 7.3.4.1 pH 值酸度计：精确到 0.01 个 pH 值单位。
- 7.3.4.2 玻璃电极和甘汞电极，或复合电极。
- 7.3.4.3 振荡器。
- 7.3.4.4 离心机。

7.3.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。

7.3.6 步骤

7.3.6.1 样品的预处理

- 7.3.6.1.1 对于脱水后的污泥样品，经 (7.3.5) 制备后，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。
- 7.3.6.1.2 对于含水率大于 99% 的污泥，可直接将玻璃电极插入污泥样品中进行测定，但测定数值应至少恒定 30 s。
- 7.3.6.1.3 对于不溶解性黏稠状污泥，应将样品进行离心 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。

7.3.6.2 测定

- 7.3.6.2.1 仪器预热。
- 7.3.6.2.2 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，对有自动温度补偿的仪器按仪器说明书操作。选用与样品 pH 值相差不超过 2 个 pH 值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 值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 pH 值之差大于 0.1 个 pH 值单位时，重新进行仪器校准，直至 pH 值之差小于 0.1 个 pH 值单位。
- 7.3.6.2.3 用水仔细冲洗电极，再用处理后的样品冲洗，然后将电极浸入处理后的样品 7.3.6.1 中，小心搅拌或摇动使其均匀，待读数稳定后记录 pH 值。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。为防止空气和样品中二氧化碳溶入或挥发，在测定前不宜提前打开样品瓶塞。

7.3.7 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。

7.3.8 精密度

7 家实验室分别对 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%。

7.3.9 质量保证和质量控制

每批样品做不应少于10%的平行样测定，样品数不足10个时，每批样品做不应少于1个平行样测定。平行样pH值之差不应大于0.1个pH值单位。

7.4 可溶性盐（EC值）电导法

7.4.1 方法和原理

7.4.1.1 方法：用电导法测定城镇污泥中可溶性盐浓度。

7.4.1.2 原理：污泥中的水溶性盐是强电介质，其水溶液具有导电作用。导电能力的强弱可用电导率表示。在一定的浓度范围内，溶液的含盐量与电导率呈正相关，含盐量愈高，溶液的渗透压愈大，电导率也愈大。污泥浸出液的电导率可用电导仪测定。并直接用电导率的数值来表示含盐量的高低。

7.4.2 试剂和材料

7.4.2.1 无二氧化碳水：将pH值不小于6.0的水煮沸15 min，加盖冷却至室温。如水pH值较低，可适当延长煮沸时间，至水的pH值不小于6.0。

7.4.2.2 氯化钾标准溶液 [$c(\text{KCl}) = 0.01 \text{ mol/L}$]：称取0.7456 g，在110℃下烘干后的优级纯氯化钾，溶于新煮沸放冷的水中（电导率小于 $1 \mu\text{S/cm}$ ），于25℃时在容量瓶中稀释至1000 mL。此溶液25℃时的电导率为 $1413 \mu\text{S/cm}$ ，该溶液应储存在塑料瓶中。

7.4.2.3 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为GB/T 6682中规定的三级水。

7.4.3 仪器和设备

7.4.3.1 离心机（6000 r/min）。

7.4.3.2 往复电动振荡机。

7.4.3.3 烘箱。

7.4.3.4 电导仪。

7.4.3.5 天平：感量0.0001 g。

7.4.4 样品的制备和储存

宜按4.3.4.1、4.3.4.3、4.3.4.4的脱水、粉碎、过筛相关规定制备样品。

7.4.5 分析步骤

7.4.5.1 污泥浸出液的准备

准确称取经7.4.4制备的污泥样品5.00 g，放入干燥的250 mL锥形瓶中。用量筒准确加入无二氧化碳水（7.4.2.1）50 mL，加塞，放入振荡机（7.4.3.2）中振荡3 min。

用离心机（7.4.3.1）对污泥浸出液进行离心分离，条件为6000 r/min，离心20 min。上清液用定性滤纸过滤一遍。如果污泥浸出液浑浊，可反复利用定性滤纸过滤，直至分离出的溶液清晰透明。

7.4.5.2 电导率测定

电导仪使用前，应仔细阅读电导仪（7.4.3.4）说明书，严格按照操作说明操作仪器。

将电导电极引线接到仪器相应的接线柱上。接上电源，打开电源开关。电导电极用待测液冲洗几次后插入待测液中，按仪器操作法读取电导率数值 C 。取出电极，用水冲洗干净，用滤纸吸干。

7.4.6 结果计算

25℃时，污泥浸出液电导率 L ($\mu\text{S}/\text{cm}$)，可按式 (54) 计算：

$$L = C f_1 K \quad \text{..... (54)}$$

式中：

C ——测得的电导率值，单位为微西门子每厘米 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)；

K ——电极常数（电导仪上如有补偿装置，电极常数为 1）；

f_1 ——温度校正系数。

测定结果保留三位有效数字，大于 1 000 时以科学计数法表示。

式 (54) 中 K 的测定：由于电极面积 A 和间距 D 并不一定是标准的，因此需要测定电极常数。用已知的氯化钾标准溶液的电导率 C_0 除以测得的氯化钾标准溶液的电导率 C_1 ，结果即为电极常数 K 值。

$$K = \frac{C_0}{C_1} \quad \text{..... (55)}$$

式中：

C_0 ——氯化钾标准溶液电导率值 (1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$)，单位为微西门子每厘米 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)；

C_1 ——测得的氯化钾标准溶液电导率值，单位为微西门子每厘米 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)。

式 (54) 中 f_1 ：当温度不为 25℃时，需要对测量的结果进行校正 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)。

$$f_1 = \frac{1}{1 + a(t - 25^\circ\text{C})} \quad \text{..... (56)}$$

式中：

a ——各离子电导率平均系数，取 0.022；

t ——测定时待测液的温度，单位为摄氏度 ($^\circ\text{C}$)。

7.4.7 精密度

5 家实验室分别对 EC 值为 4 440 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、3 920 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.41%~5.50%、1.10%~5.50%；实验室间相对标准偏差分别为 4.85%、8.33%。

7.4.8 质量保证和质量控制

7.4.8.1 测量样品之前用电导率标准溶液校准仪器，每测量 10 个样品应重新校准 1 次。

7.4.8.2 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不应大于 20%。

7.5 总氰化物 蒸馏后异烟酸-巴比妥酸分光光度法

7.5.1 方法和原理

7.5.1.1 方法：蒸馏后用异烟酸-巴比妥酸分光光度法测定城镇污泥中的总氰化物。样品测定波长为 600 nm，本方法的总氰化物馏出液最低检出限为 0.001 mg/L。当取样量为 10 g，定容体积为 100 mL 时，本方法的最低检出限为 0.01 mg/kg (以 CN^- 计)。

7.5.1.2 原理：向样品中加入磷酸和 EDTA 二钠，在 pH 值小于 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出，用氢氧化钠溶液吸收。

在弱酸性条件下，馏出液中氰化物与氯胺 T 作用生成氯化氰，然后与异烟酸反应，经水解而成戊烯二醛，最后再与巴比妥酸作用生成一紫蓝色化合物，在波长 600 nm 处测定吸光度。

7.5.2 干扰和消除

7.5.2.1 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。

7.5.2.2 脂肪酸在酸性蒸馏时可被蒸出，但在碱性条件下，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) 乙酸调节样品 pH 值为 6~8，用制备样品体积 20% 量的正己烷或氯仿，再进行一次萃取，可使脂肪酸浓度降低到干扰水平以下。

7.5.2.3 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~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，仅加上述同量的亚硫酸钠溶液。

7.5.2.4 若样品中含大量亚硫酸根离子，可按每毫克亚硫酸根离子加 2.5 mg 氨基磺酸，使之分解避免干扰测定。

7.5.2.5 若样品中含少量硫化物 (S^{2-} 小于 1 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 pH 值大于 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。应防止碳酸镉用量过多，沉淀处理时间不超过 1 h，以免沉淀物吸附氰化物或络合氰化物。

7.5.2.6 其他还原性物质：取水溶液 200 mL，以酚酞作指示剂，用 (1+1) 乙酸中和，然后滴加高锰酸钾溶液 $\left[c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = 0.1 \text{ mol/L} \right]$ 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。加入的高锰酸钾溶液的浓度不可超过 0.1 mol/L。样品虽经过蒸馏分离，仍有无机或有机物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。

7.5.3 试剂和材料

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

7.5.3.2 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。

7.5.3.3 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。

7.5.3.4 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 水中。

7.5.3.5 磷酸： $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.69 \text{ g/mL}$ 。

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

7.5.3.7 氢氧化钠溶液 [$\rho(\text{NaOH}) = 1 \text{ g/L}$]：称取 1 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 1 000 mL，摇匀，储于聚乙烯塑料容器中。

7.5.3.8 氢氧化钠溶液 [$\rho(\text{NaOH}) = 15 \text{ g/L}$]：称取 15 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 1 000 mL，摇匀，储于聚乙烯塑料容器中。

7.5.3.9 氢氧化钠溶液 [$\rho(\text{NaOH}) = 10 \text{ g/L}$]：称取 10 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 1 000 mL，摇匀，储于聚乙烯塑料容器中。

7.5.3.10 氢氧化钠溶液 [$\rho(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/L}$]：称取 40 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 1 000 mL，摇匀，储于聚乙烯塑料容器中。

7.5.3.11 氯胺 T 溶液 [$\rho(\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ g/L}$]：称取 0.5 g 氯胺 T 溶于水，稀释定容至 50 mL，摇匀，储于棕色瓶中，用时现配。氯胺 T 发生结块不易溶解，可致显色无法进行，必要

时需用碘量法测定有效氯浓度。氯胺 T 固体试剂的保管不应迅速分解失效，不应受潮，宜冷藏。

7.5.3.12 磷酸二氢钾缓冲溶液 (pH 值=4.0): 称取 136.1 g 无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 溶于水, 稀释定容至 1 000 mL, 加入 2.00 mL 冰乙酸 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) 摇匀。

7.5.3.13 异烟酸-巴比妥酸显色剂: 称取 2.50 g 异烟酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) 和 1.25 g 巴比妥酸 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$) 溶于氢氧化钠溶液 (7.5.3.8), 稀释定容至 100 mL, 用时现配。

7.5.3.14 硝酸银标准溶液 [$c(\text{AgNO}_3) \approx 0.01 \text{ mol/L}$]: 称取 1.698 7 g 硝酸银, 用少量水溶解, 定容至 1 000 mL。

硝酸银标准溶液的标定: 吸取 0.010 0 mol/L 氯化钠标准溶液 (7.5.3.20) 10.00 mL 于 150 mL 锥形瓶中, 加 50 mL 水。同时另取一锥形瓶, 加入 60 mL 水做空白试验。向溶液中加入 3 滴~5 滴铬酸钾指示液, 在不断搅拌下, 从滴定管加入待标定的硝酸银溶液直至溶液由黄色变成浅砖红色为止, 记下读数 V 。同样滴定空白溶液, 读数为 V_0 。

硝酸银标准溶液浓度 c (mol/L), 可按式 (57) 计算:

$$c = \frac{c_1 \times 10.0}{V - V_0} \dots\dots\dots (57)$$

式中:

c_1 ——氯化钠标准溶液浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

V ——滴定氯化钠标准溶液时, 硝酸银溶液用量, 单位为毫升 (mL);

V_0 ——滴定空白溶液时, 硝酸银溶液用量, 单位为毫升 (mL)。

7.5.3.15 氰化钾 (KCN, 为剧毒。不应吸入粉尘, 不应与固体或溶液接触) 标准溶液。建议购买市售有证标准物质。

a) 氰化钾储备溶液的配制和标定:

称取 0.25 g 氰化钾 (KCN, 为剧毒。不应吸入粉尘, 不应与固体或溶液接触) 溶于氢氧化钠溶液 (7.5.3.7) 中, 并用氢氧化钠溶液 (7.5.3.7) 稀释至 100 mL 摇匀, 储存至棕色瓶中。

氰化钾储备溶液的标定:

吸取 10.00 mL 氰化钾储备溶液于锥形瓶中, 加入 50 mL 水和 1 mL 氢氧化钠 (7.5.3.18), 加入 0.2 mL 试银灵指示剂 (7.5.3.16), 用硝酸银标准溶液 (7.5.3.14) 滴定至溶液由黄色刚变为橙红色为止, 记录硝酸银标准溶液用量 V_1 。同时另取 10 mL 水做空白试验, 记录硝酸银标准溶液用量 V_0 。

氰化物储备溶液质量浓度 ρ (g/L), 可按式 (58) 计算:

$$\rho = \frac{c(V_1 - V_0) \times 52.04}{10.00} \dots\dots\dots (58)$$

式中:

c ——硝酸银标准溶液浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

V_0 ——滴定空白试验时硝酸银标准溶液用量, 单位为毫升 (mL);

V_1 ——滴定氰化钾储备溶液时硝酸银标准溶液用量, 单位为毫升 (mL);

52.04 ——氰离子 (2CN^-) 摩尔质量, 单位为克每摩尔 (g/mol);

10.00 ——氰化钾储备液体积, 单位为毫升 (mL)。

b) 氰化钾标准中间溶液: $\rho(\text{CN}^-) = 10.00 \text{ mg/L}$ 。

配制 500 mL 氰化钾标准中间溶液, 吸取氰化钾储备溶液 (7.5.3.15.a) 的体积 V (mL), 可按式 (59) 计算:

$$V = \frac{10.00 \times 500}{\rho \times 1000} \dots\dots\dots (59)$$

式中:

ρ ——氰化物储备溶液质量浓度, 单位为克每升 (g/L);

10.00——氰化钾标准中间溶液质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

500——氰化钾标准中间溶液体积，单位为毫升（mL）。

准确吸取氰化钾贮备溶液（7.5.3.15.a） V （mL）于500 mL棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液（7.5.3.7）稀释至标线，摇匀，避光，用时现配。

c) 氰化钾标准使用溶液： ρ （ CN^- ）=1.00 mg/L。

吸取10.00 mL氰化钾标准中间溶液（7.5.3.15.b）于100 mL棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液（7.5.3.7）稀释至标线，摇匀，避光，用时现配。

7.5.3.16 试银灵指示剂：称取0.02 g试银灵（对二甲氨基亚苄基罗丹宁）溶于丙酮中，并稀释至100 mL。储存于棕色瓶并放于暗处可稳定一个月。

7.5.3.17 氨基磺酸（ $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{H}$ ）。

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

7.5.3.19 铬酸钾指示剂：称取10 g铬酸钾溶入少量水中，滴加硝酸银溶液至产生橙红色沉淀为止，放置过夜后，过滤，用水稀释至100 mL。

7.5.3.20 氯化钠标准溶液（ $c=0.0100$ mol/L）：称取经600℃干燥1 h，在干燥器内冷却的氯化钠0.5844 g置于烧杯中，用水溶解，移入1000 mL容量瓶，并稀释至标线，混合摇匀。

7.5.3.21 硝酸银溶液（ $c=0.02$ mol/L）：称取3.4 g硝酸银溶于水，稀释定容至100 mL，摇匀。

7.5.3.22 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。

7.5.3.23 高锰酸钾溶液 $\left[c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)=0.1\text{ mol/L}\right]$ ：称取3.2 g高锰酸钾溶于1 L水中。

7.5.3.24 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为不含氰化物和活性氯的蒸馏水或去离子水。

7.5.4 仪器和设备

7.5.4.1 全玻璃蒸馏器：500 mL。

7.5.4.2 可调电炉：600 W或800 W。

7.5.4.3 接收瓶：100 mL量筒或容量瓶。

7.5.4.4 天平：感量0.0001 g。

7.5.4.5 分光光度计。

7.5.4.6 25 mL具塞比色管。

7.5.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按4.3.3的相关规定制备样品，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。

7.5.6 步骤

7.5.6.1 准确称取经7.5.5制备的污泥样品5 g~10 g，加入200 mL水，再加入0.125 g固体氢氧化钠，使样品水溶液pH值大于12，在24 h内进行分析，如不能及时测定，置于冰箱中保存。

7.5.6.2 总氰化物的释放和吸收：按图12装置，将7.5.6.1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，加水至200 mL），加数粒玻璃珠。往接收瓶内加入10 mL氢氧化钠溶液（7.5.3.9）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（7.5.3.10）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（7.5.3.6）加入蒸馏瓶内。

加入10 mL磷酸（7.5.3.5），当样品碱度大时，可适当多加磷酸，使pH值小于2，立即盖好瓶

塞，打开冷凝水，打开可调电炉，以 2 mL/min~4 mL/min 速度进行蒸馏。接收瓶溶液接近 100 mL 时，停止蒸馏，用少量水冲洗馏出液导管，取出接收瓶，用水定容至 100 mL，此碱性馏出液 A 为待测定总氰化物用。

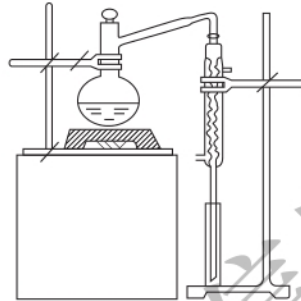


图 12 蒸馏装置图

7.5.6.3 空白试验：按 7.5.6.2 步骤操作，用水进行空白试验，得到空白试验馏出液 B，供测定总氰化物用。

7.5.6.4 校准曲线的绘制：取 8 支具塞比色管分别加入氰化钾标准使用溶液（7.5.3.15.c）0.00 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 各加氢氧化钠（7.5.3.7）至 10 mL。向各色比色管中加入 5 mL 磷酸二氢钾缓冲溶液（7.5.3.12），混匀，迅速加入 0.3 mL 氯胺 T 溶液（7.5.3.11），立即塞盖子，混匀，放置 1 min~2 min。向各管中加入 6.0 mL 异烟酸-巴比妥酸显色剂（7.5.3.13），用水稀释至标线，混匀。于 25 °C 显色 15 min（15 °C 显色 25 min；30 °C 显色 10 min）。用分光光度计在 600 nm 波长处，用 10 mm 比色皿，以水作参比，测定吸光值。以氰化物含量为横坐标，扣除空白试验的吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

当氰化物以 HCN 存在时易挥发，因此，加入缓冲溶液后，每一步骤操作都要迅速，并随时盖紧盖子。

7.5.6.5 试样的测定：分别吸取碱性馏出液 A 和空白试验馏出液 B 各 $V_2=10.00$ mL，于具塞比色管中，按 7.5.6.4 步骤进行操作，测定吸光度。从校准曲线上查出相应的氰化物含量 m_A 和 m_B 。

7.5.7 计算

污泥中总氰化物的含量 ω (mg/kg)，可按式 (60) 计算：

$$\omega = \frac{(m_A - m_B) \times 100}{m \times (1 - f) \times V_2} \dots\dots\dots (60)$$

式中：

100——7.5.6.2 中碱性馏出液 A 定容体积，单位为毫升 (mL)；

V_2 ——显色时所取馏出液 A 的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取样品质量，单位为克 (g)；

m_A ——试样在校准曲线上查得的氰化物含量，单位为微克 (μg)；

m_B ——空白试液在校准曲线上查得的氰化物含量，单位为微克 (μg)；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

7.5.8 精密度和准确度

3 家实验室分别对总氰化物含量为 1.95 mg/kg、2.84 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对

标准偏差分别为 1.82%~6.25%、2.60%~3.48%；实验室间相对标准偏差分别为 1.18%、6.35%；样品加标回收率范围分别为 57.1%~102%、50.5%~107%。

5 家实验室分别对总氰化物含量为 2.2 mg/kg、2.6 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.16%~3.90%、0.76%~4.90%；实验室间相对标准偏差分别为 16.0%、14.5%；样品加标回收率范围分别为 58.5%~115%、50.7%~114%。

7.5.9 质量保证和质量控制

7.5.9.1 空白试验的总氰化物含量应小于方法检出限。

7.5.9.2 定期使用有证标准物质进行检验。

7.5.9.3 校准曲线回归方程的相关系数 $r \geq 0.999$ 。每批样品应做一个中间校核点，其测定值与标准曲线相应点浓度的相对偏差不应大于 5%。

7.6 氰化物和总氰化物 蒸馏后吡啶-巴比妥酸分光光度法

7.6.1 方法和原理

7.6.1.1 方法：采用了蒸馏后吡啶-巴比妥酸光度法测定污泥中的氰化物和总氰化物。样品测定波长为 580 nm，本方法的氰化物馏出液检测范围为 0.002 mg/L 至 0.45 mg/L（以 CN^- 计）。当取样量为 10 g，定容体积为 100 mL 时，本方法的最低检出限为 0.02 mg/kg（以 CN^- 计）。

7.6.1.2 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。

7.6.2 试剂和材料

7.6.2.1 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$]：称取 4 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 100 mL。

7.6.2.2 氢氧化钠溶液 ($\rho=10 \text{ g/L}$)：称取 1g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 100 mL。

7.6.2.3 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 六水合硝酸锌溶于水中，稀释至 100 mL。

7.6.2.4 甲基橙溶液 ($\rho=0.5 \text{ g/L}$)：称取 0.05 g 甲基橙溶于水中，稀释至 100 mL。

7.6.2.5 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。

7.6.2.6 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，储于棕色瓶中。临用时配制。

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

7.6.2.8 吡啶-巴比妥酸溶液：称取 0.18 g 巴比妥酸 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$) 在通风橱中加入 3 mL 吡啶和 10 mL 盐酸 (7.6.2.7)，待溶解后，加水至 100 mL，摇匀。储存在棕色瓶中。本溶液若有不溶物，可过滤，储于暗处稳定 24 h，放于冰箱中可稳定 7 d。

7.6.2.9 磷酸盐缓冲溶液 (pH 值=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。

7.6.2.10 氰化钾标准溶液 ($\rho=1 \mu\text{g/mL}$)：建议购买市售有证标准物质。宜按 7.5.3.15 的相关规定配制。

7.6.2.11 盐酸溶液 [$c(\text{HCl})=0.5 \text{ mol/L}$]：量取 4.2 mL 浓盐酸缓慢加入 100 mL 水中。

7.6.2.12 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。

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

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

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

7.6.2.16 除非另有规定,本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯,水为不含氰化物和活性氯的蒸馏水或去离子水。

7.6.3 仪器和设备

7.6.3.1 全玻璃蒸馏器: 500 mL。

7.6.3.2 可调电炉: 600 W 或 800 W。

7.6.3.3 分光光度计。

7.6.3.4 具塞比色管: 25 mL。

7.6.3.5 振荡器。

7.6.3.6 接收瓶: 100 mL 量筒或容量瓶。

7.6.4 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性,宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。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。

7.6.5 步骤

7.6.5.1 准确称取经 7.6.4 制备的污泥样品 5 g~10 g,记为 m ,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 值大于 12,在 24 h 内进行分析,如不能及时测定,置于冰箱中保存。

7.6.5.2 氰化物的释放与吸收:将 7.6.5.1 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。往接收瓶中加入 10 mL 氢氧化钠溶液 (7.6.2.2) 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 12 所示,检查连接部位,使其严密。

将 10 mL 硝酸锌溶液 (7.6.2.3) 加入蒸馏瓶内,加入 7 滴~8 滴甲基橙指示液 (7.6.2.4),迅速加入 5 mL 酒石酸溶液 (7.6.2.5),立即盖好瓶塞,使瓶内溶液保持红色。打开冷凝水,以 2 mL/min~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 $V_1=100 \text{ mL}$ 。此碱性馏出液 A 为测定氰化物用。用水进行空白试验。得到空白试验馏出液 B,为测定氰化物用。

7.6.5.3 总氰化物的释放和吸收:按图 12 装置,将 7.6.5.1 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,加数粒玻璃珠。往接收瓶内加入 10 mL 氢氧化钠溶液 (7.6.2.2) 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 (7.6.2.1) 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 (7.6.2.14) 加入蒸馏瓶内。

加入 10 mL 磷酸 (7.6.2.15),当样品碱度大时,可适当多加磷酸,使 pH 值小于 2,立即盖好瓶塞,打开冷凝水,打开可调电炉,以 2 mL/min~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,用水定容至 $V_1=100 \text{ mL}$,此碱性馏出液 A 为测定总氰化物用。用水进行空白试验,得到空白试验馏出液 B,为测定总氰化物用。

7.6.5.4 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 (7.6.2.10) 0.00 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL。再分别加氢氧化钠溶液 (7.6.2.13) 至 10 mL。向各比色管中加入 1 滴酚酞指示剂 (7.6.2.12),用盐酸 (7.6.2.11) 调节溶液红色刚消失为止。加入 5 mL 磷酸盐缓冲溶液 (7.6.2.9),摇匀。迅速加入 0.2 mL 氯胺 T 溶液

(7.6.2.6), 立即盖上塞子, 混匀。放置 3 min~5 min, 再加入 5 mL 吡啶-巴比妥酸溶液 (7.6.2.8), 加水稀释至刻度, 摇匀。在 40 °C 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。

7.6.5.5 测定: 分别取馏出液 A 和空白实验馏出液 B 各 $V_2 = 10.00$ mL, 于具塞比色管中, 按 7.6.5.4 步骤进行操作, 测定吸光度。从校准曲线上查出相应的氰化物 (总氰化物) 含量 m_A 和 m_B 。

7.6.6 计算

污泥中氰化物 (总氰化物) 的含量 ω (mg/kg), 可按式 (61) 计算:

$$\omega = \frac{(m_A - m_B) \times V_1}{m \times (1 - f) \times V_2} \dots\dots\dots (61)$$

式中:

V_1 —— 馏出液 A 体积, 单位为毫升 (mL);

V_2 —— 显色时所取馏出液 A 的体积, 单位为毫升 (mL);

m —— 样品质量, 单位为克 (g);

m_A —— 试样在校准曲线上查得的氰化物含量, 单位为微克 (μg);

m_B —— 空白试液在校准曲线上查得的氰化物含量, 单位为毫克 (μg);

f —— 污泥含水率, 以小数表示, 测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

7.6.7 精密度和准确度

5 家实验室分别对氰化物含量为 1.93 mg/kg、4.44 mg/kg 的统一样品进行测定, 实验室内相对标准偏差分别为 1.6%~7%、0.9%~5%; 样品加标回收率范围为 77.0%~108.3%。

7.6.8 质量保证和质量控制

7.6.8.1 空白试验的氰化物和总氰化物含量应小于方法检出限。

7.6.8.2 定期使用有证标准物质进行检验。

7.6.8.3 校准曲线回归方程的相关系数 $r \geq 0.999$ 。每批样品应做一个中间校核点, 其测定值与标准曲线相应点浓度的相对偏差不应大于 5%。

7.7 氰化物和总氰化物 蒸馏后异烟酸-吡啶啉酮分光光度法

7.7.1 方法和原理

7.7.1.1 方法: 采用蒸馏后用异烟酸-吡啶啉酮分光光度法测定城镇污泥中的氰化物和总氰化物。样品测定波长为 638 nm, 本方法的氰化物馏出液最低检出限为 0.004 mg/L (以 CN^- 计)。当取样量为 10 g, 定容体积为 100 mL 时, 本方法的最低检出限为 0.04 mg/kg (以 CN^- 计)。

7.7.1.2 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, 最后与吡啶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。

7.7.2 干扰和消除

7.7.2.1 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。

7.7.2.2 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。去除脂肪酸，可用(1+9)乙酸调节样品pH值为6~8，用制备样品体积20%量的正己烷或氯仿，再进行1次萃取，可使脂肪酸浓度降低到干扰水平以下。

7.7.2.3 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~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，仅加上述同量的亚硫酸钠溶液。

7.7.2.4 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宜加2.5 mg 氨基磺酸，使之分解。

7.7.2.5 若样品中含有少量硫化物(S^{2-} 小于1 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pH值大于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。应防止碳酸镉用量过多，沉淀处理时间不可超过1 h，以免沉淀物吸附氰化物或络合氰化物。

7.7.2.6 其他还原性物质：取水溶液200 mL，以酚酞作指示剂，用(1+1)乙酸中和，然后滴加高锰酸钾溶液 $\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=0.1\text{ mol/L}\right]$ 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。

7.7.3 试剂和材料

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

7.7.3.2 氢氧化钠溶液($\rho=40\text{ g/L}$)：称取4 g氢氧化钠(NaOH)溶于100 mL水中。

7.7.3.3 氢氧化钠溶液($\rho=10\text{ g/L}$)：称取1 g氢氧化钠溶于水中，稀释至100 mL。

7.7.3.4 硝酸锌 $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 溶液($\rho=100\text{ g/L}$)：称取10.0 g六水合硝酸锌溶于水中，稀释至100 mL。

7.7.3.5 甲基橙溶液($\rho=0.5\text{ g/L}$)：称取0.05 g甲基橙溶于水中，稀释至100 mL。

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

7.7.3.7 乙酸铅试纸：称取5 g乙酸铅 $[Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O]$ 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。

7.7.3.8 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。

7.7.3.9 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水中。

7.7.3.10 氨基磺酸(NH_2SO_2OH)。

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

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

7.7.3.13 氢氧化钠溶液($\rho=20\text{ g/L}$)：称取2 g氢氧化钠溶于100 mL水中。

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

7.7.3.15 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，储存于棕色瓶中暗处保存。

7.7.3.16 硝酸银溶液 $[c(AgNO_3)=0.0100\text{ mol/L}]$ ：称取1.6987 g硝酸银，用少量水溶解，定容至1000 mL。

7.7.3.17 磷酸盐缓冲溶液(pH值=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1000 mL，摇匀。

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

7.7.3.19 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 (7.7.3.13) 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。

7.7.3.20 氰化钾标准溶液 [$\rho(\text{CN}^-)=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$]: 建议购买市售有证标准物质。配制宜符合 7.5.3.15 的相关规定。

7.7.3.21 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为不含氰化物和活性氯的蒸馏水或去离子水。

7.7.4 仪器和设备

7.7.4.1 全玻璃蒸馏器: 500 mL。

7.7.4.2 可调电炉: 600 W 或 800 W。

7.7.4.3 接收瓶: 100 mL 量筒或容量瓶。

7.7.4.4 天平: 感量 0.000 1 g。

7.7.4.5 分光光度计。

7.7.4.6 具塞比色管: 25 mL。

7.7.4.7 电热恒温水浴锅。

7.7.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。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。

7.7.6 步骤

7.7.6.1 准确称取经 7.7.5 制备的污泥样品 5 g~10 g, 加入 200 mL 水, 再加入 0.125 g 固体氢氧化钠, 使样品水溶液 pH 值大于 12, 在 24 h 内进行分析, 如不能及时测定, 置于冰箱中保存。

7.7.6.2 氰化物的释放和吸收: 按图 12 装置, 将 7.7.6.1 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, 加数粒玻璃珠。向接收瓶内加入 10 mL 氢氧化钠溶液 (7.7.3.3) 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 (7.7.3.4) 加入蒸馏瓶内, 加入 7 滴~8 滴甲基橙指示液 (7.7.3.5), 迅速加入 5 mL 酒石酸溶液 (7.7.3.6), 立即盖好瓶塞, 使瓶内溶液保持红色。打开冷凝水, 以 2 mL/min~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, 用水定容至 $V_1=100\text{ mL}$ 。此碱性馏出液 A, 为测定氰化物用。用水进行空白试验, 得到空白试验馏出液 B, 为测定氰化物用。

7.7.6.3 总氰化物的释放和吸收: 按图 12 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), 加数粒玻璃珠。往接收瓶内加入 10 mL 氢氧化钠溶液 (7.7.3.3), 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 (7.7.3.2) 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 (7.7.3.12) 加入蒸馏瓶内。

加入 10 mL 磷酸 (7.7.3.11), 当样品碱度大时, 可适当多加磷酸, 使 pH 值小于 2, 立即盖好瓶塞, 打开冷凝水, 打开可调电炉, 以 2 mL/min~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 $V_1=100$ mL，此碱性馏出液 A 为测定总氰化物用。用水进行空白试验，得到空白试验馏出液 B，为测定总氰化物用。

7.7.6.4 曲线的绘制：取 8 支具塞比色管分别加入氰化钾标准溶液（7.7.3.20）0.00 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 各加氢氧化钠溶液（7.7.3.14）至 10 mL。向各比色管中加入 5 mL 磷酸盐缓冲溶液（7.7.3.17），混匀，迅速加入 0.2 mL 氯胺 T 溶液（7.7.3.18），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-吡啶啉酮溶液（7.7.3.19），混匀，加水稀释至标线，摇匀，在 25 °C~35 °C 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。

7.7.6.5 测定：分别吸取碱性馏出液 A 和空白试验馏出液 B 各 $V_2=10.00$ mL，于具塞比色管中，按 7.7.6.4 步骤进行操作，测定吸光度。从校准曲线上查出相应的氰化物（总氰化物）含量 m_A 和 m_B 。

7.7.7 计算

污泥中氰化物（总氰化物）的含量 ω_f (mg/kg)，可按式（62）计算：

$$\omega_f = \frac{(m_A - m_B) \times V_1}{m \times (1 - f) \times V_2} \dots\dots\dots (62)$$

式中：

V_1 —— 馏出液 A 体积，单位为毫升（mL）；

V_2 —— 显色时所取馏出液 A 的体积，单位为毫升（mL）；

m —— 称取样品质量，单位为克（g）；

m_A —— 试样在校准曲线上查得的氰化物（总氰化物）含量，单位为微克（ μg ）；

m_B —— 空白试液在校准曲线上查得的氰化物（总氰化物）含量，单位为微克（ μg ）；

f —— 污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

7.7.8 精密度和准确度

7 家实验室分别对总氰化物含量为 2.35 mg/kg、4.23 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~6.5%、1.2%~8.3%；样品加标回收率范围为 78.6%~101%。

7.7.9 质量保证和质量控制

7.7.9.1 空白试验的氰化物和总氰化物含量应小于方法检出限。

7.7.9.2 每批样品应做 10% 的平行样分析，其氰化物和总氰化物的相对偏差应小于 25%。如样品不均匀，应在满足精密度的要求下做至少 2 个平行样的测定，结果取平行样均值。

7.7.9.3 定期进行加标样分析，氰化物和总氰化物的加标回收率均应控制在 70.0%~120%。氰化物的加标物使用氰化物标准溶液，总氰化物的加标物可使用铁氰化钾标准溶液，加标后的样品与待测样品同步处理。

7.7.9.4 定期使用有证标准物质进行检验。

7.7.9.5 校准曲线回归方程的相关系数 $r \geq 0.999$ 。每批样品应做 1 个中间校核点，其测定值与标准曲线相应点浓度的相对偏差不应大于 5%。

7.8 总氮 碱性过硫酸钾消解后紫外分光光度法

7.8.1 方法和原理

7.8.1.1 方法：经碱性过硫酸钾在 120 °C~124 °C 消解后，用紫外分光光度法测定城镇污泥中的总

氮。样品测定波长为 220 nm 和 275 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.05 mg/L。当取样量为 0.1 g，定容体积为 250 mL 时，本方法的最低检出限为 125 mg/kg。

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。某些有机物在本方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 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。

7.8.1.2 原理：在 60 °C 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 °C~124 °C 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 A_{220} 及 A_{275} ，求出校正吸光度 A ，如式 (63) 所示：

$$A = A_{220} - 2A_{275} \dots\dots\dots (63)$$

本方法的摩尔吸光系数为 $1.47 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

7.8.2 试剂和材料

7.8.2.1 无氨水：按下述方法之一制备。

离子交换法：将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 水中，加入 0.1 mL 硫酸（7.8.2.2），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。

7.8.2.2 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

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

7.8.2.4 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，最长可储存 7 d。

7.8.2.5 盐酸（1+9）：量取 10 mL 盐酸（7.8.2.3），溶于 90 mL 无氨水中，混匀。

7.8.2.6 硝酸钾标准储备液（ $\rho_{\text{N}} = 100.0 \text{ mg/L}$ ）：准确称取在 105 °C~110 °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 °C~10 °C 暗处保存，或加入 1 mL~2 mL 三氯甲烷保存，可稳定 6 个月。

7.8.2.7 硝酸钾标准使用液（ $\rho_{\text{N}} = 10.00 \text{ mg/L}$ ）：将硝酸钾标准储备液（7.8.2.6）用无氨水稀释 10 倍而得，使用时配制。

7.8.2.8 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，所用水均为无氨水。

7.8.3 仪器和设备

7.8.3.1 紫外分光光度计。

7.8.3.2 医用手提式蒸汽灭菌器：压力为 $1.1 \text{ kg/cm}^2 \sim 1.4 \text{ kg/cm}^2$ ，锅内温度宜为 120 °C~124 °C。

7.8.3.3 天平：感量 0.000 1 g。

7.8.3.4 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。

7.8.3.5 玛瑙研钵。

7.8.3.6 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80 目~100 目）。

7.8.4 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。制备后的样品宜按 4.3.4.1 脱水干燥。

脱水干燥后的样品采用尼龙筛（7.8.3.6）过筛。

7.8.5 步骤

7.8.5.1 样品试液的制备

7.8.5.1.1 准确称取经 7.8.4 制备后的污泥样品 0.01 g~0.1 g（氮含量不大于 1 000 μg），记为 m ，于 250 mL 具塞三角瓶中，加入 100 mL 水、50 mL 碱性过硫酸钾溶液（7.8.2.4）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 kg/cm²~1.4 kg/cm²，此时温度达 120 °C~124 °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。

7.8.5.1.2 将消解样品过滤并移入 250 mL 容量瓶（ V_1 ）中，并用水充分淋洗三角瓶和漏斗，一并移入容量瓶中，定容至 250 mL。移取适量样品 V_3 （氮含量不大于 100 μg）于 $V_2=25$ mL 比色管中，加盐酸（7.8.2.5）1 mL，用水稀释定容，混匀静置，待测。

同时用 100 mL 水做空白试验。

7.8.5.2 校准曲线

取一组 25 mL 具塞比色管，分别加入硝酸钾标准使用液（7.8.2.7）0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.0 mL，加水稀释至 10 mL，加入 5 mL 碱性过硫酸钾溶液（7.8.2.4）塞紧磨口塞，用布及绳等扎紧瓶塞，以防弹出。将比色管置于医用手提蒸汽灭菌器中，加热，使压力表指针到 1.1 kg/cm²~1.4 kg/cm²，此时温度达 120 °C~124 °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，取出比色管并冷至室温。加盐酸（7.8.2.5）1 mL，用水稀释定容，混匀，待测。

7.8.5.3 测定

在紫外分光光度计上，以水做参比，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，并按下列公式分别求出试液的校正吸光度 A_s 和空白试液的校正吸光度 A_b 及其差值 A_r ，按校准系列 A_r 值与相应的总氮浓度绘制校准曲线。在校准曲线上查得试液中相应的总氮的浓度 ρ 。

$$A_s = A_{s220} - 2A_{s275} \quad \dots\dots\dots (64)$$

$$A_b = A_{b220} - 2A_{b275} \quad \dots\dots\dots (65)$$

$$A_r = A_s - A_b \quad \dots\dots\dots (66)$$

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} ——空白试液在 220 nm 波长的吸光度；

A_{b275} ——空白试液在 275 nm 波长的吸光度。

7.8.6 计算

污泥中总氮的含量 ω （mg/kg），可按式（67）计算：

$$\omega = \frac{\rho \times V_1 \times V_2}{m \times V_3 \times (1-f)} \quad \dots\dots\dots (67)$$

式中：

V_1 ——样品消解后的定容体积，单位为毫升（mL）；

- V_2 ——显色时溶液定容的体积，单位为毫升（mL）；
 V_3 ——从消解定容后分取的体积，单位为毫升（mL）；
 ρ ——在校准曲线上查得总氮的含量，单位为毫克每升（mg/L）；
 m ——称取试样的质量，单位为克（g）；
 f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。
 计算结果保留三位有效数字。

7.8.7 准确度和精密度

6 家实验室分别对总氮含量为 3.25×10^4 mg/kg、 3.17×10^4 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 6.6%、8.2%。样品的加标回收率范围为 82.6%~104%。

7.8.8 质量保证和质量控制

- 7.8.8.1 校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。
 7.8.8.2 每批样品做不应少于 1 个空白试验，空白试验的校正吸光度 A_0 应小于 0.030。超过该值时应检查实验用水、试剂（主要是氢氧化钠和过硫酸钾）纯度、器皿和高压蒸汽灭菌器的污染状况。
 7.8.8.3 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样。测定结果相对误差不大于 15%。
 7.8.8.4 每批样品应测定 1 个校准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差不应大于 10%。否则，需重新绘制校准曲线。
 7.8.8.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

7.9 总磷 氢氧化钠熔融后钼锑抗分光光度法

7.9.1 方法和原理

- 7.9.1.1 方法：经氢氧化钠熔融后，用钼锑抗分光光度法测定城镇污泥中的总磷。样品测定波长为 700 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.02 mg/L。当取样量为 0.25 g，定容体积为 100 mL 时，本方法的最低检出限为 8.00 mg/kg。
 7.9.1.2 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。

7.9.2 干扰和消除

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，用氧化消解或氨基磺酸均可以除去。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。

7.9.3 试剂和材料

- 7.9.3.1 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho = 1.84$ g/mL。
 7.9.3.2 氢氧化钠（NaOH）。
 7.9.3.3 无水乙醇（ C_2H_5OH ）。
 7.9.3.4 钼酸铵 [$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$]。
 7.9.3.5 抗坏血酸（ $C_6H_8O_6$ ，左旋，旋光度 $+21^\circ \sim +22^\circ$ ）。

- 7.9.3.6 碳酸钠溶液 ($\rho=100$ g/L): 将 10 g 无水碳酸钠溶于水, 并稀释至 100 mL, 摇匀。
- 7.9.3.7 硫酸溶液 ($\varphi=5\%$): 吸取 5 mL 硫酸 (7.9.3.1), 缓缓加入 90 mL 水中, 摇匀, 冷却后加水至 100 mL。
- 7.9.3.8 硫酸溶液 ($c=3$ mol/L): 量取 168 mL 硫酸 (7.9.3.1) 缓缓加入盛有 800 mL 水的大烧杯中, 不断搅拌, 冷却后, 再加水至 1 000 mL。
- 7.9.3.9 二硝基酚指示剂 ($\rho=2.0$ g/L): 称取 0.2 g 2,6-二硝基酚溶于 100 mL 水。
- 7.9.3.10 酒石酸锑钾溶液 ($\rho=5.0$ g/L): 称取 0.5 g 酒石酸锑钾溶于 100 mL 水。
- 7.9.3.11 硫酸钼锑储备液: 量取 126 mL 硫酸 (7.9.3.1) 缓缓加入 400 mL 水中, 摇匀, 冷却。另称取磨细的钼酸铵 (7.9.3.4) 10 g 溶于温度约 60 °C 的 300 mL 水中, 冷却。然后将硫酸溶液 (7.9.3.8) 缓缓倒入钼酸铵溶液中。再加入酒石酸锑钾溶液 (7.9.3.10) 100 mL, 冷却后, 加水稀释至 1 000 mL, 摇匀, 储于棕色试剂瓶中, 此储备液含钼酸铵 10 g/L, 硫酸 2.25 mol/L。
- 7.9.3.12 钼锑抗显色剂: 称取 1.5 g 抗坏血酸 (7.9.3.5) 溶于 100 mL 硫酸钼锑储备液 (7.9.3.11) 中。此溶液有效期不长, 宜用时现配。
- 7.9.3.13 磷标准储备液 ($\rho_P=100.0$ $\mu\text{g/mL}$): 将优级纯磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 于 110 °C 干燥 2 h, 在干燥器中放冷, 称取 (0.4390 ± 0.0010) g, 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 (7.9.3.1), 用水稀释至标线并混匀, 放入冰箱中可长期存放。
- 7.9.3.14 磷标准使用液 ($\rho_P=5.00$ mg/L): 吸取 10.00 mL 的磷标准储备液 (7.9.3.13) 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。
- 7.9.3.15 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的三级水。

7.9.4 仪器和设备

- 7.9.4.1 马弗炉: 最高温度不小于 1 000 °C, 宜具有程序控温功能。
- 7.9.4.2 分光光度计。
- 7.9.4.3 天平: 感量 0.000 1 g。
- 7.9.4.4 镍 (或银) 坩埚: 容量不小于 30 mL。
- 7.9.4.5 玛瑙研钵。
- 7.9.4.6 无磷定性滤纸。
- 7.9.4.7 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

7.9.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.3 或 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (7.9.4.7) 过筛。

7.9.6 步骤

7.9.6.1 样品试液和空白试液的制备

准确称取经 7.9.5 制备的污泥样品 0.100 0 g~0.250 0 g, 记为 m , 小心放入镍 (或银) 坩埚底部, 且勿粘在壁上。加入无水乙醇 (7.9.3.3) 3 滴~4 滴, 润湿样品, 在样品上平铺 2 g 氢氧化钠 (7.9.3.2)。将坩埚放入马弗炉中, 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 $V_1=100$ mL 容量瓶内, 同时用硫酸溶液 (7.9.3.8) 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 $V_3=2\text{ mL}\sim 10\text{ mL}$ (含磷 $0.04\ \mu\text{g}\sim 1.0\ \mu\text{g}$) 于 $V_2=50\text{ mL}$ 容量瓶中, 用水稀释至总体积约 $3/5$ 处。加入二硝基酚指示剂 (7.9.3.9) 2 滴 \sim 3 滴, 并用碳酸钠溶液 (7.9.3.6) 或硫酸溶液 (7.9.3.7) 调节溶液至呈微黄色。准确加入钼锑抗显色剂 (7.9.3.12) 5 mL, 摇匀, 加水定容。于 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 以上温度放置 30 min。

7.9.6.2 校准曲线

分别吸取 0.00 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 (7.9.3.14) 于 50 mL 容量瓶中, 用水稀释至总体积约 $3/5$ 处。加入二硝基酚指示剂 (7.9.3.9) 2 滴 \sim 3 滴。并用碳酸钠溶液 (7.9.3.6) 或硫酸溶液 (7.9.3.7) 调节溶液至呈微黄色。准确加入钼锑抗显色剂 (7.9.3.12) 5 mL, 摇匀, 加水定容, 于 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 以上温度放置 30 min。

7.9.6.3 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 ρ 。

7.9.7 计算

污泥中总磷的含量 ω_f (mg/kg), 可按式 (68) 计算:

$$\omega_f = \frac{\rho \times V_1 \times V_2}{m \times V_3 \times (1-f)} \dots\dots\dots (68)$$

式中:

ρ ——在校准曲线上查得总磷的含量, 单位为毫克每升 (mg/L);

m ——称取污泥样品的质量, 单位为克 (g);

V_1 ——样品熔融后的定容体积, 单位为毫升 (mL);

V_2 ——显色时溶液定容的体积, 单位为毫升 (mL);

V_3 ——从熔样定容后分取的体积, 单位为毫升 (mL);

f ——试样的含水率, 以小数表示, 测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

7.9.8 准确度和精密度

5 家实验室分别对总磷含量为 $2.22 \times 10^4\text{ mg/kg}$ 、 $1.91 \times 10^4\text{ mg/kg}$ 的统一样品进行测定, 实验室间相对标准偏差分别为 4.00%、4.40%; 样品的加标回收率范围为 92.8% \sim 112%。

7.9.9 质量保证和质量控制

7.9.9.1 校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。

7.9.9.2 每批样品做不应少于 1 个空白试验, 空白试验应小于方法检出限。超出时应检查实验用水、试剂纯度、器皿的污染状况。

7.9.9.3 每批样品应至少测定 10% 的平行样, 样品数量少于 10 个时, 应至少测定 1 个平行样。测定结果相对误差不大于 20%。

7.9.9.4 每批样品应测定 1 个校准曲线中间点浓度的标准溶液, 其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差不应大于 10%。否则, 需重新绘制校准曲线。

7.9.9.5 定期测定加标样品, 加标回收率应在 80.0% \sim 120%。

7.10 总磷 过硫酸钾消解后钼酸铵分光光度法

7.10.1 方法和原理

7.10.1.1 方法：经过硫酸钾在 120 °C ~ 124 °C 消解后，用分光光度法测定城镇污泥中的总磷。样品测定波长为 700 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.01 mg/L。当取样量为 0.10 g，定容体积为 250 mL 时，本方法的最低检出限为 25.0 mg/kg。

7.10.1.2 原理：在中性条件下，过硫酸钾溶液在经 120 °C 以上加热，产生如下反应： $K_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow 2KHSO_4 + [O]$ ，从而将试样中的有机磷、无机磷全部氧化成正磷酸盐。在酸性介质中，正磷酸盐与钼酸铵反应，在锑盐存在下生成磷钼杂多酸后，立即被抗坏血酸还原，生成蓝色的络合物，在 700 nm 波长下有最大吸收。

7.10.2 干扰和消除

测定过程中干扰物主要有浊度或色度、砷、硫化物、铬等。

如试样中含有浊度或色度时需要配制一个空白样（消解后用水稀释至标线）然后向试料中加入 3 mL 的浊度-色度补偿液（7.10.3.7），但不加抗坏血酸和钼酸铵溶液，用试料的吸光度扣除空白的吸光度。

砷大于 2 mg/L 时干扰测定，用硫代硫酸钠去除；硫化物大于 2 mg/L 时干扰测定，在酸性条件下通氮气去除；六价铬大于 50 mg/L 时干扰测定，用亚硫酸钠去除。

7.10.3 试剂和材料

7.10.3.1 过硫酸钾溶液（ $\rho=50$ g/L）：将 50 g 过硫酸钾（ $K_2S_2O_8$ ）溶解于水，并稀释至 1 000 mL。

7.10.3.2 硫酸（ H_2SO_4 ）：1+1。

7.10.3.3 抗坏血酸（ $\rho=100$ g/L）：溶解 10 g 抗坏血酸于水中，并稀释至 100 mL。储存于棕色瓶中。

7.10.3.4 钼酸盐溶液：溶解 13 g 钼酸铵于 100 mL 水中。溶解 0.35 g 酒石酸锑钾于 100 mL 水中。在不断搅拌下把钼酸铵溶液徐徐加到 300 mL 硫酸中（7.10.3.2），加酒石酸锑钾溶液并且混合均匀。

7.10.3.5 磷标准储备溶液（ $\rho=50$ mg/L）：将优级纯磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）于 110 °C 干燥 2 h，在干燥器中放冷，称取（ 0.2197 ± 0.0010 ）g，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（7.10.3.2），用水稀释至标线混匀。

7.10.3.6 磷标准使用溶液（ $\rho=2$ mg/L）：将 10.00 mL 的磷标准储备溶液（7.10.3.5）转移至 250 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液使用当天配制。

7.10.3.7 浊度-色度补偿液：用两个体积硫酸（7.10.3.2）和一个体积抗坏血酸溶液（7.10.3.3）混合，使用当天配制。

7.10.3.8 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的三级水。

7.10.4 仪器和设备

7.10.4.1 压力锅 1.1 kg/cm² ~ 1.4 kg/cm²，锅内温度相当于 120 °C ~ 124 °C。

7.10.4.2 分光光度计。

7.10.4.3 50 mL 具塞比色管。

7.10.4.4 250 mL 具塞锥形瓶。

7.10.4.5 玛瑙研钵。

7.10.4.6 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80目~100目）。

7.10.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.3 或 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（7.10.4.6）过筛。

7.10.6 步骤

7.10.6.1 样品试液的制备

称取经 7.10.5 制备的污泥样品 $m=0.10$ g（精确至 0.000 1 g），放入 250 mL 具塞锥形瓶中，加入 100 mL 水和 50 mL 过硫酸钾溶液（7.10.3.1），混匀，塞紧磨口塞，用布及绳等扎紧瓶塞，以防弹出。将三角瓶置于压力锅中加热，待压力上升至 1.1 kg/cm²，保持此压力消解 30 min。停止加热，待压力表读数降至零后，取出放冷。消解后的消解液经滤纸过滤后，转移到 $V_1=250$ mL 容量瓶中定容。移取 $V_2=2$ mL 溶液，根据含磷量增加或减少取样量，含磷量不大于 30 μg，于 50 mL 比色管中定容，待测。

用 100 mL 水做空白试验。

7.10.6.2 校准曲线

取 7 支 50 mL 具塞刻度管分别加入 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.0 mL、15.0 mL 磷标准使用溶液（7.10.3.6），加水至 25 mL，然后加入 4 mL 过硫酸钾溶液（7.10.3.1），将具塞比色管的盖塞紧后，用布及绳等扎紧瓶塞，置于压力锅中，待压力上升至 1.1 kg/cm²，保持此压力消解 30 min，停止加热，待压力表读数降至零后，取出放冷，用水稀释至标线。

7.10.6.3 显色

分别向各消解液及校准曲线系列溶液中加入 1 mL 抗坏血酸溶液（7.10.3.3）摇匀，30 s 后加入 2 mL 钼酸盐溶液（7.10.3.4），于 15℃ 以上温度放置 15 min。使用 10 mm 比色皿，在波长 700 nm 处，以水为参比，测定吸光度。校准曲线上的各浓度吸光度扣除零浓度吸光度后与相应质量制作校准曲线。试样吸光度扣除空白试验吸光度后，从校准曲线上查得磷的含量 m_0 。

7.10.7 计算

污泥中总磷的含量 ω （mg/kg），可按式（69）计算：

$$\omega = \frac{m_0 \times V_1}{m \times V_2 \times (1 - f)} \dots\dots\dots (69)$$

式中：

m ——称取污泥样品的质量，单位为克（g）；

m_0 ——在校准曲线上查得总磷的含量，单位为微克（μg）；

V_1 ——样品消解后的定容体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——从消解定容后取样的体积，单位为毫升（mL）；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

7.10.8 精密度与准确度

5 家实验室分别对总磷含量为 2.39×10^4 mg/kg、 2.88×10^4 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室

内相对标准偏差分别为 0.4%~4.7%、0.84%~4.00%；实验室间相对标准偏差分别为 4.61%、8.88%；样品加标回收率范围分别为 81.6%~109%、81.3%~108%。

7.10.9 质量保证和质量控制

7.10.9.1 校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。

7.10.9.2 每批样品做不应少于 1 个空白试验，空白试验应小于方法检出限。超出时应检查实验用水、试剂纯度、器皿的污染状况。

7.10.9.3 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样。测定结果相对误差不大于 20%。

7.10.9.4 每批样品应测定 1 个校准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差不应大于 10%。否则，需重新绘制校准曲线。

7.10.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

7.11 总磷 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

7.11.1 方法和原理

7.11.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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城镇污泥中的总磷。样品测定波长为 213.62 nm，本方法消解液的检出限为 0.001 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50 mL 时，其检出限为 0.167 mg/kg。

7.11.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬，被分析元素磷在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线，谱线强度与试样中磷的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素磷的含量。

7.11.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素磷的其他灵敏线消除光谱干扰。

7.11.3 试剂和材料

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

7.11.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取 100 mL 硝酸 (7.11.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。

7.11.3.3 硝酸溶液 (1+49)：量取 20 mL 硝酸 (7.11.3.1)，溶于 980 mL 水中，混匀。

7.11.3.4 过氧化氢溶液 (H₂O₂)： $\varphi = 30\%$ 。

7.11.3.5 盐酸 (HCl)： $\rho = 1.19$ g/mL，优级纯。

7.11.3.6 硫酸 (H₂SO₄)： $\rho = 1.84$ g/mL，优级纯。

7.11.3.7 磷标准储备液 ($\rho_P = 100.0$ mg/L)：将优级纯磷酸二氢钾 (KH₂PO₄) 于 110 °C 干燥 2 h，在干燥器中放冷，称取 (0.439 0 ± 0.001 0) g，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 (7.11.3.6)，用水定容至标线，摇匀。放入冰箱中可长期存放。或购买市售 (在有效期内) 的有证标准溶液，于 4 °C 避光冷藏保存，使用时摇匀。

7.11.3.8 磷标准使用液 ($\rho_P = 10.00$ mg/L)：吸取磷标准储备液 (7.11.3.7) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (7.11.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。

7.11.3.9 氩气 (Ar)：纯度为 99.99%。

7.11.3.10 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

7.11.4 仪器和设备

7.11.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

7.11.4.2 电热板。

7.11.4.3 天平：感量 0.000 1 g。

7.11.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液（1+4）浸泡 24 h，然后用自来水和水冲洗干净。

7.11.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80 目~100 目）。

7.11.4.6 玛瑙研钵。

7.11.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（7.11.4.5）过筛。

7.11.6 步骤

7.11.6.1 样品试液的制备

称取经 7.11.5 制备的污泥样品 0.100 0 g~0.300 0 g (*m*) 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 2 mL 水润湿样品，加入硝酸溶液（7.11.3.2）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（7.11.3.1），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（7.11.3.1）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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液（7.11.3.4），加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液（7.11.3.4），直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不大于 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸（7.11.3.5），盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水，加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50$ mL 容量瓶中，待测。

7.11.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 7.11.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

7.11.6.3 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。

- a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测定其中总磷的浓度范围。
- b) 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入总磷标准使用液（7.11.3.8），用硝酸溶液（7.11.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 a) 所测定总磷的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作溶液吸入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。
- c) 空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中总磷的浓度 ρ 。

7.11.7 计算

污泥中总磷的含量 ω_p (mg/kg)，可按式（70）计算：

$$\omega_p = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (70)$$

式中：

ρ ——在校准曲线上查得样品试液中总磷的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中总磷的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

7.11.8 准确度和精密度

5 家实验室分别对总磷含量为 2.47×10^4 mg/kg、 3.08×10^4 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.76%~3.86%、0.89%~5.19%；实验室间相对标准偏差分别为 15.2%、14.1%；样品加标回收率范围分别为 76.0%~106%、72.5%~109%。

7.11.9 质量保证和质量控制

7.11.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

7.11.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

7.11.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则需重新绘制校准曲线。

7.11.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

7.11.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 70.0%~120%。

7.11.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

7.12 总磷 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

7.12.1 方法和原理

7.12.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的总磷。样品测定波长为 213.62 nm，本方法消解液的检出限为 0.001 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50 mL 时，其检出限为 0.167 mg/kg。

7.12.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬，被分析元素磷在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线，谱线强度与试样中磷的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素磷的含量。

7.12.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素磷的其他灵敏线消除光谱干扰。

7.12.3 试剂和材料

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

7.12.3.2 硝酸溶液（1+1）：量取 100 mL 硝酸（7.12.3.1），溶于 100 mL 水中，混匀。

7.12.3.3 硝酸溶液（1+49）：量取 20 mL 硝酸（7.12.3.1），溶于 980 mL 水中，混匀。

7.12.3.4 过氧化氢溶液（H₂O₂）： $\varphi = 30\%$ 。

7.12.3.5 盐酸（HCl）： $\rho = 1.19$ g/mL，优级纯。

7.12.3.6 王水：100 mL 硝酸（7.12.3.1）+300 mL 盐酸（7.12.3.5）。

7.12.3.7 硫酸（H₂SO₄）： $\rho = 1.84$ g/mL，优级纯。

7.12.3.8 磷标准储备液 ($\rho_p=100.0$ mg/L): 将优级纯磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 于 110 °C 干燥 2 h, 在干燥器中放冷, 称取 (0.4390 ± 0.0010) g, 用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中, 加入大约 800 mL 水、 5 mL 硫酸 (7.12.3.7), 用水定容至标线, 摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。放入冰箱中可长期存放。或购买市售 (在有效期内) 的有证标准溶液, 于 4 °C 避光、冷藏保存, 使用时摇匀。

7.12.3.9 磷标准使用液 ($\rho_p=10.00$ mg/L): 吸取磷标准储备液 (7.12.3.8) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (7.12.3.3) 定容至标线, 摇匀。此溶液可保存 3 个月。

7.12.3.10 氩气 (Ar): 纯度为 99.99% 。

7.12.3.11 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

7.12.4 仪器和设备

7.12.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

7.12.4.2 微波消解系统。

7.12.4.3 天平: 感量 0.0001 g。

7.12.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。

7.12.4.5 尼龙筛: 0.18 mm~ 0.15 mm (80 目~100 目)。

7.12.4.6 玛瑙研钵。

7.12.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (7.12.4.5) 过筛。

7.12.6 步骤

7.12.6.1 样品试液的制备

称取经 7.12.5 制备的污泥样品 0.1000 g~ 0.3000 g (m) 于消解罐中, 在通风橱内向盛有样品的消解罐中加入 2 mL 水润湿样品, 沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液 (7.12.3.4), 摇匀, 进行预消解, 待反应平稳后, 加入 10 mL 王水 (7.12.3.6), 使酸和样品充分混合均匀, 盖上盖, 拧紧, 放入微波消解炉中, 关好炉门, 选择适当的功率进行消解, 控制消解液在 50 min 内温度达到 (200 ± 5) °C, 并保持 20 min。消解结束, 待冷却后取出消解罐, 将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50$ mL 容量瓶中, 待测。

7.12.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水, 采用和 7.12.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

7.12.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件, 然后进样测定。

a) 样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描, 测定其中总磷的浓度范围。

b) 校准曲线: 在 50 mL 容量瓶中加入磷标准使用液 (7.12.3.9), 用硝酸溶液 (7.12.3.3) 定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液, 其浓度范围应包括由步骤 a) 所测定总磷的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作溶液吸入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。

- c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中总磷的浓度 ρ_1 。

7.12.7 计算

污泥中总磷的含量 ω_p (mg/kg)，可按式 (71) 计算：

$$\omega_p = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (71)$$

式中：

ρ_1 ——在校准曲线上查得样品试液中总磷的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中总磷的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

7.12.8 准确度和精密度

5 家实验室分别对总磷含量为 2.47×10^4 mg/kg、 3.16×10^4 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.08%~3.41%、0.87%~4.32%；实验室间相对标准偏差分别为 14.8%、15.6%；样品加标回收率范围分别为 79.6%~110%、73.4%~109%。

7.12.9 质量保证和质量控制

7.12.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

7.12.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

7.12.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则，需重新绘制校准曲线。

7.12.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

7.12.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 70.0%~120%。

7.12.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8 金属及其化合物指标

8.1 钾及其化合物 常压消解后火焰原子吸收分光光度法

8.1.1 方法和原理

8.1.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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镇污泥中的钾及其化合物。样品测定波长为 766.5 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.050 mg/L，当取样量为 0.500 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 5.00 mg/kg。

8.1.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，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。基态原子蒸气对钾空心阴极灯发射的特征谱线产生选择性吸收，其吸收强度与钾原子浓度成正比，可从校准曲线中查得被测元素钾的含量。

8.1.2 干扰和消除

本方法中，磷酸盐产生较大的负干扰，添加一定量的镧盐后可消除。

8.1.3 试剂和材料

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

8.1.3.2 硝酸溶液 (1+1): 量取 100 mL 硝酸 (8.1.3.1), 溶于 100 mL 水中, 混匀。

8.1.3.3 硝酸溶液 (1+499): 量取 2 mL 硝酸 (8.1.3.1), 溶于 998 mL 水中, 混匀。

8.1.3.4 硝酸溶液 (1+99): 量取 10 mL 硝酸 (8.1.3.1), 溶于 990 mL 水中, 混匀。

8.1.3.5 过氧化氢溶液 (H₂O₂): $\varphi=30\%$ 。

8.1.3.6 盐酸 (HCl): $\rho=1.19$ g/mL, 优级纯。

8.1.3.7 硝酸镧溶液 [La (NO₃)₃ · 6H₂O] ($\rho=50.0$ g/L): 称取 5.0 g 硝酸镧 [La (NO₃)₃ · 6H₂O] 溶于 100 mL 水中。

8.1.3.8 硝酸铯溶液 (CsNO₃) ($\rho=10.0$ g/L): 称取 1.0 g 硝酸铯 (CsNO₃) 溶于 100 mL 水中。

8.1.3.9 钾标准储备液 ($\rho_K=1\ 000$ mg/L): 将基准氯化钾 (KCl) 于 150 °C 干燥 2 h, 在干燥器中放冷, 称取 (1.906 7±0.001 0) g, 以水溶解并移至 1 000 mL 容量瓶中, 定容至标线, 摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。或选用市售 (在有效期内) 的有证标准溶液, 于 4 °C 避光冷藏保存, 使用时摇匀。

8.1.3.10 钾标准使用液 ($\rho_K=50.00$ mg/L): 吸取钾标准储备液 (8.1.3.9) 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.1.3.4) 定容至标线, 摇匀。

8.1.3.11 乙炔 (C₂H₂): 纯度为 99.9%。

8.1.3.12 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.1.4 仪器和设备

8.1.4.1 原子吸收分光光度计。

8.1.4.2 钾空心阴极灯。

8.1.4.3 空气压缩机: 备有除水、除油和除尘装置。

8.1.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.1.4.5 电热板。

8.1.4.6 天平: 感量 0.000 1 g。

8.1.4.7 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.1.4.8 玛瑙研钵。

8.1.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.1.4.7) 过筛。

8.1.6 步骤

8.1.6.1 样品试液的制备

称取经 8.1.5 制备的污泥样品 0.100 0 g~0.500 0 g (m) 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 2 mL 水润湿样品, 加入硝酸溶液 (8.1.3.2) 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 (8.1.3.1)，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 (8.1.3.1) 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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液 (8.1.3.5)，加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液 (8.1.3.5)，直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不应超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 浓盐酸 (8.1.3.6)，盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水，加热煮沸至溶液剩下 10 mL 左右。处理后的样品过滤转移至 50 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硝酸镧溶液 (8.1.3.7)，5 mL 硝酸铯溶液 (8.1.3.8)，用水定容至标线 V，待测。

8.1.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.1.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.1.6.3 校准曲线

在 100 mL 容量瓶中，各加入 5 mL 硝酸镧溶液 (8.1.3.7)，5 mL 硝酸铯溶液 (8.1.3.8)，分别加入适量钾标准使用液 (8.1.3.10)，用硝酸溶液 (8.1.3.3) 定容至标线，配制至少 6 个标准工作溶液。其各点浓度为：0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L。

8.1.6.4 测定

- a) 校准曲线的测定：按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后依次测量校准曲线系列溶液，记录相应的吸收强度，绘制校准曲线。
- b) 测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的吸收强度，依据校准曲线确定其中钾的浓度 ρ 。

8.1.7 计算

污泥中钾及其化合物的含量 ω_K (mg/kg)，可按式 (72) 计算：

$$\omega_K = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (72)$$

式中：

ρ ——在校准曲线上查得样品试液中钾及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中钾及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.1.8 精密度和准确度

3 家实验室分别对钾及其化合物含量为 2.41×10^3 mg/kg、 2.21×10^3 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 5.90%、10.5%；样品加标回收率范围为 92.1%~100%。

8.1.9 质量保证和质量控制

8.1.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.1.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.1.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.1.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.1.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.1.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.2 钾及其化合物 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.2.1 方法和原理

8.2.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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城镇污泥中的钾及其化合物。样品测定波长为 766.49 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.018 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 3.00 mg/kg。

8.2.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，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，谱线强度与试样中钾的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素钾的含量。

8.2.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素钾的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.2.3 试剂和材料

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

8.2.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取 100 mL 硝酸 (8.2.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。

8.2.3.3 硝酸溶液 (1+49)：量取 20 mL 硝酸 (8.2.3.1)，溶于 980 mL 水中，混匀。

8.2.3.4 过氧化氢溶液 (H₂O₂)： $\varphi=30\%$ 。

8.2.3.5 盐酸 (HCl)： $\rho=1.19$ g/mL，优级纯。

8.2.3.6 钾标准储备液 ($\rho_K=1\ 000$ mg/L)：将基准氯化钾 (KCl) 于 150 °C 干燥 2 h，在干燥器中放冷，称取 (1.906 7±0.001 0) g，以水溶解并转移至 1 000 mL 容量瓶中，定容至标线，摇匀，及时转入聚乙烯瓶中保存。或选用市售 (在有效期内) 的有证标准溶液，于 4 °C 避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.2.3.7 钾标准中间液 ($\rho_K=100.0$ mg/L)：量取 10.00 mL 钾标准储备液 (8.2.3.6) 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.2.3.3) 定容至标线，摇匀。

8.2.3.8 钾标准使用液 ($\rho_K=10.00$ mg/L)：量取 10.00 mL 钾标准中间液 (8.2.3.7) 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.2.3.3) 定容至标线，摇匀。

8.2.3.9 氩气 (Ar)：纯度为 99.99%。

8.2.3.10 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.2.4 仪器和设备

8.2.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.2.4.2 电热板。

8.2.4.3 天平：感量 0.000 1 g。

8.2.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.2.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.2.4.6 玛瑙研钵。

8.2.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.2.4.5）过筛。

8.2.6 步骤

8.2.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000\text{ g}\sim 0.3000\text{ g}$ 经 8.2.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品，加入硝酸溶液（8.2.3.2）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（8.2.3.1），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（8.2.3.1）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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液（8.2.3.4），加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液（8.2.3.4），直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不大于 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸（8.2.3.5），盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水，加热煮沸至溶液剩下 10 mL 左右。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中，待测。

8.2.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.2.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.2.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

- 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中钾的浓度范围。
- 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入钾标准使用液（8.2.3.8），用硝酸溶液（8.2.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 a) 所测出钾的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作液吸入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。
- 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中钾的浓度 ρ_1 。

8.2.7 计算

污泥中钾及其化合物的含量 ω_K (mg/kg)，可按式 (73) 计算：

$$\omega_K = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (73)$$

式中：

ρ_1 ——在校准曲线上查得样品试液中钾及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中钾及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.2.8 精密度和准确度

4 家实验室分别对钾及其化合物含量为 $2.39 \times 10^3\text{ mg/kg}$ 、 $2.21 \times 10^3\text{ mg/kg}$ 的统一样品进行测

定，实验室间相对标准偏差分别为 4.10%、2.70%；样品加标回收率范围为 91.7%~103%。

8.2.9 质量保证和质量控制

- 8.2.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。
- 8.2.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- 8.2.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。
- 8.2.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。
- 8.2.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。
- 8.2.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.3 钾及其化合物 微波高压消解后火焰原子吸收分光光度法

8.3.1 方法和原理

- 8.3.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的钾及其化合物。样品测定波长为 766.5 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.050 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 8.33 mg/kg。
- 8.3.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，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。基态原子蒸气对钾空心阴极灯发射的特征谱线产生选择性吸收，其吸收强度与试样中钾的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素钾的含量。

8.3.2 干扰和消除

本方法中，磷酸盐产生较大的负干扰，添加一定量的镧盐后可消除。

8.3.3 试剂和材料

- 8.3.3.1 硝酸 (HNO_3)： $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 8.3.3.2 硝酸溶液 (1+499)：量取 2 mL 硝酸 (8.3.3.1)，溶于 998 mL 水中，混匀。
- 8.3.3.3 硝酸溶液 (1+99)：量取 10 mL 硝酸 (8.3.3.1)，溶于 990 mL 水中，混匀。
- 8.3.3.4 过氧化氢溶液 (H_2O_2)： $\varphi = 30\%$ 。
- 8.3.3.5 硝酸镧溶液 [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ($\rho = 50.0 \text{ g/L}$)：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。
- 8.3.3.6 硝酸铯溶液 (CsNO_3) ($\rho = 10.0 \text{ g/L}$)：称取 1.0 g 硝酸铯 (CsNO_3) 溶于 100 mL 水中。
- 8.3.3.7 盐酸 (HCl)： $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ 。
- 8.3.3.8 王水：100 mL 硝酸 (8.3.3.1) + 300 mL 盐酸 (8.3.3.7)。
- 8.3.3.9 钾标准储备液 ($\rho_{\text{K}} = 1000 \text{ mg/L}$)：将基准氯化钾 (KCl) 于 150 °C 干燥 2 h，在干燥器中放冷，称取 $(1.9067 \pm 0.0010) \text{ g}$ ，以水溶解并移至 1000 mL 容量瓶中，定容至标线，摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。或选用市售（在有效期内）的有证标准溶液，于 4 °C 避光冷藏保存，使用时摇匀。
- 8.3.3.10 钾标准使用液 ($\rho_{\text{K}} = 50.00 \text{ mg/L}$)：吸取钾标准储备液 (8.3.3.9) 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.3.3.3) 定容至标线，摇匀。

8.3.3.11 乙炔 (C_2H_2): 纯度为 99.9%。

8.3.3.12 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.3.4 仪器和设备

8.3.4.1 原子吸收分光光度计。

8.3.4.2 钾空心阴极灯。

8.3.4.3 空气压缩机: 备有除水、除油和除尘装置。

8.3.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.3.4.5 微波消解系统。

8.3.4.6 天平: 感量 0.000 1 g。

8.3.4.7 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.3.4.8 玛瑙研钵。

8.3.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.3.4.7) 过筛。

8.3.6 步骤

8.3.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0\ g\sim0.300\ 0\ g$ 经 8.3.5 制备的污泥样品于消解罐中, 在通风橱内操作, 向盛有样品的消解罐加入 2 mL 水润湿样品, 沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液 (8.3.3.4), 摇匀, 进行预消解, 待反应平稳后, 加入 10 mL 王水 (8.3.3.8), 使酸和样品充分混合均匀, 盖上盖, 拧紧, 放入微波消解炉中, 关好炉门, 选择适当的功率进行消解, 控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200\pm5)^\circ C$, 并保持 20 min。消解结束, 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 (8.3.3.5), 5 mL 硝酸铯溶液 (8.3.3.6), 用水定容至标线 V, 待测。

8.3.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水, 采用和 8.3.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.3.6.3 校准曲线

在 100 mL 容量瓶中, 各加入 5 mL 硝酸镧溶液 (8.3.3.5), 5 mL 硝酸铯溶液 (8.3.3.6), 分别加入适量钾标准使用液 (8.3.3.10), 用硝酸溶液 (8.3.3.2) 定容至标线, 配制至少 6 个标准工作溶液。其各点浓度为: 0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L。

8.3.6.4 测定

- a) 校准曲线的测定: 按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件, 然后依次测量校准曲线系列溶液, 记录相应的吸收强度, 绘制标准曲线。
- b) 测定: 同样方法测定空白试液及样品试液, 记录相应的吸收强度, 依据校准曲线确定其中钾的浓度 ρ_2 。

8.3.7 计算

污泥中钾及其化合物的含量 ω_K (mg/kg), 可按式 (74) 计算:

$$\omega_K = \frac{(\rho_2 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (74)$$

式中：

ρ_2 ——在校准曲线上查得样品试液中钾及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中钾及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.3.8 精密度和准确度

4 家实验室分别对钾及其化合物含量为 2.38×10^3 mg/kg、 2.46×10^3 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差为 2.30%、9.40%；样品加标回收率范围为 96.4%~102%。

8.3.9 质量保证和质量控制

8.3.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.3.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.3.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.3.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.3.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.3.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.4 钾及其化合物 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.4.1 方法和原理

8.4.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的钾及其化合物。样品测定波长为 766.49 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.010 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 1.67 mg/kg。

8.4.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，将消解液直接吸入电感耦合等离子体焰炬，被分析元素钾在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线，谱线强度与试样中钾的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素钾的含量。

8.4.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素钾的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.4.3 试剂和材料

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

8.4.3.2 硝酸溶液（1+49）：量取 20 mL 硝酸（8.4.3.1），溶于 980 mL 水中，混匀。

8.4.3.3 过氧化氢溶液（H₂O₂）： $\varphi = 30\%$ 。

8.4.3.4 盐酸（HCl）： $\rho = 1.19$ g/mL，优级纯。

8.4.3.5 王水：100 mL 硝酸（8.4.3.1）+300 mL 盐酸（8.4.3.4）。

8.4.3.6 钾标准储备液（ $\rho_K=1\ 000\ \text{mg/L}$ ）：将基准氯化钾（KCl）于150℃干燥2 h，在干燥器中放冷，称取（ $1.906\ 7\pm 0.001\ 0$ ）g，以水溶解并转移至1 000 mL 容量瓶中，定容至标线，摇匀。及时转入聚乙烯瓶中保存。或选用市售（在有效期内）的有证标准溶液，于4℃避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.4.3.7 钾标准中间液（ $\rho_K=100.0\ \text{mg/L}$ ）：量取10.00 mL 钾标准储备液（8.4.3.6）于100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（8.4.3.2）定容至标线，摇匀。

8.4.3.8 钾标准使用液（ $\rho_K=10.00\ \text{mg/L}$ ）：量取10.00 mL 钾标准中间液（8.4.3.7）于100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（8.4.3.2）定容至标线，摇匀。

8.4.3.9 氩气（Ar）：纯度为99.99%。

8.4.3.10 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为GB/T 6682中规定的二级水。

8.4.4 仪器和设备

8.4.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.4.4.2 微波消解系统。

8.4.4.3 天平：感量0.000 1 g。

8.4.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液（1+4）浸泡24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.4.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80目~100目）。

8.4.4.6 玛瑙研钵。

8.4.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按4.3.4的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.4.4.5）过筛。

8.4.6 步骤

8.4.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0\ \text{g}\sim 0.300\ 0\ \text{g}$ 经8.4.5制备的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2 mL 水润湿样品，沿罐壁加入1.5 mL 过氧化氢溶液（8.4.3.3），摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入10 mL 王水（8.4.3.5），使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在50 min 内温度达到（ 200 ± 5 ）℃，并保持20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50\ \text{mL}$ 容量瓶中，待测。

8.4.6.2 空白试验

量取5 mL 实验用水，采用和8.4.6.1相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.4.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中钾的浓度范围。

b) 校准曲线：在50 mL 容量瓶中加入钾标准使用液（8.4.3.8），用硝酸溶液（8.4.3.2）定容至标线。配制至少6个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤8.4.6.3.a) 所测出钾的浓度范围。将所配制好的6个浓度标准工作液吸入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。

c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中钾的浓度 ρ_3 。

8.4.7 计算

污泥中钾及其化合物的含量 ω_K (mg/kg)，可按式 (75) 计算：

$$\omega_K = \frac{(\rho_3 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (75)$$

式中：

ρ_3 ——在校准曲线上查得样品试液中钾及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中钾及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.4.8 精密度和准确度

4 家实验室对钾及其化合物含量为 2.56×10^3 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差为 7%；样品加标回收率范围为 92.7%~105%。

8.4.9 质量保证和质量控制

8.4.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.4.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.4.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.4.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.4.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.4.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.5 锌及其化合物 常压消解后火焰原子吸收分光光度法

8.5.1 方法和原理

8.5.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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镇污泥中的锌及其化合物。样品测定波长为 213.9 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.060 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 10.0 mg/kg。

8.5.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，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空心阴极灯发射出的特征波长的光，吸收强度的大小与火焰中锌基态原子含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素锌的含量。

8.5.2 干扰和消除

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。

8.5.3 试剂和材料

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

- 8.5.3.2 硝酸溶液 (1+1): 量取 100 mL 硝酸 (8.5.3.1), 溶于 100 mL 水中, 混匀。
- 8.5.3.3 硝酸溶液 (1+499): 量取 2 mL 硝酸 (8.5.3.1), 溶于 998 mL 水中, 混匀。
- 8.5.3.4 硝酸溶液 (1+99): 量取 10 mL 硝酸 (8.5.3.1), 溶于 990 mL 水中, 混匀。
- 8.5.3.5 过氧化氢溶液 (H_2O_2): $\varphi=30\%$ 。
- 8.5.3.6 盐酸 (HCl): $\rho=1.19\text{ g/mL}$, 优级纯。
- 8.5.3.7 锌标准储备液 ($\rho_{\text{Zn}}=1\ 000\text{ mg/L}$): 准确称取 $(1.000\ 0\pm 0.000\ 1)\text{ g}$ 光谱纯金属锌于烧杯中, 加入硝酸溶液 (8.5.3.2) 20 mL, 温热, 待完全溶解后, 转移至 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。或选用市售 (在有效期内) 的有证标准溶液, 于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 避光冷藏保存, 使用时摇匀。
- 8.5.3.8 锌标准使用液 ($\rho_{\text{Zn}}=100.0\text{ mg/L}$): 吸取锌标准储备液 (8.5.3.7) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.5.3.4) 定容至标线, 摇匀。
- 8.5.3.9 乙炔 (C_2H_2): 纯度为 99.9%。
- 8.5.3.10 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.5.4 仪器和设备

- 8.5.4.1 原子吸收分光光度计。
- 8.5.4.2 锌空心阴极灯。
- 8.5.4.3 空气压缩机: 备有除水、除油和除尘装置。
- 8.5.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。
- 8.5.4.5 天平: 感量 0.000 1 g。
- 8.5.4.6 电热板。
- 8.5.4.7 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。
- 8.5.4.8 玛瑙研钵。

8.5.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.5.4.7) 过筛。

8.5.6 步骤

8.5.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0\text{ g}\sim 0.300\ 0\text{ g}$ 经 8.5.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品, 加入硝酸溶液 (8.5.3.2) 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 (8.5.3.1), 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 (8.5.3.1) 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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液 (8.5.3.5), 加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液 (8.5.3.5), 直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不大于 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸 (8.5.3.6), 盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水, 加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中, 待测。

8.5.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水, 采用和 8.5.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.5.6.3 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（8.5.3.8），用硝酸溶液（8.5.3.3）定容至标线，配制至少 6 个标准工作溶液。其各点浓度为：0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L。

8.5.6.4 测定

- a) 校准曲线的测定：按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后依次测量校准曲线系列溶液，记录相应的吸收强度，绘制校准曲线。
- b) 测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的吸收强度，依据校准曲线确定其中锌的含量 ρ 。

8.5.7 计算

污泥中锌及其化合物的含量 ω_{Zn} (mg/kg)，可按式 (76) 计算：

$$\omega_{Zn} = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (76)$$

式中：

ρ ——在校准曲线上查得样品试液中锌及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中锌及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.5.8 精密度和准确度

6 家实验室分别对锌及其化合物含量为 1.08×10^3 mg/kg、 1.50×10^3 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 7.90%、2.90%；样品加标回收率范围为 83%~113%。

8.5.9 质量保证和质量控制

8.5.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.5.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.5.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.5.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.5.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.5.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.6 锌及其化合物 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.6.1 方法和原理

8.6.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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城镇污泥中的锌及其化合物。样品测定波长为 213.86 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.008 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 1.33 mg/kg。

8.6.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，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，谱线强度与试样中锌的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素锌的含量。

8.6.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素锌的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.6.3 试剂和材料

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

8.6.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取 100 mL 硝酸 (8.6.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。

8.6.3.3 硝酸溶液 (1+49)：量取 20 mL 硝酸 (8.6.3.1)，溶于 980 mL 水中，混匀。

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

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

8.6.3.6 锌标准储备液 ($\rho_{\text{Zn}}=1\ 000\text{ mg/L}$)：准确称取 $(1.000\ 0\pm 0.000\ 1)\text{ g}$ 光谱纯金属锌于烧杯中，加入硝酸溶液 (8.6.3.2) 20 mL，温热，待完全溶解后，转移至 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。或选用市售 (在有效期内) 的有证标准溶液，于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.6.3.7 锌标准中间液 ($\rho_{\text{Zn}}=100.0\text{ mg/L}$)：吸取锌标准储备液 (8.6.3.6) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.6.3.3) 定容至标线，摇匀。

8.6.3.8 锌标准使用液 ($\rho_{\text{Zn}}=10.00\text{ mg/L}$)：吸取锌标准中间液 (8.6.3.7) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.6.3.3) 定容至标线，摇匀。此溶液可保存 3 个月。

8.6.3.9 氩气 (Ar)：纯度为 99.99%。

8.6.3.10 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.6.4 仪器和设备

8.6.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.6.4.2 电热板。

8.6.4.3 天平：感量 $0.000\ 1\text{ g}$ 。

8.6.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.6.4.5 尼龙筛： $0.18\text{ mm}\sim 0.15\text{ mm}$ (80 目 \sim 100 目)。

8.6.4.6 玛瑙研钵。

8.6.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛 (8.6.4.5) 过筛。

8.6.6 步骤

8.6.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0\text{ g}\sim 0.300\ 0\text{ g}$ 经 8.6.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品，加入硝酸溶液 (8.6.3.2) 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 (8.6.3.1)，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 (8.6.3.1) 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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液 (8.6.3.4)，加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液 (8.6.3.4)，直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不大于 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸 (8.6.3.5)，盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水，加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50$ mL 容量瓶中，待测。

8.6.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.6.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.6.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

- 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中锌的浓度范围。
- 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入锌标准使用溶液 (8.6.3.8)，用硝酸溶液 (8.6.3.3) 定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.6.6.3.a) 所测出锌的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作液吸入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。
- 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中锌的浓度 ρ_1 。

8.6.7 计算

污泥中锌及其化合物的含量 ω_{Zn} (mg/kg)，可按式 (77) 计算：

$$\omega_{Zn} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (77)$$

式中：

- ρ_1 ——在校准曲线上查得样品试液中锌及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；
- ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中锌及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；
- V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；
- m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；
- f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.6.8 准确度和精密度

6 家实验室分别对锌及其化合物含量为 981 mg/kg、 1.22×10^3 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 8.8%、7.9%；样品加标回收率范围为 84.9%~117%。

8.6.9 质量保证和质量控制

- 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。
- 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。
- 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.6.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.6.9.6 定期使用标准物质进行验证。

8.7 锌及其化合物 微波高压消解后火焰原子吸收分光光度法

8.7.1 方法和原理

8.7.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的锌及其化合物。样品测定波长为 213.9 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.050 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 8.33 mg/kg。

8.7.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，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空心阴极灯发射出的特征波长的光，吸收强度的大小与火焰中锌基态原子含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素锌的含量。

8.7.2 干扰和消除

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。

8.7.3 试剂和材料

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

8.7.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取 100 mL 硝酸 (8.7.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。

8.7.3.3 硝酸溶液 (1+499)：量取 2 mL 硝酸 (8.7.3.1)，溶于 998 mL 水中，混匀。

8.7.3.4 硝酸溶液 (1+99)：量取 10 mL 硝酸 (8.7.3.1)，溶于 990 mL 水中，混匀。

8.7.3.5 过氧化氢溶液 (H₂O₂)： $\varphi=30\%$ 。

8.7.3.6 盐酸 (HCl)： $\rho=1.19$ g/mL，优级纯。

8.7.3.7 王水：100 mL 硝酸 (8.7.3.1) + 300 mL 盐酸 (8.7.3.6)。

8.7.3.8 锌标准储备液 ($\rho_{Zn}=1\ 000$ mg/L)：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 (8.7.3.2) 20 mL，温热，待完全溶解后，转移至 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。或选用市售 (在有效期内) 的有证标准溶液，于 4℃ 避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.7.3.9 锌标准使用液 ($\rho_{Zn}=100.0$ mg/L)：吸取锌标准储备液 (8.7.3.8) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.7.3.4) 定容至标线，摇匀。

8.7.3.10 乙炔 (C₂H₂)：纯度为 99.9%。

8.7.3.11 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.7.4 仪器和设备

8.7.4.1 原子吸收分光光度计。

8.7.4.2 锌空心阴极灯。

8.7.4.3 空气压缩机：备有除水、除油和除尘装置。

8.7.4.4 微波消解系统。

8.7.4.5 玻璃器皿：所有玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.7.4.6 天平：感量 0.000 1 g。

8.7.4.7 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.7.4.8 玛瑙研钵。

8.7.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.7.4.7）过筛。

8.7.6 步骤

8.7.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000\text{ g}\sim 0.3000\text{ g}$ 经 8.7.5 制备的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 2 mL 水润湿样品，沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液（8.7.3.5），摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入 10 mL 王水（8.7.3.7），使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200\pm 5)^\circ\text{C}$ ，并保持 20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中，待测。

8.7.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.7.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.7.6.3 校准曲线

在 100 mL 容量瓶中，分别加入适量锌标准使用液（8.7.3.9），用硝酸溶液（8.7.3.3）定容至标线，配制至少 6 个标准工作溶液。其各点浓度为：0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L。

8.7.6.4 测定

- a) 校准曲线的测定：按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后依次测量校准曲线系列溶液，记录相应的吸收强度，绘制校准曲线。
- b) 测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的吸收强度，依据校准曲线确定其中锌的含量 ρ_2 。

8.7.7 计算

污泥中锌及其化合物的含量 ω_{Zn} (mg/kg)，可按式 (78) 计算：

$$\omega_{\text{Zn}} = \frac{(\rho_2 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (78)$$

式中：

ρ_2 ——在校准曲线上查得样品试液中锌及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中锌及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.7.8 准确度和精密度

4 家实验室分别对锌及其化合物含量为 $1.30 \times 10^3\text{ mg/kg}$ 、 $1.56 \times 10^3\text{ mg/kg}$ 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 4.70%、1.80%；样品加标回收率范围为 91.6%~107%。

8.7.9 质量保证和质量控制

- 8.7.9.1 每批样品做不应少于1个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。
- 8.7.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- 8.7.9.3 每10个样品应分析1个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于10%。否则应重新绘制校准曲线。
- 8.7.9.4 每批样品应至少测定10%的平行样，样品数量少于10个时，应至少测定1个平行样，测定结果相对偏差不大于20%。
- 8.7.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在80.0%~120%。
- 8.7.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.8 锌及其化合物 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.8.1 方法和原理

- 8.8.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的锌及其化合物。样品测定波长为213.86 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为0.006 mg/L，当取样量为0.300 0 g，定容体积为50.0 mL时，其检出限为1.00 mg/kg。
- 8.8.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，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，谱线强度与试样中锌的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素锌的含量。

8.8.2 干扰和消除

本方法中待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素锌的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.8.3 试剂和材料

- 8.8.3.1 硝酸 (HNO_3)： $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 8.8.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取100 mL硝酸 (8.8.3.1)，溶于100 mL水中，混匀。
- 8.8.3.3 硝酸溶液 (1+49)：量取20 mL硝酸 (8.8.3.1)，溶于980 mL水中，混匀。
- 8.8.3.4 过氧化氢溶液 (H_2O_2)： $\varphi = 30\%$ 。
- 8.8.3.5 盐酸 (HCl)： $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 8.8.3.6 王水：100 mL硝酸 (8.8.3.1) + 300 mL盐酸 (8.8.3.5)。
- 8.8.3.7 锌标准储备液 ($\rho_{\text{Zn}} = 1\ 000 \text{ mg/L}$)：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 (8.8.3.2) 20 mL，温热，待完全溶解后，转移至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。或选用市售 (在有效期内) 的有证标准溶液，于4 °C避光冷藏保存，使用时摇匀。
- 8.8.3.8 锌标准中间液 ($\rho_{\text{Zn}} = 100.0 \text{ mg/L}$)：吸取锌标准储备液 (8.8.3.7) 10.00 mL于100 mL容量瓶中，用硝酸溶液 (8.8.3.3) 定容至标线，摇匀。
- 8.8.3.9 锌标准使用液 ($\rho_{\text{Zn}} = 10.00 \text{ mg/L}$)：吸取锌标准中间液 (8.8.3.8) 10.00 mL于100 mL容量瓶中，用硝酸溶液 (8.8.3.3) 定容至标线，摇匀。此溶液可保存3个月。
- 8.8.3.10 氩气 (Ar)：纯度为99.99%。
- 8.8.3.11 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为GB/T 6682中规定的二级水。

8.8.4 仪器和设备

8.8.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.8.4.2 微波消解系统。

8.8.4.3 天平：感量 0.000 1 g。

8.8.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液（1+4）浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.8.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80 目~100 目）。

8.8.4.6 玛瑙研钵。

8.8.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.8.4.5）过筛。

8.8.6 步骤

8.8.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0\ \text{g}\sim 0.300\ 0\ \text{g}$ 经 8.8.5 制备的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 2 mL 水润湿样品，沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液（8.8.3.4），摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入 10 mL 王水（8.8.3.6），使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200\pm 5)\text{°C}$ ，并保持 20 min，消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50\ \text{mL}$ 容量瓶中，待测。

8.8.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.8.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.8.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中锌的浓度范围。

b) 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入锌标准使用液（8.8.3.9），用硝酸溶液（8.8.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.8.6.3.a) 所测出锌的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作液吸入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。

c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中锌的浓度 ρ_3 。

8.8.7 计算

污泥中锌及其化合物的含量 ω_{Zn} (mg/kg)，可按式 (79) 计算：

$$\omega_{\text{Zn}} = \frac{(\rho_3 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (79)$$

式中：

ρ_3 ——在校准曲线上查得样品试液中锌及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中锌及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.8.8 精密度和准确度

4家实验室分别对锌及其化合物含量为 1.08×10^3 mg/kg、 1.30×10^3 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 9.6%、1.3%；样品加标回收率范围为 91.6%~107%。

8.8.9 质量保证和质量控制

8.8.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.8.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.8.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.8.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.8.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.8.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.9 铜及其化合物 常压消解后火焰原子吸收分光光度法

8.9.1 方法和原理

8.9.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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镇污泥中的铜及其化合物。样品测定波长为 324.7 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.050 mg/L，当取样量为 0.500 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 5.00 mg/kg。

8.9.1.2 样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，将消解液喷入空气—乙炔火焰中。在高温火焰下，铜化合物离解为基态原子，该基态原子蒸气吸收从铜空心阴极灯发射出的特征波长的光，吸收强度的大小与火焰中铜基态原子含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素铜的含量。

8.9.2 干扰和消除

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

8.9.3 试剂和材料

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

8.9.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取 100 mL 硝酸 (8.9.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。

8.9.3.3 硝酸溶液 (1+499)：量取 2 mL 硝酸 (8.9.3.1)，溶于 998 mL 水中，混匀。

8.9.3.4 硝酸溶液 (1+99)：量取 10 mL 硝酸 (8.9.3.1)，溶于 990 mL 水中，混匀。

8.9.3.5 过氧化氢溶液 (H₂O₂)： $\varphi = 30\%$ 。

8.9.3.6 盐酸 (HCl)： $\rho = 1.19$ g/mL，优级纯。

8.9.3.7 铜标准储备液 ($\rho_{Cu} = 1\ 000$ mg/L)：准确称取 $(1.000\ 0 \pm 0.000\ 1)$ g 光谱纯金属铜于烧杯中，加入硝酸溶液 (8.9.3.2) 20 mL，温热，待完全溶解后，转移到 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。或选用市售 (在有效期内) 的有证标准溶液，于 4℃ 避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.9.3.8 铜标准使用液 ($\rho_{Cu} = 50.00$ mg/L)：吸取铜标准储备液 (8.9.3.7) 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.9.3.4) 定容至标线，摇匀。

8.9.3.9 乙炔 (C₂H₂)：纯度为 99.9%。

8.9.3.10 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.9.4 仪器和设备

8.9.4.1 原子吸收分光光度计。

8.9.4.2 铜空心阴极灯。

8.9.4.3 空气压缩机：备有除水、除油和除尘装置。

8.9.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液（1+4）浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.9.4.5 电热板。

8.9.4.6 天平：感量 0.000 1 g。

8.9.4.7 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80 目~100 目）。

8.9.4.8 玛瑙研钵。

8.9.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.9.4.7）过筛。

8.9.6 步骤

8.9.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0\ \text{g}\sim 0.500\ 0\ \text{g}$ 经 8.9.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品，加入硝酸溶液（8.9.3.2）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（8.9.3.1），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（8.9.3.1）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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液（8.9.3.5），加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液（8.9.3.5），直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不大于 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸（8.9.3.6），盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水，加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50\ \text{mL}$ 容量瓶中，待测。

8.9.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.9.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.9.6.3 校准曲线

在 100 mL 容量瓶中，分别加入适量铜标准使用液（8.9.3.8），用硝酸溶液（8.9.3.3）定容至标线，配制至少 6 个标准工作溶液。其各点浓度为：0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L。

8.9.6.4 测定

- a) 校准曲线的测定：按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后依次测量校准曲线系列溶液，记录相应的吸收强度，绘制校准曲线。
- b) 测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的吸收强度，依据校准曲线确定其中铜的浓度 ρ 。

8.9.7 计算

污泥中铜及其化合物的含量 ω_{Cu} (mg/kg), 可按式 (80) 计算:

$$\omega_{Cu} = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (80)$$

式中:

ρ ——在校准曲线上查得样品试液中铜及其化合物的含量, 单位为毫克每升 (mg/L);

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铜及其化合物的含量, 单位为毫克每升 (mg/L);

V ——试液定容的体积, 单位为毫升 (mL);

m ——称取试样的质量, 单位为克 (g);

f ——污泥含水率, 以小数表示, 测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.9.8 精密度和准确度

4 家实验室分别对铜及其化合物含量为 415 mg/kg、420 mg/kg 的统一样品进行测定, 实验室间相对标准偏差分别为 8.3%、13.8%; 样品加标回收率范围为 93.0%~106%。

8.9.9 质量保证和质量控制

8.9.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验, 其测定结果应低于方法检出限。

8.9.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线, 相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.9.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液, 其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.9.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样, 样品数量少于 10 个时, 应至少测定 1 个平行样, 测定结果相对偏差不大于 20%。

8.9.9.5 定期测定加标样品, 加标回收率应在 80.0%~120%。

8.9.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.10 铜及其化合物 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.10.1 方法和原理

8.10.1.1 方法: 城镇污泥经硝酸—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城镇污泥中的铜及其化合物。样品测定波长为 324.75 nm, 本方法污泥消解液的最低检出限为 0.005 mg/L, 当取样量为 0.500 0 g, 定容体积为 50.0 mL 时, 其检出限为 0.500 mg/kg。

8.10.1.2 原理: 样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后, 将消解液直接吸入电感耦合等离子体焰炬, 被分析元素铜在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线, 谱线强度与试样中铜的含量成正比, 可从校准曲线中查得被测元素铜的含量。

8.10.2 干扰和消除

本方法中待测元素在共存元素特征谱线波长相近时, 易产生干扰, 可选择待测元素铜的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.10.3 试剂和材料

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

- 8.10.3.2 硝酸溶液 (1+1): 量取 100 mL 硝酸 (8.10.3.1), 溶于 100 mL 水中, 混匀。
- 8.10.3.3 硝酸溶液 (1+49): 量取 20 mL 硝酸 (8.10.3.1), 溶于 980 mL 水中, 混匀。
- 8.10.3.4 过氧化氢溶液 (H_2O_2): $\varphi=30\%$ 。
- 8.10.3.5 盐酸 (HCl): $\rho=1.19\text{ g/mL}$, 优级纯。
- 8.10.3.6 铜标准储备液 ($\rho_{Cu}=1\ 000\text{ mg/L}$): 准确称取 $(1.000\ 0\pm 0.000\ 1)\text{ g}$ 光谱纯金属铜于烧杯中, 加入硝酸溶液 (8.10.3.2) 20 mL, 温热, 待完全溶解后, 转移至 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。或选用市售 (在有效期内) 的有证标准溶液, 于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 避光冷藏保存, 使用时摇匀。
- 8.10.3.7 铜标准中间液 ($\rho_{Cu}=100.0\text{ mg/L}$): 量取 10.00 mL 铜标准储备液 (8.10.3.6) 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.10.3.3) 定容至标线, 摇匀。
- 8.10.3.8 铜标准使用液 ($\rho_{Cu}=10.00\text{ mg/L}$): 量取 10.00 mL 铜标准中间液 (8.10.3.7) 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.10.3.3) 定容至标线, 摇匀, 此溶液可保存 3 个月。
- 8.10.3.9 氩气 (Ar): 纯度为 99.99%。
- 8.10.3.10 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.10.4 仪器和设备

- 8.10.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。
- 8.10.4.2 电热板。
- 8.10.4.3 天平: 感量 $0.000\ 1\text{ g}$ 。
- 8.10.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。
- 8.10.4.5 尼龙筛: $0.18\text{ mm}\sim 0.15\text{ mm}$ (80 目~100 目)。
- 8.10.4.6 玛瑙研钵。

8.10.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.10.4.5) 过筛。

8.10.6 步骤

8.10.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0\text{ g}\sim 0.500\ 0\text{ g}$ 经 8.10.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品, 加入硝酸溶液 (8.10.3.2) 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 (8.10.3.1), 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 (8.10.3.1) 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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液 (8.10.3.4), 加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液 (8.10.3.4), 直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不大于 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸 (8.10.3.5), 盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水, 加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中, 待测。

8.10.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水, 采用和 8.10.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.10.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

- a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中铜的浓度范围。
- b) 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入铜标准使用溶液（8.10.3.8），用硝酸溶液（8.10.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.10.6.3.a) 所测出铜的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作液吸入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。
- c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中铜的浓度 ρ_1 。

8.10.7 计算

污泥中铜及其化合物的含量 ω_{Cu} (mg/kg)，可按式 (81) 计算：

$$\omega_{Cu} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (81)$$

式中：

ρ_1 ——在校准曲线上查得样品试液中铜及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铜及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.10.8 准确度和精密度

6 家实验室分别对铜及其化合物含量为 455 mg/kg、423 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 7.2%、3.8%；样品加标回收率范围为 89.1%~104%。

8.10.9 质量保证和质量控制

8.10.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.10.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.10.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.10.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.10.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.10.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.11 铜及其化合物 微波高压消解后火焰原子吸收分光光度法

8.11.1 方法和原理

8.11.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的铜及其化合物。样品测定波长为 324.7 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.050 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 8.33 mg/kg。

8.11.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，将消解液喷入空气—乙炔火焰中。在高温

火焰下，铜化合物离解为基态原子，该基态原子蒸气吸收从铜空心阴极灯发射出的特征波长的光，吸收强度的大小与火焰中铜基态原子含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素铜的含量。

8.11.2 干扰和消除

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

8.11.3 试剂和材料

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

8.11.3.2 硝酸溶液 (1+1): 量取 100 mL 硝酸 (8.11.3.1), 溶于 100 mL 水中, 混匀。

8.11.3.3 硝酸溶液 (1+499): 量取 2 mL 硝酸 (8.11.3.1), 溶于 998 mL 水中, 混匀。

8.11.3.4 硝酸溶液 (1+99): 量取 10 mL 硝酸 (8.11.3.1), 溶于 990 mL 水中, 混匀。

8.11.3.5 过氧化氢溶液 (H₂O₂): $\varphi=30\%$ 。

8.11.3.6 盐酸 (HCl): $\rho=1.19$ g/mL, 优级纯。

8.11.3.7 王水: 100 mL 硝酸 (8.11.3.1) + 300 mL 盐酸 (8.11.3.6)。

8.11.3.8 铜标准储备液 ($\rho_{Cu}=1\ 000$ mg/L): 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 (8.11.3.2) 20 mL, 温热, 待完全溶解后, 转移至 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。或选用市售在有效期内的有证标准溶液, 于 4 °C 避光冷藏保存, 使用时摇匀。

8.11.3.9 铜标准使用液 ($\rho_{Cu}=50.00$ mg/L): 吸取铜标准储备液 (8.11.3.8) 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.11.3.4) 定容至标线, 摇匀。

8.11.3.10 乙炔 (C₂H₂): 纯度为 99.9%。

8.11.3.11 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.11.4 仪器和设备

8.11.4.1 原子吸收分光光度计。

8.11.4.2 铜空心阴极灯。

8.11.4.3 空气压缩机: 备有除水、除油和除尘装置。

8.11.4.4 微波消解系统。

8.11.4.5 玻璃器皿: 所有玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.11.4.6 天平: 感量 0.000 1 g。

8.11.4.7 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.11.4.8 玛瑙研钵。

8.11.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.11.4.7) 过筛。

8.11.6 步骤

8.11.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0$ g~ $0.300\ 0$ g 经 8.11.5 制备的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 2 mL 水润湿样品, 沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液 (8.11.3.5), 摇匀, 进行预消解,

待反应平稳后，加入 10 mL 王水 (8.11.3.7)，使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$ ，并保持 20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50$ mL 容量瓶中，待测。

8.11.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.11.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.11.6.3 校准曲线

在 100 mL 容量瓶中，分别加入适量铜标准使用液 (8.11.3.9)，用硝酸溶液 (8.11.3.3) 定容至标线，配制至少 6 个标准工作溶液。其各点浓度为：0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L。

8.11.6.4 测定

- a) 校准曲线的测定：按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后依次测量校准曲线系列溶液，记录相应的吸收强度，绘制校准曲线。
- b) 测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的吸收强度，依据校准曲线确定其中铜的浓度 ρ_2 。

8.11.7 计算

污泥中铜及其化合物的含量 ω_{Cu} (mg/kg)，可按式 (82) 计算：

$$\omega_{\text{Cu}} = \frac{(\rho_2 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (82)$$

式中：

ρ_2 ——在校准曲线上查得样品试液中铜及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铜及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.11.8 精密度和准确度

4 家实验室分别对铜及其化合物含量为 450 mg/kg、457 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 5.7%、9.2%；样品加标回收率范围为 97.6%~108%。

8.11.9 质量保证和质量控制

8.11.9.1 每批样品做不应少于一个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.11.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.11.9.3 每 10 个样品应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.11.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.11.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.11.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.12 铜及其化合物 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.12.1 方法和原理

8.12.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的铜及其化合物。样品测定波长为 324.75 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.004 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 0.667 mg/kg。

8.12.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，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，谱线强度与试样中铜的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素铜的含量。

8.12.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素铜的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.12.3 试剂和材料

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

8.12.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取 100 mL 硝酸 (8.12.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。

8.12.3.3 硝酸溶液 (1+49)：量取 20 mL 硝酸 (8.12.3.1)，溶于 980 mL 水中，混匀。

8.12.3.4 过氧化氢溶液 (H₂O₂)： $\varphi=30\%$ 。

8.12.3.5 盐酸 (HCl)： $\rho=1.19$ g/mL，优级纯。

8.12.3.6 王水：100 mL 硝酸 (8.12.3.1) + 300 mL 盐酸 (8.12.3.5)。

8.12.3.7 铜标准储备液 ($\rho_{Cu}=1\ 000$ mg/L)：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 (8.12.3.2) 20 mL，温热，待完全溶解后，转移至 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，或选用市售 (在有效期内) 的有证标准溶液，于 4℃ 避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.12.3.8 铜标准中间液 ($\rho_{Cu}=100.0$ mg/L)：量取 10.00 mL 铜标准储备液 (8.12.3.7) 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.12.3.3) 定容至标线，摇匀。

8.12.3.9 铜标准使用液 ($\rho_{Cu}=10.00$ mg/L)：量取 10.00 mL 铜标准中间液 (8.12.3.8) 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.12.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。

8.12.3.10 氩气 (Ar)：纯度为 99.99%。

8.12.3.11 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.12.4 仪器和设备

8.12.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.12.4.2 微波消解系统。

8.12.4.3 天平：感量 0.000 1 g。

8.12.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.12.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.12.4.6 玛瑙研钵。

8.12.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.12.4.5）过筛。

8.12.6 步骤

8.12.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000\text{ g}\sim 0.3000\text{ g}$ 经（8.12.5）制备的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 2 mL 水润湿样品，沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液（8.12.3.4），摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入 10 mL 王水（8.12.3.6），使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200\pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$ ，并保持 20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中，待测。

8.12.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.12.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.12.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

- 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中铜的浓度范围。
- 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入铜标准使用液（8.12.3.9），用硝酸溶液（8.12.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.12.6.3.a) 所测出铜的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作液吸入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。
- 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中铜的浓度 ρ_3 。

8.12.7 计算

污泥中铜及其化合物的含量 ω_{Cu} (mg/kg)，可按式（83）计算：

$$\omega_{\text{Cu}} = \frac{(\rho_3 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (83)$$

式中：

ρ_3 ——在校准曲线上查得样品试液中铜及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铜及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.12.8 准确度和精密度

5 家实验室分别对铜及其化合物含量为 462 mg/kg、456 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 6.1%、8.2%；样品加标回收率范围为 95%~112%。

8.12.9 质量保证和质量控制

8.12.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

- 8.12.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- 8.12.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。
- 8.12.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。
- 8.12.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。
- 8.12.9.6 定期使用有证标准溶液进行验证。

8.13 铅及其化合物 常压消解后火焰原子吸收分光光度法

8.13.1 方法和原理

8.13.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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镇污泥中的铅及其化合物。样品测定波长为 283.3 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.200 mg/L，当取样量为 0.500 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 20.0 mg/kg。

8.13.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，将消解液喷入空气—乙炔火焰中。在高温火焰下，铅化合物离解为基态原子，该基态原子蒸气吸收从铅空心阴极灯发射出的特征波长的光，吸收强度的大小与火焰中铅基态原子含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素铅的含量。

8.13.2 干扰和消除

本方法中，当样品含盐量很高时，仪器会出现非特征吸收，可用氘灯或塞曼效应背景校正仪器扣除背景吸收。

8.13.3 试剂和材料

- 8.13.3.1 硝酸 (HNO_3)： $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 8.13.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取 100 mL 硝酸 (8.13.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。
- 8.13.3.3 硝酸溶液 (1+499)：量取 2 mL 硝酸 (8.13.3.1)，溶于 998 mL 水中，混匀。
- 8.13.3.4 硝酸溶液 (1+99)：量取 10 mL 硝酸 (8.13.3.1)，溶于 990 mL 水中，混匀。
- 8.13.3.5 过氧化氢溶液 (H_2O_2)： $\varphi = 30\%$ 。
- 8.13.3.6 盐酸 (HCl)： $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 8.13.3.7 铅标准储备液 ($\rho_{\text{Pb}} = 1\,000 \text{ mg/L}$)：准确称取 $(1.000\,0 \pm 0.000\,1) \text{ g}$ 光谱纯金属铅于烧杯中，加入硝酸溶液 (8.13.3.2) 20 mL，温热，待完全溶解后，转移至 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，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于 4 °C 避光冷藏保存，使用时摇匀。
- 8.13.3.8 铅标准使用液 ($\rho_{\text{Pb}} = 100.0 \text{ mg/L}$)：吸取铅标准储备液 (8.13.3.7) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.13.3.4) 定容至标线，摇匀。
- 8.13.3.9 乙炔 (C_2H_2)：纯度为 99.9%。
- 8.13.3.10 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.13.4 仪器和设备

- 8.13.4.1 原子吸收分光光度计。
- 8.13.4.2 铅空心阴极灯。
- 8.13.4.3 空气压缩机：备有除水、除油和除尘装置。

8.13.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液（1+4）浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.13.4.5 电热板。

8.13.4.6 天平：感量 0.000 1 g。

8.13.4.7 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80 目~100 目）。

8.13.4.8 玛瑙研钵。

8.13.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.13.4.7）过筛。

8.13.6 步骤

8.13.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000\text{ g}\sim 0.5000\text{ g}$ 经 8.13.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品，加入硝酸溶液（8.13.3.2）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（8.13.3.1），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（8.13.3.1）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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液（8.13.3.5），加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液（8.13.3.5），直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不大于 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸（8.13.3.6），盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水，加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中，待测。

8.13.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.13.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.13.6.3 校准曲线

在 100 mL 容量瓶中，分别加入适量铅标准使用液（8.13.3.8），用硝酸溶液（8.13.3.3）定容至标线，配制至少 6 个标准工作溶液。其各点浓度为：0.00 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.00 mg/L。

8.13.6.4 测定

- a) 校准曲线的测定：按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后依次测量校准曲线系列溶液，记录相应的吸收强度，绘制校准曲线。
- b) 测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的吸收强度，依据校准曲线确定其中铅的浓度 ρ 。

8.13.7 计算

污泥中铅及其化合物的含量 ω_{Pb} （mg/kg），可按式（84）计算：

$$\omega_{\text{Pb}} = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (84)$$

式中：

ρ ——在校准曲线上查得样品试液中铅及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铅及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.13.8 精密度和准确度

6 家实验室分别对铅及其化合物含量为 113 mg/kg、149 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 3.5%、11.3%；样品加标回收率范围为 89.1%~118%。

8.13.9 质量保证和质量控制

8.13.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.13.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.13.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.13.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.13.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.13.9.6 定期使用有证标准溶液进行验证。

8.14 铅及其化合物 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.14.1 方法和原理

8.14.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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城镇污泥中的铅及其化合物。样品测定波长为 220.35 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.015 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 2.50 mg/kg。

8.14.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬，被分析元素铅在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线，谱线强度与试样中铅的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素铅的含量。

8.14.2 干扰和消除

本方法中有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素铅的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.14.3 试剂和材料

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

8.14.3.2 硝酸溶液（1+1）：量取 100 mL 硝酸（8.14.3.1），溶于 100 mL 水中，混匀。

8.14.3.3 硝酸溶液（1+49）：量取 20 mL 硝酸（8.14.3.1），溶于 980 mL 水中，混匀。

8.14.3.4 过氧化氢溶液（H₂O₂）： $\varphi = 30\%$ 。

8.14.3.5 盐酸（HCl）： $\rho = 1.19$ g/mL，优级纯。

8.14.3.6 铅标准储备液（ $\rho_{Pb} = 1\ 000$ mg/L）：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（8.14.3.2）20 mL，温热，待完全溶解后，转移至 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，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于 4 ℃

避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.14.3.7 铅标准中间液 ($\rho_{\text{Pb}}=100.0 \text{ mg/L}$)：量取 10.00 mL 铅标准储备液 (8.14.3.6) 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.14.3.3) 定容至标线，摇匀。

8.14.3.8 铅标准使用液 ($\rho_{\text{Pb}}=10.00 \text{ mg/L}$)：量取 10.00 mL 铅标准中间液 (8.14.3.7) 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.14.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。

8.14.3.9 氩气 (Ar)：纯度为 99.99%。

8.14.3.10 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.14.4 仪器和设备

8.14.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.14.4.2 电热板。

8.14.4.3 天平：感量 0.000 1 g。

8.14.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (I+4) 浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.14.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.14.4.6 玛瑙研钵。

8.14.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛 (8.14.4.5) 过筛。

8.14.6 步骤

8.14.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000 \text{ g} \sim 0.3000 \text{ g}$ 经 8.14.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品，加入硝酸溶液 (8.14.3.2) 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 (8.14.3.1)，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 (8.14.3.1) 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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液 (8.14.3.4)，加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液 (8.14.3.4)，直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不大于 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸 (8.14.3.5)，盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水，加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50 \text{ mL}$ 容量瓶中，待测。

8.14.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.14.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.14.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中铅的浓度范围。

b) 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入铅标准使用液 (8.14.3.8)，用硝酸溶液 (8.14.3.3) 定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.14.6.3.a) 所测铅的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作液吸入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。

c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中铅的浓度 ρ_1 。

8.14.7 计算

污泥中铅及其化合物的含量 ω_{Pb} (mg/kg)，可按式 (85) 计算：

$$\omega_{\text{Pb}} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (85)$$

式中：

ρ_1 ——在校准曲线上查得样品试液中铅及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铅及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.14.8 精密度和准确度

6 家实验室分别对铅及其化合物含量为 101 mg/kg、128 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 12.8%、12.3%；样品加标回收率范围为 90.9%~107%。

8.14.9 质量保证和质量控制

8.14.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.14.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.14.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.14.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.14.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.14.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.15 铅及其化合物 常压消解后原子荧光光度法

8.15.1 方法和原理

8.15.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—高氯酸—盐酸常压消解后，用氢化物原子荧光光度法测定城镇污泥中的铅及其化合物。本方法污泥消解液的最低检出限为 0.050 $\mu\text{g/L}$ ，当取样量为 0.100 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 25.0 $\mu\text{g/kg}$ 。

8.15.1.2 原理：样品经硝酸—高氯酸—盐酸常压消解后，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，可从校准曲线中查得被测元素铅的含量。

8.15.2 干扰和消除

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。

8.15.3 试剂和材料

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

8.15.3.2 盐酸 (1+19): 量取 5 mL 盐酸 (8.15.3.1), 溶于 95 mL 水中, 混匀。

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

8.15.3.4 硝酸 (1+1): 量取 100 mL 硝酸 (8.15.3.3), 溶于 100 mL 水中, 混匀。

8.15.3.5 硝酸 (1+99): 量取 10 mL 硝酸 (8.15.3.3), 溶于 990 mL 水中, 混匀。

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

8.15.3.7 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。

8.15.3.8 铅标准储备液 ($\rho_{\text{Pb}}=1000 \text{ mg/L}$): 准确称取 (1.0000 ± 0.0001) g 光谱纯金属铅于烧杯中, 加入硝酸溶液 (8.15.3.4) 20 mL, 温热, 待完全溶解后, 转移至 1000 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。或选用市售在有效期内的有证标准溶液, 于 4°C 避光冷藏保存, 使用时摇匀。

8.15.3.9 铅标准中间液 ($\rho_{\text{Pb}}=10.00 \text{ mg/L}$): 吸取 10.00 mL 铅标准储备液 (8.15.3.8), 用水定容至 1000 mL, 摇匀, 此溶液可保存 3 个月。

8.15.3.10 铅标准使用液 ($\rho_{\text{Pb}}=100.0 \mu\text{g/L}$): 吸取 10.00 mL 铅标准中间液 (8.15.3.9), 用水定容至 1000 mL, 摇匀, 现用现配。

8.15.3.11 氩气 (Ar): 纯度为 99.9%。

8.15.3.12 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.15.4 仪器和设备

8.15.4.1 原子荧光光度计。

8.15.4.2 电热板。

8.15.4.3 天平: 感量 0.0001 g 。

8.15.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.15.4.5 尼龙筛: $0.18 \text{ mm} \sim 0.15 \text{ mm}$ (80 目~100 目)。

8.15.4.6 玛瑙研钵。

8.15.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.15.4.5) 过筛。

8.15.6 步骤

8.15.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.0500 \text{ g} \sim 0.1000 \text{ g}$ 经 8.15.5 制备的污泥样品于 100 mL 锥形瓶中, 加入硝酸 (8.15.3.3) 5 mL 和高氯酸 (8.15.3.6) 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 盐酸溶液 (8.15.3.2) 加热至近干, 用硝酸溶液 (8.15.3.5) 洗涤锥形

瓶并适当加热，将洗涤液过滤后移至 50 mL 容量瓶，用硝酸溶液（8.15.3.5）定容待测 V 。

8.15.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.15.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.15.6.3 校准曲线的制备

在 6 个 100 mL 容量瓶中，分别加入 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铅标准使用液（8.15.3.10），用硝酸溶液（8.15.3.5）定容至标线。其各点浓度为：0.00 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、4.00 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.00 $\mu\text{g/L}$ 。

8.15.6.4 测定

- a) 校准曲线的测定：按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，以硝酸溶液（8.15.3.5）为载流，硼氢化钾溶液（8.15.3.7）为还原剂，依次测量校准曲线系列溶液，记录相应的吸收强度，绘制校准曲线。
- b) 测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的吸收强度，依据校准曲线确定其中铅的浓度 ρ_2 。

实验过程中要控制酸度，保持反应后废液的 pH 值为 8~9。

8.15.7 计算

污泥中铅及其化合物的含量 ω_{Pb} (mg/kg)，可按式（86）计算：

$$\omega_{\text{Pb}} = \frac{(\rho_2 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f) \times 1000} \dots\dots\dots (86)$$

式中：

ρ_2 ——在校准曲线上查得样品试液中铅及其化合物的含量，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铅及其化合物的含量，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

V ——试液定容体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.15.8 精密度与准确度

4 家实验室分别对铅及其化合物含量为 60.0 mg/kg、163 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 1.5%、1.4%；样品加标回收率范围为 91.8%~105%。

8.15.9 质量保证和质量控制

8.15.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.15.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.15.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.15.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.15.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.15.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.16 铅及其化合物 微波高压消解后火焰原子吸收分光光度法

8.16.1 方法和原理

8.16.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的铅及其化合物。样品测定波长为 283.3 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.200 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 33.3 mg/kg。

8.16.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，将消解液喷入空气—乙炔火焰中。在高温火焰下，铅化合物离解为基态原子形成原子蒸气，该基态原子蒸气对光源发射出的特征电磁辐射产生吸收，吸收强度的大小与火焰中铅基态原子含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素铅的含量。

8.16.2 干扰和消除

本方法中，当样品中含盐量很高时，仪器会出现非特征吸收，可用氘灯或塞曼效应背景校正仪器扣除背景吸收。

8.16.3 试剂和材料

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

8.16.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取 100 mL 硝酸 (8.16.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。

8.16.3.3 硝酸溶液 (1+499)：量取 2 mL 硝酸 (8.16.3.1)，溶于 998 mL 水中，混匀。

8.16.3.4 硝酸溶液 (1+99)：量取 10 mL 硝酸 (8.16.3.1)，溶于 990 mL 水中，混匀。

8.16.3.5 过氧化氢溶液 (H₂O₂)： $\varphi = 30\%$ 。

8.16.3.6 盐酸 (HCl)： $\rho = 1.19$ g/mL，优级纯。

8.16.3.7 王水：100 mL 硝酸 (8.16.3.1) + 300 mL 盐酸 (8.16.3.6)。

8.16.3.8 铅标准储备液 ($\rho_{\text{Pb}} = 1\ 000$ mg/L)：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 (8.16.3.2) 20 mL，温热，待完全溶解后，转移至 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，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于 4 ℃ 避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.16.3.9 铅标准中间液 ($\rho_{\text{Pb}} = 100.0$ mg/L)：吸取铅标准储备液 (8.16.3.8) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.16.3.4) 定容至标线，摇匀。

8.16.3.10 铅标准使用液 ($\rho_{\text{Pb}} = 10.00$ mg/L)：吸取铅标准中间液 (8.16.3.9) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.16.3.4) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。

8.16.3.11 乙炔 (C₂H₂)：纯度为 99.9%。

8.16.3.12 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.16.4 仪器和设备

8.16.4.1 原子吸收分光光度计。

8.16.4.2 铅空心阴极灯。

8.16.4.3 空气压缩机：备有除水、除油和除尘装置。

8.16.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.16.4.5 微波消解系统。

8.16.4.6 天平：感量 0.000 1 g。

8.16.4.7 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80目~100目）。

8.16.4.8 玛瑙研钵。

8.16.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按4.3.4的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.16.4.7）过筛。

8.16.6 步骤

8.16.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000\text{ g}\sim 0.3000\text{ g}$ 经8.16.5制备的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2 mL水润湿样品，沿罐壁加入1.5 mL过氧化氢溶液（8.16.3.5），摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入10 mL王水（8.16.3.7），使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在50 min内温度达到 $(200\pm 5)^\circ\text{C}$ ，并保持20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中，待测。

8.16.6.2 空白试验

量取5 mL实验用水，采用和8.16.6.1相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.16.6.3 校准曲线

在100 mL容量瓶中，分别加入适量铅标准使用液（8.16.3.10），用硝酸溶液（8.16.3.3）定容至标线，配制至少6个标准工作溶液。其各点浓度为：0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L。

8.16.6.4 测定

- a) 校准曲线的测定：按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后依次测量校准曲线系列溶液，记录相应的吸收强度，绘制校准曲线。
- b) 测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的吸收强度，依据校准曲线确定其中铅的浓度 ρ_3 。

8.16.7 计算

污泥中铅及其化合物的含量 ω_{Pb} (mg/kg)，可按式(87)计算：

$$\omega_{\text{Pb}} = \frac{(\rho_3 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (87)$$

式中：

ρ_3 ——在校准曲线上查得样品试液中铅及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铅及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合5.4的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.16.8 精密度和准确度

4家实验室分别对铅及其化合物含量为112 mg/kg、157 mg/kg的统一样品进行测定，实验室间相

对标准偏差分别为 5.7%、2.4%；样品加标回收率范围为 88.5%~108%。

8.16.9 质量保证和质量控制

- 8.16.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。
- 8.16.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- 8.16.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。
- 8.16.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。
- 8.16.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。
- 8.16.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.17 铅及其化合物 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.17.1 方法和原理

- 8.17.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的铅及其化合物。样品测定波长为 220.35 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.009 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 1.50 mg/kg。
- 8.17.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬，被分析元素铅在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线，谱线强度与试样中铅的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素铅的含量。

8.17.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素铅的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.17.3 试剂和材料

- 8.17.3.1 硝酸 (HNO_3)： $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 8.17.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取 100 mL 硝酸 (8.17.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。
- 8.17.3.3 硝酸溶液 (1+49)：量取 20 mL 硝酸 (8.17.3.1)，溶于 980 mL 水中，混匀。
- 8.17.3.4 过氧化氢溶液 (H_2O_2)： $\varphi = 30\%$ 。
- 8.17.3.5 盐酸 (HCl)： $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 8.17.3.6 王水：100 mL 硝酸 (8.17.3.1) + 300 mL 盐酸 (8.17.3.5)。
- 8.17.3.7 铅标准储备液 ($\rho_{\text{Pb}} = 1\,000 \text{ mg/L}$)：准确称取 $(1.000\,0 \pm 0.000\,1) \text{ g}$ 光谱纯金属铅于烧杯中，加入硝酸溶液 (8.17.3.2) 20 mL，温热，待完全溶解后，转移至 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，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于 4 °C 避光冷藏保存，使用时摇匀。
- 8.17.3.8 铅标准中间液 ($\rho_{\text{Pb}} = 100.0 \text{ mg/L}$)：吸取铅标准储备液 (8.17.3.7) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.17.3.3) 定容至标线，摇匀。
- 8.17.3.9 铅标准使用液 ($\rho_{\text{Pb}} = 10.00 \text{ mg/L}$)：吸取铅标准中间液 (8.17.3.8) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.17.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。
- 8.17.3.10 氩气 (Ar)：纯度为 99.99%。
- 8.17.3.11 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.17.4 仪器和设备

8.17.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.17.4.2 微波消解系统。

8.17.4.3 天平：感量 0.000 1 g。

8.17.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液（1+4）浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.17.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80 目~100 目）。

8.17.4.6 玛瑙研钵。

8.17.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.17.4.5）过筛。

8.17.6 步骤

8.17.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0\ \text{g}\sim 0.300\ 0\ \text{g}$ 经 8.17.5 制备的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 2 mL 水润湿样品，沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液（8.17.3.4），摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入 10 mL 王水（8.17.3.6），使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200\pm 5)\text{°C}$ ，并保持 20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50\ \text{mL}$ 容量瓶中，待测。

8.17.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.17.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.17.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中铅的浓度范围。

b) 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入铅标准使用溶液（8.17.3.9），用硝酸溶液（8.17.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 a) 所测出铅的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作液吸入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。

c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中铅的浓度 ρ_1 。

8.17.7 计算

污泥中铅及其化合物的含量 ω_{Pb} (mg/kg)，可按式（88）计算：

$$\omega_{\text{Pb}} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (88)$$

式中：

ρ_1 ——在校准曲线上查得样品试液中铅及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铅及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.17.8 精密度和准确度

4 家实验室分别对铅及其化合物含量为 109 mg/kg、141 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 8.7%、8.8%；样品加标回收率范围为 91.2%~106%。

8.17.9 质量保证和质量控制

8.17.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.17.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.17.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.17.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.17.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.17.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.18 铅及其化合物 微波高压消解后原子荧光光度法

8.18.1 方法和原理

8.18.1.1 方法：城镇污泥经王水—过氧化氢微波高压消解后，用氢化物原子荧光光度法测定城镇污泥中的铅及其化合物。本方法污泥消解液的最低检出限为 0.050 $\mu\text{g/L}$ ，当取样量为 0.100 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 25.0 $\mu\text{g/kg}$ 。

8.18.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，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，可从校准曲线中查得被测元素铅的含量。

8.18.2 干扰和消除

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，其对酸度要求十分苛刻，需保持反应后废液 pH 值为 8~9。本方法采用高铁氰化钾消除样品中共存元素的干扰。

8.18.3 试剂和材料

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

8.18.3.2 盐酸（1+19）：量取 5 mL 盐酸（8.18.3.1），溶于 95 mL 水中，混匀。

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

8.18.3.4 硝酸（1+1）：量取 100 mL 硝酸（8.18.3.3），溶于 100 mL 水中，混匀。

8.18.3.5 硝酸（1+99）：量取 10 mL 硝酸（8.18.3.3），溶于 990 mL 水中，混匀。

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

- 8.18.3.7 王水：100 mL 硝酸（8.18.3.3）+300 mL 盐酸（8.18.3.1）。
- 8.18.3.8 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。
- 8.18.3.9 铅标准储备液（ $\rho_{\text{Pb}}=1\ 000\ \text{mg/L}$ ）：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（8.18.3.4）20 mL，温热，待完全溶解后，转移至 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，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于 4℃ 避光冷藏保存，使用时摇匀。
- 8.18.3.10 铅标准中间液（ $\rho_{\text{Pb}}=10.00\ \text{mg/L}$ ）：吸取 10.00 mL 铅标准储备液（8.18.3.9），用水定容至 1 000 mL，摇匀，此溶液可保存 3 个月。
- 8.18.3.11 铅标准使用液（ $\rho_{\text{Pb}}=100.0\ \mu\text{g/L}$ ）：吸取 10.00 mL 铅标准中间液（8.18.3.10），用水定容至 1 000 mL，摇匀，现用现配。
- 8.18.3.12 氩气（Ar）：纯度为 99.9%。
- 8.18.3.13 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.18.4 仪器和设备

- 8.18.4.1 原子荧光光度计。
- 8.18.4.2 微波消解系统。
- 8.18.4.3 天平：感量 0.000 1 g。
- 8.18.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液（1+4）浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。
- 8.18.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80 目~100 目）。
- 8.18.4.6 玛瑙研钵。

8.18.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.18.4.5）过筛。

8.18.6 步骤

8.18.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.050\ 0\ \text{g}\sim 0.100\ 0\ \text{g}$ 经 8.18.5 制备的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 2 mL 水润湿样品，沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液（8.18.3.6），摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入 10 mL 王水（8.18.3.7），使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200\pm 5)\text{℃}$ ，并保持 20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50\ \text{mL}$ 容量瓶中，待测。

8.18.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.18.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.18.6.3 校准曲线的制备

在 6 个 100 mL 容量瓶中，分别加入 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铅标准使用液（8.18.3.11），用硝酸溶液（8.18.3.5）定容至标线。其各点浓度为： $0.00\ \mu\text{g/L}$ 、

1.00 μg/L、2.00 μg/L、4.00 μg/L、8.00 μg/L、10.00 μg/L。

8.18.6.4 测定

- a) 校准曲线的测定：按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，以硝酸溶液（8.18.3.5）为载流，硼氢化钾溶液（8.18.3.8）为还原剂，依次测量校准曲线系列溶液，记录相应的吸收强度，绘制校准曲线。
- b) 测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的吸收强度，依据校准曲线确定其中铅的浓度 ρ_5 。

8.18.7 计算

污泥中铅及其化合物的含量 ω_{Pb} (mg/kg)，可按式 (89) 计算：

$$\omega_{Pb} = \frac{(\rho_5 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f) \times 1000} \dots\dots\dots (89)$$

式中：

- ρ_5 ——在校准曲线上查得样品试液中铅及其化合物的含量，单位为微克每升 (μg/L)；
 - ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铅及其化合物的含量，单位为微克每升 (μg/L)；
 - V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；
 - m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；
 - f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。
- 计算结果保留三位有效数字。

8.18.8 精密度与准确度

3 家实验室分别对铅及其化合物含量为 64.0 mg/kg、164 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 1%、2.5%；样品加标回收率范围为 97.6%~106%。

8.18.9 质量保证和质量控制

- 8.18.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。
- 8.18.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- 8.18.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。
- 8.18.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。
- 8.18.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。
- 8.18.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.19 镍及其化合物 常压消解后火焰原子吸收分光光度法

8.19.1 方法和原理

8.19.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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镇污泥中的镍及其化合物。样品测定的波长为 232.0 nm，污泥消解液的最低检出限为 0.100 mg/L，当取样量为 0.500 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 10.0 mg/kg。

8.19.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，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发射出的特征波

长的光，吸收强度的大小与火焰中镍基态原子含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素镍的含量。

8.19.2 干扰和消除

本方法中很少有干扰，消解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。镍的灵敏线 232.0 nm 附近有其他的吸收线产生光谱干扰，可选择最小的光谱通带。

8.19.3 试剂和材料

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

8.19.3.2 硝酸溶液 (1+1): 量取 100 mL 硝酸 (8.19.3.1), 溶于 100 mL 水中, 混匀。

8.19.3.3 硝酸溶液 (1+499): 量取 2 mL 硝酸 (8.19.3.1), 溶于 998 mL 水中, 混匀。

8.19.3.4 硝酸溶液 (1+99): 量取 10 mL 硝酸 (8.19.3.1), 溶于 990 mL 水中, 混匀。

8.19.3.5 过氧化氢溶液 (H₂O₂): $\varphi=30\%$ 。

8.19.3.6 盐酸 (HCl): $\rho=1.19$ g/mL, 优级纯。

8.19.3.7 镍标准储备液 ($\rho_{Ni}=1\ 000$ mg/L): 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 (8.19.3.2) 20 mL, 温热, 待完全溶解后, 转移至 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, 或选用市售在有效期内的有证标准溶液, 于 4 ℃ 避光冷藏保存, 使用时摇匀。

8.19.3.8 镍标准使用液 ($\rho_{Ni}=100.0$ mg/L): 吸取镍标准储备液 (8.19.3.7) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.19.3.4) 定容至标线, 摇匀。

8.19.3.9 乙炔 (C₂H₂): 纯度为 99.9%。

8.19.3.10 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.19.4 仪器和设备

8.19.4.1 原子吸收分光光度计。

8.19.4.2 镍空心阴极灯。

8.19.4.3 空气压缩机: 备有除水、除油和除尘装置。

8.19.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.19.4.5 电热板。

8.19.4.6 天平: 感量 0.000 1 g。

8.19.4.7 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.19.4.8 玛瑙研钵。

8.19.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.19.4.7) 过筛。

8.19.6 步骤

8.19.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0$ g~ $0.500\ 0$ g 经 8.19.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品，加入硝酸溶液（8.19.3.2）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（8.19.3.1），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（8.19.3.1）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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液（8.19.3.5），加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液（8.19.3.5），直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不大于 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸（8.19.3.6），盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水，加热煮沸至溶液剩下 10 mL 左右。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50$ mL 容量瓶中，待测。

8.19.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.19.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.19.6.3 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（8.19.3.8），用硝酸溶液（8.19.3.3）定容至标线，配制至少 6 个标准工作溶液。其各点浓度为：0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L。

8.19.6.4 测定

- a) 校准曲线的测定：按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后依次测量校准曲线系列溶液，记录相应的吸收强度，绘制校准曲线。
- b) 测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的吸收强度，依据校准曲线确定其中镍的浓度 ρ 。

8.19.7 计算

污泥中镍及其化合物的含量 ω_{Ni} (mg/kg)，可按式 (90) 计算：

$$\omega_{\text{Ni}} = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots (90)$$

式中：

ρ ——在校准曲线上查得样品试液中镍及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中镍及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.19.8 精密度和准确度

6 家实验室对镍及其化合物含量为 56.8 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差为 5.5%；样品加标回收率范围为 84.7%~109%。

8.19.9 质量保证和质量控制

8.19.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.19.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.19.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量

浓度的相对偏差不应大于10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.19.9.4 每批样品应至少测定10%的平行样，样品数量少于10个时，应至少测定1个平行样，测定结果相对偏差不大于20%。

8.19.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在80.0%~120%。

8.19.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.20 镍及其化合物 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.20.1 方法和原理

8.20.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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城镇污泥中的镍及其化合物。样品测定波长为231.6 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为0.009 mg/L，当取样量为0.300 0 g，定容体积为50.0 mL时，其检出限为1.50 mg/kg。

8.20.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，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，谱线强度与试样中镍的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素镍的含量。

8.20.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素镍的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.20.3 试剂和材料

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

8.20.3.2 硝酸溶液（1+1）：量取100 mL硝酸（8.20.3.1），溶于100 mL水中，混匀。

8.20.3.3 硝酸溶液（1+49）：量取20 mL硝酸（8.20.3.1），溶于980 mL水中，混匀。

8.20.3.4 过氧化氢溶液（H₂O₂）： $\varphi=30\%$ 。

8.20.3.5 盐酸（HCl）： $\rho=1.19$ g/mL，优级纯。

8.20.3.6 镍标准储备液（ $\rho_{Ni}=1\ 000$ mg/L）：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（8.20.3.2）20 mL，温热，待完全溶解后，转移至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，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于4℃避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.20.3.7 镍标准中间液（ $\rho_{Ni}=100.0$ mg/L）：吸取镍标准储备液（8.20.3.6）10.00 mL于100 mL容量瓶中，用硝酸溶液（8.20.3.3）定容至标线，摇匀。

8.20.3.8 镍标准使用液（ $\rho_{Ni}=10.00$ mg/L）：吸取镍标准中间液（8.20.3.7）10.00 mL于100 mL容量瓶中，用硝酸溶液（8.20.3.3）定容至标线，摇匀，此溶液可保存3个月。

8.20.3.9 氩气（Ar）：纯度为99.99%。

8.20.3.10 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为GB/T 6682中规定的二级水。

8.20.4 仪器和设备

8.20.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.20.4.2 天平：感量0.000 1 g。

8.20.4.3 电热板。

8.20.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液（1+4）浸泡24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.20.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80目~100目）。

8.20.4.6 玛瑙研钵。

8.20.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.20.4.5）过筛。

8.20.6 步骤

8.20.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000\text{ g}\sim 0.3000\text{ g}$ 经 8.20.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品，加入硝酸溶液（8.20.3.2）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（8.20.3.1），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（8.20.3.1）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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液（8.20.3.4），加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液（8.20.3.4），直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不大于 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸（8.20.3.5），盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水，加热煮沸至溶液剩下 10 mL 左右。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中，待测。

8.20.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.20.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.20.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

- a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中镍的浓度范围。
- b) 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入镍标准使用液（8.20.3.8），用硝酸溶液（8.20.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.20.6.3.a) 所测出镍的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作液吸入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。
- c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中镍的浓度 ρ_1 。

8.20.7 计算

污泥中镍及其化合物的含量 ω_{Ni} (mg/kg)，可按式 (91) 计算：

$$\omega_{\text{Ni}} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (91)$$

式中：

ρ_1 ——在校准曲线上查得样品试液中镍及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中镍及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.20.8 准确度和精密度

6家实验室对镍及其化合物含量为34.4 mg/kg的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差为7.3%；样品加标回收率范围为94.0%~110%。

8.20.9 质量保证和质量控制

8.20.9.1 每批样品做不应少于1个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.20.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.20.9.3 每10个样品应分析1个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.20.9.4 每批样品应至少测定10%的平行样，样品数量少于10个时，应至少测定1个平行样，测定结果相对偏差不大于20%。

8.20.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在80.0%~120%。

8.20.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.21 镍及其化合物 微波高压消解后火焰原子吸收分光光度法

8.21.1 方法和原理

8.21.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的镍及其化合物。样品测定波长为232.0 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为0.009 mg/L，当取样量为0.300 0 g，定容体积为50.0 mL时，其检出限为1.50 mg/kg。

8.21.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，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发射出的特征波长的光，吸收强度的大小与火焰中镍基态原子含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素镍的含量。

8.21.2 干扰和消除

本方法中很少有干扰，消解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附近有其他的吸收线产生光谱干扰，可选择最小的光谱通带。

8.21.3 试剂和材料

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

8.21.3.2 硝酸溶液（1+1）：量取100 mL硝酸（8.21.3.1），溶于100 mL水中，混匀。

8.21.3.3 硝酸溶液（1+499）：量取2 mL硝酸（8.21.3.1），溶于998 mL水中，混匀。

8.21.3.4 硝酸溶液（1+99）：量取10 mL硝酸（8.21.3.1），溶于990 mL水中，混匀。

8.21.3.5 过氧化氢溶液（H₂O₂）： $\varphi = 30\%$ 。

8.21.3.6 盐酸（HCl）： $\rho = 1.19$ g/mL，优级纯。

8.21.3.7 王水：100 mL硝酸（8.21.3.1）+300 mL盐酸（8.21.3.6）。

8.21.3.8 镍标准储备液（ $\rho_{Ni} = 1\ 000$ mg/L）：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（8.21.3.2）20 mL，温热，待完全溶解后，转移至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，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于4℃避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.21.3.9 镍标准使用液（ $\rho_{Ni} = 100.0$ mg/L）：吸取镍标准储备液（8.21.3.8）10.00 mL于100 mL

容量瓶中，用硝酸溶液（8.21.3.4）定容至标线，摇匀。

8.21.3.10 乙炔（ C_2H_2 ）：纯度为99.9%。

8.21.3.11 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为GB/T 6682中规定的二级水。

8.21.4 仪器和设备

8.21.4.1 原子吸收分光光度计。

8.21.4.2 镍空心阴极灯。

8.21.4.3 空气压缩机：备有除水、除油和除尘装置。

8.21.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液（1+4）浸泡24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.21.4.5 微波消解系统。

8.21.4.6 天平：感量0.000 1 g。

8.21.4.7 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80目~100目）。

8.21.4.8 玛瑙研钵。

8.21.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按4.3.4的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.21.4.7）过筛。

8.21.6 步骤

8.21.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000\text{ g}\sim 0.3000\text{ g}$ 经8.21.5制备的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2 mL水润湿样品，沿罐壁加入1.5 mL过氧化氢溶液（8.21.3.5），摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入10 mL王水（8.21.3.7），使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在50 min内温度达到 $(200\pm 5)^\circ\text{C}$ ，并保持20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中，待测。

8.21.6.2 空白试验

量取5 mL实验用水，采用和8.21.6.1相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.21.6.3 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（8.21.3.9），用硝酸溶液（8.21.3.3）定容至标线，配制至少6个标准工作溶液。其各点浓度为：0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L。

8.21.6.4 测定

- a) 校准曲线的测定：按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后依次测量校准曲线系列溶液，记录相应的吸收强度，绘制校准曲线。
- b) 测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的吸收强度，依据校准曲线确定其中镍的浓度 ρ_2 。

8.21.7 计算

污泥中镍及其化合物的含量 ω_{Ni} （mg/kg），可按式（92）计算：

$$\omega_{\text{Ni}} = \frac{(\rho_2 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (92)$$

式中：

ρ_2 ——在校准曲线上查得样品试液中镍及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中镍及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.21.8 精密度和准确度

5 家实验室对镍及其化合物含量为 63.5 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差为 6.6%；样品加标回收率范围为 85.7%~113%。

8.21.9 质量保证和质量控制

8.21.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.21.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.21.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.21.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.21.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.21.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.22 镍及其化合物 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.22.1 方法和原理

8.22.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的镍及其化合物。样品测定波长为 231.60 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.008 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 1.33 mg/kg。

8.22.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，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，谱线强度与试样中镍的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素镍的含量。

8.22.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在与共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素镍的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.22.3 试剂和材料

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

8.22.3.2 硝酸溶液（1+1）：量取 100 mL 硝酸（8.22.3.1），溶于 100 mL 水中，混匀。

8.22.3.3 硝酸溶液（1+49）：量取 20 mL 硝酸（8.22.3.1），溶于 980 mL 水中，混匀。

- 8.22.3.4 过氧化氢溶液 (H_2O_2): $\varphi=30\%$ 。
- 8.22.3.5 盐酸 (HCl): $\rho=1.19\text{ g/mL}$, 优级纯。
- 8.22.3.6 王水: 100 mL 硝酸 (8.22.3.1) + 300 mL 盐酸 (8.22.3.5)。
- 8.22.3.7 镍标准储备液 ($\rho_{\text{Ni}}=1\ 000\text{ mg/L}$): 准确称取 $(1.000\ 0\pm 0.000\ 1)\text{ g}$ 光谱纯金属镍于烧杯中, 加入硝酸溶液 (8.22.3.2) 20 mL, 温热, 待完全溶解后, 转移至 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, 或选用市售在有效期内的有证标准溶液, 于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 避光冷藏保存, 使用时摇匀。
- 8.22.3.8 镍标准中间液 ($\rho_{\text{Ni}}=100.0\text{ mg/L}$): 吸取镍标准储备液 (8.22.3.7) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.22.3.3) 定容至标线, 摇匀。
- 8.22.3.9 镍标准使用液 ($\rho_{\text{Ni}}=10.00\text{ mg/L}$): 吸取镍标准中间液 (8.22.3.8) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.22.3.3) 定容至标线, 摇匀, 此溶液可保存 3 个月。
- 8.22.3.10 氩气 (Ar): 纯度为 99.99%。
- 8.22.3.11 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.22.4 仪器和设备

- 8.22.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。
- 8.22.4.2 微波消解系统。
- 8.22.4.3 天平: 感量 $0.000\ 1\text{ g}$ 。
- 8.22.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。
- 8.22.4.5 尼龙筛: $0.18\text{ mm}\sim 0.15\text{ mm}$ (80 目~100 目)。
- 8.22.4.6 玛瑙研钵。

8.22.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.22.4.5) 过筛。

8.22.6 步骤

8.22.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0\text{ g}\sim 0.300\ 0\text{ g}$ 经 8.22.5 制备的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 2 mL 水润湿样品, 沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液 (8.22.3.4), 摇匀, 进行预消解, 待反应平稳后, 加入 10 mL 王水 (8.22.3.6), 使酸和样品充分混合均匀, 盖上盖, 拧紧, 放入微波消解炉中, 关好炉门, 选择适当的功率进行消解, 控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200\pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$, 并保持 20 min。消解结束, 待冷却后取出消解罐, 将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中, 待测。

8.22.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水, 采用和 8.22.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.22.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件, 然后进样测定。

- a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描, 测出其中镍的浓度范围。

- b) 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入镍标准使用液（8.22.3.9），用硝酸溶液（8.22.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.22.6.3.a) 所测出镍的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作液吸入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。
- c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中镍的浓度 ρ_3 。

8.22.7 计算

污泥中镍及其化合物的含量 ω_{Ni} (mg/kg)，可按式 (93) 计算：

$$\omega_{\text{Ni}} = \frac{(\rho_3 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (93)$$

式中：

ρ_3 ——在校准曲线上查得样品试液中镍及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中镍及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法应符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.22.8 准确度和精密度

6 家实验室对镍及其化合物含量为 56.2 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差为 10.5%；样品加标回收率范围为 93.2%~113%。

8.22.9 质量保证和质量控制

8.22.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.22.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.22.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.22.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.22.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.22.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.23 铬及其化合物 常压消解后二苯碳酰二肼分光光度法

8.23.1 方法和原理

8.23.1.1 方法：城镇污泥经硫酸—硝酸常压消解后，用二苯碳酰二肼分光光度法测定城镇污泥中的铬及其化合物。样品测定波长为 540 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.020 mg/L，当取样量为 0.500 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 2.00 mg/kg。

8.23.1.2 原理：样品经硫酸—硝酸常压消解后，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，可从校准曲线中查得被测元素铬的含量。

8.23.2 干扰和消除

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 时对测定有干扰。但钒与显色剂反应 10 min 后，可自行褪色。

8.23.3 试剂和材料

8.23.3.1 硝酸 (HNO₃): $\rho=1.42$ g/mL。

8.23.3.2 硝酸溶液 (1+99): 量取 10 mL 硝酸 (8.23.3.1), 溶于 990 mL 水中, 混匀。

8.23.3.3 硫酸 (H₂SO₄): $\rho=1.84$ g/mL。

8.23.3.4 硫酸溶液 (1+1): 量取 100 mL 硫酸 (8.23.3.3), 缓缓倒入 100 mL 水中, 混匀。

8.23.3.5 磷酸 (H₃PO₄): $\rho=1.69$ g/mL。

8.23.3.6 磷酸溶液 (1+1): 量取 100 mL 磷酸 (8.23.3.5), 溶于 100 mL 水中, 混匀。

8.23.3.7 高锰酸钾溶液 ($\rho=40$ g/L): 称取 4 g 高锰酸钾 (KMnO₄), 在加热和搅拌下溶于水, 稀释至 100 mL。

8.23.3.8 尿素溶液 ($\rho=200$ g/L): 称取 20 g 尿素 [(NH₂)₂CO], 溶于水并稀释至 100 mL。

8.23.3.9 亚硝酸钠溶液 ($\rho=20$ g/L): 称取 2 g 亚硝酸钠 (NaNO₂), 溶于水并稀释至 100 mL。

8.23.3.10 二苯碳酰二肼丙酮溶液: 称取 0.2 g 二苯碳酰二肼 (C₁₃H₁₄N₄O), 溶于 50 mL 丙酮中, 并加水稀释至 100 mL, 摇匀, 储于棕色瓶中置冰箱中保存, 颜色变深不能使用。

8.23.3.11 铜铁试剂: 称取 5 g 铜铁试剂溶于水中, 稀释至 100 mL, 临用时现配。

8.23.3.12 氨水 (NH₃·H₂O): $\rho=0.90$ g/mL。

8.23.3.13 氢氧化铵溶液 (1+1): 量取 100 mL 氨水 (8.23.3.12), 溶于 100 mL 水中, 混匀。

8.23.3.14 氯仿 (CHCl₃): $\rho=1.48$ g/mL。

8.23.3.15 铬标准储备液 ($\rho_{Cr}=100.0$ mg/L): 将基准重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇) 于 120 °C 干燥 2 h, 在干燥器中放冷, 称取 (0.282 9±0.001 0) g, 用水溶解后, 转移至 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, 或选用市售在有效期内的有证标准溶液, 于 4 °C 避光冷藏保存, 使用时摇匀。

8.23.3.16 铬标准使用液 ($\rho_{Cr}=5.00$ mg/L): 吸取铬标准储备液 (8.23.3.15) 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀。

8.23.3.17 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的三级水。

8.23.4 仪器和设备

8.23.4.1 分光光度计。

8.23.4.2 比色皿: 10 mm。

8.23.4.3 比色管: 50 mL。

8.23.4.4 天平: 感量 0.000 1 g。

8.23.4.5 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.23.4.6 玛瑙研钵。

8.23.4.7 玻璃器皿: 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。洗涤后要用自来水和实验用水冲洗干净, 玻璃器皿内壁要求光洁, 防止铬被吸附。

8.23.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用孔尼龙筛（8.23.4.5）过筛。

8.23.6 步骤

8.23.6.1 样品试液的制备

准确称取 $W=0.5000\text{ g}$ 经 8.23.5 制备的污泥样品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（8.23.3.3），若样品呈黑色，说明含有机质很高，则需重新称取样品改加 10 mL 硝酸（8.23.3.1），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（8.23.3.1）5 mL，加热煮沸 10 min 取下，冷却，加入硫酸（8.23.3.3）5 mL，蒸发至近干。然后加硫酸（8.23.3.3）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（8.23.3.2）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 $50\ \mu\text{g}$ ），至 100 mL 分液漏斗中，用氢氧化铵溶液（8.23.3.13）调至中性，加水至 50 mL。加入 3 mL 硫酸溶液（8.23.3.4），用冰水冷却后，加入 5 mL 铜铁试剂（8.23.3.11）后振摇 1 min，置冰水中冷却 2 min。每次用 5 mL 氯仿（8.23.3.14）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。

8.23.6.2 测定

准确移取适量 V 经步骤 8.23.6.1 处理后的试样，置于 50 mL 烧杯中。用氢氧化铵溶液（8.23.3.13）或硫酸溶液（8.23.3.4）调至 pH 值为 6.5~8.5，加入几粒玻璃珠，加入 0.5 mL 硫酸溶液（8.23.3.4）及 0.5 mL 磷酸溶液（8.23.3.6），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（8.23.3.4）和 0.5 mL 磷酸溶液（8.23.3.6）改为加入 1.5 mL 磷酸溶液（8.23.3.6）。滴加 1 滴~2 滴高锰酸钾溶液（8.23.3.7）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高锰酸钾溶液（8.23.3.7）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（8.23.3.8），摇匀。用滴管滴加亚硝酸钠溶液（8.23.3.9），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，用水定容至标线。

向上述比色管中加入 2 mL 二苯碳酰二肼丙酮溶液（8.23.3.10），迅速摇匀，放置 10 min 左右，用 10 mm 比色皿，于 540 nm 处，以水为参比，测定吸光度并做空白校正，依据校准曲线确定铬的含量 m_0 。

8.23.6.3 校准曲线

分别吸取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.00 mL 铬标准使用液（8.23.3.16）于 50 mL 比色管中，加入 0.5 mL 硫酸溶液（8.23.3.4）及 0.5 mL 磷酸溶液（8.23.3.6），用水稀释至标线。然后加入 2 mL 二苯碳酰二肼丙酮溶液（8.23.3.10），迅速摇匀，放置 10 min 左右，用 10 mm 比色皿，于 540 nm 处，以水为参比测定吸光度。从测得的吸光度经空白校正后，绘制吸光度对铬含量的校准曲线。

8.23.6.4 空白试验

量取 5 mL 实验用水制备全程序空白试液，并按步骤 8.23.6.2 进行测定。

8.23.7 计算

污泥中铬及其化合物的含量 ω_{Cr} (mg/kg), 可按式 (94) 计算:

$$\omega_{Cr} = \frac{m_0 \times V_0}{V \times W \times (1 - f)} \dots\dots\dots (94)$$

式中:

m_0 ——从校准曲线上查得铬及其化合物的含量, 单位为微克 (μg);

V_0 ——试样定容体积, 单位为毫升 (mL);

V ——测定时取试样溶液体积, 单位为毫升 (mL);

W ——试样质量, 单位为克 (g);

f ——试样的含水率, 以小数表示, 测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.23.8 准确度和精密度

6 家实验室分别对铬及其化合物含量为 93.5 mg/kg、159 mg/kg 的统一样品进行测定, 实验室间相对标准偏差分别为 11.9%、9%; 样品加标回收率范围为 86.9%~104%。

8.23.9 质量保证和质量控制

8.23.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验, 其测定结果应低于方法检出限。

8.23.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线, 相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.23.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液, 其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.23.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样, 样品数量少于 10 个时, 应至少测定 1 个平行样, 测定结果相对偏差不大于 20%。

8.23.9.5 定期测定加标样品, 加标回收率应在 80.0%~120%。

8.23.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.24 铬及其化合物 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.24.1 方法和原理

8.24.1.1 方法: 城镇污泥经硝酸—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城镇污泥中的铬及其化合物。样品测定波长为 267.72 nm, 本方法污泥消解液的最低检出限为 0.009 mg/L, 当取样量为 0.300 0 g, 定容体积为 50.0 mL 时, 其检出限为 1.50 mg/kg。

8.24.1.2 原理: 样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后, 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, 谱线强度与试样中铬的含量成正比, 可从校准曲线中查得被测元素铬的含量。

8.24.2 干扰和消除

本方法中, 有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时, 易产生干扰, 可选择待测元素铬的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.24.3 试剂和材料

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

- 8.24.3.2 硝酸溶液 (1+1): 量取 100 mL 硝酸 (8.24.3.1), 溶于 100 mL 水中, 混匀。
- 8.24.3.3 硝酸溶液 (1+49): 量取 20 mL 硝酸 (8.24.3.1), 溶于 980 mL 水中, 混匀。
- 8.24.3.4 过氧化氢溶液 (H_2O_2): $\varphi=30\%$ 。
- 8.24.3.5 盐酸 (HCl): $\rho=1.19\text{ g/mL}$, 优级纯。
- 8.24.3.6 铬标准储备液 ($\rho_{Cr}=100.0\text{ mg/L}$): 将基准重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$) 于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h, 在干燥器中放冷, 称取 $(0.2829\pm 0.0010)\text{ g}$, 用水溶解后, 转移至 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, 或选用市售在有效期内的有证标准溶液, 于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 避光冷藏保存, 使用时摇匀。
- 8.24.3.7 铬标准使用液 ($\rho_{Cr}=10.00\text{ mg/L}$): 量取 10.00 mL 铬标准储备液 (8.24.3.6) 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.24.3.3) 定容至标线, 摇匀, 此溶液可保存 3 个月。
- 8.24.3.8 氩气 (Ar): 纯度为 99.99%
- 8.24.3.9 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.24.4 仪器和设备

- 8.24.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。
- 8.24.4.2 电热板。
- 8.24.4.3 天平: 感量 0.0001 g 。
- 8.24.4.4 玻璃器皿: 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。洗涤后要用自来水和实验用水冲洗干净, 玻璃器皿内壁要求光洁, 防止铬被吸附。
- 8.24.4.5 尼龙筛: $0.18\text{ mm}\sim 0.15\text{ mm}$ (80 目 \sim 100 目)。
- 8.24.4.6 玛瑙研钵。

8.24.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.24.4.5) 过筛。

8.24.6 步骤

8.24.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000\text{ g}\sim 0.3000\text{ g}$ 经 8.24.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品, 加入硝酸溶液 (8.24.3.2) 20 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 (8.24.3.1), 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 (8.24.3.1) 5 mL, 直至无棕黄色烟雾产生, 消化反应完成。冷却后加入 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液 (8.24.3.4), 加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液 (8.24.3.4), 直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不应超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸 (8.24.3.5), 盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水, 加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中, 待测。

8.24.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水, 采用和 8.24.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.24.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件, 然后进样测定。

- a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中铬的浓度范围。
- b) 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入铬标准使用液（8.24.3.7），用硝酸液（8.24.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.24.6.3.a) 所测出铬的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作液吸入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。
- c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中铬的浓度 ρ 。

8.24.7 计算

污泥中铬及其化合物的含量 ω_{Cr} (mg/kg)，可按式 (95) 计算：

$$\omega_{Cr} = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (95)$$

式中：

- ρ ——在校准曲线上查得样品试液中铬及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；
 - ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铬及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；
 - V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；
 - m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；
 - f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜按本文件中 5.4 的相关规定。
- 计算结果保留三位有效数字。

8.24.8 准确度和精密度

6 家实验室分别对铬及其化合物含量为 96.9 mg/kg、191 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 10.3%、12.1%；样品加标回收率范围为 83.1%~105%。

8.24.9 质量保证和质量控制

- 8.24.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。
- 8.24.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- 8.24.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。
- 8.24.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。
- 8.24.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。
- 8.24.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.25 铬及其化合物 微波高压消解后二苯碳酰二肼分光光度法

8.25.1 方法和原理

8.25.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的铬及其化合物。样品测定波长为 540 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.020 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 3.33 mg/kg。

8.25.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，再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，可从校准曲线中查得被测元素铬的含量。

8.25.2 干扰和消除

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。当钼和汞达 200 mg/L 时，无干扰。钒含量高于 4 mg/L 时对测定有干扰，钒与显色剂反应 10 min 后，可自行褪色。

8.25.3 试剂和材料

8.25.3.1 硝酸 (HNO₃): $\rho=1.42$ g/mL。

8.25.3.2 盐酸 (HCl): $\rho=1.19$ g/mL。

8.25.3.3 硫酸 (H₂SO₄): $\rho=1.84$ g/mL。

8.25.3.4 硫酸溶液 (1+1): 量取 100 mL 硫酸 (8.25.3.3), 缓缓倒入 100 mL 水中, 混匀。

8.25.3.5 磷酸 (H₃PO₄): $\rho=1.69$ g/mL。

8.25.3.6 磷酸溶液 (1+1): 量取 100 mL 磷酸 (8.25.3.5), 溶于 100 mL 水中, 混匀。

8.25.3.7 过氧化氢溶液 (H₂O₂): $\varphi=30\%$ 。

8.25.3.8 王水: 100 mL 硝酸 (8.25.3.1) + 300 mL 盐酸 (8.25.3.2)。

8.25.3.9 氯仿 (CHCl₃): $\rho=1.48$ g/mL。

8.25.3.10 氨水 (NH₃·H₂O): $\rho=0.90$ g/mL。

8.25.3.11 氢氧化铵溶液 (1+1): 量取 100 mL 氨水 (8.25.3.10), 溶于 100 mL 水中, 混匀。

8.25.3.12 高锰酸钾溶液 ($\rho=40$ g/L): 称取高锰酸钾 (KMnO₄) 4 g, 在加热和搅拌下溶于水并稀释至 100 mL。

8.25.3.13 尿素溶液 ($\rho=200$ g/L): 称取 20 g 尿素 [(NH₂)₂CO], 溶于水并稀释至 100 mL。

8.25.3.14 亚硝酸钠溶液 ($\rho=20$ g/L): 称取 2 g 亚硝酸钠 (NaNO₂), 溶于水并稀释至 100 mL。

8.25.3.15 二苯碳酰二肼丙酮溶液: 称取 0.2 g 二苯碳酰二肼 (C₁₃H₁₄N₄O), 溶于 50 mL 丙酮中, 并加水稀释至 100 mL, 摇匀, 储于棕色瓶中置冰箱中保存, 颜色变深不能使用。

8.25.3.16 铜铁试剂: 称取 5 g 铜铁试剂溶于水中, 稀释至 100 mL, 临用时现配。

8.25.3.17 铬标准储备液 ($\rho_{Cr}=100.0$ mg/L): 将基准重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇) 于 120 °C 干燥 2 h, 在干燥器中放冷, 称取 (0.282 9±0.001 0) g, 用水溶解后, 转移至 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, 或选用市售在有效期内的有证标准溶液, 于 4 °C 避光冷藏保存, 使用时摇匀。

8.25.3.18 铬标准使用液 ($\rho_{Cr}=5.00$ mg/L): 吸取铬标准储备液 (8.25.3.17) 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀, 此溶液可保存 3 个月。

8.25.3.19 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的三级水。

8.25.4 仪器和设备

8.25.4.1 分光光度计。

8.25.4.2 比色皿: 10 mm。

8.25.4.3 比色管: 50 mL。

8.25.4.4 微波消解系统。

8.25.4.5 天平: 感量 0.000 1 g。

8.25.4.6 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.25.4.7 玛瑙研钵。

8.25.4.8 玻璃器皿: 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。

洗涤后要用自来水和实验用水冲洗干净，玻璃器皿内壁要求光洁，防止铬被吸附。

8.25.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.25.4.6）过筛。

8.25.6 步骤

8.25.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000\text{ g}\sim 0.3000\text{ g}$ 经 8.25.5 制备的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 2 mL 水润湿样品，沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液（8.25.3.7），摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入 10 mL 王水（8.25.3.8），使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200\pm 5)^\circ\text{C}$ ，并保持 20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤后用水定容至 50 mL 容量瓶（ V_0 ）中，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 $50\ \mu\text{g}$ ），至 100 mL 分液漏斗中，用氢氧化铵溶液（8.25.3.11）调至中性，加水至 50 mL。加入 3 mL 硫酸溶液（8.25.3.4），用冰水冷却后，加入 5 mL 铜铁试剂（8.25.3.16）后振摇 1 min，置冰水中冷却 2 min。每次用 5 mL 氯仿（8.25.3.9）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。

8.25.6.2 测定

准确移取适量 V_1 经步骤 8.25.6.1 处理后的试样，置于 50 mL 烧杯中。用氢氧化铵溶液（8.25.3.11）或硫酸溶液（8.25.3.4）调至中性，加入几粒玻璃珠，加入 0.5 mL 硫酸溶液（8.25.3.4）及 0.5 mL 磷酸溶液（8.25.3.6），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（8.25.3.4）和 0.5 mL 磷酸溶液（8.25.3.6）改为加入 1.5 mL 磷酸溶液（8.25.3.6），滴加 1 滴~2 滴高锰酸钾溶液（8.25.3.12）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（8.25.3.13），摇匀。用滴管滴加亚硝酸钠溶液（8.25.3.14），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，用水定容至标线。

向上述比色管中加入 2 mL 二苯碳酰二肼丙酮溶液（8.25.3.15），迅速摇匀，放置 10 min 左右，用 10 mm 比色皿，于 540 nm 处，以水为参比，测定吸光度并做空白校正，从校准曲线上查得铬的含量 m_0 。

8.25.6.3 校准曲线

分别吸取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.00 mL 铬标准使用溶液（8.25.3.18）于 50 mL 比色管中，加入 0.5 mL 硫酸溶液（8.25.3.4）及 0.5 mL 磷酸溶液（8.25.3.6），用水定容至标线。然后加入 2 mL 二苯碳酰二肼丙酮溶液（8.25.3.15），迅速摇匀，放置 10 min 左右，用 10 mm 比色皿，于 540 nm 处，以水为参比测定吸光度，并从测得的吸光度经空白校正后，绘制吸光度对铬含量的曲线。

8.25.6.4 空白试验

量取 5 mL 实验用水制备全程序空白试液，并按步骤 8.25.6.2 进行测定。

8.25.7 计算

污泥中铬及其化合物的含量 ω_{Cr} (mg/kg)，可按式 (96) 计算：

$$\omega_{Cr} = \frac{m_0 \times V_0}{V_1 \times W \times (1 - f)} \dots\dots\dots (96)$$

式中：

m_0 —— 从校准曲线上查得铬及其化合物的含量，单位为微克 (μg)；

V_0 —— 试样定容体积，单位为毫升 (mL)；

V_1 —— 测定时取试样溶液体积，单位为毫升 (mL)；

W —— 试样质量，单位为克 (g)；

f —— 试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.25.8 精密度和准确度

4 家实验室分别对铬及其化合物含量为 100 mg/kg、205 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 4.9%、5.9%；样品加标回收率范围为 86.0%~118%。

8.25.9 质量保证和质量控制

8.25.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.25.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.25.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.25.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.25.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.25.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.26 铬及其化合物 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.26.1 方法和原理

8.26.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的铬及其化合物。样品测定波长为 267.72 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.008 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 1.33 mg/kg。

8.26.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，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，谱线强度与试样中铬的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素铬的含量。

8.26.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素铬的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.26.3 试剂和材料

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

- 8.26.3.2 硝酸溶液 (1+1): 量取 100 mL 硝酸 (8.26.3.1), 溶于 100 mL 水中, 混匀。
- 8.26.3.3 硝酸溶液 (1+49): 量取 20 mL 硝酸 (8.26.3.1), 溶于 980 mL 水中, 混匀。
- 8.26.3.4 过氧化氢溶液 (H_2O_2): $\varphi=30\%$ 。
- 8.26.3.5 盐酸 (HCl): $\rho=1.19\text{ g/mL}$, 优级纯。
- 8.26.3.6 王水: 100 mL 硝酸 (8.26.3.1) + 300 mL 盐酸 (8.26.3.5)。
- 8.26.3.7 铬标准储备液 ($\rho_{\text{Cr}}=100.0\text{ mg/L}$): 将基准重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h, 在干燥器中放冷, 称取 $(0.2829\pm 0.0010)\text{ g}$, 用水溶解后, 转移到 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, 或选用市售在有效期内的有证标准溶液, 于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 避光冷藏保存, 使用时摇匀。
- 8.26.3.8 铬标准使用液 ($\rho_{\text{Cr}}=10.00\text{ mg/L}$): 吸取铬标准储备液 (8.26.3.7) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.26.3.3) 定容至标线, 摇匀, 此溶液可保存 3 个月。
- 8.26.3.9 氩气 (Ar): 纯度为 99.99%。
- 8.26.3.10 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.26.4 仪器和设备

- 8.26.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。
- 8.26.4.2 微波消解系统。
- 8.26.4.3 天平: 感量 0.0001 g 。
- 8.26.4.4 玻璃器皿: 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。洗涤后要用自来水和实验用水冲洗干净, 玻璃器皿内壁要求光洁, 防止铬被吸附。
- 8.26.4.5 尼龙筛: $0.18\text{ mm}\sim 0.15\text{ mm}$ (80 目~100 目)。
- 8.26.4.6 玛瑙研钵。

8.26.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.26.4.5) 过筛。

8.26.6 步骤

8.26.6.1 样品试验

称取 $m=0.1000\text{ g}\sim 0.3000\text{ g}$ 经 8.26.5 制备的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 2 mL 水润湿样品, 沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液 (8.26.3.4), 摇匀, 进行预消解, 待反应平稳后, 加入 10 mL 王水 (8.26.3.6), 使酸和样品充分混合均匀, 盖上盖, 拧紧, 放入微波消解炉中, 关好炉门, 选择适当的功率进行消解, 控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200\pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$, 并保持 20 min。消解结束, 待冷却后取出消解罐, 将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中, 待测。

8.26.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水, 采用和 8.26.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.26.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件, 然后进样测定。

- a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描, 测出其中铬的浓度范围。

- b) 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入铬标准使用液（8.26.3.8），用硝酸溶液（8.26.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.26.6.3.a) 所测出铬的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作液吸入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。
- c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中铬的浓度 ρ_1 。

8.26.7 计算

污泥中铬及其化合物的含量 ω_{Cr} (mg/kg)，可按式 (97) 计算：

$$\omega_{Cr} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (97)$$

式中：

ρ_1 ——在校准曲线上查得样品试液中铬及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铬及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.26.8 准确度和精密度

5 家实验室对铬及其化合物含量为 110 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 8.7%；样品加标回收率范围为 96.2%~109%。

8.26.9 质量保证和质量控制

8.26.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.26.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.26.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.26.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.26.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.26.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.27 铬及其化合物 常压消解后火焰原子吸收分光光度法

8.27.1 方法和原理

8.27.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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镇污泥中的铬及其化合物。样品测定波长为 357.9 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.030 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 5.00 mg/kg。

8.27.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，将消解液喷入空气—乙炔火焰中。在高温火焰下，铬化合物离解为基态原子，该基态原子蒸气吸收从铬空心阴极灯发射出的特征波长的光，吸收强度的大小与火焰中铬基态原子含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素铬的含量。

8.27.2 干扰和消除

本方法中，铬易形成耐高温的氧化物，其原子化效率受火焰状态和燃烧器高度的影响较大，需使用富燃烧性（还原性）火焰，燃烧器高度对铬的灵敏度有明显影响。测定时需将燃烧器高度调至最佳，使其测定灵敏度高，读数稳定，且干扰较小。铬的测定波长较多，其中 357.9 nm 线最灵敏，可测定低含量的铬。359.4 nm、360.5 nm 线灵敏度稍低于 357.9 nm 线，也可使用。但测定高含量的铬时，宜使用 425.5 nm、427.5 nm 或 429.0 nm 线。它们都处于可见光区，受分子吸收等光谱干扰较小，灵敏度比 357.9 nm 低 3 倍~5 倍。加入氯化铵可抑制铁、钴、镍、钒、铝、镁、铅等共存离子的干扰。

8.27.3 试剂和材料

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

8.27.3.2 硝酸溶液 (1+1): 量取 100 mL 硝酸 (8.27.3.1), 溶于 100 mL 水中, 混匀。

8.27.3.3 硝酸溶液 (1+499): 量取 2 mL 硝酸 (8.27.3.1), 溶于 998 mL 水中, 混匀。

8.27.3.4 硝酸溶液 (1+99): 量取 10 mL 硝酸 (8.27.3.1), 溶于 990 mL 水中, 混匀。

8.27.3.5 过氧化氢溶液 (H₂O₂): $\varphi=30\%$ 。

8.27.3.6 盐酸 (HCl): $\rho=1.19$ g/mL, 优级纯。

8.27.3.7 10%氯化铵水溶液: 准确称取 10 g 氯化铵 (NH₄Cl, 优级纯), 用少量水溶解后全量转入 100 mL 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀。

8.27.3.8 铬标准溶液 ($\rho_{Cr}=100.0$ mg/L): 将基准重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇) 于 120 °C 干燥 2 h, 在干燥器中放冷, 称取 (0.282 9±0.001 0) g, 用水溶解后转移至 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于冰箱中 2 °C~8 °C 保存, 可稳定 6 个月, 或选用市售在有效期内的有证标准溶液, 于 4 °C 避光冷藏保存, 使用时摇匀。

8.27.3.9 乙炔 (C₂H₂): 纯度为 99.9%。

8.27.3.10 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.27.4 仪器和设备

8.27.4.1 原子吸收分光光度计。

8.27.4.2 铬空心阴极灯。

8.27.4.3 空气压缩机: 备有除水、除油和除尘装置。

8.27.4.4 玻璃器皿: 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。洗涤后要用自来水和实验用水冲洗干净, 玻璃器皿内壁要求光洁, 防止铬被吸附。

8.27.4.5 电热板。

8.27.4.6 天平: 感量 0.000 1 g。

8.27.4.7 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.27.4.8 玛瑙研钵。

8.27.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.27.4.7) 过筛。

8.27.6 步骤

8.27.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100 0$ g~ $0.300 0$ g 经 8.27.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品，加入硝酸溶液（8.27.3.2）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（8.27.3.1），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（8.27.3.1）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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液（8.27.3.5），加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液（8.27.3.5），直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不大于 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸（8.27.3.6），盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水，加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤并转移至 50 mL 容量瓶中，加入 5 mL 氯化铵水溶液（8.27.3.7），冷却好后用水定容至标线 V，摇匀，待测。

8.27.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.27.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.27.6.3 校准曲线

在 100 mL 容量瓶中，分别加入适量铬标准溶液（8.27.3.8），并加入 5 mL 氯化铵水溶液（8.27.3.7），用硝酸溶液（8.27.3.3）定容至标线，配制至少 6 个标准工作溶液，其浓度分别为：0.00 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L。

8.27.6.4 测定

- 校准曲线的测定：按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后依次测量校准曲线系列溶液，记录相应的吸收强度，绘制校准曲线。
- 测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的吸收强度，依据校准曲线确定其中铬的浓度 ρ_2 。

8.27.7 计算

污泥中铬及其化合物的含量 ω_{Cr} (mg/kg)，可按式（98）计算：

$$\omega_{Cr} = \frac{(\rho_2 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (98)$$

式中：

ρ_2 ——在校准曲线上查得样品试液中铬及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铬及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V——试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

m——称取试样的质量，单位为克（g）；

f——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.27.8 精密度和准确度

6 家实验室分别对铬及其化合物含量为 47.1 mg/kg、113 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 3.03%~5.84%、1.89%~5.90%；实验室间相对标准偏差为 13.7%，11.1%；样品加标回收率范围分别为 81.5%~110%、82.0%~111%。

8.27.9 质量保证和质量控制

8.27.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.27.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

- 8.27.9.3 每10个样品应分析1个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于10%。否则应重新绘制校准曲线。
- 8.27.9.4 每批样品应至少测定10%的平行样，样品数量少于10个时，应至少测定1个平行样，测定结果相对偏差不大于20%。
- 8.27.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在80.0%~120%。
- 8.27.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.28 铬及其化合物 微波高压消解后火焰原子吸收分光光度法

8.28.1 方法和原理

8.28.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的铬及其化合物。样品测定波长为357.9 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为0.050 mg/L，当取样量为0.300 0 g，定容体积为50.0 mL时，其检出限为8.33 mg/kg。

8.28.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，将消解液喷入空气—乙炔火焰中。在高温火焰下，铬化合物离解为基态原子，该基态原子蒸气吸收从铬空心阴极灯发射出的特征波长的光，吸收强度的大小与火焰中铬基态原子含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素铬的含量。

8.28.2 干扰和消除

本方法中，铬易形成耐高温的氧化物，其原子化效率受火焰状态和燃烧器高度的影响较大，需使用富燃烧性（还原性）火焰，燃烧器高度对铬的灵敏度有明显影响。测定时需将燃烧器高度调至最佳。使其测定灵敏度高，读数稳定，且干扰较小。铬的测定波长较多，357.9 nm线最灵敏，可测定低含量的铬。359.4 nm、360.5 nm线灵敏度稍低于357.9 nm线，也可使用。但测定高含量的铬时，宜使用425.5 nm、427.5 nm或429.0 nm线。它们都处于可见光区，受分子吸收等光谱干扰较小，灵敏度是357.9 nm的1/5~1/3。加入氯化铵可抑制铁、钴、镍、钒、铝、镁、铅等共存离子的干扰。

8.28.3 试剂和材料

- 8.28.3.1 硝酸（HNO₃）： $\rho = 1.42$ g/mL，优级纯。
- 8.28.3.2 硝酸溶液（1+1）：量取100 mL硝酸（8.28.3.1），溶于100 mL水中，混匀。
- 8.28.3.3 硝酸溶液（1+499）：量取2 mL硝酸（8.28.3.1），溶于998 mL水中，混匀。
- 8.28.3.4 硝酸溶液（1+99）：量取10 mL硝酸（8.28.3.1），溶于990 mL水中，混匀。
- 8.28.3.5 过氧化氢溶液（H₂O₂）： $\varphi = 30\%$ 。
- 8.28.3.6 盐酸（HCl）： $\rho = 1.19$ g/mL，优级纯。
- 8.28.3.7 王水：100 mL硝酸（8.28.3.1）+300 mL盐酸（8.28.3.6）。
- 8.28.3.8 10%氯化铵水溶液：准确称取10 g氯化铵（NH₄Cl，优级纯），用少量水溶解后转移至100 mL容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。
- 8.28.3.9 铬标准溶液（ $\rho_{Cr} = 100.0$ mg/L）：将基准重铬酸钾（K₂Cr₂O₇）于120℃干燥2 h，在干燥器中放冷，称取（0.282 9±0.001 0）g，用水溶解后转移至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于冰箱中2℃~8℃保存，可保存6个月，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于4℃避光冷藏保存，使用时摇匀。
- 8.28.3.10 乙炔（C₂H₂）：纯度为99.9%。
- 8.28.3.11 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为GB/T 6682中规定的二级水。

8.28.4 仪器和设备

- 8.28.4.1 原子吸收分光光度计。
- 8.28.4.2 铬空心阴极灯。
- 8.28.4.3 空气压缩机：备有除水、除油和除尘装置。
- 8.28.4.4 微波消解系统。
- 8.28.4.5 玻璃器皿：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。洗涤后要用自来水和实验用水冲洗干净，玻璃器皿内壁要求光洁，防止铬被吸附。
- 8.28.4.6 天平：感量 0.000 1 g。
- 8.28.4.7 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80 目~100 目）。
- 8.28.4.8 玛瑙研钵。

8.28.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.28.4.7）过筛。

8.28.6 步骤

8.28.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0\ \text{g}\sim 0.300\ 0\ \text{g}$ 经 8.28.5 制备的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 2 mL 水润湿样品，沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液（8.28.3.5），摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入 10 mL 王水（8.28.3.7），使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200\pm 5)\text{°C}$ ，并保持 20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤并转移至 50 mL 容量瓶中，加入 5 mL 氯化铵水溶液（8.28.3.8），然后用水定容至标线 V，摇匀，待测。

8.28.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.28.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.28.6.3 校准曲线

在 100 mL 容量瓶中，分别加入适量铬标准溶液（8.28.3.9），然后分别加入 5 mL 氯化铵水溶液（8.28.3.8），用硝酸溶液（8.28.3.3）定容至标线，配制至少 6 个标准工作溶液，其浓度分别为：0.00 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L。

8.28.6.4 测定

- 校准曲线的测定：按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，依次测量校准曲线系列溶液，记录相应的吸收强度，绘制校准曲线。
- 测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的吸收强度，依据校准曲线确定其中铬的含量 ρ_3 。

8.28.7 计算

污泥中铬及其化合物的含量 ω_{Cr} (mg/kg)，可按式 (99) 计算：

$$\omega_{\text{Cr}} = \frac{(\rho_3 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (99)$$

式中：

ρ_3 ——在校准曲线上查得样品试液中铬及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铬及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.28.8 准确度和精密度

5 家实验室分别对铬及其化合物含量为 42.8 mg/kg、116 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.69%~7.47%、2.1%~4.9%；实验室间相对标准偏差为 5.91%，14.2%；样品加标回收率范围分别为 95.0%~116%、84.0%~118%。

8.28.9 质量保证和质量控制

8.28.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.28.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.28.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.28.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.28.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.28.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.29 镉及其化合物 常压消解后火焰原子吸收分光光度法

8.29.1 方法和原理

8.29.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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镇污泥中的镉及其化合物。样品测定波长为 228.8 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.050 mg/L，当取样量为 1.000 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 2.50 mg/kg。

8.29.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，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发射出的特征波长的光，吸收强度的大小与火焰中镉基态原子含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素镉的含量。

8.29.2 干扰和消除

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。

8.29.3 试剂和材料

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

8.29.3.2 硝酸溶液（1+1）：量取 100 mL 硝酸（8.29.3.1），溶于 100 mL 水中，混匀。

8.29.3.3 硝酸溶液（1+499）：量取 2 mL 硝酸（8.29.3.1），溶于 998 mL 水中，混匀。

8.29.3.4 硝酸溶液（1+99）：量取 10 mL 硝酸（8.29.3.1），溶于 990 mL 水中，混匀。

8.29.3.5 过氧化氢溶液（H₂O₂）： $\rho = 30\%$ 。

8.29.3.6 盐酸（HCl）： $\rho = 1.19$ g/mL，优级纯。

8.29.3.7 镉标准储备液 ($\rho_{Cd}=1\ 000\ \text{mg/L}$): 准确称取 $(1.000\ 0\pm 0.000\ 1)\ \text{g}$ 光谱纯金属镉于烧杯中, 加入硝酸溶液 (8.29.3.2) 20 mL, 温热, 待完全溶解后, 转移至 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, 或选用市售在有效期内的有证标准溶液, 于 4 °C 避光冷藏保存, 使用时摇匀。

8.29.3.8 镉标准中间液 ($\rho_{Cd}=100.0\ \text{mg/L}$): 吸取镉标准储备液 (8.29.3.7) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.29.3.4) 定容至标线, 摇匀。

8.29.3.9 镉标准使用液 ($\rho_{Cd}=10.00\ \text{mg/L}$): 吸取镉标准中间液 (8.29.3.8) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.29.3.4) 定容至标线, 摇匀, 此溶液可保存 3 个月。

8.29.3.10 乙炔 (C_2H_2): 纯度为 99.9%。

8.29.3.11 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.29.4 仪器和设备

8.29.4.1 原子吸收分光光度计。

8.29.4.2 镉空心阴极灯。

8.29.4.3 空气压缩机: 备有除水、除油和除尘装置。

8.29.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.29.4.5 电热板。

8.29.4.6 天平: 感量 0.000 1 g。

8.29.4.7 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.29.4.8 玛瑙研钵。

8.29.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.29.4.7) 过筛。

8.29.6 步骤

8.29.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0\ \text{g}\sim 1.000\ 0\ \text{g}$ 经 8.29.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品, 加入硝酸溶液 (8.29.3.2) 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 (8.29.3.1), 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 (8.29.3.1) 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 2 mL 水和 1 mL 过氧化氢溶液 (8.29.3.5), 加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液 (8.29.3.5), 直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不大于 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸 (8.29.3.6), 盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水, 加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50\ \text{mL}$ 容量瓶中, 待测。

8.29.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水, 采用和 8.29.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.29.6.3 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 (8.29.3.9), 用硝酸溶液 (8.29.3.3) 定容至

标线，配制至少 6 个标准工作溶液。其各点浓度为：0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L。

8.29.6.4 测定

- a) 校准曲线的测定：按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后依次测量校准曲线系列溶液，记录相应的吸收强度，绘制校准曲线。
- b) 测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的吸收强度，依据校准曲线确定其中镉的含量 ρ 。

8.29.7 计算

污泥中镉及其化合物的含量 ω_{Cd} (mg/kg)，可按式 (100) 计算：

$$\omega_{\text{Cd}} = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (100)$$

式中：

- ρ ——在校准曲线上查得样品试液中镉及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；
 - ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中镉及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；
 - V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；
 - m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；
 - f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。
- 计算结果保留三位有效数字。

8.29.8 精密度和准确度

5 家实验室分别对镉及其化合物含量为 3.42 mg/kg、4.11 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 6.1%、4.9%；样品加标回收率范围为 86.9%~103%。

8.29.9 质量保证和质量控制

- 8.29.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。
- 8.29.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- 8.29.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。
- 8.29.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。
- 8.29.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。
- 8.29.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.30 镉及其化合物 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.30.1 方法和原理

8.30.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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城镇污泥中的镉及其化合物。样品测定波长为 214.44 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.009 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 1.50 mg/kg。

8.30.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，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，谱线强度与试样中镉的含量成正比，

可从校准曲线中查得被测元素镉的含量。

8.30.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素镉的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.30.3 试剂和材料

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

8.30.3.2 硝酸溶液 (1+1): 量取 100 mL 硝酸 (8.30.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。

8.30.3.3 硝酸溶液 (1+49): 量取 20 mL 硝酸 (8.30.3.1)，溶于 980 mL 水中，混匀。

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

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

8.30.3.6 镉标准储备液 ($\rho_{\text{Cd}}=1\ 000 \text{ mg/L}$): 准确称取 $(1.000\ 0\pm 0.000\ 1) \text{ g}$ 光谱纯金属镉于烧杯中，加入硝酸溶液 (8.30.3.2) 20 mL，温热，待完全溶解后，转移至 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，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于 4 °C 避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.30.3.7 镉标准中间液 ($\rho_{\text{Cd}}=100.0 \text{ mg/L}$): 吸取镉标准储备液 (8.30.3.6) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.30.3.3) 定容至标线，摇匀。

8.30.3.8 镉标准使用液 ($\rho_{\text{Cd}}=10.00 \text{ mg/L}$): 吸取镉标准中间液 (8.30.3.7) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.30.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。

8.30.3.9 氩气 (Ar): 纯度为 99.99%。

8.30.3.10 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.30.4 仪器和设备

8.30.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.30.4.2 电热板。

8.30.4.3 天平: 感量 0.000 1 g。

8.30.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.30.4.5 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.30.4.6 玛瑙研钵。

8.30.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛 (8.30.4.5) 过筛。

8.30.6 步骤

8.30.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0 \text{ g}\sim 0.300\ 0 \text{ g}$ 经 8.30.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品，加入硝酸溶液 (8.30.3.2) 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 (8.30.3.1)，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 (8.30.3.1) 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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液（8.30.3.4），加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液（8.30.3.4），直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不大于 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸（8.30.3.5），盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水，加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50$ mL 容量瓶中，待测。

8.30.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.30.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.30.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

- a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中镉的浓度范围。
- b) 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入镉标准使用液（8.30.3.8），用硝酸溶液（8.30.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.30.6.3.a) 所测出镉的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作液吸入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。
- c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中镉的浓度 ρ_1 。

8.30.7 计算

污泥中镉及其化合物的含量 ω_{cd} (mg/kg)，可按式 (101) 计算：

$$\omega_{cd} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (101)$$

式中：

- ρ_1 ——在校准曲线上查得样品试液中镉及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；
- ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中镉及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；
- V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；
- m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；
- f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.30.8 准确度和精密度

4 家实验室分别对镉及其化合物含量为 2.35 mg/kg、3.05 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 9%、2.3%；样品加标回收率范围为 90.2%~108%。

8.30.9 质量保证和质量控制

8.30.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.30.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.30.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.30.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.30.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.30.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.31 镉及其化合物 微波高压消解后火焰原子吸收分光光度法

8.31.1 方法和原理

8.31.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的镉及其化合物。样品测定波长为 228.8 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.050 mg/L，当取样量为 1.000 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 2.50 mg/kg。

8.31.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，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发射出的特征波长的光，吸收强度的大小与火焰中镉基态原子含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素镉的含量。

8.31.2 干扰和消除

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。

8.31.3 试剂和材料

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

8.31.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取 100 mL 硝酸 (8.31.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。

8.31.3.3 硝酸溶液 (1+499)：量取 2 mL 硝酸 (8.31.3.1)，溶于 998 mL 水中，混匀。

8.31.3.4 硝酸溶液 (1+99)：量取 10 mL 硝酸 (8.31.3.1)，溶于 990 mL 水中，混匀。

8.31.3.5 过氧化氢溶液 (H₂O₂)： $\varphi = 30\%$ 。

8.31.3.6 盐酸 (HCl)： $\rho = 1.19$ g/mL，优级纯。

8.31.3.7 王水：100 mL 硝酸 (8.31.3.1) + 300 mL 盐酸 (8.31.3.6)。

8.31.3.8 镉标准储备液 ($\rho_{Cd} = 1\ 000$ mg/L)：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 (8.31.3.2) 20 mL，温热，待完全溶解后，转移至 1 000 mL 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，将此溶液转入聚乙烯瓶中保存，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于 4 ℃ 避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.31.3.9 镉标准中间液 ($\rho_{Cd} = 100.0$ mg/L)：吸取镉标准储备液 (8.31.3.8) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.31.3.4) 定容至标线，摇匀。

8.31.3.10 镉标准使用液 ($\rho_{Cd} = 10.00$ mg/L)：吸取镉标准中间液 (8.31.3.9) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.31.3.4) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。

8.31.3.11 乙炔 (C₂H₂)：纯度为 99.9%。

8.31.3.12 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.31.4 仪器和设备

8.31.4.1 原子吸收分光光度计。

8.31.4.2 镉空心阴极灯。

8.31.4.3 空气压缩机：备有除水、除油和除尘装置。

8.31.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.31.4.5 微波消解系统。

8.31.4.6 天平：感量 0.000 1 g。

8.31.4.7 尼龙筛：0.18 mm ~ 0.15 mm (80 目 ~ 100 目)。

8.31.4.8 玛瑙研钵。

8.31.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.31.4.7）过筛。

8.31.6 步骤

8.31.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000\text{ g}\sim 1.0000\text{ g}$ 经 8.31.5 制备的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 2 mL 水润湿样品，沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液（8.31.3.5），摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入 10 mL 王水（8.31.3.7），使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200\pm 5)^{\circ}\text{C}$ ，并保持 20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中，待测。

8.31.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.31.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.31.6.3 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（8.31.3.10），用硝酸溶液（8.31.3.3）定容至标线，配制至少 6 个标准工作溶液。其各点浓度为：0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L。

8.31.6.4 测定

- a) 校准曲线的测定：按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后依次测量校准曲线系列溶液，记录相应的吸收强度，绘制校准曲线。
- b) 测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的吸收强度，在校准曲线上查得相应的镉的含量 ρ_2 。

8.31.7 计算

污泥中镉及其化合物的含量 ω_{Cd} (mg/kg)，可按式 (102) 计算：

$$\omega_{\text{Cd}} = \frac{(\rho_2 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (102)$$

式中：

ρ_2 ——在校准曲线上查得样品试液中镉及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中镉及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.31.8 精密度和准确度

4 家实验室分别对镉及其化合物含量为 3.82 mg/kg、5.19 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间

相对标准偏差分别为 7.4%、7.6%；样品加标回收率范围为 91.9%~112%。

8.31.9 质量保证和质量控制

8.31.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.31.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.31.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.31.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.31.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.31.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.32 镉及其化合物 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.32.1 方法和原理

8.32.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的镉及其化合物。样品测定波长为 214.44 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.005 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 0.833 mg/kg。

8.32.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，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，谱线强度与试样中镉的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素镉的含量。

8.32.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素镉的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.32.3 试剂和材料

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

8.32.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取 100 mL 硝酸 (8.32.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。

8.32.3.3 硝酸溶液 (1+49)：量取 20 mL 硝酸 (8.32.3.1)，溶于 980 mL 水中，混匀。

8.32.3.4 过氧化氢溶液 (H₂O₂)： $\varphi = 30\%$ 。

8.32.3.5 盐酸 (HCl)： $\rho = 1.19$ g/mL，优级纯。

8.32.3.6 王水：100 mL 硝酸 (8.32.3.1) + 300 mL 盐酸 (8.32.3.5)。

8.32.3.7 镉标准储备液 ($\rho_{Cd} = 1\ 000$ mg/L)：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 (8.32.3.2) 20 mL，温热，待完全溶解后，转移至 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，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于 4 °C 避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.32.3.8 镉标准中间液 ($\rho_{Cd} = 100.0$ mg/L)：将镉标准储备液 (8.32.3.7) 10.00 mL 吸入 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.32.3.3) 定容至标线，摇匀。

8.32.3.9 镉标准使用液 ($\rho_{Cd} = 10.00$ mg/L)：吸取镉标准中间液 (8.32.3.8) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.32.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。

8.32.3.10 氩气 (Ar)：纯度为 99.99%。

8.32.3.11 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.32.4 仪器和设备

8.32.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.32.4.2 微波消解系统。

8.32.4.3 天平：感量 0.000 1 g。

8.32.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液（1+4）浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.32.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80 目~100 目）。

8.32.4.6 玛瑙研钵。

8.32.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.32.4.5）过筛。

8.32.6 步骤

8.32.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000\text{ g}\sim 0.3000\text{ g}$ 经 8.32.5 制备的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 2 mL 水润湿样品，沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液（8.32.3.4），摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入 10 mL 王水（8.32.3.6），使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200\pm 5)^\circ\text{C}$ ，并保持 20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中，待测。

8.32.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.32.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.32.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中镉的浓度范围。

b) 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入镉标准使用液（8.32.3.9），用硝酸溶液（8.32.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.32.6.3.a) 所测出镉的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作液吸入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。

c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中镉的浓度 ρ_3 。

8.32.7 计算

污泥中镉及其化合物的含量 ω_{Cd} (mg/kg)，可按式 (103) 计算：

$$\omega_{\text{Cd}} = \frac{(\rho_3 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (103)$$

式中：

ρ_3 ——在校准曲线上查得样品试液中镉及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中镉及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.32.8 准确度和精密度

4 家实验室分别对镉及其化合物含量为 2.92 mg/kg、3.41 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 3.5%、3%；样品加标回收率范围为 93.3%~105%。

8.32.9 质量保证和质量控制

8.32.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.32.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.32.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.32.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.32.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.32.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.33 钡及其化合物 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.33.1 方法和原理

8.33.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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城镇污泥中的钡及其化合物。样品测定波长为 445.40 nm，本方法消解液的检出限为 0.006 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 1.00 mg/kg。

8.33.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬，被分析元素钡在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线，谱线强度与试样中钡的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素钡的含量。

8.33.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素钡的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.33.3 试剂和材料

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

8.33.3.2 硝酸溶液（1+1）：量取 100 mL 硝酸（8.33.3.1），溶于 100 mL 水中，混匀。

8.33.3.3 硝酸溶液（1+49）：量取 20 mL 硝酸（8.33.3.1），溶于 980 mL 水中，混匀。

8.33.3.4 过氧化氢溶液（H₂O₂）： $\varphi = 30\%$ 。

8.33.3.5 盐酸（HCl）： $\rho = 1.19$ g/mL，优级纯。

8.33.3.6 盐酸溶液（1 mol/L）：量取 100 mL 盐酸（8.33.3.5），溶于 1 100 mL 水中，混匀。

8.33.3.7 钡标准储备液（ $\rho_{Ba} = 1\ 000$ mg/L）：将氯化钡（BaCl₂·2H₂O）预先在干燥器中放置 2 d，除去水分，准确称取（1.777 9±0.001 0）g，置于 50 mL 烧杯中，加少量水，搅拌溶解后加入 1 mol/L 盐酸（8.33.3.6）5 mL，转移至 100 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，或购买市售在有效期内有效标准溶液，于 4℃ 避光冷藏保存，使用时

摇匀。

8.33.3.8 钡标准中间液 ($\rho_{\text{Ba}}=100.0 \text{ mg/L}$): 将钡标准储备液 (8.33.3.7) 10.00 mL 吸入 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.33.3.3) 定容至标线, 摇匀。

8.33.3.9 钡标准使用液 ($\rho_{\text{Ba}}=10.00 \text{ mg/L}$): 吸取钡标准中间液 (8.33.3.8) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.33.3.3) 定容至标线, 摇匀, 此溶液可保存 3 个月。

8.33.3.10 氩气 (Ar): 纯度为 99.99%。

8.33.3.11 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.33.4 仪器和设备

8.33.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.33.4.2 电热板。

8.33.4.3 天平: 感量 0.000 1 g。

8.33.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (I+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.33.4.5 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.33.4.6 玛瑙研钵。

8.33.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.33.4.5) 过筛。

8.33.6 步骤

8.33.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000 \text{ g} \sim 0.3000 \text{ g}$ 经 8.33.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品, 加入硝酸溶液 (8.33.3.2) 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 (8.33.3.1), 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 (8.33.3.1) 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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液 (8.33.3.4), 加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液 (8.33.3.4), 直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不大于 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸 (8.33.3.5), 盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水, 加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50 \text{ mL}$ 容量瓶中, 待测。

8.33.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水, 采用和 8.33.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.33.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件, 然后进样测定。

a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描, 测出其中钡的浓度范围。

b) 校准曲线: 在 50 mL 容量瓶中加入钡标准使用液 (8.33.3.9), 用硝酸溶液 (8.33.3.3) 定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液, 其浓度范围应包括由步骤 8.33.6.3.a) 所测出钡的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作溶液吸入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。

c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中钡的浓度 ρ 。

8.33.7 计算

污泥中钡及其化合物的含量 ω_{Ba} (mg/kg)，可按式 (104) 计算：

$$\omega_{Ba} = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (104)$$

式中：

ρ ——在校准曲线上查得样品试液中钡及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中钡及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.33.8 准确度和精密度

6 家实验室分别对钡及其化合物含量为 508 mg/kg、888 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.43%~3.13%、0.49%~2.77%；实验室间相对标准偏差分别为 7.78%、9.89%；样品加标回收率范围分别为 86.3%~109%、82.8%~105%。

8.33.9 质量保证和质量控制

8.33.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.33.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.33.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.33.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.33.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.33.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.34 钡及其化合物 常压消解后石墨炉原子吸收分光光度法

8.34.1 方法和原理

8.34.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，用石墨炉原子吸收法测定城镇污泥中的钡及其化合物。样品测定波长为 553.6 nm，本方法消解液的检出限为 0.500 $\mu\text{g/L}$ ，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 83.3 $\mu\text{g/kg}$ 。

8.34.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，将消解液注入石墨炉中，经过蒸发、被干燥、灰化并原子化，成为基态原子蒸气，对元素空心阴极灯或无极放电灯发射的特征辐射进行选择吸收，其吸收强度与试液中钡的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素钡的含量。

8.34.2 干扰和消除

本方法中一些阳离子有不同的干扰。本方法允许存在干扰离子的浓度 (mg/L) 为：钾 500、钠

500、镁 500、锰 25、铬 10、铁 2.5、锌 2.5、铝 2。当试样中 Ca^{2+} 的浓度大于 5 mg/L，对钡的测定产生正干扰。当注入原子化器的 Ca^{2+} 的浓度在 100 mg/L~300 mg/L 时，钙对钡的干扰不随钙浓度变化而变化，根据钙的特性，加入化学改进剂硝酸钙溶液，既可以消除记忆效应又可以提高灵敏度。

8.34.3 试剂和材料

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

8.34.3.2 硝酸溶液 (1+1): 量取 100 mL 硝酸 (8.34.3.1), 溶于 100 mL 水中, 混匀。

8.34.3.3 硝酸溶液 (1+199): 量取 5 mL 硝酸 (8.34.3.1), 溶于 995 mL 水中, 混匀。

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

8.34.3.5 盐酸 (HCl): $\rho=1.19$ g/mL, 优级纯。

8.34.3.6 盐酸溶液 (1 mol/L): 量取 100 mL 盐酸 (8.34.3.5), 溶于 1 100 水中, 混匀。

8.34.3.7 钡标准储备液 ($\rho_{\text{Ba}}=1\ 000$ mg/L): 将氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 预先在干燥器中放置 2d, 除去水分, 准确称取 ($1.777\ 9 \pm 0.001\ 0$) g, 置于 50 mL 烧杯中, 加少量水, 搅拌溶解后加入 1 mol/L 盐酸溶液 (8.34.3.6) 5 mL, 转移至 100 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, 或购买市售在有效期内有证标准溶液, 于 4 °C 避光冷藏保存, 使用时摇匀。

8.34.3.8 钡标准中间液 ($\rho_{\text{Ba}}=10.00$ mg/L): 吸取钡标准储备液 (8.34.3.7) 10.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.34.3.3) 定容至标线, 摇匀, 此溶液可保存 3 个月。

8.34.3.9 钡标准使用液 ($\rho_{\text{Ba}}=400.0$ $\mu\text{g/L}$): 吸取钡标准中间液 (8.34.3.8) 10.00 mL 于 250 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.34.3.3) 定容至标线, 摇匀, 现用现配。

8.34.3.10 硝酸钙溶液 ($\rho_{\text{Ca}}=500$ mg/L): 准确称取 0.295 g 硝酸钙 [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 优级纯], 用硝酸 (8.34.3.3) 溶解并定容至 100 mL, 摇匀。

8.34.3.11 氩气 (Ar): 纯度为 99.99%。

8.34.3.12 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.34.4 仪器和设备

8.34.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

8.34.4.2 电热板。

8.34.4.3 天平: 感量 0.000 1 g。

8.34.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.34.4.5 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.34.4.6 玛瑙研钵。

8.34.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.34.4.5) 过筛。

8.34.6 步骤

8.34.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0$ g~ $0.300\ 0$ g 经 8.34.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品, 加入硝酸溶液 (8.34.3.2) 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 (8.34.3.1), 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（8.34.3.1）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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液（8.34.3.4），加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液（8.34.3.4），直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不大于 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸（8.34.3.5），盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水，加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤用水定容至 $V=50$ mL 容量瓶中，待测。

8.34.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.34.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.34.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

- 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入钡标准使用液（8.34.3.9），用硝酸溶液（8.34.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，将所配制好的 6 个浓度标准工作液注入石墨炉中进行测定，根据吸收强度和浓度绘制标准曲线。
- 将空白试液和样品试液吸入石墨炉中进行测定，依据校准曲线确定其中钡的浓度 ρ_1 。
- 根据样品分析过程中背景干扰，确定是否需要加入 10% 体积的基体改进剂硝酸钙溶液（8.34.3.10）。若样品中加入基体改进剂，所使用的校准曲线系列溶液配制时也应按比例加入。

8.34.7 计算

污泥中钡及其化合物的含量 ω_{Ba} (mg/kg)，可按式（105）计算：

$$\omega_{Ba} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (105)$$

式中：

ρ_1 ——在校准曲线上查得样品试液中钡及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中钡及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.34.8 准确度和精密度

3 家实验室分别对钡及其化合物含量为 448 mg/kg、838 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.02%~8.91%、0.90%~6.24%；实验室间相对标准偏差分别为 1.49%、0.73%；样品加标回收率范围分别为 79.5%~127%、60.7%~94.6%。

8.34.9 质量保证和质量控制

8.34.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.34.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.34.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.34.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.34.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 70.0%~130%。

8.34.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.35 钡及其化合物 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.35.1 方法和原理

8.35.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的钡及其化合物。样品测定波长为 455.4 nm，本方法的消解液检出限为 0.005 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 0.83 mg/kg。

8.35.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬，被分析元素钡在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线，谱线强度与试样中钡的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素钡的含量。

8.35.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素钡的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.35.3 试剂和材料

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

8.35.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取 100 mL 硝酸 (8.35.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。

8.35.3.3 硝酸溶液 (1+49)：量取 20 mL 硝酸 (8.35.3.1)，溶于 980 mL 水中，混匀。

8.35.3.4 过氧化氢溶液 (H₂O₂)： $\varphi = 30\%$ 。

8.35.3.5 盐酸 (HCl)： $\rho = 1.19$ g/mL，优级纯。

8.35.3.6 盐酸溶液 (1 mol/L)：量取 100 mL 盐酸 (8.35.3.5)，溶于 1 100 mL 水中，混匀。

8.35.3.7 王水：100 mL 硝酸 (8.35.3.1) + 300 mL 盐酸 (8.35.3.5)。

8.35.3.8 钡标准储备液 ($\rho_{Ba} = 1\ 000$ mg/L)：将氯化钡 (BaCl₂ · 2H₂O) 预先在干燥器中放置 2d，除去水分，准确称取 (1.777 9 ± 0.001 0) g，置于 50 mL 烧杯中，加少量水，搅拌溶解后加入 1 mol/L 盐酸 (8.35.3.6) 5 mL，转移至 100 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，或购买市售在有效期内有效标准溶液，于 4 °C 避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.35.3.9 钡标准中间液 ($\rho_{Ba} = 100.0$ mg/L)：吸取钡标准储备液 (8.35.3.8) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.35.3.3) 定容至标线，摇匀。

8.35.3.10 钡标准使用液 ($\rho_{Ba} = 10.00$ mg/L)：吸取钡标准中间液 (8.35.3.9) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.35.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。

8.35.3.11 氩气 (Ar)：纯度为 99.99%。

8.35.3.12 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.35.4 仪器和设备

8.35.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.35.4.2 微波消解系统。

8.35.4.3 天平：感量 0.000 1 g。

8.35.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.35.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.35.4.6 玛瑙研钵。

8.35.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.35.4.5）过筛。

8.35.6 步骤

8.35.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000\text{ g}\sim 0.3000\text{ g}$ 经 8.35.5 制备的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 2 mL 水润湿样品，沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液（8.35.3.4），摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入 10 mL 王水（8.35.3.7），使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200\pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$ ，并保持 20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中，待测。

8.35.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.35.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.35.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

- 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中钡的浓度范围。
- 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入钡标准使用液（8.35.3.10），用硝酸溶液（8.35.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.35.6.3.a) 所测出钡的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作溶液吸入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。
- 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中钡的浓度 ρ_2 。

8.35.7 计算

污泥中钡及其化合物的含量 ω_{Ba} (mg/kg)，可按式 (106) 计算：

$$\omega_{\text{Ba}} = \frac{(\rho_2 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (106)$$

式中：

ρ_2 ——在校准曲线上查得样品试液中钡及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中钡及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.35.8 准确度和精密度

8 家实验室分别对钡及其化合物含量为 501 mg/kg、894 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.49%~3.22%、0.42%~4.64%；实验室间相对标准偏差分别为 9.29%、9.51%；样品加标回收率范围分别为 81.3%~108%、82.8%~109%。

8.35.9 质量保证和质量控制

- 8.35.9.1 每批样品做不应少于1个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。
- 8.35.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- 8.35.9.3 每10个样品应分析1个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于10%。否则应重新绘制校准曲线。
- 8.35.9.4 每批样品应至少测定10%的平行样，样品数量少于10个时，应至少测定1个平行样，测定结果相对偏差不大于20%。
- 8.35.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在80.0%~120%。
- 8.35.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.36 钡及其化合物 微波高压消解后石墨炉原子吸收分光光度法

8.36.1 方法和原理

- 8.36.1.1 方法：城镇污泥经王水—过氧化氢微波高压消解后，用石墨炉原子吸收法测定城镇污泥中的钡及其化合物。样品测定波长为553.6 nm，本方法消解液的检出限为0.490 $\mu\text{g/L}$ ，当取样量为0.3000 g，定容体积为50.0 mL时，其检出限为81.7 $\mu\text{g/kg}$ 。
- 8.36.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，将消解液注入石墨炉中，经过蒸发、被干燥、灰化并原子化，成为基态原子蒸气，对元素空心阴极灯或无极放电灯发射的特征辐射进行选择吸收，其吸收强度与试液中钡的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素钡的含量。

8.36.2 干扰和消除

本方法中一些阳离子有不同的干扰。本方法允许存在干扰离子的浓度 (mg/L) 为：钾500、钠500、镁500、锰25、铬10、铁2.5、锌2.5、铝2。当试样中 Ca^{2+} 的浓度大于5 mg/L，对钡的测定产生正干扰。当注入原子化器的 Ca^{2+} 的浓度在100 mg/L~300 mg/L时，钙对钡的干扰不随钙浓度变化而变化，根据钙的特性，加入化学改进剂硝酸钙溶液可消除记忆效应，提高灵敏度。

8.36.3 试剂和材料

- 8.36.3.1 硝酸 (HNO_3)： $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 8.36.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取100 mL硝酸 (8.36.3.1)，溶于100 mL水中，混匀。
- 8.36.3.3 硝酸溶液 (1+199)：量取5 mL硝酸 (8.36.3.1)，溶于995 mL水中，混匀。
- 8.36.3.4 过氧化氢溶液 (H_2O_2)： $\varphi = 30\%$ 。
- 8.36.3.5 盐酸 (HCl)： $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 8.36.3.6 盐酸溶液 (1 mol/L)：量取100 mL盐酸 (8.36.3.5)，溶于1 100 mL水中，混匀。
- 8.36.3.7 王水：100 mL硝酸 (8.36.3.1) + 300 mL盐酸 (8.36.3.5)。
- 8.36.3.8 钡标准储备液 ($\rho_{\text{Ba}} = 1\ 000 \text{ mg/L}$)：将氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 预先在干燥器中放置2d，除去水分，准确称取 $(1.777\ 9 \pm 0.001\ 0) \text{ g}$ ，置于50 mL烧杯中，加少量水，搅拌溶解后加入1 mol/L盐酸 (8.36.3.6) 5 mL，转移至100 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，或购买市售在有效期内有效标准溶液，于4 $^{\circ}\text{C}$ 避光冷藏保存，使用时摇匀。
- 8.36.3.9 钡标准中间液 ($\rho_{\text{Ba}} = 10.00 \text{ mg/L}$)：吸取钡标准储备液 (8.36.3.8) 10.00 mL于1 000 mL容量瓶中，用硝酸溶液 (8.36.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存3个月。
- 8.36.3.10 钡标准使用液 ($\rho_{\text{Ba}} = 400.0 \mu\text{g/L}$)：吸取钡标准中间液 (8.36.3.9) 10.00 mL于250 mL容量瓶中，用硝酸溶液 (8.36.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液现用现配。

8.36.3.11 硝酸钙溶液 ($\rho_{Ca} = 500 \text{ mg/L}$): 准确称取 0.295 g 硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 优级纯], 用硝酸 (8.36.3.3) 溶解并定容至 100 mL, 摇匀。

8.36.3.12 氩气 (Ar): 纯度为 99.99%。

8.36.3.13 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.36.4 仪器和设备

8.36.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

8.36.4.2 微波消解系统。

8.36.4.3 天平: 感量 0.000 1 g。

8.36.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.36.4.5 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.36.4.6 玛瑙研钵。

8.36.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.36.4.5) 过筛。

8.36.6 步骤

8.36.6.1 样品试液的制备

称取 $m = 0.100 0 \text{ g} \sim 0.300 0 \text{ g}$ 经 8.36.5 制备的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 2 mL 水润湿样品, 沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液 (8.36.3.4), 摇匀, 进行预消解, 待反应平稳后, 加入 10 mL 王水 (8.36.3.7), 使酸和样品充分混合均匀, 盖上盖, 拧紧, 放入微波消解炉中, 关好炉门, 选择适当的功率进行消解, 控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$, 并保持 20 min。消解结束, 待冷却后取出消解罐, 将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V = 50 \text{ mL}$ 容量瓶中, 待测。

8.36.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水, 采用和 8.36.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.36.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件, 然后进样测定。

a) 校准曲线: 在 50 mL 容量瓶中加入钡标准使用液 (8.36.3.10), 用硝酸溶液 (8.36.3.3) 定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液, 将所配制好的 6 个浓度标准工作液注入石墨炉中进行测定, 根据吸收强度和浓度绘制校准曲线。

b) 将空白试液和样品试液注入石墨炉中进行测定, 依据校准曲线测定其中钡的浓度 ρ_3 。

c) 根据样品分析过程中背景干扰, 确定是否需要加入 10% 体积的基体改进剂硝酸钙溶液 (8.36.3.11)。若样品中加入基体改进剂, 则所使用的校准曲线系列溶液配制时也应按比例加入。

8.36.7 计算

污泥中钡及其化合物的含量 ω_{Ba} (mg/kg), 可按式 (107) 计算:

$$\omega_{\text{Ba}} = \frac{(\rho_3 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (107)$$

式中：

ρ_3 ——在校准曲线上查得样品试液中钡及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中钡及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.36.8 准确度和精密度

4 家实验室分别对钡及其化合物含量为 451 mg/kg、810 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.97%~8.13%、0.69%~4.97%；实验室间相对标准偏差分别为 3.09%、5.70%；样品加标回收率范围分别为 71.8%~110%、78.3%~118%。

8.36.9 质量保证和质量控制

8.36.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.36.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.36.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.36.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.36.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 70.0%~120%。

8.36.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.37 铍及其化合物 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.37.1 方法和原理

8.37.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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城镇污泥中的铍及其化合物。样品测定波长为 313.04 nm，本方法消解液的检出限为 0.016 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 2.67 mg/kg。

8.37.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬，被分析元素铍在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线，谱线强度与试样中铍的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素铍的含量。

8.37.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素铍的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.37.3 试剂和材料

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

8.37.3.2 硝酸溶液（1+1）：量取 100 mL 硝酸（8.37.3.1），溶于 100 mL 水中，混匀。

8.37.3.3 硝酸溶液（1+49）：量取 20 mL 硝酸（8.37.3.1），溶于 980 mL 水中，混匀。

- 8.37.3.4 过氧化氢溶液 (H_2O_2): $\varphi=30\%$ 。
- 8.37.3.5 盐酸 (HCl): $\rho=1.19\text{ g/mL}$, 优级纯。
- 8.37.3.6 铍标准储备液 ($\rho_{\text{Be}}=1\ 000\text{ mg/L}$): 在含有 2 mL 硫酸的水中溶解 19.656 g 四水硫酸铍 ($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀, 或购买市售在有效期内内有证标准溶液, 于 4 °C 避光冷藏保存, 使用时摇匀。
- 8.37.3.7 铍标准中间液 ($\rho_{\text{Be}}=100.0\text{ mg/L}$): 吸取铍标准储备液 (8.37.3.6) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.37.3.3) 定容至标线, 摇匀。
- 8.37.3.8 铍标准使用液 ($\rho_{\text{Be}}=10.00\text{ mg/L}$): 吸取铍标准中间液 (8.37.3.7) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.37.3.3) 定容至标线, 摇匀, 此溶液可保存 3 个月。
- 8.37.3.9 氩气 (Ar): 纯度为 99.99%。
- 8.37.3.10 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.37.4 仪器和设备

- 8.37.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。
- 8.37.4.2 电热板。
- 8.37.4.3 天平: 感量 0.000 1 g。
- 8.37.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。
- 8.37.4.5 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。
- 8.37.4.6 玛瑙研钵。

8.37.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.37.4.5) 过筛。

8.37.6 步骤

8.37.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0\text{ g}\sim 0.300\ 0\text{ g}$ 经 8.37.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品, 加入硝酸溶液 (8.37.3.2) 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 (8.37.3.1), 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 (8.37.3.1) 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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液 (8.37.3.4), 加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液 (8.37.3.4), 直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不应超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸 (8.37.3.5), 盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水, 加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中, 待测。

8.37.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水, 采用和 8.37.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.37.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件, 然后进样测定。

- a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中铍的浓度范围。
- b) 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入铍标准使用液（8.37.3.8），用硝酸溶液（8.37.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.37.6.3.a) 所测出铍的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作溶液吸入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。
- c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中铍的浓度 ρ 。

8.37.7 计算

污泥中铍及其化合物的含量 ω_{Be} (mg/kg)，可按式 (108) 计算：

$$\omega_{\text{Be}} = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (108)$$

式中：

- ρ ——在校准曲线上查得样品试液中铍及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；
 - ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铍及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；
 - V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；
 - m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；
 - f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。
- 计算结果保留三位有效数字。

8.37.8 准确度和精密度

5 家实验室分别对铍及其化合物含量为 216 mg/kg、218 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.79%~2.43%、0.36%~2.48%；实验室间相对标准偏差分别为 4.07%、3.28%；样品加标回收率范围分别为 89.3%~110%、90.2%~113%。

8.37.9 质量保证和质量控制

- 8.37.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。
- 8.37.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- 8.37.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。
- 8.37.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。
- 8.37.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。
- 8.37.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.38 铍及其化合物 常压消解后石墨炉原子吸收分光光度法

8.38.1 方法和原理

8.38.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，用石墨炉原子吸收法测定城镇污泥中的铍及其化合物。样品测定波长为 234.9 nm，本方法的消解液检出限为 0.190 $\mu\text{g/L}$ ，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 31.7 $\mu\text{g/kg}$ 。

8.38.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，将消解液注入石墨炉中，经过蒸发被干燥、灰化并原子化，成为基态原子蒸气，对元素空心阴极灯或无极放电灯发射的特征辐射进行选择吸收，其吸收强度与试液中铍的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素铍的含量。

8.38.2 干扰和消除

本方法中较多的阳离子有不同程度的干扰。铝的浓度为 1 000 mg/L，硫酸含量为 2% 时背景吸收严重，应在水样中加入相应的钙和硫酸进行基体校正。本方法允许存在干扰离子的浓度 (mg/L) 为：钾 700、钠 1600、镁 700、钙 80、锰 100、铬 50、铁 5。

8.38.3 试剂和材料

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

8.38.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取 100 mL 硝酸 (8.38.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。

8.38.3.3 硝酸溶液 (1+199)：量取 5 mL 硝酸 (8.38.3.1)，溶于 995 mL 水中，混匀。

8.38.3.4 过氧化氢溶液 (H₂O₂)： $\varphi=30\%$ 。

8.38.3.5 盐酸 (HCl)： $\rho=1.19$ g/mL，优级纯。

8.38.3.6 铍标准储备液 ($\rho_{\text{Be}}=1\ 000$ mg/L)：在含有 2 mL 硫酸的水中溶解 19.656 g 四水硫酸铍 (BeSO₄·4H₂O)，溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，或购买市售在有效期内的有证标准溶液，于 4 ℃ 避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.38.3.7 铍标准中间液 ($\rho_{\text{Be}}=10.00$ mg/L)：吸取铍标准储备液 (8.38.3.6) 10.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.38.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。

8.38.3.8 铍标准中间液 ($\rho_{\text{Be}}=1.000$ mg/L)：吸取铍标准中间液 (8.38.3.7) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.38.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。

8.38.3.9 铍标准使用液 ($\rho_{\text{Be}}=40.00$ μg/L)：吸取铍标准中间液 (8.38.3.8) 10.00 mL 于 250 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.38.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液现用现配。

8.38.3.10 氩气 (Ar)：纯度为 99.99%。

8.38.3.11 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.38.4 仪器和设备

8.38.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

8.38.4.2 电热板。

8.38.4.3 天平：感量 0.000 1 g。

8.38.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.38.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.38.4.6 玛瑙研钵。

8.38.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛 (8.38.4.5) 过筛。

8.38.6 步骤

8.38.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0$ g~ $0.300\ 0$ g 经 8.38.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品，加入硝酸溶液 (8.38.3.2) 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 (8.38.3.1)，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（8.38.3.1）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 2 mL 水和 1 mL 过氧化氢溶液（8.38.3.4），加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液（8.38.3.4），直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不应超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸（8.38.3.5），盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水，加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50$ mL 容量瓶中，待测。

8.38.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.38.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.38.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

- a) 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入铍标准使用液（8.38.3.9），用硝酸溶液（8.38.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，将所配制好的 6 个浓度标准工作液注入石墨炉中进行测定，根据吸收强度和浓度绘制校准曲线。
- b) 将空白试液和样品试液注入石墨炉中进行测定，依据校准曲线确定其中铍的浓度 ρ_1 。

8.38.7 计算

污泥中铍及其化合物的含量 ω_{Be} (mg/kg)，可按式（109）计算：

$$\omega_{\text{Be}} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f) \times 1000} \dots\dots\dots (109)$$

式中：

- ρ_1 ——在校准曲线上查得样品试液中铍及其化合物的含量，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；
- ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铍及其化合物的含量，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；
- V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；
- m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；
- f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法应符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.38.8 准确度和精密度

4 家实验室分别对铍及其化合物含量为 1.19 mg/kg、0.521 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.07%~4.62%、3.32%~7.67%；实验室间相对标准偏差分别为 29.5%、5.71%；样品加标回收率范围分别为 79.0%~106%、78.0%~96.4%。

8.38.9 质量保证和质量控制

- 8.38.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。
- 8.38.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- 8.38.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。
- 8.38.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。
- 8.38.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 70.0%~120%。
- 8.38.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.39 铍及其化合物 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.39.1 方法和原理

8.39.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的铍及其化合物。样品测定波长为 313.04 nm，本方法消解液的检出限为 0.012 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 2.00 mg/kg。

8.39.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，将消解液直接吸入电感耦合等离子焰炬，被分析元素铍在焰炬中挥发、原子化、激发、辐射出特征谱线，谱线强度与试样中铍的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素铍的含量。

8.39.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素铍的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.39.3 试剂和材料

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

8.39.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取 100 mL 硝酸 (8.39.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。

8.39.3.3 硝酸溶液 (1+49)：量取 20 mL 硝酸 (8.39.3.1)，溶于 980 mL 水中，混匀。

8.39.3.4 过氧化氢溶液 (H₂O₂)： $\varphi=30\%$ 。

8.39.3.5 盐酸 (HCl)： $\rho=1.19$ g/mL，优级纯。

8.39.3.6 王水：100 mL 硝酸 (8.39.3.1) + 300 mL 盐酸 (8.39.3.5)。

8.39.3.7 铍标准储备液 ($\rho_{Be}=1\ 000$ mg/L)：在含有 2 mL 硫酸的水中溶解 19.656 g 四水硫酸铍 (BeSO₄·4H₂O)，溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，或购买市售在有效期内有效标准溶液，于 4℃ 避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.39.3.8 铍标准中间液 ($\rho_{Be}=100.0$ mg/L)：吸取铍标准储备液 (8.39.3.7) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.39.3.3) 定容至标线，摇匀。

8.39.3.9 铍标准使用液 ($\rho_{Be}=10.00$ mg/L)：吸取铍标准中间液 (8.39.3.8) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.39.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。

8.39.3.10 氩气 (Ar)：纯度为 99.99%。

8.39.3.11 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.39.4 仪器和设备

8.39.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.39.4.2 微波消解系统。

8.39.4.3 天平：感量 0.000 1 g。

8.39.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.39.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.39.4.6 玛瑙研钵。

8.39.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛 (8.39.4.5) 过筛。

8.39.6 步骤

8.39.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000\text{ g}\sim 0.3000\text{ g}$ 经 8.39.5 制备的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 2 mL 水润湿样品，沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液 (8.39.3.4)，摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入 10 mL 王水 (8.39.3.6)，使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200\pm 5)^\circ\text{C}$ ，并保持 20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中，待测。

8.39.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.39.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.39.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

- 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中铍的浓度范围。
- 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入铍标准使用液 (8.39.3.9)，用硝酸溶液 (8.39.3.3) 定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.39.6.3.a) 所测出铍的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作溶液吸入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。
- 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中铍的浓度 ρ_2 。

8.39.7 计算

污泥中铍及其化合物的含量 ω_{Be} (mg/kg)，可按式 (110) 计算：

$$\omega_{\text{Be}} = \frac{(\rho_2 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (110)$$

式中：

ρ_2 ——在校准曲线上查得样品试液中铍及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铍及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.39.8 准确度和精密度

7 家实验室分别对铍及其化合物含量为 217 mg/kg、220 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.32%~4.73%、0.30%~2.74%；实验室间相对标准偏差分别为 5.45%、6.81%；样品加标回收率范围分别为 84.7%~109%、88.8%~110%。

8.39.9 质量保证和质量控制

8.39.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.39.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.39.9.3 每10个样品应分析1个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.39.9.4 每批样品应至少测定10%的平行样，样品数量少于10个时，应至少测定1个平行样，测定结果相对偏差不大于20%。

8.39.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在80.0%~120%。

8.39.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.40 铍及其化合物 微波高压消解后石墨炉原子吸收分光光度法

8.40.1 方法和原理

8.40.1.1 方法：城镇污泥经王水—过氧化氢微波高压消解后，用石墨炉原子吸收法测定城镇污泥中的铍及其化合物。样品测定波长为234.9 nm，本方法消解液的检出限为0.200 μg/L，当取样量为0.300 0 g，定容体积为50.0 mL时，其检出限为33.3 μg/kg。

8.40.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，将消解液注入石墨炉中，经过蒸发被干燥、灰化并原子化，成为基态原子蒸气，对元素空心阴极灯或无极放电灯发射的特征辐射进行选择吸收，其吸收强度与样品中铍的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素铍的含量。

8.40.2 干扰和消除

本方法中较多的阳离子有不同程度的干扰。铝的浓度为1 000 mg/L，硫酸含量为2%时背景吸收严重，应在水样中加入相应的钙和硫酸进行基体校正。本方法允许存在于干扰离子的浓度（mg/L）为：钾700、钠1600、镁700、钙80、锰100、铬50、铁5。

8.40.3 试剂和材料

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

8.40.3.2 硝酸溶液（1+1）：量取100 mL硝酸（8.40.3.1），溶于100 mL水中，混匀。

8.40.3.3 硝酸溶液（1+199）：量取5 mL硝酸（8.40.3.1），溶于995 mL水中，混匀。

8.40.3.4 过氧化氢溶液（H₂O₂）： $\varphi=30\%$ 。

8.40.3.5 盐酸（HCl）： $\rho=1.19$ g/mL，优级纯。

8.40.3.6 王水：100 mL硝酸（8.40.3.1）+300 mL盐酸（8.40.3.5）。

8.40.3.7 铍标准储备液（ $\rho_{\text{Be}}=1\ 000$ mg/L）：在含有2 mL硫酸的水中溶解19.656 g四水硫酸铍（BeSO₄·4H₂O），溶解后转移至1 000 mL容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，或购买市售在有效期内有效标准溶液，于4℃避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.40.3.8 铍标准中间液（ $\rho_{\text{Be}}=10.00$ mg/L）：吸取铍标准储备液（8.40.3.7）10.00 mL于1 000 mL容量瓶中，用硝酸溶液（8.40.3.3）定容至标线，摇匀，此溶液可保存3个月。

8.40.3.9 铍标准中间液（ $\rho_{\text{Be}}=1.000$ mg/L）：吸取铍标准中间液（8.40.3.8）10.00 mL于100 mL容量瓶中，用硝酸溶液（8.40.3.3）定容至标线，摇匀，此溶液可保存3个月。

8.40.3.10 铍标准使用液（ $\rho_{\text{Be}}=40.00$ μg/L）：吸取铍标准中间液（8.40.3.9）10.00 mL于250 mL容量瓶中，用硝酸溶液（8.40.3.3）定容至标线，摇匀，此溶液现用现配。

8.40.3.11 氩气（Ar）：纯度为99.99%。

8.40.3.12 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为GB/T 6682中规定的二级水。

8.40.4 仪器和设备

8.40.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

8.40.4.2 微波消解系统。

8.40.4.3 天平：感量 0.000 1 g。

8.40.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液（1+4）浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.40.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80 目~100 目）。

8.40.4.6 玛瑙研钵。

8.40.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.40.4.5）过筛。

8.40.6 步骤

8.40.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0\ \text{g}\sim 0.300\ 0\ \text{g}$ 经 8.40.5 制备的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 2 mL 水润湿样品，沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液（8.40.3.4），摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入 10 mL 王水（8.40.3.6），使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200\pm 5)^\circ\text{C}$ ，并保持 20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50\ \text{mL}$ 容量瓶中，待测。

8.40.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.40.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.40.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

a) 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入铍标准使用液（8.40.3.10），用硝酸溶液（8.40.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，将所配制好的 6 个浓度标准工作溶液注入石墨炉中进行测定，根据吸收强度和浓度绘制校准曲线。

b) 将空白试液和样品试液注入石墨炉中进行测定，依据校准曲线确定其中铍的浓度 ρ_3 。

8.40.7 计算

污泥中铍及其化合物的含量 ω_{Be} (mg/kg)，可按式（111）计算：

$$\omega_{\text{Be}} = \frac{(\rho_3 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f) \times 1\ 000} \dots\dots\dots (111)$$

式中：

ρ_3 ——在校准曲线上查得样品试液中铍及其化合物的含量，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中铍及其化合物的含量，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.40.8 准确度和精密度

4 家实验室分别对铍及其化合物含量为 1.25 mg/kg、0.541 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室

内相对标准偏差分别为 1.32%~4.26%、1.76%~7.67%；实验室间相对标准偏差分别为 33.5%、9.44%；样品加标回收率范围分别为 84.0%~106%、81.2%~96.4%。

8.40.9 质量保证和质量控制

- 8.40.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。
- 8.40.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- 8.40.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。
- 8.40.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。
- 8.40.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。
- 8.40.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.41 汞及其化合物 常压消解后原子荧光光度法

8.41.1 方法和原理

8.41.1.1 方法：城镇污泥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镇污泥中的汞及其化合物。本方法污泥消解液的最低检出限为 0.005 $\mu\text{g/L}$ ，当取样量为 0.050 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 5.00 $\mu\text{g/kg}$ 。

8.41.1.2 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，用盐酸羟胺还原过量的氧化剂，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，可从校准曲线中查得被测元素汞的含量。

8.41.2 干扰和消除

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。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。一般情况下，硼氢化钾溶液浓度越低，灵敏度越高，同时可降低各种干扰。

8.41.3 试剂和材料

- 8.41.3.1 硝酸 (HNO_3)： $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 8.41.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取 100 mL 硝酸 (8.41.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。
- 8.41.3.3 硝酸溶液 (1+19)：量取 25 mL 硝酸 (8.41.3.1)，溶于 475 mL 水中，混匀。
- 8.41.3.4 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 8.41.3.5 硫硝混合酸 (2+1)：将 100 mL 硫酸 (8.41.3.4) 缓慢加入 50 mL 硝酸 (8.41.3.1) 中，搅拌均匀，冷却后装入 300 mL 细口棕色瓶。
- 8.41.3.6 高锰酸钾溶液 ($\rho = 50 \text{ g/L}$)：称取 5 g 高锰酸钾 (KMnO_4 ，优级纯)，用水溶解并稀释至 100 mL。
- 8.41.3.7 盐酸羟胺溶液 ($\rho = 100 \text{ g/L}$)：称取 10 g 盐酸羟胺 ($\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$)，用水溶解并稀释至 100 mL。
- 8.41.3.8 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_3) 继续溶解, 过滤后使用, 现用现配。

8.41.3.9 汞标准固定液: 称取 0.5 g 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 溶于 950 mL 水中, 再加入 50 mL 硝酸 (8.41.3.1), 摇匀。

8.41.3.10 汞标准储备液 ($\rho_{\text{Hg}}=100.0 \text{ mg/L}$): 将氯化汞 (HgCl_2) 预先在干燥器中放置过夜, 准确称取 (0.1354 ± 0.0010) g, 用汞标准固定液 (8.41.3.9) 溶解后, 转移至 1 000 mL 容量瓶中, 再用汞标准固定液 (8.41.3.9) 定容至标线, 摇匀, 或选用市售在有效期内的有证标准溶液, 于 4 °C 避光冷藏保存, 使用时摇匀。

8.41.3.11 汞标准中间液 ($\rho_{\text{Hg}}=10.00 \text{ mg/L}$): 将汞标准储备液 (8.41.3.10) 10.00 mL 吸入 100 mL 容量瓶中, 用汞标准固定液 (8.41.3.9) 定容至标线, 摇匀, 此溶液可保存 3 个月。

8.41.3.12 汞标准中间液 ($\rho_{\text{Hg}}=1.000 \text{ mg/L}$): 吸取汞标准中间液 (8.41.3.11) 10.00 mL, 于 100 mL 容量瓶中, 用汞标准固定液 (8.41.3.9) 定容至标线, 摇匀, 此溶液可保存 3 个月。

8.41.3.13 汞标准使用液 ($\rho_{\text{Hg}}=100.0 \text{ }\mu\text{g/L}$): 吸取汞标准中间液 (8.41.3.12) 10.00 mL, 于 100 mL 容量瓶中, 用汞标准固定液 (8.41.3.9) 定容至标线, 摇匀, 现用现配。

8.41.3.14 氩气 (Ar): 纯度不低于 99.9%。

8.41.3.15 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.41.4 仪器和设备

8.41.4.1 原子荧光光度计。

8.41.4.2 电热板。

8.41.4.3 天平: 感量 0.000 1 g。

8.41.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.41.4.5 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.41.4.6 玛瑙研钵。

8.41.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.41.4.5) 过筛。

8.41.6 步骤

8.41.6.1 样品试液的制备

称取 $m = (0.0500\pm 0.0100)$ g 经 8.41.5 制备的污泥样品于 100 mL 锥形瓶中, 加入硫硝酸混合酸 (8.41.3.5) 2 mL, 待剧烈反应停止后 (反应不剧烈时, 可适当加热), 加 5 mL 水和 3 mL 高锰酸钾溶液 (8.41.3.6), 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 (8.41.3.7) 至紫红色褪去, 滴加不要过量, 过量的盐酸羟胺会还原汞离子, 造成汞的损失, 然后过滤转移至 100 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 硝酸 (8.41.3.1), 用水定容待测 V 。

8.41.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水, 采用和 8.41.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.41.6.3 校准系列的配制

在 6 个 100 mL 容量瓶中, 分别加入 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL

汞标准使用液 (8.41.3.13), 用硝酸溶液 (8.41.3.3) 定容至标线。其各点浓度为: 0.00 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、4.00 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 。

8.41.6.4 测定

- a) 校准曲线测定: 根据仪器操作要求, 以硝酸溶液 (8.41.3.3) 为载流, 硼氢化钾溶液 (8.41.3.8) 为还原剂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。
- b) 样品测定: 同样方法测定空白试液及样品试液, 记录相应的荧光强度, 依据校准曲线确定其中汞的含量 ρ 。

8.41.7 计算

污泥中汞及其化合物的含量 ω_{Hg} (mg/kg), 可按式 (112) 计算:

$$\omega_{\text{Hg}} = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f) \times 1000} \dots\dots\dots (112)$$

式中:

ρ ——在校准曲线上查得样品试液中汞及其化合物的含量, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中汞及其化合物的含量, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

V ——试液定容的体积, 单位为毫升 (mL);

m ——称取试样的质量, 单位为克 (g);

f ——试样的含水率, 以小数表示, 测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.41.8 精密度与准确度

7 家实验室分别对汞及其化合物含量为 13.2 mg/kg 、5.46 mg/kg 的统一样品进行测定, 实验室间相对标准偏差分别为 8.8%、1.6%; 样品加标回收率范围为 89.5%~110%。

8.41.9 质量保证和质量控制

8.41.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验, 其测定结果应低于方法检出限。

8.41.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线, 相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.41.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液, 其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.41.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样, 样品数量少于 10 个时, 应至少测定 1 个平行样, 测定结果相对偏差不大于 20%。

8.41.9.5 定期测定加标样品, 加标回收率应在 80.0%~120%。

8.41.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.42 汞及其化合物 微波高压消解后原子荧光光度法

8.42.1 方法和原理

8.42.1.1 方法: 城镇污泥经硝酸—过氧化氢微波高压消解后, 用氢化物发生原子荧光光度法测定城镇污泥中的汞及其化合物。本方法污泥消解液的最低检出限为 0.005 $\mu\text{g/L}$, 当取样量为 0.300 0 g, 定容体积为 50.0 mL 时, 其检出限为 0.833 $\mu\text{g/kg}$ 。

8.42.1.2 原理: 样品经硝酸—过氧化氢微波高压消解后, 将消解液置于氢化物发生器中。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，可从校准曲线中查得被测元素汞的含量。

8.42.2 干扰和消除

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。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。一般情况下，硼氢化钾溶液浓度越低，灵敏度越高，同时可降低各种干扰。

8.42.3 试剂和材料

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

8.42.3.2 硝酸溶液 (1+1): 量取 100 mL 硝酸 (8.42.3.1)，溶于 100 mL 水中，混匀。

8.42.3.3 硝酸溶液 (1+19): 量取 25 mL 硝酸 (8.42.3.1)，溶于 475 mL 水中，混匀。

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

8.42.3.5 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。

8.42.3.6 汞标准固定液: 称取 0.5 g 重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$ ，优级纯)，溶于 950 mL 去离子水中，再加入 50 mL 硝酸 (8.42.3.1)，混匀。

8.42.3.7 汞标准储备液 ($\rho_{Hg}=100.0\text{ mg/L}$): 将氯化汞 ($HgCl_2$) 预先在干燥器中放置过夜，准确称取 ($0.1354\text{ g}\pm 0.0010$) g，用固定液 (8.42.3.6) 溶解后，转移到 1 000 mL 容量瓶中，再用汞标准固定液 (8.42.3.6) 定容至标线，摇匀，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于 4 °C 避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.42.3.8 汞标准中间液 ($\rho_{Hg}=10.00\text{ mg/L}$): 吸取汞标准储备液 (8.42.3.7) 10.00 mL，于 100 mL 容量瓶中，用汞标准固定液 (8.42.3.6) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。

8.42.3.9 汞标准中间液 ($\rho_{Hg}=1.000\text{ mg/L}$): 吸取汞标准中间液 (8.42.3.8) 10.00 mL，于 100 mL 容量瓶中，用汞标准固定液 (8.42.3.6) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。

8.42.3.10 汞标准使用液 ($\rho_{Hg}=100.0\text{ }\mu\text{g/L}$): 吸取汞标准中间液 (8.42.3.9) 10.00 mL，于 100 mL 容量瓶中，用汞标准固定液 (8.42.3.6) 定容至标线，摇匀，现用现配。

8.42.3.11 氩气 (Ar): 纯度为 99.9%。

8.42.3.12 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.42.4 仪器和设备

8.42.4.1 原子荧光光度计。

8.42.4.2 微波消解系统。

8.42.4.3 天平: 感量 0.000 1 g。

8.42.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.42.4.5 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.42.4.6 玛瑙研钵。

8.42.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛 (8.42.4.5) 过筛。

8.42.6 步骤

8.42.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000\text{ g}\sim 0.3000\text{ g}$ 经 8.42.5 制备的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 2 mL 水润湿样品，沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液 (8.42.3.4)，摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入 10 mL 硝酸 (8.42.3.1)，使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在 50 min 内温度达到 $(180\pm 5)^\circ\text{C}$ ，并保持 20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50\text{ mL}$ 容量瓶中，待测。

8.42.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.42.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.42.6.3 校准系列的配制

在 6 个 100 mL 容量瓶中，分别加入 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 汞标准使用液 (8.42.3.10)，用硝酸溶液 (8.42.3.3) 定容至标线。其各点浓度为：0.00 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、4.00 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 。

8.42.6.4 测定

- 校准曲线测定：根据仪器操作要求，以硝酸溶液 (8.42.3.3) 为载流，硼氢化钾溶液 (8.42.3.5) 为还原剂，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。
- 样品测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的荧光强度，依据校准曲线确定其中汞的浓度 ρ_1 。

8.42.7 计算

污泥中汞及其化合物的含量 ω_{Hg} (mg/kg)，可按式 (113) 计算：

$$\omega_{\text{Hg}} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f) \times 1000} \dots\dots\dots (113)$$

式中：

ρ_1 ——在校准曲线上查得样品试液中汞及其化合物的含量，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中汞及其化合物的含量，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.42.8 精密度与准确度

5 家实验室分别对汞及其化合物含量为 5.06 mg/kg 、2.91 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.60%~6.31%、0.80%~8.81%；实验室间相对标准偏差分别为 2.59%、11.2%；样品加标回收率范围分别为 88.0%~118%、82.0%~119%。

8.42.9 质量保证和质量控制

8.42.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

- 8.42.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- 8.42.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。
- 8.42.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。
- 8.42.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。
- 8.42.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.43 砷及其化合物 常压消解后原子荧光光度法

8.43.1 方法和原理

8.43.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—高氯酸常压消解后，用氢化物原子荧光光度法测定城镇污泥中的砷及其化合物。本方法污泥消解液的最低检出限为 $0.040 \mu\text{g/L}$ ，当取样量为 0.0500 g ，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 $40.0 \mu\text{g/kg}$ 。

8.43.1.2 原理：样品经硝酸—高氯酸常压消解后，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，可从校准曲线中查得被测元素砷的含量。

8.43.2 干扰和消除

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。

8.43.3 试剂和材料

- 8.43.3.1 盐酸 (HCl)： $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 8.43.3.2 盐酸溶液 (1+4)：量取 200 mL 盐酸 (8.43.3.1)，溶于 800 mL 水中，混匀。
- 8.43.3.3 盐酸溶液 (1+19)：量取 50 mL 盐酸 (8.43.3.1)，溶于 950 mL 水中，混匀。
- 8.43.3.4 硝酸 (HNO_3)： $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 8.43.3.5 高氯酸 (HClO_4)： $\rho = 1.68 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 8.43.3.6 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 水。
- 8.43.3.7 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。
- 8.43.3.8 硼氢化钾溶液：称取 1 g 氢氧化钾 (KOH)，溶于 200 mL 水中，加入 4 g 硼氢化钾 (KBH_4) 继续溶解，过滤后使用。现用现配。
- 8.43.3.9 砷标准储备液 ($\rho_{\text{As}} = 1000 \text{ mg/L}$)：将三氧化二砷 (As_2O_3) 于 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h ，在干燥器中放冷，称取 $(1.3200 \pm 0.0010) \text{ g}$ ，溶解于 25 mL 氢氧化钾溶液 (8.43.3.6) 中，用盐酸溶液 (8.43.3.2) 定容至 1000 mL ，摇匀，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 避光冷藏保存，使用时摇匀。
- 8.43.3.10 砷标准中间液 ($\rho_{\text{As}} = 10.00 \text{ mg/L}$)：吸取砷标准储备液 (8.43.3.9) 10.00 mL ，于 1000 mL 容量瓶中，用盐酸溶液 (8.43.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。
- 8.43.3.11 砷标准中间液 ($\rho_{\text{As}} = 1.000 \text{ mg/L}$)：吸取砷标准中间液 (8.43.3.10) 10.00 mL ，于 100 mL 容量瓶中，用盐酸溶液 (8.43.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。
- 8.43.3.12 砷标准使用液 ($\rho_{\text{As}} = 100.0 \mu\text{g/L}$)：将砷标准中间液 (8.43.3.11) 10.00 mL 吸入 100 mL

容量瓶中，用盐酸溶液（8.43.3.3）定容至标线，摇匀，此溶液现用现配。

8.43.3.13 氩气（Ar）：纯度为99.9%。

8.43.3.14 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为GB/T 6682中规定的二级水。

8.43.4 仪器和设备

8.43.4.1 原子荧光光度计。

8.43.4.2 电热板。

8.43.4.3 天平：感量0.0001g。

8.43.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液（1+4）浸泡24h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.43.4.5 尼龙筛：0.18mm~0.15mm（80目~100目）。

8.43.4.6 玛瑙研钵。

8.43.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按4.3.4的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.43.4.5）过筛。

8.43.6 步骤

8.43.6.1 样品试液的制备

准确称取 $m = (0.0500 \pm 0.0100)$ g 经8.43.5制备的污泥样品于100 mL锥形瓶中，加入2 mL高氯酸（8.43.3.5）和5 mL硝酸（8.43.3.4），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（8.43.3.2），继续加热至棕红色烟雾冒尽，取下放冷，处理后的样品过滤转移至50 mL容量瓶中，加入2.5 mL盐酸（8.43.3.1）和10 mL硫脲-抗坏血酸混合液（8.43.3.7），用水定容V，放置30 min后进行测定。

8.43.6.2 空白试验

量取5 mL实验用水，采用和8.43.6.1相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.43.6.3 校准系列的配制

在6个100 mL容量瓶中，分别加入0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL砷标准使用液（8.43.3.12），用盐酸溶液（8.43.3.3）定容至标线。其各点浓度为：0.00 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、4.00 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.00 $\mu\text{g/L}$ 。

8.43.6.4 测定

a) 校准曲线的绘制：根据仪器操作要求，以盐酸溶液（8.43.3.3）为载流，硼氢化钾溶液（8.43.3.8）为还原剂，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。

b) 样品测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的荧光强度，依据校准曲线确定其中砷的浓度 ρ 。

8.43.7 计算

污泥中砷及其化合物的含量 ω_{As} (mg/kg)，可按式（114）计算：

$$\omega_{\text{As}} = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f) \times 1000} \dots\dots\dots (114)$$

式中：

ρ ——在校准曲线上查得样品试液中砷及其化合物的含量，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中砷及其化合物的含量，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V ——样品定容体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.43.8 精密度与准确度

6 家实验室分别对砷及其化合物含量为 20.8 mg/kg、12.7 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 12%、5.4%；样品加标回收率范围为 81.3%~106%。

8.43.9 质量保证和质量控制

8.43.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.43.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.43.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.43.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.43.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.43.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.44 砷及其化合物 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.44.1 方法和原理

8.44.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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城镇污泥中的砷及其化合物。样品测定波长为 193.69 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.015 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 2.50 mg/kg。

8.44.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，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，谱线强度与试样中砷的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素砷的含量。

8.44.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素砷的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.44.3 试剂和材料

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

8.44.3.2 硝酸溶液（1+1）：量取 100 mL 硝酸（8.44.3.1），溶于 100 mL 水中，混匀。

8.44.3.3 硝酸溶液（1+49）：量取 20 mL 硝酸（8.44.3.1），溶于 980 mL 水中，混匀。

8.44.3.4 过氧化氢溶液（H₂O₂）： $\varphi = 30\%$ 。

8.44.3.5 盐酸（HCl）： $\rho = 1.19$ g/mL，优级纯。

8.44.3.6 盐酸溶液（1+19）：量取 50 mL 盐酸（8.44.3.5），溶于 950 mL 水中，混匀。

8.44.3.7 氢氧化钾溶液（ $\rho = 200$ g/L）：称取 20 g 氢氧化钾（KOH，优级纯）溶于 100 mL 水中。

8.44.3.8 砷标准储备液（ $\rho_{As} = 1\ 000$ mg/L）：将三氧化二砷（As₂O₃）于 110 °C 干燥 2 h，在干燥器中放冷，称取（1.320 0 ± 0.001 0）g，溶解于 25 mL 氢氧化钾溶液（8.44.3.7）中，用盐酸溶液

(8.44.3.6) 定容至 1 000 mL，摇匀，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于 4 ℃ 避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.44.3.9 砷标准中间液 ($\rho_{As}=100.0$ mg/L)：将砷标准储备液 (8.44.3.8) 10.00 mL 吸入 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.44.3.3) 定容至标线，摇匀。

8.44.3.10 砷标准使用液 ($\rho_{As}=10.00$ mg/L)：将砷标准中间液 (8.44.3.9) 10.00 mL 吸入 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (8.44.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液可保存 3 个月。

8.44.3.11 氩气 (Ar)：纯度为 99.99%。

8.44.3.12 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.44.4 仪器和设备

8.44.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.44.4.2 电热板。

8.44.4.3 天平：感量 0.000 1 g。

8.44.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.44.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.44.4.6 玛瑙研钵。

8.44.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛 (8.44.4.5) 过筛。

8.44.6 步骤

8.44.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000$ g~ 0.3000 g 经 8.44.5 制备的污泥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 水润湿样品，加入硝酸溶液 (8.44.3.2) 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 (8.44.3.1)，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 (8.44.3.1) 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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液 (8.44.3.4)，加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液 (8.44.3.4)，直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不应超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸 (8.44.3.5)，盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水，加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50$ mL 容量瓶中，待测。

8.44.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.44.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.44.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中砷的浓度范围。

b) 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入砷标准使用液 (8.44.3.10)，用硝酸溶液 (8.44.3.3) 定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.44.6.3.a) 所测出

砷的浓度范围。将所配制好的六个浓度标准工作液吸入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。

c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中砷的浓度 ρ_1 。

8.44.7 计算

污泥中砷及其化合物的含量 ω_{As} (mg/kg)，可按式 (115) 计算：

$$\omega_{As} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (115)$$

式中：

ρ_1 ——在校准曲线上查得样品试液中砷及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中砷及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.44.8 准确度和精密度

5 家实验室分别对砷及其化合物含量为 18.7 mg/kg、10.9 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 4.4%、6.5%；样品加标回收率范围为 88.3%~102%。

8.44.9 质量保证和质量控制

8.44.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.44.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.44.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.44.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.44.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.44.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.45 砷及其化合物 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.45.1 方法和原理

8.45.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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镇污泥中的砷及其化合物。样品测定波长为 193.69 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.015 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 2.50 mg/kg。

8.45.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢微波高压消解后，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，谱线强度与试样中砷的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素砷的含量。

8.45.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素砷的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.45.3 试剂和材料

- 8.45.3.1 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42 \text{ g/mL}$, 优级纯。
- 8.45.3.2 硝酸溶液 (1+1): 量取 100 mL 硝酸 (8.45.3.1), 溶于 100 mL 水中, 混匀。
- 8.45.3.3 硝酸溶液 (1+49): 量取 20 mL 硝酸 (8.45.3.1), 溶于 980 mL 水中, 混匀。
- 8.45.3.4 过氧化氢溶液 (H_2O_2): $\varphi=30\%$ 。
- 8.45.3.5 盐酸 (HCl): $\rho=1.19 \text{ g/mL}$, 优级纯。
- 8.45.3.6 盐酸溶液 (1+19): 量取 50 mL 盐酸 (8.44.3.5), 溶于 950 mL 水中, 混匀。
- 8.45.3.7 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 水中。
- 8.45.3.8 砷标准储备液 ($\rho_{\text{As}}=1\ 000 \text{ mg/L}$): 将三氧化二砷 (As_2O_3) 于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h, 在干燥器中放冷, 称取 $(1.320\ 0\pm 0.001\ 0) \text{ g}$, 溶解于 25 mL 氢氧化钾溶液 (8.45.3.7) 中, 用盐酸溶液 (8.45.3.6) 定容至 1 000 mL, 摇匀, 或选用市售在有效期内的有证标准溶液, 于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 避光冷藏保存, 使用时摇匀。
- 8.45.3.9 砷标准中间液 ($\rho_{\text{As}}=100.0 \text{ mg/L}$): 将砷标准储备液 (8.45.3.8) 10.00 mL 吸入 100 mL 容量瓶中, 加硝酸溶液 (8.45.3.3) 定容至标线, 摇匀。
- 8.45.3.10 砷标准使用液 ($\rho_{\text{As}}=10.00 \text{ mg/L}$): 将砷标准中间液 (8.45.3.9) 10.00 mL 吸入 100 mL 容量瓶中, 加硝酸溶液 (8.45.3.3) 定容至标线, 摇匀, 此溶液可保存 3 个月。
- 8.45.3.11 氩气 (Ar): 纯度为 99.99%。
- 8.45.3.12 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.45.4 仪器和设备

- 8.45.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。
- 8.45.4.2 微波消解系统。
- 8.45.4.3 天平: 感量 $0.000\ 1 \text{ g}$ 。
- 8.45.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。
- 8.45.4.5 尼龙筛: $0.18 \text{ mm}\sim 0.15 \text{ mm}$ (80 目 \sim 100 目)。
- 8.45.4.6 玛瑙研钵。

8.45.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.45.4.5) 过筛。

8.45.6 步骤

8.45.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0 \text{ g}\sim 0.300\ 0 \text{ g}$ 经 8.45.5 制备的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 2 mL 水润湿样品, 沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液 (8.45.3.4), 摇匀, 进行预消解, 待反应平稳后, 加入 10 mL 硝酸 (8.45.3.1), 使酸和样品充分混合均匀, 盖上盖, 拧紧, 放入微波消解炉中, 关好炉门, 选择适当的功率进行消解, 使得消解液的温度在 50 min 内达到 $(180\pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$, 并保持 20 min。消解结束, 待冷却后取出消解罐, 将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50 \text{ mL}$ 容量瓶中, 待测。

8.45.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水, 采用和 8.45.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.45.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

- a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中砷的浓度范围。
- b) 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入砷标准使用溶液（8.45.3.10），用硝酸溶液（8.45.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.45.6.3.a) 所测出砷的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作液吸入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。
- c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中砷的浓度 ρ_2 。

8.45.7 计算

污泥中砷及其化合物的含量 ω_{As} (mg/kg)，可按式 (116) 计算：

$$\omega_{As} = \frac{(\rho_2 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (116)$$

式中：

ρ_2 ——在校准曲线上查得样品试液中砷及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中砷及其化合物的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——污泥含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.45.8 准确度和精密度

5 家实验室分别对砷及其化合物含量为 25.2 mg/kg、23.1 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 11.7%、1.2%；样品加标回收率范围为 90.0%~109%。

8.45.9 质量保证和质量控制

8.45.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.45.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.45.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.45.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.45.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.45.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.46 砷及其化合物 微波高压消解后原子荧光光度法

8.46.1 方法和原理

8.46.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—过氧化氢微波高压消解后，用氢化物原子荧光光度法测定城镇污泥中的砷及其化合物。本方法污泥消解液的最低检出限为 0.040 $\mu\text{g/L}$ ，当取样量为 0.300 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 6.67 $\mu\text{g/kg}$ 。

8.46.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢微波高压消解后，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，可从校准曲线中查得被测元素砷的含量。

8.46.2 干扰和消除

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。

8.46.3 试剂和材料

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

8.46.3.2 盐酸溶液（1+4）：量取200 mL盐酸（8.46.3.1），溶于800 mL水中，混匀。

8.46.3.3 盐酸溶液（1+19）：量取50 mL盐酸（8.46.3.1），溶于950 mL水中，混匀。

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

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

8.46.3.6 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水。

8.46.3.7 硫脲-抗坏血酸混合液：分别称取20 g硫脲（ H_2NCSNH_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。

8.46.3.8 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。

8.46.3.9 砷标准储备液（ $\rho_{\text{As}}=1\ 000\text{ mg/L}$ ）：将三氧化二砷（ As_2O_3 ）于110℃干燥2 h，在干燥器中放冷，称取（ $1.320\ 0\pm 0.001\ 0$ ）g，溶解于25 mL氢氧化钾溶液（8.46.3.6）中，转移至1 000 mL容量瓶中，用盐酸溶液（8.46.3.3）定容至标线，摇匀，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于4℃避光冷藏保存，使用时摇匀。

8.46.3.10 砷标准中间液（ $\rho_{\text{As}}=10.00\text{ mg/L}$ ）：将砷标准储备液（8.46.3.9）10.00 mL吸入1 000 mL容量瓶中，用盐酸溶液（8.46.3.3）定容至标线，摇匀，此溶液可保存3个月。

8.46.3.11 砷标准中间液（ $\rho_{\text{As}}=1.000\text{ mg/L}$ ）：将砷标准中间液（8.46.3.10）10.00 mL吸入100 mL容量瓶中，用盐酸溶液（8.46.3.3）定容至标线，摇匀，此溶液可保存3个月。

8.46.3.12 砷标准使用液（ $\rho_{\text{As}}=100.0\ \mu\text{g/L}$ ）：将砷标准中间液（8.46.3.11）10.00 mL吸入100 mL容量瓶中，用盐酸溶液（8.46.3.3）定容至标线，摇匀，此溶液现用现配。

8.46.3.13 氩气（Ar）：纯度为99.9%。

8.46.3.14 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为GB/T 6682中规定的二级水。

8.46.4 仪器和设备

8.46.4.1 原子荧光光度计。

8.46.4.2 微波消解系统。

8.46.4.3 天平：感量0.000 1 g。

8.46.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液（1+4）浸泡24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.46.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80目~100目）。

8.46.4.6 玛瑙研钵。

8.46.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按4.3.4的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.46.4.5）过筛。

8.46.6 步骤

8.46.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000\text{ g}\sim 0.3000\text{ g}$ 经 8.46.5 制备的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 2 mL 水润湿样品，沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液 (8.46.3.5)，摇匀，进行预消解，待反应平稳后，加入 10 mL 硝酸 (8.46.3.4)，使酸和样品充分混合均匀，盖上盖，拧紧，放入微波消解炉中，关好炉门，选择适当的功率进行消解，控制消解液在 50 min 内温度达到 $(180\pm 5)^\circ\text{C}$ ，并保持 20 min。消解结束，待冷却后取出消解罐，将消解好的溶液过滤至 50 mL 容量瓶中，加入 2.5 mL 盐酸 (8.46.3.1) 和 10 mL 硫脲-抗坏血酸混合液 (8.46.3.7)，用水定容至标线 V，放置 30 min 后进行测定。

8.46.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.46.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.46.6.3 校准系列的配制

在 6 个 100 mL 容量瓶中，分别加入 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 砷标准使用液 (8.46.3.12)，用盐酸溶液 (8.46.3.3) 定容至标线。其各点浓度为：0.00 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、4.00 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.00 $\mu\text{g/L}$ 。

8.46.6.4 测定

- a) 校准曲线的绘制：根据仪器操作要求，以盐酸溶液 (8.46.3.3) 为载流，硼氢化钾溶液 (8.46.3.8) 为还原剂，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。
- b) 样品测定：同样方法测定空白试液及样品试液，记录相应的荧光强度，依据校准曲线确定其中砷的浓度 ρ_3 。

8.46.7 计算

污泥中砷及其化合物的含量 ω_{As} (mg/kg)，可按式 (117) 计算：

$$\omega_{\text{As}} = \frac{(\rho_3 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f) \times 1000} \dots\dots\dots (117)$$

式中：

ρ_3 ——在校准曲线上查得样品试液中砷及其化合物的含量，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中砷及其化合物的含量，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

V——样品定容体积，单位为毫升 (mL)；

m——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.46.8 精密度与准确度

5 家实验室分别对砷及其化合物含量为 16.7 mg/kg、38.8 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.5%~13.4%、1.08%~7.49%；实验室间相对标准偏差分别为 13.7%、5.42%；样品加标回收率范围分别为 85.5%~114%、83.0%~120%。

8.46.9 质量保证和质量控制

- 8.46.9.1 每批样品做不应少于1个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。
- 8.46.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- 8.46.9.3 每10个样品应分析1个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于10%。否则应重新绘制校准曲线。
- 8.46.9.4 每批样品应至少测定10%的平行样，样品数量少于10个时，应至少测定1个平行样，测定结果相对偏差不大于20%。
- 8.46.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在80.0%~120%。
- 8.46.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.47 硼及其化合物 常压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.47.1 方法和原理

- 8.47.1.1 方法：城镇污泥经硝酸—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。样品测定波长为249.68 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为0.009 mg/L，当取样量为0.3000 g，定容体积为50.0 mL时，其检出限为1.50 mg/kg。
- 8.47.1.2 原理：样品经硝酸—过氧化氢—盐酸常压消解后，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，谱线强度与试样中硼的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素硼的含量。

8.47.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素硼的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.47.3 试剂和材料

- 8.47.3.1 硝酸 (HNO₃)： $\rho = 1.42$ g/mL，优级纯。
- 8.47.3.2 硝酸溶液 (1+1)：量取100 mL硝酸 (8.47.3.1)，溶于100 mL水中，混匀。
- 8.47.3.3 硝酸溶液 (1+49)：量取20 mL硝酸 (8.47.3.1)，溶于980 mL水中，混匀。
- 8.47.3.4 过氧化氢溶液 (H₂O₂)： $\varphi = 30\%$ 。
- 8.47.3.5 盐酸 (HCl)： $\rho = 1.19$ g/mL，优级纯。
- 8.47.3.6 硼标准储备液 ($\rho_B = 100$ mg/L)：称取 (0.571 6 ± 0.001 0) g 无水硼酸 (H₃BO₃)，溶于水中，定容至1 000 mL，摇匀，此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于4℃避光冷藏保存，使用时摇匀 (H₃BO₃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)。
- 8.47.3.7 硼标准使用液 ($\rho_B = 10.00$ mg/L)：将10.00 mL硼标准储备液 (8.47.3.6) 吸入100 mL容量瓶中，用硝酸溶液 (8.47.3.3) 定容至标线，摇匀，此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存，此溶液可保存3个月。
- 8.47.3.8 氩气 (Ar)：纯度为99.99%。
- 8.47.3.9 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为GB/T 6682中规定的二级水。

8.47.4 仪器和设备

- 8.47.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.47.4.2 电热板。

8.47.4.3 天平：感量 0.000 1 g。

8.47.4.4 玻璃器皿：所用玻璃器皿均须以硝酸溶液（1+4）浸泡 24 h，然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.47.4.5 尼龙筛：0.18 mm~0.15 mm（80 目~100 目）。

8.47.4.6 玛瑙研钵。

8.47.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性，宜按 4.3.4 的相关规定制备样品，并采用尼龙筛（8.47.4.5）过筛。

8.47.6 步骤

8.47.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.100\ 0\ \text{g}\sim 0.300\ 0\ \text{g}$ 经 8.47.5 制备的污泥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 2 mL 水润湿样品，加入硝酸溶液（8.47.3.2）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（8.47.3.1），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（8.47.3.1）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 2 mL 水及 1 mL 过氧化氢溶液（8.47.3.4），加热进行过氧化反应。持续每次加入 1 mL 过氧化氢溶液（8.47.3.4），直至反应不再剧烈。加入过氧化氢总量不应超过 10 mL。继续加热至溶液剩下 5 mL。冷却后加入 10 mL 盐酸（8.47.3.5），盖上玻璃表面皿加热 15 min。冷却后加入 40 mL 水，加热煮沸至溶液剩下 10 mL。处理后的样品过滤后用水定容至 $V=50\ \text{mL}$ 容量瓶中，待测。

8.47.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水，采用和 8.47.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.47.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，然后进样测定。

- 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描，测出其中硼的浓度范围。
- 校准曲线：在 50 mL 容量瓶中加入硼标准使用溶液（8.47.3.7），用硝酸溶液（8.47.3.3）定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液，其浓度范围应包括由步骤 8.47.6.3.a) 所测出硼的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作液吸入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。
- 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定，依据校准曲线确定其中硼的浓度 ρ 。

8.47.7 计算

污泥中硼及其化合物的含量 ω_{B} （mg/kg），可按式（118）计算：

$$\omega_{\text{B}} = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (118)$$

式中：

- ρ ——在校准曲线上查得样品试液中硼及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；
- ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中硼及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；
- V ——试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.47.8 准确度和精密度

3 家实验室对硼及其化合物含量为 20.8 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差为 3.4%；样品加标回收率范围为 89.6%~105%。

8.47.9 质量保证和质量控制

8.47.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.47.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.47.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.47.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.47.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.47.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.48 硼及其化合物 微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法

8.48.1 方法和原理

8.48.1.1 方法：城镇污泥经王水—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镇污泥中的硼及其化合物。样品测定波长为 249.68 nm，本方法污泥消解液的最低检出限为 0.006 mg/L，当取样量为 0.300 0 g，定容体积为 50.0 mL 时，其检出限为 1.00 mg/kg。

8.48.1.2 原理：样品经王水—过氧化氢微波高压消解后，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，谱线强度与试样中硼的含量成正比，可从校准曲线中查得被测元素硼的含量。

8.48.2 干扰和消除

本方法中，有些待测元素在共存元素特征谱线波长相近时，易产生干扰，可选择待测元素硼的其他灵敏线消除光谱干扰。

8.48.3 试剂和材料

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

8.48.3.2 硝酸溶液（1+1）：量取 100 mL 硝酸（8.48.3.1），溶于 100 mL 水中，混匀。

8.48.3.3 硝酸溶液（1+49）：量取 20 mL 硝酸（8.48.3.1），溶于 980 mL 水中，混匀。

8.48.3.4 过氧化氢溶液（H₂O₂）： $\varphi = 30\%$ 。

8.48.3.5 盐酸（HCl）： $\rho = 1.19$ g/mL，优级纯。

8.48.3.6 王水：100 mL 硝酸（8.48.3.1）+300 mL 盐酸（8.48.3.5）。

8.48.3.7 硼标准储备液（ $\rho_B = 100.0$ mg/L）：称取（0.571 6±0.001 0）g 无水硼酸（H₃BO₃），溶于水中，定容至 1 000 mL，摇匀，此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存，或选用市售在有效期内的有证标准溶液，于 4℃ 避光冷藏保存，使用时摇匀（H₃BO₃ 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）。

8.48.3.8 硼标准使用液 ($\rho_B=10.00 \text{ mg/L}$): 将 10.00 mL 硼标准储备液 (8.48.3.7) 吸入 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (8.48.3.3) 定容至标线, 摇匀, 此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存, 此溶液可保存 3 个月。

8.48.3.9 氩气 (Ar): 纯度为 99.99%。

8.43.3.10 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.48.4 仪器和设备

8.48.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.48.4.2 微波消解系统。

8.48.4.3 天平: 感量 0.000 1 g。

8.48.4.4 玻璃器皿: 所用玻璃器皿均须以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 然后用自来水和实验用水冲洗干净。

8.48.4.5 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.48.4.6 玛瑙研钵。

8.48.5 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.48.4.5) 过筛。

8.48.6 步骤

8.48.6.1 样品试液的制备

称取 $m=0.1000 \text{ g} \sim 0.3000 \text{ g}$ 经 8.48.5 制备的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 2 mL 水润湿样品, 沿罐壁加入 1.5 mL 过氧化氢溶液 (8.48.3.4), 摇匀, 进行预消解, 待反应平稳后, 加入 10 mL 王水 (8.48.3.6), 使酸和样品充分混合均匀, 盖上盖, 拧紧, 放入微波消解炉中, 关好炉门, 选择适当的功率进行消解, 控制消解液在 50 min 内温度达到 $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$, 并保持 20 min。消解结束, 待冷却后取出消解罐, 将消解好的溶液过滤后用水定容至 $V=50 \text{ mL}$ 容量瓶中, 待测。

8.48.6.2 空白试验

量取 5 mL 实验用水, 采用和 8.48.6.1 相同步骤和试剂制备全程序空白试液。

8.48.6.3 测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件, 然后进样测定。

a) 将样品试液吸入等离子焰炬中进行预扫描, 测出其中硼的浓度范围。

b) 校准曲线: 在 50 mL 容量瓶中加入硼标准使用溶液 (8.48.3.8), 用硝酸溶液 (8.48.3.3) 定容至标线。配制至少 6 个浓度标准工作溶液, 其浓度范围应包括由步骤 8.48.6.3.a) 所测出硼的浓度范围。将所配制好的 6 个浓度标准工作液吸入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。

c) 将空白试液和样品试液吸入等离子焰炬中进行测定, 依据校准曲线确定其中硼的浓度 ρ_1 。

8.48.7 计算

污泥中硼及其化合物的含量 ω_B (mg/kg), 可按式 (119) 计算:

$$\omega_B = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (119)$$

式中：

ρ_1 ——在校准曲线上查得样品试液中硼及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中硼及其化合物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

计算结果保留三位有效数字。

8.48.8 准确度和精密度

4 家实验室对硼及其化合物含量为 21.7 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差为 3.9%；样品加标回收率范围为 88.3%~107%。

8.48.9 质量保证和质量控制

8.48.9.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

8.48.9.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

8.48.9.3 每 10 个样品应分析 1 个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差不应大于 10%。否则应重新绘制校准曲线。

8.48.9.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。

8.48.9.5 定期测定加标样品，加标回收率应在 80.0%~120%。

8.48.9.6 定期使用有证标准物质进行验证。

8.49 重金属形态 连续顺序浸提法

8.49.1 方法和原理

8.49.1.1 方法：城镇污泥采用连续顺序浸提法提取各种形态的重金属。

8.49.1.2 原理：连续顺序浸提法，可将金属元素分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态。

a) 可交换态是吸附在黏土、腐殖质及其他成分上的金属，可用一价或二价的盐浸提。由于水溶态重金属的含量较低，又不易与交换态区分，可以将水溶态合并到可交换态中；

b) 碳酸盐结合态是重金属元素在碳酸盐矿物上形成的沉淀或共沉淀结合态。对 pH 值最敏感，当 pH 值下降时易释放，pH 值升高有利于碳酸盐的生成；

c) 铁锰氧化物结合态是与铁、锰氧化物反应生成结核体或包裹于沉积物颗粒表面的部分重金属，在还原条件下的稳定性较差；

d) 有机结合态是土壤中各种有机物如植物残体、腐殖质及矿物颗粒的包裹层等与土壤中重金属螯合或生成硫化物。在碱性或氧化环境下，该形态的重金属可转化至活性态；

e) 残渣态是土壤重金属最重要的组成部分，存在于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中，在自然界正常条件下不易释放，能长期稳定在沉积物中，对生物无效。

8.49.2 试剂和材料

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

- 8.49.2.2 硝酸溶液 (1+3): 量取 100 mL 硝酸 (8.49.2.1), 溶于 300 mL 水中, 混匀。
- 8.49.2.3 硝酸溶液 ($c=0.02 \text{ mol/L}$): 量取 1.4 mL 硝酸 (8.49.2.1), 用水稀释至 1 000 mL, 混匀。
- 8.49.2.4 氯化镁溶液 ($\rho=95 \text{ g/L}$): 称取 95 g 氯化镁 (MgCl_2), 用水稀释至 1 000 mL。
- 8.49.2.5 醋酸钠溶液 ($\rho=82 \text{ g/L}$): 称取 82 g 醋酸钠 (NaAc), 用水稀释至 1 000 mL, 然后用冰醋酸调至 pH 值为 5。
- 8.49.2.6 冰醋酸溶液 ($\varphi=25\%$): 量取 100 mL 冰醋酸 (HAc), 溶于 300 mL 水中。
- 8.49.2.7 氯化铵的 25% 冰醋酸溶液 ($\rho=2.78 \text{ g/L}$): 称取 2.78 g 氯化铵 (NH_4Cl), 用冰醋酸溶液 (8.49.2.6) 稀释至 1 000 mL。
- 8.49.2.8 醋酸铵溶液 ($c=3.2 \text{ mol/L}$): 称取 246.4 g 醋酸铵 (NH_4Ac), 用硝酸溶液 (8.49.2.2) 稀释至 1 000 mL。
- 8.49.2.9 过氧化氢溶液 (H_2O_2): $\varphi=30\%$ 。
- 8.49.2.10 盐酸 (HCl): $\rho=1.19 \text{ g/mL}$, 优级纯。
- 8.49.2.11 王水: 100 mL 硝酸 (8.49.2.1) + 300 mL 盐酸 (8.49.2.10)。
- 8.49.2.12 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

8.49.3 仪器

- 8.49.3.1 离心机。
- 8.49.3.2 回转摇床。
- 8.49.3.3 电子天平: 感量为 0.000 1 g。
- 8.49.3.4 水浴装置。
- 8.49.3.5 pH 值计。
- 8.49.3.6 砂芯漏斗。
- 8.49.3.7 带盖硬质塑料圆底离心管: 100 mL。
- 8.49.3.8 尼龙筛: 0.18 mm~0.15 mm (80 目~100 目)。

8.49.4 样品的制备和储存

测定样品应具有代表性, 宜按 4.3.4 的相关规定制备样品, 并采用尼龙筛 (8.49.3.8) 过筛。

8.49.5 步骤

8.49.5.1 金属总量

宜按本文件中金属测定方法中的样品制备步骤来制备样品试液和空白试液。

8.49.5.2 可交换态

8.49.5.2.1 称取 $m = (1.000 0 \pm 0.001 0) \text{ g}$ 按 8.49.4 准备好并过筛后的污泥样品于塑料离心管中, 加入 8 mL 氯化镁溶液 (8.49.2.4), 于 20 °C 在回转摇床上连续震荡 2 h (频率控制在 150 r/min)。然后离心 10 min (转速控制在 10 000 r/min), 上清液过滤到 100 mL 容量瓶中, 残余物质用氯化镁溶液 (8.49.2.4) 浸提清洗, 重复 3 次, 将上清液过滤定容至标线。

8.49.5.2.2 同时量取 5 mL 实验用水, 采用和 8.49.5.2.1 相同步骤和试剂制备空白试液。

8.49.5.3 碳酸盐结合态

8.49.5.3.1 按 8.49.5.2.1 处理后的浸取残余物置于塑料离心管中, 加入 8 mL 醋酸钠溶液 (8.49.2.5), 于 20 °C 在回转摇床上连续震荡 8 h~12 h (频率控制在 150 r/min), 然后离心 10 min

(转速控制在 10 000 r/min)，将上清液过滤到 100 mL 容量瓶中，残余物质用醋酸钠溶液 (8.49.2.5) 浸提清洗，重复 3 次，将上清液过滤定容至标线。

8.49.5.3.2 同时量取 5 mL 实验用水，采用和 8.49.5.3.1 相同步骤和试剂制备空白试液。

8.49.5.4 铁锰氧化物结合态

8.49.5.4.1 按 8.49.5.3.1 处理后的浸提残余物置于塑料离心管中，加入 20 mL 氯化铵溶液 (8.49.2.7)，于 $(96 \pm 3)^\circ\text{C}$ 下水浴浸提 4 h，浸提过程中将离心管的螺旋盖旋松，以防止浸提剂受热后爆出。间歇搅拌振荡，然后离心 10 min，转速 10 000 r/min，将上清液过滤到 100 mL 容量瓶中，残余物质用氯化铵溶液 (8.49.2.7) 浸提清洗，重复 3 次。将上清液过滤定容至标线。

8.49.5.4.2 同时量取 5 mL 实验用水，采用和 8.49.5.4.1 相同步骤和试剂制备空白试液。

8.49.5.5 有机态

8.49.5.5.1 按 8.49.5.4.1 处理后的浸提残余物置于塑料离心管中，加入 3 mL 硝酸溶液 (8.49.2.3)，3.5 mL 过氧化氢溶液 (8.49.2.9)，滴加硝酸 (8.49.2.1) 调节 pH 值到 2，于 $(85 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下水浴加热 2 h，浸提过程中将离心管的螺旋盖旋松以防止浸提剂受热后爆出。间歇搅拌振荡。再加入 3 mL 过氧化氢溶液 (8.49.2.9)，用硝酸 (8.49.2.1) 调节 pH 值为 2，于 $(85 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下水浴加热 2 h，间歇搅拌振荡，取出放冷。再加入 5 mL 醋酸铵溶液 (8.49.2.8)，用水稀释至 20 mL， 20°C 下震荡 30 min，频率 150 r/min。然后离心 10 min，转速 10 000 r/min，上清液过滤到 100 mL 容量瓶中，残余物质用醋酸铵溶液 (8.49.2.8) 浸提清洗，重复 3 次。将上清液过滤定容至标线。

8.49.5.5.2 同时量取 5 mL 实验用水，采用和 8.49.5.5.1 相同步骤和试剂制备空白试液。

8.49.5.6 残渣态

由重金属总量分析结果减去上述各态测定的总和，即得到残渣态重金属含量。

8.49.5.7 各形态重金属的测定

宜按本文件中重金属的测定方法测定上述各提取液中重金属的含量。

8.49.6 计算

8.49.6.1 污泥中金属总量 ω_i (mg/kg)，可按式 (120) 计算：

$$\omega_i = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V}{m_0 \times (1 - f)} \dots\dots\dots (120)$$

式中：

ρ_i ——在校准曲线上查得样品试液中金属的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_0 ——在校准曲线上查得空白试液中金属的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试液定容的体积，单位为毫升 (mL)；

m_0 ——称取试样的质量，单位为克 (g)；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

8.49.6.2 污泥中可交换态重金属的含量 ω_1 (mg/kg)，可按式 (121) 计算：

$$\omega_1 = \frac{(\rho_1 - \rho_{01}) \times V_1}{m \times (1 - f)} \dots\dots\dots (121)$$

式中：

ρ_1 ——在校准曲线上查得样品试液中可交换态重金属的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_{01} ——在校准曲线上查得空白试液中可交换态重金属的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；

V_1 ——可交换态提取时试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

8.49.6.3 污泥中碳酸盐结合态重金属的含量 ω_2 （mg/kg），可按式（122）计算：

$$\omega_2 = \frac{(\rho_2 - \rho_{02}) \times V_2}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots (122)$$

式中：

ρ_2 ——在校准曲线上查得样品试液中碳酸盐结合态重金属的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_{02} ——在校准曲线上查得空白试液中碳酸盐结合态重金属的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V_2 ——碳酸盐结合态提取时试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

8.49.6.4 污泥中铁锰氧化物结合态重金属的含量 ω_3 （mg/kg），可按式（123）计算：

$$\omega_3 = \frac{(\rho_3 - \rho_{03}) \times V_3}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots (123)$$

式中：

ρ_3 ——在校准曲线上查得样品试液中铁锰氧化物结合态重金属的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_{03} ——在校准曲线上查得空白试液中铁锰氧化物结合态重金属的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V_3 ——铁锰氧化物结合态提取时试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜符合 5.4 的相关规定。

8.49.6.5 污泥中有机态重金属的含量 ω_4 （mg/kg），可按式（124）计算：

$$\omega_4 = \frac{(\rho_4 - \rho_{04}) \times V_4}{m \times (1 - f)} \quad \dots\dots\dots (124)$$

式中：

ρ_4 ——在校准曲线上查得样品试液中有有机态重金属的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_{04} ——在校准曲线上查得空白试液中有有机态重金属的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V_4 ——有机态提取时试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

f ——试样的含水率，以小数表示，测定方法宜按本文件中 5.4 的相关规定。

8.49.6.6 污泥中残渣态重金属的含量 ω_5 （mg/kg），可按式（125）计算：

$$\omega_5 = \omega - (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4) \quad \dots\dots\dots (125)$$

式中：

ω ——污泥试样中金属总量，单位为毫克每千克（mg/kg）。

计算结果保留三位有效数字。

8.49.7 准确度和精密度

4 家实验室分别对重金属各形态含量为 $0.833 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 3.12 \times 10^4 \text{ mg}/\text{kg}$ 和 $0.833 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 3.61 \times 10^4 \text{ mg}/\text{kg}$ 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 $0.896\% \sim 19.7\%$ 和 $1.37\% \sim 18.0\%$ ，样品加标回收率范围分别为 $81.5\% \sim 104\%$ 和 $81.5\% \sim 100\%$ 。

8.49.8 质量保证和质量控制

8.49.8.1 每批样品做不应少于 1 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

- 8.49.8.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- 8.49.8.3 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，测定结果相对偏差不大于 20%。
- 8.49.8.4 宜对样品的不同形态浸提液测定加标样品，加标回收率宜在 80.0%~120%。

9 微生物指标

9.1 细菌总数 平皿计数法

9.1.1 方法和原理

- 9.1.1.1 方法：用平皿计数法测定城镇污泥中细菌总数。
- 9.1.1.2 原理：污泥中的细菌菌落能够在营养琼脂培养基中在 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的条件下生长。

9.1.2 试剂和材料

- 9.1.2.1 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$ 。
- 9.1.2.2 盐酸溶液： $c(\text{HCl})=1 \text{ mol/L}$ 。
- 9.1.2.3 生理盐水： $\omega(\text{NaCl})=0.8\%$ 。
- 9.1.2.4 无菌稀释水：根据污泥样品的数量配制稀释用的生理盐水（9.1.2.3），分装于三角瓶及试管中。每个污泥样品需准备几个 10 mL 试管，同时准备 8 个或 9 个内装有 90 mL 生理盐水（9.1.2.3）的三角瓶，其中放入数颗玻璃珠，经 121°C 高压蒸汽灭菌 20 min，备用，具体数量根据污泥样品的稀释倍数确定。
- 9.1.2.5 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

9.1.3 仪器和设备

- 9.1.3.1 恒温培养箱：可提供 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 培养温度。
- 9.1.3.2 恒温水浴：可提供 $(46 \pm 1)^\circ\text{C}$ 水浴温度。
- 9.1.3.3 天平：感量 0.000 1 g。
- 9.1.3.4 可调式电炉。
- 9.1.3.5 酒精灯。
- 9.1.3.6 振荡器。
- 9.1.3.7 高压蒸汽灭菌器。
- 9.1.3.8 平皿：直径 9 cm。
- 9.1.3.9 采样瓶：采用耐灭菌处理的 150 mL 玻璃瓶或塑料瓶。

9.1.4 培养基

培养基可采用市售成品培养基。

营养琼脂培养基成分：

- a) 蛋白胨：10 g；
- b) 牛肉浸膏：3 g；
- c) 氯化钠：5 g；
- d) 琼脂：15 g~20 g；
- e) 水：1 000 mL。

将上述成分混合后，用氢氧化钠（9.1.2.1）溶液或盐酸溶液（9.1.2.2）调节 pH 值为 7.4~7.6，过滤除去沉淀，分装于玻璃容器中，经 115 °C 高压蒸汽灭菌 20 min，储存于冷暗处备用，保质期 7 d。

9.1.5 样品的制备和储存

采样瓶应用铝箔或厚的牛皮纸包裹好，在 121 °C 经高压灭菌 20 min 后，备用。

宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。

制备后的泥样应立即送检，时间不超过 2 h，如不能立即送检，应置于冰箱 0 °C~4 °C 中保存，时间不宜超过 24 h，否则将影响检验结果。

9.1.6 步骤

9.1.6.1 选择稀释度

适宜稀释度，可使培养后平皿上得到的菌落总数为 30 个~300 个。如直接培养计数所得的菌落数为 3 000 个，应将污泥样品稀释 100 倍后，再培养计数。一般稀释倍数选择在 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ 之间。

9.1.6.2 污泥样品的稀释

称取经 9.1.5 制备后的污泥样品 $m=10.0$ g，放于灭菌三角瓶中，加无菌稀释水（9.1.2.4）至 $V=100$ mL，充分摇匀，若污泥样品颗粒较大，可将三角瓶置于振荡器上振荡 3 min，制成均匀菌液 A。

用 10 mL 灭菌移液管吸取 10 mL 均匀菌液 A 加入装有 90 mL 无菌稀释水（9.1.2.4）的三角瓶中，摇匀，制成 1:10 均匀菌液。按上述操作步骤，依次配制稀释 10 倍菌液，如此每递增 1 次，即换用 1 支 10 mL 灭菌移液管。污泥样品含菌量的估计，选择 2 个或 3 个适宜浓度的稀释菌液用作平板培养。

9.1.6.3 稀释菌液的培养

在无菌操作环境下，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 °C 左右的营养琼脂培养基（9.1.4），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，应做空白，用一个平皿只倾注营养琼脂培养基加 1 mL 无菌稀释水（9.1.2.4）。待营养琼脂培养基凝固后，翻转平皿，置于 (37 ± 1) °C 恒温培养箱内培养 24 h 后，取出计数。

9.1.7 菌落计数

9.1.7.1 培养时间结束后应立即计数，如不能立即计数，平皿应存放 5 °C~10 °C 环境中，且不得超过 24 h。

9.1.7.2 做平皿菌落计数时，可用肉眼观察，以防遗漏，可用放大镜观察，也可用菌落计数器计数。如平皿中出现有较大片状菌落生长时，则不宜采用，应以无片状菌落生长的平皿作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。

9.1.7.3 如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，均应予以计数。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，也应予以计数。

9.1.7.4 记下各平皿的菌落数后，应求出同一稀释度的平均菌落数。

9.1.8 均匀菌液中的菌落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，乘以稀释倍数而得来的，单位一般用个/mL 或 CFU/mL 表示。各种不同情况均匀菌液中的菌落总数 M 的计算方法如下：

9.1.8.1 首先选择平均菌落数在 30 个~300 个的进行计算，当只有 1 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得出均匀菌液中的菌落总数 M （见表 13）。

9.1.8.2 若有两个稀释度，其平均菌落数均在 30 个~300 个，则应按两者之比值来决定。若两者比值小于 2，则分别用这两个稀释度的平均菌落数乘以其稀释倍数，以平均数为均匀菌液中的菌落总数 M 。若大于 2，则分别用这两个稀释度的平均菌落数乘以其稀释倍数，以其中较小的数值为均匀菌液中的菌落总数 M （见表 13）。

9.1.8.3 若所有稀释度的平均菌落数均大于 300 个，则应按稀释倍数最大的平均菌落数乘以稀释倍数得出均匀菌液中的菌落总数 M （见表 13）。

9.1.8.4 若所有稀释度的平均菌落数均小于 30 个，则应按稀释倍数最小的平均菌落乘以稀释倍数得出均匀菌液中的菌落总数 M （见表 13）。

9.1.8.5 若所有稀释度的平均菌落数均不在 30 个~300 个，则以最接近 300 或 30 的平均数乘以稀释倍数得出均匀菌液中的菌落总数 M （见表 13）。

表 13 均匀菌液细菌总数计算方式

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 或 CFU/mL
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}		
1	1 365	164	20	—	16 400
2	2 760	295	46	1.6	37 750
3	2 890	271	60	2.2	27 100
4	无法计数	1 650	513	—	513 000
5	27	11	5	—	270
6	无法计数	305	12	—	30 500

9.1.9 计算

每克污泥中的细菌总数 C （个/g）或（CFU/g），可按式（126）计算：

$$C = \frac{M \times V}{m} \dots\dots\dots (126)$$

式中：

M ——均匀菌液 A 的菌落总数，单位为个每毫升或每毫升菌落总数（个/mL）或（CFU/mL）；

V ——均匀菌液 A 的定容体积，单位为毫升（mL）；

m ——污泥样品取样量，单位为克（g）。

报出计数结果时，菌落数在 100 以内时按实际菌落数报告；大于 100 时，采用两位有效数字，用科学计数法表示。在报告菌落数为“无法计数”时，应注明稀释度。若所有的稀释倍数均为无菌落生长，则报告“未检出”。

9.1.10 质量保证和质量控制

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 无菌稀释水（9.1.2.4）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 h，取出计数。如出现菌落，则该次测定结果无效，应查明原因重新测定。

9.1.11 废弃物处理

使用后的器皿、样品及废弃物应在 121°C 高压蒸汽灭菌 20 min 后，器皿方可清洗，样品和废弃物应安全处置。

9.2 总大肠菌群 滤膜法

9.2.1 方法和原理

9.2.1.1 方法：采用滤膜法测定城镇污泥中的总大肠菌群。

9.2.1.2 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在 37°C 条件下进行培养，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。

9.2.2 试剂和材料

9.2.2.1 碳酸钠溶液 [$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$]：称取 10.6 g 碳酸钠 (Na_2CO_3) 溶于水，并定容到 100 mL。

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

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

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

9.2.2.5 无菌稀释水：根据污泥样品的数量配制稀释用的生理盐水 (9.2.2.4)，准备 8 个或 9 个内装有 90 mL 生理盐水 (9.2.2.4) 的三角瓶，其中放入数颗玻璃珠，经 121°C 高压蒸汽灭菌 20 min，备用。三角瓶数量应根据污泥样品的稀释倍数确定。

9.2.2.6 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

9.2.3 仪器和设备

9.2.3.1 恒温培养箱：可提供 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的培养温度。

9.2.3.2 干热灭菌箱。

9.2.3.3 高压蒸汽灭菌器。

9.2.3.4 振荡器。

9.2.3.5 滤膜过滤装置：滤膜孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 。

9.2.3.6 采样瓶：采用耐灭菌处理的 150 mL 玻璃瓶或塑料瓶。

9.2.4 培养基

培养基可购买市售成品培养基。

9.2.4.1 品红亚硫酸钠培养基 (滤膜法用)

a) 成分：

- 1) 蛋白胨：10 g；
- 2) 酵母浸膏：5 g；
- 3) 牛肉浸膏：5 g；
- 4) 乳糖：10 g；

- 5) 琼脂: 20 g;
 - 6) 磷酸氢二钾: 3.5 g;
 - 7) 水: 1 000 mL;
 - 8) 无水亚硫酸钠: 5 g;
 - 9) 碱性品红乙醇溶液 ($\rho=50$ g/L): 20 mL。
- b) 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, 再加水至 1 000 mL, 用氢氧化钠溶液 (9.2.2.2) 或盐酸溶液 (9.2.2.3) 调 pH 值为 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 °C 灭菌 20 min。储于冷暗处备用, 保质期 7 d。
- c) 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, 加少许无菌水使其溶解后, 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 14 d。如培养基已由淡红色变成深红色, 则不能再用。

9.2.4.2 乳糖蛋白胨培养液

- a) 成分:
- 1) 蛋白胨: 10 g;
 - 2) 牛肉膏: 3 g;
 - 3) 乳糖: 5 g;
 - 4) 氯化钠: 5 g;
 - 5) 溴甲酚紫乙醇溶液 ($\rho=16$ g/L): 1 mL;
 - 6) 水: 1 000 mL。
- b) 制法: 将蛋白胨、牛肉膏、乳糖及氯化钠置于 1 000 mL 水中加热溶解, 用氢氧化钠溶液 (9.2.2.2) 或盐酸溶液 (9.2.2.3) 调 pH 值为 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 °C 灭菌 20 min, 储于冷暗处, 保质期 7 d。

9.2.4.3 乳糖蛋白胨半固体培养基

- a) 成分:
- 1) 蛋白胨: 10 g;
 - 2) 酵母浸膏: 5 g;
 - 3) 牛肉浸膏: 5 g;
 - 4) 乳糖: 10 g;
 - 5) 琼脂: 5 g;
 - 6) 水: 1 000 mL。
- b) 制法: 先将上述成分加热溶解于 1 000 mL 水中, 用氢氧化钠 (9.2.2.2) 或盐酸溶液 (9.2.2.3) 调 pH 值为 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 °C 灭菌 20 min。冷却后置于冰箱内储存。此培养基存放时间不宜超过 14 d。

9.2.5 样品的制备和储存

采样瓶应用铝箔或厚的牛皮纸包裹好，在 121 °C 经高压灭菌 20 min 后，备用。

宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。

制备后的泥样应立即送检，时间不超过 2 h，如不能立即送检，应置于冰箱 0 °C~4 °C 中保存，时间不宜超过 24 h，否则将影响检验结果。

9.2.6 步骤

9.2.6.1 准备工作

滤膜灭菌：将滤膜放入烧杯中，加入水，置于沸水浴中煮沸灭菌 3 次，每次 15 min。前 2 次煮沸后需要换水并洗涤 2 次~3 次，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 121 °C 高压蒸汽灭菌 20 min。

9.2.6.2 抽滤

称取 9.2.5 制备后的污泥样品 10.0 g (*m*)，放于灭菌三角瓶内，加无菌稀释水 (9.2.2.5) 至 100 mL (*V*)。充分摇匀，若污泥样品颗粒较大，可将三角瓶置于振荡器上振荡 3 min，制成均匀菌液 A。用 10 mL 灭菌移液管吸取 10 mL 均匀菌液 A 加入装有 90 mL 无菌稀释水 (9.2.2.5) 的三角瓶中摇匀，制成 1:10 均匀菌液。按上述操作步骤，依次配制稀释 10 倍菌液，如此每递增 1 次，即换用 1 支 10 mL 灭菌移液管，根据预期菌群数目，将均匀菌液依次进行 10 倍稀释，制得稀释菌液作为待检水样，记录均匀菌液 A 的稀释度 *D*。

稀释完成后，进行抽滤。抽滤前，应将待检水样充分摇匀，使附着于颗粒、杂质上的菌落分散，以利于正确的检测。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，固定好滤器，连接好抽气系统。滤器内先加入约 10 mL 无菌稀释水 (9.2.2.5)，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 50kPa 下抽滤，快滤完前应再加入少许无菌稀释水 (9.2.2.5)，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 5s 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 (9.2.4.1) 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 (37±1)°C 恒温箱内培养 24 h。

9.2.7 计算

样品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 1 个滤膜进行计数，同时须做平行样测定。

选择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。

凡革兰氏阴性无芽孢杆菌，需再接种于乳糖蛋白胨培养液 (9.2.4.2) 或乳糖蛋白胨半固体培养基 (9.2.4.3)，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±1)°C 培养，前者于 24 h 产酸产气；或后者经 6 h~8 h 培养后产气，则为总大肠菌群阳性。

每克污泥中的总大肠菌群数 *C* (个/g)，可按式 (127) 计算：

$$C = \frac{M \times V}{D \times m} \dots\dots\dots (127)$$

式中：

M ——滤膜上生长的经鉴定为总大肠菌群菌落的菌落数，单位为个每毫升（个/mL）；

V ——均匀菌液 A 的定容体积，单位为毫升（mL）；

D ——均匀菌液 A 的稀释度；

m ——污泥样品取样量，单位为克（g）。

测定结果保留两位有效数字，大于 100 时以科学计数法表示。

9.2.8 质量保证和质量控制

9.2.8.1 无菌检验

每次实验应同时抽滤 10 mL 无菌稀释水（9.2.2.5），将抽滤完的滤膜移放在品红亚硫酸钠培养基（9.2.4.1）上，然后将平板倒置，放入（37±1）℃恒温箱内培养 24 h。如出现菌落，则该次测定结果无效，应查明原因重新测定。

9.2.8.2 滤膜鉴定

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中用此种滤膜过滤，此时在滤液中不应检出大肠埃希氏菌。

9.2.9 废弃物处理

使用后的器皿、样品及废弃物应在 121℃ 高压蒸汽灭菌 20 min 后，器皿方可清洗，样品和废弃物应安全处置。

9.3 总大肠菌群 多管发酵法

9.3.1 方法和原理

9.3.1.1 方法：采用多管发酵法测定城镇污泥中的总大肠菌群。

9.3.1.2 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（总大肠菌群数）生物统计表，可检测大肠菌群的数量。

9.3.2 试剂和材料

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

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

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

9.3.2.4 无菌稀释水：根据污泥样品的数量配制稀释用的生理盐水（9.3.2.3）。每个污泥样品准备 8 个或 9 个内装有 90 mL 生理盐水（9.3.2.3）的三角瓶，其中放入数颗玻璃珠，经 121℃ 高压蒸汽灭菌 20 min，备用，三角瓶具体数量根据污泥样品的稀释倍数确定。

9.3.2.5 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

9.3.3 仪器和设备

9.3.3.1 显微镜。

9.3.3.2 革兰氏染色用有关器材。

9.3.3.3 高压蒸汽灭菌器。

9.3.3.4 恒温培养箱：可提供（37±1）℃的培养温度。

- 9.3.3.5 放大镜。
- 9.3.3.6 振荡器。
- 9.3.3.7 采样瓶：采用耐灭菌处理的 150 mL 玻璃瓶或塑料瓶。

9.3.4 培养基

培养基可购买市售成品培养基。

9.3.4.1 乳糖蛋白胨培养液

a) 成分：

- 1) 蛋白胨：10 g；
- 2) 牛肉膏：3 g；
- 3) 乳糖：5 g；
- 4) 氯化钠：5 g；
- 5) 溴甲酚紫乙醇溶液 ($\rho=16$ g/L)：1 mL；
- 6) 水：1 000 mL。

- b) 制法：将蛋白胨、牛肉膏、乳糖及氯化钠置于 1 000 mL 水中加热溶解，用氢氧化钠溶液 (9.3.2.1) 或盐酸溶液 (9.3.2.2) 调整 pH 值为 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 °C 灭菌 20 min，储于冷暗处备用，保质期 7 d。

9.3.4.2 三倍浓缩乳糖蛋白胨培养液

按上述乳糖蛋白胨培养液 (9.3.4.1) 浓缩 3 倍配制，保质期 7 d。

9.3.4.3 品红亚硫酸钠培养基

a) 成分：

- 1) 蛋白胨：10 g；
- 2) 乳糖：10 g；
- 3) 磷酸氢二钾：3.5 g；
- 4) 琼脂：20 g~30 g；
- 5) 水：1 000 mL；
- 6) 无水亚硫酸钠：5 g 左右；
- 7) 碱性品红乙醇溶液 ($\rho=50$ g/L)：20 mL。

- b) 储备培养基的制备：先将琼脂加至 900 mL 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，再以水补足至 1 000 mL，用氢氧化钠 (9.3.2.1) 或盐酸 (9.3.2.2) 溶液调整 pH 值为 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 °C 灭菌 20 min，储存于冷暗处备用，保质期 7 d。

- c) 平皿培养基的配制：将 9.3.4.3 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 ($\rho=50$ 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，加无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，立即将此种培养基适量约 15 mL 倾入已灭菌的空平皿内，待其冷却凝固后倒置于冰箱内备用。此种已制成的培养基于冰箱内保存不宜超

过 14 d, 如培养基已由淡红色变成深红色, 则不能再用。

9.3.4.4 伊红美蓝培养基

a) 成分:

- 1) 蛋白胨: 10 g;
- 2) 乳糖: 10 g;
- 3) 磷酸氢二钾: 2 g;
- 4) 琼脂: 20 g;
- 5) 水: 1 000 mL;
- 6) 伊红水溶液 ($\rho=20$ g/L): 20 mL;
- 7) 美蓝水溶液 ($\rho=5$ g/L): 13 mL。

b) 储备培养基的制备: 先将琼脂加至 900 mL 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, 再以水补至 1 000 mL, 用氢氧化钠 (9.3.2.1) 或盐酸 (9.3.2.2) 溶液调整 pH 值为 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 °C 灭菌 20 min, 储存于冷暗处备用, 保质期 7 d。

c) 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 ($\rho=20$ g/L) 和已灭菌的美蓝水溶液 ($\rho=5$ 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, 立即将此种培养基适量倾入已灭菌的空平皿内, 待其冷却凝固后倒置于冰箱内备用, 保质期 7 d。

9.3.5 样品的制备和储存

采样瓶应用铝箔或厚的牛皮纸包裹好, 在 121 °C 经高压灭菌 20 min 后, 备用。

宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。

制备后的泥样应立即送检, 时间不超过 2 h, 如不能立即送检, 应置于冰箱 0 °C~4 °C 中保存, 时间不宜超过 24 h, 否则将影响检验结果。

9.3.6 步骤

9.3.6.1 污泥样品的稀释

称取 9.3.5 制备后的污泥样品 $m=10.0$ g 放于灭菌三角瓶内, 加无菌稀释水 (9.3.2.4) 至 100 mL (V)。充分摇匀, 若污泥样品颗粒较大, 可将三角瓶置于振荡器上振荡 3 min, 制成均匀菌液 A。用 10 mL 灭菌移液管吸取 10 mL 均匀菌液 A 加入装有 90 mL 无菌稀释水 (9.3.2.4) 的三角瓶中摇匀, 制成 1:10 均匀菌液。另取一支 10 mL 移液管, 按上述操作步骤, 依次配制稀释 10 倍菌液, 如此每递增 1 次, 即换用 1 支 10 mL 灭菌移液管。根据预期菌群数目, 将均匀菌液 A 稀释成 3 个稀释度依次为 10 倍的稀释菌液。

9.3.6.2 接种水样

将这 3 个稀释度的菌液分别接种 1 mL 于装有 10 mL 乳糖蛋白胨培养液 (9.3.4.1) 的试管中 (内有倒管), 每个稀释度菌液接种 5 管。如需接种 10 mL 稀释菌液, 则接种于备有 5 mL 三倍浓缩乳糖蛋白胨培养液 (9.3.4.2) 的试管中 (内有倒管), 3 个稀释度共计 15 支管。

9.3.6.3 平板分离

经 (37±1)°C 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

(9.3.4.3) 或伊红美蓝培养基 (9.3.4.4) 上, 再置于 $(37\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 恒温箱内培养 18 h~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。

- a) 品红亚硫酸钠培养基上的菌落:
- 1) 紫红色, 具有金属光泽的菌落;
 - 2) 深红色, 不带或略带金属光泽的菌落;
 - 3) 淡红色, 中心色较深的菌落。
- b) 伊红美蓝培养基上的菌落:
- 1) 深紫黑色, 具有金属光泽的菌落;
 - 2) 紫黑色, 不带或略带金属光泽的菌落;
 - 3) 淡紫红色, 中心色较深的菌落。

9.3.6.4 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, 则挑选该菌落的另一部分, 再接种于普通浓度乳糖蛋白胨培养液 (9.3.4.1) 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~3 个, 然后置于 $(37\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中培养 24 h, 有产酸产气者即证实有大肠菌群存在。

9.3.7 计算

根据证实有大肠菌群存在的阳性管数见表 14, 得到每 100 mL 均匀菌液 A 中的总大肠菌群数 (MPN 值)。每克污泥中的总大肠菌群数 C (个/g), 可按式 (128) 计算:

$$C = \frac{MPN \times V}{m \times 100} \dots\dots\dots (128)$$

式中:

- MPN —— 每 100 mL 均匀菌液 A 中的总大肠菌群数;
- V —— 均匀菌液 A 的定容体积, 单位为毫升 (mL);
- m —— 污泥样品取样量, 单位为克 (g)。

测定结果保留两位有效数字, 大于 100 时以科学计数法表示。

表 14 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	0	3	0	6
0	2	1	6	0	3	1	7
0	2	2	7	0	3	2	9
0	2	3	9	0	3	3	11
0	2	4	11	0	3	4	13
0	2	5	13	0	3	5	15

续表 14

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	0	5	0	9
0	4	1	9	0	5	1	11
0	4	2	11	0	5	2	13
0	4	3	13	0	5	3	15
0	4	4	15	0	5	4	17
0	4	5	17	0	5	5	19
1	0	0	2	1	1	0	4
1	0	1	4	1	1	1	6
1	0	2	6	1	1	2	8
1	0	3	8	1	1	3	10
1	0	4	10	1	1	4	12
1	0	5	12	1	1	5	14
1	2	0	6	1	3	0	8
1	2	1	8	1	3	1	10
1	2	2	10	1	3	2	12
1	2	3	12	1	3	3	15
1	2	4	15	1	3	4	17
1	2	5	17	1	3	5	19
1	4	0	11	1	5	0	13
1	4	1	13	1	5	1	15
1	4	2	15	1	5	2	17
1	4	3	17	1	5	3	19
1	4	4	19	1	5	4	22
1	4	5	22	1	5	5	24
2	0	0	5	2	1	0	7
2	0	1	7	2	1	1	9
2	0	2	9	2	1	2	12
2	0	3	12	2	1	3	14
2	0	4	14	2	1	4	17
2	0	5	16	2	1	5	19
2	2	0	9	2	3	0	12
2	2	1	12	2	3	1	14
2	2	2	14	2	3	2	17
2	2	3	17	2	3	3	20
2	2	4	19	2	3	4	22
2	2	5	22	2	3	5	25
2	4	0	15	2	5	0	17
2	4	1	17	2	5	1	20
2	4	2	20	2	5	2	23
2	4	3	23	2	5	3	26
2	4	4	25	2	5	4	29
2	4	5	28	2	5	5	32

续表 14

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	0	0	8	3	1	0	11
3	0	1	11	3	1	1	14
3	0	2	13	3	1	2	17
3	0	3	16	3	1	3	20
3	0	4	20	3	1	4	23
3	0	5	23	3	1	5	27
3	2	0	14	3	3	0	17
3	2	1	17	3	3	1	21
3	2	2	20	3	3	2	24
3	2	3	24	3	3	3	28
3	2	4	27	3	3	4	32
3	2	5	31	3	3	5	36
3	4	0	21	3	5	0	25
3	4	1	24	3	5	1	29
3	4	2	28	3	5	2	32
3	4	3	32	3	5	3	37
3	4	4	36	3	5	4	41
3	4	5	40	3	5	5	45
4	0	0	13	4	1	0	17
4	0	1	17	4	1	1	21
4	0	2	21	4	1	2	26
4	0	3	25	4	1	3	31
4	0	4	30	4	1	4	36
4	0	5	36	4	1	5	42
4	2	0	22	4	3	0	27
4	2	1	26	4	3	1	33
4	2	2	32	4	3	2	39
4	2	3	38	4	3	3	45
4	2	4	44	4	3	4	52
4	2	5	50	4	3	5	59
4	4	0	34	4	5	0	41
4	4	1	40	4	5	1	48
4	4	2	47	4	5	2	56
4	4	3	54	4	5	3	64
4	4	4	62	4	5	4	72
4	4	5	69	4	5	5	81
5	0	0	23	5	1	0	33
5	0	1	31	5	1	1	46
5	0	2	43	5	1	2	63
5	0	3	58	5	1	3	84
5	0	4	76	5	1	4	110
5	0	5	95	5	1	5	130

续表 14

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	
5	2	0	49	5	3	0	79
5	2	1	70	5	3	1	110
5	2	2	94	5	3	2	140
5	2	3	120	5	3	3	180
5	2	4	150	5	3	4	210
5	2	5	180	5	3	5	250
5	4	0	130	5	5	0	240
5	4	1	170	5	5	1	350
5	4	2	220	5	5	2	540
5	4	3	280	5	5	3	920
5	4	4	350	5	5	4	1 600
5	4	5	430	5	5	5	>1 600

9.3.8 质量保证和质量控制

每次实验应接种 1 mL 无菌稀释水 (9.3.2.4) 于 10 mL 乳糖蛋白胨培养液 (9.3.4.1) 的 5 个试管中, 经 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 培养 24 h 后, 如出现产酸产气现象, 则该次测定结果无效, 应查明原因重新测定。

9.3.9 废弃物处理

使用后的器皿、样品及废弃物应在 121°C 高压蒸汽灭菌 20 min 后, 器皿方可清洗, 样品和废弃物应安全处置。

9.4 总大肠菌群 酶底物法

9.4.1 方法和原理

9.4.1.1 方法: 采用酶底物法测定城镇污泥中的总大肠菌群。

9.4.1.2 原理: 在选择性培养基上总大肠菌群产生的特异性生物酶 β -半乳糖苷酶 (β -D-galactosidase) 能分解培养基中的邻硝基苯- β -D-吡喃半乳糖苷 (ONPG), 在 37°C 条件下培养 24 h 后使培养基呈现颜色变化, 依此来检测污泥中的总大肠菌群。

9.4.2 试剂和材料

9.4.2.1 无菌水: 经 121°C 高压灭菌 20 min 后的水, 备用, 应现用现配。

9.4.2.2 培养基: 采用市售培养基。

9.4.2.3 除非另有规定, 本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯, 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

9.4.3 仪器设备

9.4.3.1 采样瓶: 采用耐灭菌处理的 150 mL 玻璃瓶或塑料瓶。

- 9.4.3.2 高压蒸汽灭菌器：可提供 121 ℃ 的高压灭菌温度。
- 9.4.3.3 电热干燥箱：可提供 (170±10)℃ 的灭菌温度。
- 9.4.3.4 天平：感量 0.000 1 g。
- 9.4.3.5 振荡器。
- 9.4.3.6 封口机：用于 51 孔和 97 孔定量盘封口。
- 9.4.3.7 恒温培养箱：可提供 (37±1)℃ 的恒定培养温度。
- 9.4.3.8 三角烧瓶：150 mL。
- 9.4.3.9 51 孔塑料定量盘：含 51 个孔穴，50 个小孔体积为 1.96 mL，顶部大孔体积为 8.5 mL。
- 9.4.3.10 97 孔塑料定量盘：含 97 个孔穴，48 个小孔体积为 0.186 mL，48 个大孔体积为 1.86 mL，顶部大孔体积 11 mL。
- 9.4.3.11 移液枪和已灭菌移液枪头：1 000 μL、10 mL。

9.4.4 样品的制备和储存

采样瓶应用锡箔或厚牛皮纸包裹好，在 121 ℃ 经高压灭菌 20 min 后，备用。

宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。

制备后的泥样应立即送检，室温下 2 h 内测定，如不能立即送检，应 0 ℃~4 ℃ 条件下保存，保存期限 24 h，否则将影响检验结果。

9.4.5 分析步骤

9.4.5.1 污泥样品的稀释

称取 9.4.4 制备后的污泥样品 $m=1.00$ g，放于装有 $V=100$ mL 无菌水 (9.4.2.1) 的无菌三角烧瓶 (9.4.3.8) 中，充分摇匀，可将三角烧瓶置于振荡器上振荡 5 min，制成均匀菌液 A。

9.4.5.2 样品稀释

均匀菌液 A 应进行至少 1:10 稀释，先量取 50 mL 无菌水于无菌三角烧瓶 (9.4.3.8) 中，加入一支培养基 (9.4.2.2)，混匀。若样品比较洁净，则直接移取 10 mL 均匀菌液 A 加入上述混合液中，再加入 40 mL 无菌水 (9.4.2.1) 至 100 mL，制备成 1:10 稀释度的均匀菌液。若样品污染比较重，先量取 50 mL 无菌水 (9.4.2.1) 于无菌三角烧瓶 (9.4.3.8) 中，加入一支培养基 (9.4.2.2)，混匀。再直接移取 10 mL 上述 1:10 稀释度的均匀菌液加入至混合液中，加入 40 mL 无菌水 (9.4.2.1) 至 100 mL，制备成 1:100 稀释度的均匀菌液，必要时可按同法加大稀释度。记录均匀菌液 A 的稀释度 D 。

9.4.5.3 样品检测

将稀释后样品全部倒入 51 孔 (9.4.3.9) 或 97 孔定量盘 (9.4.3.10) 中，用手抚平定量盘赶除孔内气泡，用封口机封口。将定量盘置于 (37±1)℃ (检测总大肠菌群) 的培养箱 (9.4.3.7) 中，培养 24 h。若结果为可疑阳性，可延长培养时间到 28 h，超过 28 h 之后出现的颜色反应不作为阳性结果。

9.4.6 结果计算与表示

9.4.6.1 结果判读

培养 24 h 后，如无黄色孔穴则为阴性；出现黄色孔穴，若比阳性比色盘的黄色浅，结果为阴性；若与阳性比色盘的黄色相近或更深，结果为阳性。

9.4.6.2 结果计数

根据 51 孔或 97 孔定量盘中阳性黄色孔穴数，对照表 15、表 16 或表 17 查出其代表的总大肠菌群最大可能数，结果以 MPN/100 mL 表示。

表 15 酶底物法（51 孔定量盘）不同阳性结果的 MPN 检索表

阳性数	大肠菌群 MPN/100 mL	95%可信范围		阳性数	大肠菌群 MPN/100 mL	95%可信范围	
		下限	上限			下限	上限
0	<1	0.0	3.7	26	36.4	24.7	53.9
1	1.0	0.3	5.6	27	38.4	26.4	56.6
2	2.0	0.6	7.3	28	40.6	28.0	59.5
3	3.1	1.1	9.0	29	42.9	29.7	62.5
4	4.2	1.7	10.7	30	45.3	31.5	65.6
5	5.3	2.3	12.3	31	47.8	33.4	69.0
6	6.4	3.0	13.9	32	50.4	35.4	72.5
7	7.5	3.7	15.5	33	53.1	37.5	76.2
8	8.7	4.5	17.1	34	56.0	39.7	80.1
9	9.9	5.3	18.8	35	59.1	42.0	84.4
10	11.1	6.1	20.5	36	62.4	44.6	88.8
11	12.4	7.0	22.1	37	65.9	47.2	93.7
12	13.7	7.9	23.9	38	69.7	50.0	99.0
13	15.0	8.8	25.7	39	73.8	53.1	104.8
14	16.4	9.8	27.5	40	78.2	56.4	111.2
15	17.8	10.8	29.4	41	83.1	59.9	118.3
16	19.2	11.9	31.3	42	88.5	63.9	126.2
17	20.7	13.0	33.3	43	94.5	68.2	135.4
18	22.2	14.1	35.2	44	101.3	73.1	146.0
19	23.8	15.3	37.3	45	109.1	78.6	158.7
20	25.4	16.5	39.4	46	118.4	85.0	174.5
21	27.1	17.7	41.6	47	129.8	92.7	195.0
22	28.8	19.0	43.9	48	144.5	102.3	224.1
23	30.6	20.4	46.3	49	165.2	115.2	272.2
24	32.4	21.8	48.7	50	200.5	135.8	387.6
25	34.4	23.3	51.2	51	>200.5	146.1	—

表 16 酶底物法 (97 孔定量盘) 大孔阳性数 0~49, 小孔阳性数 0~24 不同阳性结果的 MPN 检索表

单位为个

大孔 阳性数	小孔阳性数																								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
0	<1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	1	2	3	4	5	6	7.1	8.1	9.1	10.1	11.1	12.1	13.2	14.2	15.2	16.2	17.3	18.3	19.3	20.4	21.4	22.4	23.5	24.5	25.6
2	2	3	4.1	5.1	6.1	7.1	8.1	9.2	10.2	11.2	12.2	13.3	14.3	15.4	16.4	17.4	18.5	19.5	20.6	21.6	22.7	23.7	24.8	25.8	26.9
3	3.1	4.1	5.1	6.1	7.2	8.2	9.2	10.3	11.3	12.4	13.4	14.5	15.5	16.5	17.6	18.6	19.7	20.8	21.8	22.9	23.9	25	26.1	27.1	28.2
4	4.1	5.2	6.2	7.2	8.3	9.3	10.4	11.4	12.5	13.5	14.6	15.6	16.7	17.8	18.8	19.9	21	22	23.1	24.2	25.3	26.3	27.4	28.5	29.6
5	5.2	6.3	7.3	8.4	9.4	10.5	11.5	12.6	13.7	14.7	15.8	16.9	17.9	19	20.1	21.2	22.2	23.3	24.4	25.5	26.6	27.7	28.8	29.9	31
6	6.3	7.4	8.4	9.5	10.6	11.6	12.7	13.8	14.9	16	17	18.1	19.2	20.3	21.4	22.5	23.6	24.7	25.8	26.9	28	29.1	30.2	31.3	32.4
7	7.5	8.5	9.6	10.7	11.8	12.8	13.9	15	16.1	17.2	18.3	19.4	20.5	21.6	22.7	23.8	24.9	26	27.1	28.3	29.4	30.5	31.6	32.8	33.9
8	8.6	9.7	10.8	11.9	13	14.1	15.2	16.3	17.4	18.5	19.6	20.7	21.8	22.9	24.1	25.2	26.3	27.4	28.6	29.7	30.8	32	33.1	34.3	35.4
9	9.8	10.9	12	13.1	14.2	15.3	16.4	17.6	18.7	19.8	20.9	22	23.2	24.3	25.4	26.6	27.7	28.9	30	31.2	32.3	33.5	34.6	35.8	37
10	11	12.1	13.2	14.4	15.5	16.6	17.7	18.9	20	21.1	22.3	23.4	24.6	25.7	26.9	28	29.2	30.3	31.5	32.7	33.8	35	36.2	37.4	38.6
11	12.2	13.4	14.5	15.6	16.8	17.9	19.1	20.2	21.4	22.5	23.7	24.8	26	27.2	28.3	29.5	30.7	31.9	33	34.2	35.4	36.6	37.8	39	40.2
12	13.5	14.6	15.8	16.9	18.1	19.3	20.4	21.6	22.8	23.9	25.1	26.3	27.5	28.6	29.8	31	32.2	33.4	34.6	35.8	37	38.2	39.5	40.7	41.9
13	14.8	16	17.1	18.3	19.5	20.6	21.8	23	24.2	25.4	26.6	27.8	29	30.2	31.4	32.6	33.8	35	36.2	37.5	38.7	39.9	41.2	42.4	43.6
14	16.1	17.3	18.5	19.7	20.9	22.1	23.3	24.5	25.7	26.9	28.1	29.3	30.5	31.7	33	34.2	35.4	36.7	37.9	39.1	40.4	41.6	42.9	44.2	45.4
15	17.5	18.7	19.9	21.1	22.3	23.5	24.7	25.9	27.2	28.4	29.6	30.9	32.1	33.3	34.6	35.8	37.1	38.4	39.6	40.9	42.2	43.4	44.7	46	47.3
16	18.9	20.1	21.3	22.6	23.8	25	26.2	27.5	28.7	30	31.2	32.5	33.7	35	36.3	37.5	38.8	40.1	41.4	42.7	44	45.3	46.6	47.9	49.2
17	20.3	21.6	22.8	24.1	25.3	26.6	27.8	29.1	30.3	31.6	32.9	34.1	35.4	36.7	38	39.3	40.6	41.9	43.2	44.5	45.9	47.2	48.5	49.8	51.2
18	21.8	23.1	24.3	25.6	26.9	28.1	29.4	30.7	32	33.3	34.6	35.9	37.2	38.5	39.8	41.1	42.4	43.8	45.1	46.5	47.8	49.2	50.5	51.9	53.2
19	23.3	24.6	25.9	27.2	28.5	29.8	31.1	32.4	33.7	35	36.3	37.6	39	40.3	41.6	43	44.3	45.7	47.1	48.4	49.8	51.2	52.6	54	55.4
20	24.9	26.2	27.5	28.8	30.1	31.5	32.8	34.1	35.4	36.8	38.1	39.5	40.8	42.2	43.6	44.9	46.3	47.7	49.1	50.5	51.9	53.3	54.7	56.1	57.6
21	26.5	27.9	29.2	30.5	31.8	33.2	34.5	35.9	37.3	38.6	40	41.4	42.8	44.1	45.5	46.9	48.4	49.8	51.2	52.6	54.1	55.5	56.9	58.4	59.9
22	28.2	29.5	30.9	32.3	33.6	35	36.4	37.7	39.1	40.5	41.9	43.3	44.8	46.2	47.6	49	50.5	51.9	53.4	54.8	56.3	57.8	59.3	60.8	62.3
23	29.9	31.3	32.7	34.1	35.5	36.8	38.3	39.7	41.1	42.5	43.9	45.4	46.8	48.3	49.7	51.2	52.7	54.2	55.6	57.1	58.6	60.2	61.7	63.2	64.7

单位为个

续表 16

大孔 阳性数	小孔阳性数																								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
24	31.7	33.1	34.5	35.9	37.3	38.8	40.2	41.7	43.1	44.6	46	47.5	49	50.5	52	53.5	55	56.5	58	59.5	61.1	62.6	64.2	65.8	67.3
25	33.6	35	36.4	37.9	39.3	40.8	42.2	43.7	45.2	46.7	48.2	49.7	51.2	52.7	54.3	55.8	57.3	58.9	60.5	62	63.6	65.2	66.8	68	70
26	35.5	36.9	38.4	39.9	41.4	42.8	44.3	45.9	47.4	48.9	50.4	52	53.5	55.1	56.7	58.2	59.8	61.4	63	64.7	66.3	67.9	69.6	71.2	72.9
27	37.4	38.9	40.4	42	43.5	45	46.5	48.1	49.6	51.2	52.8	54.4	56	57.6	59.2	60.8	62.4	64.1	65.7	67.4	69.1	70.8	72.5	74.2	75.9
28	39.5	41	42.6	44.1	45.7	47.3	48.8	50.4	52	53.6	55.2	56.9	58.5	60.2	61.8	63.5	65.2	66.9	68.6	70.3	72	73.7	75.5	77.3	79
29	41.7	43.2	44.8	46.4	48	49.6	51.2	52.8	54.5	56.1	57.8	59.5	61.2	62.9	64.6	66.3	68	69.8	71.5	73.3	75.1	76.9	78.7	80.5	82.4
30	43.9	45.5	47.1	48.7	50.4	52	53.7	55.4	57.1	58.8	60.5	62.2	64	65.7	67.5	69.3	71	72.9	74.7	76.5	78.3	80.2	82.1	84	85.9
31	46.2	47.9	49.5	51.2	52.9	54.6	56.3	58.1	59.8	61.6	63.3	65.1	66.9	68.7	70.5	72.4	74.2	76.1	78	79.9	81.8	83.7	85.7	87.6	89.6
32	48.7	50.4	52.1	53.8	55.6	57.3	59.1	60.9	62.7	64.5	66.3	68.2	70	71.9	73.8	75.7	77.6	79.5	81.5	83.5	85.4	87.5	89.5	91.5	93.6
33	51.2	53	54.8	56.5	58.3	60.2	62	63.8	65.7	67.6	69.5	71.4	73.3	75.2	77.2	79.2	81.2	83.2	85.2	87.3	89.3	91.4	93.6	95.7	97.8
34	53.9	55.7	57.6	59.4	61.3	63.1	65	67	68.9	70.8	72.8	74.8	76.8	78.8	80.8	82.9	85	87.1	89.2	91.4	93.5	95.7	97.9	100.2	102.4
35	56.8	58.6	60.5	62.4	64.4	66.3	68.3	70.3	72.3	74.3	76.3	78.4	80.5	82.6	84.7	86.9	89.1	91.3	93.5	95.7	98	100.3	102.6	105	107.3
36	59.8	61.7	63.7	65.7	67.7	69.7	71.7	73.8	75.9	78	80.1	82.3	84.5	86.7	88.9	91.2	93.5	95.8	98.1	100.5	102.9	105.3	107.7	110.2	112.7
37	62.9	65	67	69.1	71.2	73.3	75.4	77.6	79.8	82	84.2	86.5	88.8	91.1	93.4	95.8	98.2	100.6	103.1	105.6	108.1	110.7	113.3	115.9	118.6
38	66.3	68.4	70.6	72.7	74.9	77.1	79.4	81.6	83.9	86.2	88.6	91	93.4	95.8	98.3	100.8	103.4	105.9	108.6	111.2	113.9	116.6	119.4	122.2	125
39	70	72.2	74.4	76.7	78.9	81.3	83.6	86	88.4	90.9	93.4	95.9	98.4	101	103.6	106.3	109	111.8	114.6	117.4	120.3	123.2	126.1	129.2	132.2
40	73.8	76.2	78.5	80.9	83.3	85.7	88.2	90.8	93.3	95.9	98.5	101.2	103.9	106.7	109.5	112.4	115.3	118.2	121.2	124.3	127.4	130.5	133.7	137	140.3
41	78	80.5	83	85.5	88	90.6	93.3	95.9	98.7	101.4	104.3	107.1	110	113	116	119.1	122.2	125.4	128.7	132	135.4	138.8	142.3	145.9	149.5
42	82.6	85.2	87.8	90.5	93.2	96	98.8	101.7	104.6	107.6	110.6	113.7	116.9	120.1	123.4	126.7	130.1	133.6	137.2	140.8	144.5	148.3	152.2	156.1	160.2
43	87.6	90.4	93.2	96	99	101.9	105	108.1	111.2	114.5	117.8	121.1	124.6	128.1	131.7	135.4	139.1	143	147	151	155.2	159.4	163.8	168.2	172.8
44	93.1	96.1	99.1	102.2	105.4	108.6	111.9	115.3	118.7	122.3	125.9	129.6	133.4	137.4	141.4	145.5	149.7	154.1	158.5	163.1	167.9	172.7	177.7	182.9	188.2
45	99.3	102.5	105.8	109.2	112.6	116.2	119.8	123.6	127.4	131.4	135.4	139.6	143.9	148.3	152.9	157.6	162.4	167.4	172.6	178	183.5	189.2	195.1	201.2	207.5
46	106.3	109.8	113.4	117.2	121	125	129.1	133.3	137.6	142.1	146.7	151.5	156.5	161.6	167	172.5	178.2	184.2	190.4	196.8	203.5	210.5	217.8	225.4	233.3
47	114.3	118.3	122.4	126.6	130.9	135.4	140.1	145	150	155.3	160.7	166.4	172.3	178.5	185	191.8	198.9	206.4	214.2	222.4	231	240	249.5	259.5	270
48	123.9	128.4	133.1	137.9	143	148.3	153.9	159.7	165.8	172.2	178.9	186	193.5	201.4	209.8	218.7	228.2	238.2	248.9	260.3	272.3	285.1	298.7	313	328.2
49	135.5	140.8	146.4	152.3	158.5	165	172	179.3	187.2	195.6	204.6	214.3	224.7	235.9	248.1	261.3	275.5	290.9	307.6	325.5	344.8	365.4	387.3	410.6	435.2

表 17 酶底物法 (97 孔定量盘) 大孔阳性数 0~49, 小孔阳性数 25~48 不同阳性结果的 MPN 检索表

单位为个

大孔 阳性数	小孔阳性数																																															
	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48																								
0	25.3	26.4	27.4	28.4	29.5	30.5	31.5	32.6	33.6	34.7	35.7	36.8	37.8	38.9	40	41	42.1	43.1	44.2	45.3	46.3	47.4	48.5	49.5																								
1	26.6	27.7	28.7	29.8	30.8	31.9	32.9	34	35	36.1	37.2	38.2	39.3	40.4	41.4	42.5	43.6	44.7	45.7	46.8	47.9	49	50.1	51.2																								
2	27.9	29	30	31.1	32.2	33.2	34.3	35.4	36.5	37.5	38.6	39.7	40.8	41.9	43	44	45.1	46.2	47.3	48.4	49.5	50.6	51.7	52.8																								
3	29.3	30.4	31.4	32.5	33.6	34.7	35.8	36.8	37.9	39	40.1	41.2	42.3	43.4	44.5	45.6	46.7	47.8	48.9	50	51.2	52.3	53.4	54.5																								
4	30.7	31.8	32.8	33.9	35	36.1	37.2	38.3	39.4	40.5	41.6	42.8	43.9	45	46.1	47.2	48.3	49.5	50.6	51.7	52.9	54	55.1	56.3																								
5	32.1	33.2	34.3	35.4	36.5	37.6	38.7	39.9	41	42.1	43.2	44.4	45.5	46.6	47.7	48.9	50	51.2	52.3	53.5	54.6	55.8	56.9	58.1																								
6	33.5	34.7	35.8	36.9	38	39.2	40.3	41.4	42.6	43.7	44.8	46	47.1	48.3	49.4	50.6	51.7	52.9	54.1	55.2	56.4	57.6	58.7	59.9																								
7	35	36.2	37.3	38.4	39.6	40.7	41.9	43	44.2	45.3	46.5	47.7	48.8	50	51.2	52.3	53.5	54.7	55.9	57.1	58.3	59.4	60.6	61.8																								
8	36.6	37.7	38.9	40	41.2	42.3	43.5	44.7	45.9	47	48.2	49.4	50.6	51.8	53	54.1	55.3	56.5	57.7	59	60.2	61.4	62.6	63.8																								
9	38.1	39.3	40.5	41.6	42.8	44	45.2	46.4	47.6	48.8	50	51.2	52.4	53.6	54.8	56	57.2	58.4	59.7	60.9	62.1	63.4	64.6	65.8																								
10	39.7	40.9	42.1	43.3	44.5	45.7	46.9	48.1	49.3	50.6	51.8	53	54.2	55.5	56.7	57.9	59.2	60.4	61.7	62.9	64.2	65.4	66.7	67.9																								
11	41.4	42.6	43.8	45	46.3	47.5	48.7	49.9	51.2	52.4	53.7	54.9	56.1	57.4	58.6	59.9	61.2	62.4	63.7	65	66.3	67.5	68.8	70.1																								
12	43.1	44.3	45.6	46.8	48.1	49.3	50.6	51.8	53.1	54.3	55.6	56.8	58.1	59.4	60.7	62	63.2	64.5	65.8	67.1	68.4	69.7	71	72.4																								
13	44.9	46.1	47.4	48.6	49.9	51.2	52.5	53.7	55	56.3	57.6	58.9	60.2	61.5	62.8	64.1	65.4	66.7	68	69.3	70.7	72	73.3	74.7																								
14	46.7	48	49.3	50.5	51.8	53.1	54.4	55.7	57	58.3	59.6	60.9	62.3	63.6	64.9	66.3	67.6	68.9	70.3	71.6	73	74.4	75.7	77.1																								
15	48.6	49.9	51.2	52.5	53.8	55.1	56.4	57.8	59.1	60.4	61.8	63.1	64.5	65.8	67.2	68.5	69.9	71.3	72.6	74	75.4	76.8	78.2	79.6																								
16	50.5	51.8	53.2	54.5	55.8	57.2	58.5	59.9	61.2	62.6	64	65.3	66.7	68.1	69.5	70.9	72.3	73.7	75.1	76.5	77.9	79.3	80.8	82.2																								
17	52.5	53.9	55.2	56.6	58	59.3	60.7	62.1	63.5	64.9	66.3	67.7	69.1	70.5	71.9	73.3	74.8	76.2	77.6	79.1	80.5	82	83.5	84.9																								
18	54.6	56	57.4	58.8	60.2	61.6	63	64.4	65.8	67.2	68.6	70.1	71.5	73	74.4	75.9	77.3	78.8	80.3	81.8	83.3	84.8	86.3	87.8																								
19	56.8	58.2	59.6	61	62.4	63.9	65.3	66.8	68.2	69.7	71.1	72.6	74.1	75.5	77	78.5	80	81.5	83.1	84.6	86.1	87.6	89.2	90.7																								
20	59	60.4	61.9	63.3	64.8	66.3	67.7	69.2	70.7	72.2	73.7	75.2	76.7	78.2	79.8	81.3	82.8	84.4	85.9	87.5	89.1	90.7	92.2	93.8																								
21	61.3	62.8	64.3	65.8	67.3	68.8	70.3	71.8	73.3	74.9	76.4	77.9	79.5	81.1	82.6	84.2	85.8	87.4	89	90.6	92.2	93.8	95.4	97.1																								
22	63.8	65.3	66.8	68.3	69.8	71.4	72.9	74.5	76.1	77.6	79.2	80.8	82.4	84	85.6	87.2	88.9	90.5	92.1	93.8	95.5	97.1	98.8	100.5																								
23	66.3	67.8	69.4	71	72.5	74.1	75.7	77.3	78.9	80.5	82.2	83.8	85.4	87.1	88.7	90.4	92.1	93.8	95.5	97.2	98.9	100.6	102.4	104.1																								

单位为个

续表 17

大孔 阳性数	小孔阳性数																																															
	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48																								
24	68.9	70.5	72.1	73.7	75.3	77	78.6	80.3	81.9	83.6	85.2	86.9	88.6	90.3	92	93.8	95.5	97.2	99	100.7	102.5	104.3	106.1	107.9																								
25	71.7	73.3	75	76.6	78.3	80	81.7	83.3	85.1	86.8	88.5	90.2	92	93.7	95.5	97.3	99.1	100.9	102.7	104.5	106.3	108.2	110	111.9																								
26	74.6	76.3	78	79.7	81.4	83.1	84.8	86.6	88.4	90.1	91.9	93.7	95.5	97.3	99.2	101	102.9	104.7	106.6	108.5	110.4	112.3	114.2	116.2																								
27	77.6	79.4	81.1	82.9	84.6	86.4	88.2	90	91.9	93.7	95.5	97.4	99.3	101.2	103.1	105	106.9	108.8	110.8	112.7	114.7	116.7	118.7	120.7																								
28	80.8	82.6	84.4	86.3	88.1	89.9	91.8	93.7	95.6	97.5	99.4	101.3	103.3	105.2	107.2	109.2	111.2	113.2	115.2	117.3	119.3	121.4	123.5	125.6																								
29	84.2	86.1	87.9	89.8	91.7	93.7	95.6	97.5	99.5	101.5	103.5	105.5	107.5	109.5	111.6	113.7	115.7	117.8	120	122.1	124.2	126.4	128.6	130.8																								
30	87.8	89.7	91.7	93.6	95.6	97.6	99.6	101.6	103.7	105.7	107.8	109.9	112	114.2	116.3	118.5	120.6	122.8	125.1	127.3	129.5	131.8	134.1	136.4																								
31	91.6	93.6	95.6	97.7	99.7	101.8	103.9	106	108.2	110.3	112.5	114.7	116.9	119.1	121.4	123.6	125.9	128.2	130.5	132.9	135.3	137.7	140.1	142.5																								
32	95.7	97.8	99.9	102	104.2	106.3	108.5	110.7	113	115.2	117.5	119.8	122.1	124.5	126.8	129.2	131.6	134	136.5	139	141.5	144	146.6	149.1																								
33	100	102.2	104.4	106.6	108.9	111.2	113.5	115.8	118.2	120.5	122.9	125.4	127.8	130.3	132.8	135.3	137.8	140.4	143	145.6	148.3	150.9	153.7	156.4																								
34	104.7	107	109.3	111.7	114	116.4	118.9	121.3	123.8	126.3	128.8	131.4	134	136.6	139.2	141.9	144.6	147.4	150.1	152.9	155.7	158.6	161.5	164.4																								
35	109.7	112.2	114.6	117.1	119.6	122.2	124.7	127.3	129.9	132.6	135.3	138	140.8	143.6	146.4	149.2	152.1	155	158	161	164	167.1	170.2	173.3																								
36	115.2	117.8	120.4	123	125.7	128.4	131.1	133.9	136.7	139.5	142.4	145.3	148.3	151.3	154.3	157.3	160.5	163.6	166.8	170	173.3	176.6	179.9	183.3																								
37	121.3	124	126.8	129.6	132.4	135.3	138.2	141.2	144.2	147.3	150.3	153.5	156.7	159.9	163.1	166.5	169.8	173.2	176.7	180.2	183.7	187.3	191	194.7																								
38	127.9	130.8	133.8	136.8	139.9	143	146.2	149.4	152.6	155.9	159.2	162.6	166.1	169.6	173.2	176.8	180.4	184.2	188	191.8	195.7	199.7	203.7	207.7																								
39	135.3	138.5	141.7	145	148.3	151.7	155.1	158.6	162.1	165.7	169.4	173.1	176.9	180.7	184.7	188.7	192.7	196.8	201	205.3	209.6	214	218.5	223																								
40	143.7	147.1	150.6	154.2	157.8	161.5	165.3	169.1	173	177	181.1	185.2	189.4	193.7	198.1	202.5	207.1	211.7	216.4	221.1	226	231	236	241.1																								
41	153.2	157	160.9	164.8	168.9	173	177.2	181.5	185.8	190.3	194.8	199.5	204.2	209.1	214	219.1	224.2	229.4	234.8	240.2	245.8	251.5	257.2	263.1																								
42	164.3	168.6	172.9	177.3	181.9	186.5	191.3	196.1	201.1	206.2	211.4	216.7	222.2	227.7	233.4	239.2	245.2	251.3	257.5	263.8	270.3	276.9	283.6	290.5																								
43	177.5	182.3	187.3	192.4	197.6	202.9	208.4	214	219.8	225.8	231.8	238.1	244.5	251	257.7	264.6	271.7	278.9	286.3	293.8	301.5	309.4	317.4	325.7																								
44	193.6	199.3	205.1	211	217.2	223.5	230	236.7	243.6	250.8	258.1	265.6	273.3	281.2	289.4	297.8	306.3	315.1	324.1	333.3	342.8	352.4	362.3	372.4																								
45	214.1	220.9	227.9	235.2	242.7	250.4	258.4	266.7	275.3	284.1	293.3	302.6	312.3	322.3	332.5	343	353.8	364.9	376.2	387.9	399.8	412	424.5	437.4																								
46	241.5	250	258.9	268.2	277.8	287.8	298.1	308.8	319.9	331.4	343.3	355.5	368.1	381.1	394.5	408.3	422.5	437.1	452	467.4	483.3	499.6	516.3	533.5																								
47	280.9	292.4	304.4	316.9	330	343.6	357.8	372.5	387.7	403.4	419.8	436.6	454.1	472.1	490.7	509.9	529.8	550.4	571.7	593.8	616.7	640.5	665.3	691																								
48	344.1	360.9	378.4	396.8	416	436	456.9	478.6	501.2	524.7	549.3	574.8	601.5	629.4	658.6	689.3	721.5	755.6	791.5	829.7	870.4	913.9	960.6	1 011.2																								
49	461.1	488.4	517.2	547.5	579.4	613.1	648.8	686.7	727	770.1	816.4	866.4	920.8	980.4	1 046.2	1 119.9	1 203.3	1 299.7	1 413.6	1 553.1	1 732.9	1 986.3	2 419.6	>2 419.6																								

9.4.6.3 计算

从表 15、表 16 或表 17 中查得每 100 mL 水样中的总大肠菌群的最大可能数 (MPN 值) 后, 每克污泥样品中的总大肠菌群数 C (MPN/g) 或 (个/g), 可按式 (129) 计算:

$$C = \frac{MPN \times V}{D \times m \times 100} \dots\dots\dots (129)$$

式中:

MPN —— 每 100 mL 水样中的总大肠菌群的最大可能数;

V —— 均匀菌液 A 的定容体积, 单位为毫升 (mL);

D —— 均匀菌液 A 的稀释度;

m —— 污泥称重, 单位为克 (g)。

测定结果保留两位有效数字, 大于 100 时以科学计数法表示。

9.4.7 方法比对相关性和显著性

4 个实验室自采样品用酶底物法与多管发酵法进行了 50 组比对实验, 结果相关系数为 $r=0.882$, $P=0.000$; $r=0.691$, $P=0.000$; $r=0.296$, $P=0.037$; $r=0.959$, $P=0.000$ 。T 检验结果为 $t=-0.399$, $df=49$, $P=0.692$; $t=-0.992$, $df=49$, $P=0.326$; $t=-1.844$, $df=49$, $P=0.071$; $t=-5.438$, $df=49$, $P=0.000$ 。

9.4.8 质量保证和质量控制

9.4.8.1 无菌检验

每次实验时, 用无菌水做全程序空白测定, 培养后的比色盘显示结果应为阴性, 否则, 该次测定结果无效, 应查明原因后重新测定。

9.4.8.2 阳性、阴性对照实验

每新购不同批次培养基应使用质控标样进行阳性、阴性对照试验。将相应质控标样按使用说明操作, 溶解后分别在上述不同温度条件下培养 24 h 后观察结果, 合格后方能使用该批次培养基, 否则该批次培养基不能用于样品测定。

9.4.8.3 稀释度控制

对某些特殊样品, 可按样品稀释步骤 (9.4.5.2) 增加若干不同稀释度, 使结果控制在定量盘检测范围内。

9.4.9 废弃物的处理

使用后的器皿、样品及废弃物在 121 °C 高压蒸汽灭菌 20 min 后, 器皿方可清洗, 样品和废弃物应安全处置。

9.5 粪大肠菌群 滤膜法

9.5.1 方法和原理

9.5.1.1 方法: 采用滤膜法测定城镇污泥中的粪大肠菌群。

9.5.1.2 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, 细菌被截留在滤膜上, 然后将滤膜贴于合适的培养基上在 44.5 °C 条件下进行培养, 计数与鉴定滤膜上生

长的大肠菌群落。计算出每克泥样中含有的大肠菌群数。

9.5.2 试剂和材料

9.5.2.1 碳酸钠溶液 [$c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=1.0\text{ mol/L}$]：称取 10.6 g 碳酸钠 (Na_2CO_3) 溶于水，并定容到 100 mL。

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

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

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

9.5.2.5 无菌稀释水：根据污泥样品的数量配制稀释用的生理盐水 (9.5.2.4)。每个污泥样品准备 8 个或 9 个内装有 90 mL 生理盐水 (9.5.2.4) 的三角瓶，其中放入数颗玻璃珠，经 121 °C 高压蒸汽灭菌 20 min，备用，三角瓶具体数量根据污泥样品的稀释倍数确定。

9.5.2.6 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

9.5.3 仪器和设备

9.5.3.1 恒温培养箱：可提供 $(44.5\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 的培养温度。

9.5.3.2 干热灭菌箱。

9.5.3.3 高压蒸汽灭菌器。

9.5.3.4 振荡器。

9.5.3.5 滤膜过滤装置：滤膜孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 。

9.5.3.6 采样瓶：采用耐灭菌处理的 150 mL 玻璃瓶或塑料瓶。

9.5.4 培养基

培养基可购买市售成品培养基。

9.5.4.1 M-TEC 培养基

a) 成分：

- 1) 蛋白胨：5 g；
- 2) 乳糖：10 g；
- 3) 酵母浸膏：3 g；
- 4) 氯化钠：7.5 g；
- 5) 磷酸氢二钾：3.3 g；
- 6) 磷酸二氢钾：1 g；
- 7) 十二烷基磺酸钠：0.2 g；
- 8) 去氧胆酸钠：0.1 g；
- 9) 溴甲酚紫：0.08 g；
- 10) 溴酚红：0.08 g；
- 11) 琼脂：15 g；
- 12) 水：1 000 mL。

b) 制法：按上述成分的规定量置于 1 000 mL 水中，加热溶解，用碳酸钠溶液 (9.5.2.1) 调 pH 值为 7.4，分装于小烧瓶内，每瓶 100 mL，于 115 °C 灭菌 20 min，储于冰箱中备用，保质期 7 d。

9.5.4.2 EC 培养基

a) 成分:

- 1) 胰蛋白胨: 20 g;
- 2) 乳糖: 5 g;
- 3) 胆盐混合物或 3 号胆盐: 1.5 g;
- 4) 磷酸氢二钾: 4 g;
- 5) 磷酸二氢钾: 1.5 g;
- 6) 氯化钠: 5 g;
- 7) 水: 1 000 mL。

b) 制法: 将上述成分加热溶解于 1 000 mL 水中, 用氢氧化钠 (9.5.2.2) 或盐酸溶液 (9.5.2.3) 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 °C 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。

9.5.5 样品的制备和储存

采样瓶应用铝箔或厚的牛皮纸包裹好, 在 121 °C 经高压灭菌 20 min 后, 备用。

宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。

制备后的泥样应立即送检, 时间不超过 2 h, 如不能立即送检, 应置于冰箱 0 °C~4 °C 中保存, 时间不宜超过 24 h, 否则将影响检验结果。

9.5.6 步骤

9.5.6.1 准备工作

滤膜灭菌: 将滤膜放入烧杯中, 加入水, 置于沸水浴中煮沸灭菌 3 次, 每次 15 min。前 2 次煮沸后需要换水并洗涤 2 次~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 121 °C 高压蒸汽灭菌 20 min。

9.5.6.2 抽滤

称取 9.5.5 制备后的污泥样品 $m=10.0$ g, 放于灭菌三角瓶内, 加无菌稀释水 (9.5.2.5) 至 $V=100$ mL。充分摇匀, 若污泥样品颗粒较大, 可将三角瓶置于振荡器上振荡 3 min, 制成均匀菌液 A。用 10 mL 灭菌移液管吸取均匀菌液 A 10 mL 加入装有 90 mL 无菌稀释水 (9.5.2.5) 的三角瓶中摇匀, 制成 1:10 均匀菌液。按上述操作步骤, 依次配制稀释 10 倍菌液, 如此每递增 1 次, 即换用 1 支 10 mL 灭菌移液管, 根据预期菌群数目, 将均匀菌液依次进行 10 倍稀释, 制得稀释菌液作为待检水样。记录均匀菌液 A 的稀释度 D 。

稀释完成后, 进行抽滤。样品抽滤前, 应将待检水样充分摇匀, 使附着于颗粒、杂质上的菌落分散, 以利于正确的检测。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 无菌稀释水 (9.5.2.5), 然后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 50kPa 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 5s 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 (9.5.4.1) 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 (44.5 ± 0.5) °C。恒温箱内培养 24 h。

9.5.7 计算

9.5.7.1 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，同时须做平行样测定。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。每克污泥中的粪大肠菌群数 C (个/g)，可按式 (130) 计算。

$$C = \frac{M \times V}{D \times m} \dots\dots\dots (130)$$

式中：

M —— 滤膜上生长的粪大肠菌群菌落总数，单位为个每毫升 (个/mL)；

V —— 均匀菌液 A 的定容体积，单位为毫升 (mL)；

D —— 均匀菌液 A 的稀释度；

m —— 污泥样品取样量，单位为克 (g)。

测定结果保留两位有效数字，大于 100 时以科学计数法表示。

9.5.7.2 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 (9.5.4.2) 内 (管内有倒管)，经 $(44.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 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。

9.5.8 质量保证和质量控制

9.5.8.1 无菌检验

每次实验应同时抽滤 10 mL 无菌稀释水 (9.5.2.5)，将抽滤完的滤膜移放在 M-TEC 培养基 (9.5.4.1) 上，然后将平板倒置，放入 $(44.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 恒温箱内培养 24 h。如出现菌落，则该次测定结果无效，应查明原因重新测定。

9.5.8.2 滤膜鉴定

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中用此种滤膜过滤，此时在滤液中不应检出大肠埃希氏菌。

9.5.9 废弃物处理

使用后的器皿、样品及废弃物应在 121°C 高压蒸汽灭菌 20min 后，器皿方可清洗，样品和废弃物应安全处置。

9.6 粪大肠菌群 多管发酵法

9.6.1 方法和原理

9.6.1.1 方法：采用多管发酵法测定城镇污泥中的粪大肠菌群。

9.6.1.2 原理：根据粪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°C 和 44.5°C 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，可检测粪大肠菌群的数量。

9.6.2 试剂和材料

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

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

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

9.6.2.4 无菌稀释水：根据污泥样品的数量配制稀释用的生理盐水（9.6.2.3）。每个污泥样品准备8个或9个内装有90 mL生理盐水（9.6.2.3）的三角瓶，其中放入数颗玻璃珠，经121℃高压蒸汽灭菌20 min，备用，三角瓶具体数量根据污泥样品的稀释倍数确定。

9.6.2.5 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为GB/T 6682中规定的二级水。

9.6.3 仪器和设备

9.6.3.1 显微镜。

9.6.3.2 革兰氏染色用有关器材。

9.6.3.3 高压蒸汽灭菌器。

9.6.3.4 恒温培养箱：可提供 $(37\pm 1)^\circ\text{C}$ 、 $(44.5\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 的培养温度。

9.6.3.5 放大镜。

9.6.3.6 振荡器。

9.6.3.7 采样瓶：采用耐灭菌处理的150 mL玻璃瓶或塑料瓶。

9.6.4 培养基

培养基可购买市售成品培养基。

9.6.4.1 乳糖蛋白胨培养液

a) 成分：

- 1) 蛋白胨：10 g；
- 2) 牛肉膏：3 g；
- 3) 乳糖：5 g；
- 4) 氯化钠：5 g；
- 5) 溴甲酚紫乙醇溶液（ $\rho=16\text{ g/L}$ ）：1 mL；
- 6) 水：1 000 mL。

b) 制法：将蛋白胨、牛肉膏、乳糖及氯化钠置于1 000 mL水中加热溶解，用氢氧化钠溶液（9.6.2.1）或盐酸溶液（9.6.2.2）调整pH值为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，储于冷暗处备用，保质期7 d。

9.6.4.2 三倍浓缩乳糖蛋白胨培养液

按上述乳糖蛋白胨培养液（9.6.4.1）浓缩三倍配制，保质期7 d。

9.6.4.3 品红亚硫酸钠培养基

a) 成分：

- 1) 蛋白胨：10 g；
- 2) 乳糖：10 g；
- 3) 磷酸氢二钾：3.5 g；
- 4) 琼脂：20 g~30 g；
- 5) 水：1 000 mL；
- 6) 无水亚硫酸钠：5 g左右；

- 7) 碱性品红乙醇溶液 ($\rho=50$ g/L): 20 mL。
- b) 储备培养基的制备: 先将琼脂加至 900 mL 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 (9.6.2.1) 或盐酸 (9.6.2.2) 溶液调整 pH 值为 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 °C 灭菌 20 min, 储存于冷暗处备用, 保质期 7 d。
- c) 平皿培养基的配制: 将 9.6.4.3.b) 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 ($\rho=50$ 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, 加无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, 立即将此种培养基适量倾入已灭菌的空平皿内, 待其冷却凝固后倒置于冰箱内备用。此种已制成的培养基于冰箱内保存不宜超过 14 d, 如培养基已由淡红色变成深红色, 则不能再用。

9.6.4.4 伊红美蓝培养基

- a) 成分:
- 1) 蛋白胨: 10 g;
 - 2) 乳糖: 10 g;
 - 3) 磷酸氢二钾: 2 g;
 - 4) 琼脂: 20 g;
 - 5) 水: 1 000 mL;
 - 6) 伊红水溶液 ($\rho=20$ g/L): 20 mL;
 - 7) 美蓝水溶液 ($\rho=5$ g/L): 13 mL。
- b) 储备培养基的制备: 先将琼脂加至 900 mL 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, 再以水补足至 1 000 mL, 用氢氧化钠 (9.6.2.1) 或盐酸 (9.6.2.2) 溶液调整 pH 值为 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 115 °C 灭菌 20 min, 储存于冷暗处备用, 保质期 7 d。
- c) 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 ($\rho=20$ g/L) 和已灭菌的美蓝水溶液 ($\rho=5$ 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, 立即将此种培养基适量倾入已灭菌的空平皿内, 待其冷却凝固后倒置于冰箱内备用, 保质期 7 d。

9.6.4.5 EC 培养基

- a) 成分:
- 1) 胰蛋白胨: 20 g;
 - 2) 乳糖: 5 g;
 - 3) 胆盐混合物或 3 号胆盐: 1.5 g;
 - 4) 磷酸氢二钾: 4 g;
 - 5) 磷酸二氢钾: 1.5 g;
 - 6) 氯化钠: 5 g;
 - 7) 水: 1 000 mL。
- b) 制法: 将上述成分加热溶解于 1 000 mL 水中, 用氢氧化钠 (9.6.2.1) 或盐酸溶液 (9.6.2.2) 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 °C 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。

9.6.5 样品的制备和储存

采样瓶应用铝箔或厚的牛皮纸包裹好，在 121 ℃ 经高压灭菌 20 min 后，备用。

宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。

制备后的泥样应立即送检，时间不超过 2 h，如不能立即送检，应置于冰箱 0 ℃～4 ℃ 中保存，时间不宜超过 24 h，否则将影响检验结果。

9.6.6 步骤

9.6.6.1 污泥样品的稀释

称取 9.6.5 制备后的污泥样品 $m = 10.0 \text{ g}$ 放于灭菌三角瓶内，加无菌稀释水（9.6.2.4）至 $V = 100 \text{ mL}$ 。充分摇匀，若污泥样品颗粒较大，可将三角瓶置于振荡器上振荡 3 min，制成均匀菌液 A，用 10 mL 灭菌移液管吸取 10 mL 均匀菌液 A 加入装有 90 mL 无菌稀释水（9.6.2.4）的三角瓶中摇匀，制成 1:10 均匀菌液。另取 1 支 10 mL 移液管，按上述操作步骤，依次配制稀释 10 倍菌液，如此每递增 1 次，即换用 1 支 10 mL 灭菌移液管。根据预期菌群数目，将均匀菌液 A 稀释成 3 个稀释度依次为 10 倍的稀释菌液。

9.6.6.2 接种水样

将这 3 个稀释度的菌液分别接种 1 mL 于装有 10 mL 乳糖蛋白胨培养液（9.6.4.1）的试管中（内有倒管），每个稀释度接种 5 管。如需接种 10 mL 稀释菌液，则接种于备有 5 mL 三倍浓缩乳糖蛋白胨培养液（9.6.4.2）的试管中（内有倒管），3 个稀释度共计 15 支管。

9.6.6.3 平板分离

经 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 培养 24 h 后，将产酸产气以及只产酸的发酵管，分别接种于品红亚硫酸钠培养基（9.6.4.3）或伊红美蓝培养基（9.6.4.4）上，再置于 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温箱内培养 18 h～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。

- a) 品红亚硫酸钠培养基上的菌落：
 - 1) 紫红色，具有金属光泽的菌落；
 - 2) 深红色，不带或略带金属光泽的菌落；
 - 3) 淡红色，中心色较深的菌落。
- b) 伊红美蓝培养基上的菌落：
 - 1) 深紫黑色，具有金属光泽的菌落；
 - 2) 紫黑色，不带或略带金属光泽的菌落；
 - 3) 淡紫红色，中心色较深的菌落。

9.6.6.4 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 EC 培养基中（9.6.4.5）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～3 个，然后置于 $(44.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 恒温箱中培养 24 h，有产酸产气者，即证实有粪大肠菌群存在。

9.6.7 计算

根据证实有粪大肠菌群存在的阳性管数查表 14，得到每 100 mL 均匀菌液 A 中的粪大肠菌群数

(MPN 值)。每克污泥中的粪大肠菌群数 C_n (个/g)，可按式 (131) 计算：

$$C_n = \frac{MPN \times V}{m \times 100} \dots\dots\dots (131)$$

式中：

MPN —— 每 100 mL 均匀菌液 A 中的粪大肠菌群数；

V —— 均匀菌液 A 的定容体积，单位为毫升 (mL)；

m —— 污泥样品取样量，单位为克 (g)。

测定结果保留两位有效数字，大于 100 时以科学计数法表示。

9.6.8 方法比对相关性和显著性

4 个实验室自采样品用酶底物法与多管发酵法进行了 50 组比对实验，结果相关系数为 $r=0.881$ ， $P=0.000$ ； $r=0.914$ ， $P=0.000$ ； $r=0.679$ ， $P=0.000$ ； $r=0.980$ ， $P=0.000$ 。T 检验结果为 $t=1.791$ ， $df=49$ ， $P=0.080$ ； $t=1.210$ ， $df=49$ ， $P=0.232$ ； $t=-1.707$ ， $df=49$ ， $P=0.094$ ； $t=-2.947$ ， $df=49$ ， $P=0.005$ 。

9.6.9 质量保证和质量控制

每次实验应采用无菌稀释水 (9.6.2.4) 作为空白对照，接种 1 mL 无菌稀释水 (9.6.2.4) 于 10 mL 乳糖蛋白胨培养液 (9.6.4.1) 的 5 个试管中，经 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 培养 24 h 后，如出现产酸产气现象，则该次测定结果无效，应查明原因重新测定。

9.6.10 废弃物处理

使用后的器皿、样品及废弃物应在 121°C 高压蒸汽灭菌 20 min 后，器皿方可清洗，样品和废弃物应安全处置。

9.7 粪大肠菌群 酶底物法

9.7.1 方法和原理

9.7.1.1 方法：采用酶底物法测定城镇污泥中的粪大肠菌群。

9.7.1.2 原理：在选择性培养基上粪大肠菌群产生的特异性生物酶 β -半乳糖苷酶 (β -D-galactosidase) 能分解培养基中的邻硝基苯- β -D-吡喃半乳糖苷 (ONPG)，在 44.5°C 条件下培养 24 h 后使培养基呈现颜色变化，依此来检测污泥中的粪大肠菌群。

9.7.2 试剂和材料

9.7.2.1 无菌水：经 121°C 高压灭菌 20 min 后的水，备用，应现用现配。

9.7.2.2 培养基：采用市售培养基。

9.7.2.3 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

9.7.3 仪器和设备

9.7.3.1 采样瓶：采用耐灭菌处理的 150 mL 玻璃瓶或塑料瓶。

9.7.3.2 高压蒸汽灭菌器：可提供 121°C 的高压灭菌温度。

9.7.3.3 电热干燥箱：可提供 $(170 \pm 10)^\circ\text{C}$ 的灭菌温度。

9.7.3.4 天平：感量 0.000 1 g。

- 9.7.3.5 振荡器。
- 9.7.3.6 封口机：用于 51 孔和 97 孔定量盘封口。
- 9.7.3.7 恒温培养箱：可提供 $(44.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 的恒定培养温度。
- 9.7.3.8 三角烧瓶：150 mL。
- 9.7.3.9 51 孔塑料定量盘：含 51 个孔穴，50 个小孔体积为 1.96 mL，顶部大孔体积为 8.5 mL。
- 9.7.3.10 97 孔塑料定量盘：含 97 个孔穴，48 个小孔体积为 0.186 mL，48 个大孔体积为 1.86 mL，顶部大孔体积 11 mL。
- 9.7.3.11 移液枪和已灭菌移液枪头：1 000 μL 、10 mL。

9.7.4 样品的制备和储存

采样瓶应用锡箔或厚牛皮纸包裹好，在 121°C 经高压灭菌 20 min 后，备用。

宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。

制备后的泥样应立即送检，室温下 2 h 内测定，如不能立即送检，应 $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ 条件下保存，保存期限 24 h，否则将影响检验结果。

9.7.5 步骤

9.7.5.1 污泥样品的稀释

称取 9.7.4 制备后的污泥样品 $m=1.00\text{ g}$ ，放于装有 $V=100\text{ mL}$ 无菌水（9.7.2.1）的无菌三角烧瓶中，充分摇匀，也可将三角烧瓶置于振荡器上振荡 5 min，制成均匀菌液 A。

9.7.5.2 样品稀释

均匀菌液 A 应进行至少 1:10 稀释，先量取 50 mL 无菌水（9.7.2.1）于无菌三角烧瓶中，加入一支培养基（9.7.2.2），混匀。若样品比较洁净，则直接移取 10 mL 均匀菌液 A 加入上述混合液中，再加入 40 mL 无菌水（9.7.2.1）至 100 mL，制备成 1:10 稀释度的样品。若样品污染比较重，先量取 50 mL 无菌水（9.7.2.1）于无菌三角烧瓶中，加入一支培养基（9.7.2.2），混匀。再直接移取 10 mL 上述 1:10 稀释度的均匀菌液加入混合液中，加入 40 mL 无菌水（9.7.2.1）至 100 mL，制备成 1:100 稀释度的均匀菌液，必要时可按同法加大稀释度。记录均匀菌液 A 的稀释度 D 。

9.7.5.3 样品检测

将稀释后样品全部倒入 51 孔（9.7.3.9）或 97 孔定量盘（9.7.3.10）中，用手抚平定量盘，赶除孔内气泡，用封口机封口。将定量盘置于 $(44.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ （检测粪大肠菌群）的培养箱中，培养 24 h。若结果为可疑阳性，可延长培养时间到 28 h，超过 28 h 之后出现的颜色反应不作为阳性结果。

9.7.6 结果计算与表示

9.7.6.1 结果判读

培养 24 h 后，如无黄色孔穴则为阴性；出现黄色孔穴，若比阳性比色盘的黄色浅，结果为阴性；若与阳性比色盘的黄色相近或更深，结果为阳性。

9.7.6.2 结果计数

根据 51 孔或 97 孔定量盘中阳性黄色孔穴数，对照表 15、表 16 或表 17 查出其代表的粪大肠菌群最大可能数，结果以 MPN/100 mL 表示。

9.7.6.3 计算

从表 15、表 16 或表 17 中查得每 100 mL 水样中的粪大肠菌群的最大可能数 (MPN 值) 后, 每克污泥样品中的粪大肠菌群数 C_n (个/g) 或 (MPN/g), 可按式 (132) 计算:

$$C_n = \frac{MPN \times V}{D \times m \times 100} \dots\dots\dots (132)$$

式中:

MPN —— 每 100 mL 水样中的粪大肠菌群的最大可能数;

V —— 均匀菌液 A 的体积, 单位为毫升 (mL);

D —— 均匀菌液 A 的稀释度;

m —— 污泥称重, 单位为克 (g)。

测定结果保留两位有效数字, 大于 100 时以科学计数法表示。

9.7.7 方法比对相关性和显著性

4 个实验室自采样品用酶底物法与多管发酵法进行了 50 组比对实验, 结果相关系数为 $r=0.881$, $P=0.000$; $r=0.914$, $P=0.000$; $r=0.679$, $P=0.000$; $r=0.980$, $P=0.000$ 。T 检验结果为 $t=1.791$, $df=49$, $P=0.080$; $t=1.210$, $df=49$, $P=0.232$; $t=-1.707$, $df=49$, $P=0.094$; $t=-2.947$, $df=49$, $P=0.005$ 。

9.7.8 质量保证和质量控制

9.7.8.1 无菌检验

每次实验时, 用无菌水做全程序空白测定, 培养后的比色盘显示结果应为阴性, 否则, 该次测定结果无效, 应查明原因后重新测定。

9.7.8.2 阳性、阴性对照实验

每新购不同批次培养基应使用质控标样进行阳性、阴性对照试验。将相应质控标样按使用说明操作, 溶解后分别在上述不同温度条件下培养 24 h 后观察结果, 合格后方能使用该批次培养基, 否则该批次培养基不能用于样品测定。

9.7.8.3 稀释度控制

对某些特殊样品, 可按样品稀释步骤 (9.7.5.2) 增加若干不同稀释度, 使结果控制在定量盘检测范围内。

9.7.9 废弃物的处理

使用后的器皿、样品及废弃物在 121 °C 高压蒸汽灭菌 20 min 后, 器皿方可清洗, 样品和废弃物应安全处置。

9.8 粪大肠菌群菌值 滤膜法

9.8.1 方法和原理

9.8.1.1 方法: 采用滤膜法测定城镇污泥中的粪大肠菌群菌数, 取粪大肠菌群菌数倒数为粪大肠菌群菌值。

9.8.1.2 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

菌被截留在滤膜上，然后将滤膜贴于合适的培养基上在 44.5℃ 条件下进行培养，计数与鉴定滤膜上生长的大肠菌群落，计算出每克泥样中含有的粪大肠菌群数。然后取倒数换算出粪大肠菌群菌值，即产生一个粪大肠菌群所需要的污泥克数。

9.8.2 试剂和材料

同 9.5.2。

9.8.3 仪器和设备

同 9.5.3。

9.8.4 培养基

同 9.5.4。

9.8.5 样品的制备和储存

同 9.5.5。

9.8.6 步骤

同 9.5.6。

9.8.7 计算

9.8.7.1 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 1 个滤膜进行计数，同时须做平行样测定。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。每产生 1 个粪大肠菌群所需要的污泥克数，即粪大肠菌群菌值 c (g/个)，可按式 (133) 计算：

$$c = \frac{D \times m}{M \times V} \dots\dots\dots (133)$$

式中：

M —— 滤膜上生长的粪大肠菌群菌落总数，单位为个每毫升 (个/mL)；

V —— 均匀菌液 A 的定容体积，单位为毫升 (mL)；

D —— 均匀菌液 A 的稀释度；

m —— 污泥样品取样量，单位为克 (g)。

测定结果保留两位有效数字，小于 0.01 时以科学计数法表示。

9.8.7.2 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 (9.5.4.2) 内 (管内有倒管)，经 (44.5±0.5)℃ 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。

9.8.8 质量保证和质量控制

同 9.5.8。

9.8.9 废弃物处理

同 9.5.9。

9.9 粪大肠菌群菌值 多管发酵法

9.9.1 方法和原理

9.9.1.1 方法：采用多管发酵法测定城镇污泥中的粪大肠菌群菌数，取粪大肠菌群菌数倒数为粪大肠菌群菌值。

9.9.1.2 原理：根据粪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℃ 和 44.5℃ 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，可检测粪大肠菌群的数量。计算出每克泥样中含有的粪大肠菌群数。取倒数计算出粪大肠菌群菌值，即产生一个粪大肠菌群所需要的污泥克数。

9.9.2 试剂和材料

同 9.6.2。

9.9.3 仪器和设备

同 9.6.3。

9.9.4 培养基

同 9.6.4。

9.9.5 样品的制备和储存

同 9.6.5。

9.9.6 步骤

同 9.6.6。

9.9.7 结果计算

根据证实有粪大肠菌群存在的阳性管数查表 14，得到每 100 mL 均匀菌液 A 中的粪大肠菌群数 (MPN 值)。产生一个粪大肠菌群所需要的污泥克数，即粪大肠菌群菌值 c (g/个)，可按式 (134) 计算：

$$c = \frac{m \times 100}{MPN \times V} \dots\dots\dots (134)$$

式中：

MPN —— 每 100 mL 均匀菌液 A 中的粪大肠菌群数；

V —— 均匀菌液 A 的定容体积，单位为毫升 (mL)；

m —— 污泥样品取样量，单位为克 (g)。

测定结果保留两位有效数字，小于 0.01 时以科学计数法表示。

9.9.8 方法比对相关性和显著性

同 9.6.8。

9.9.9 质量保证和质量控制

同 9.6.9。

9.9.10 废弃物处理

同 9.6.10。

9.10 粪大肠菌群菌值 酶底物法

9.10.1 方法和原理

9.10.1.1 方法：采用酶底物法测定城镇污泥中的粪大肠菌群菌数，取粪大肠菌群菌数倒数为粪大肠菌群菌值。

9.10.1.2 原理：在选择性培养基上粪大肠菌群产生的特异性生物酶 β -半乳糖苷酶 (β -D-galactosidase) 能分解培养基中的邻硝基苯- β -D-吡喃半乳糖苷 (ONPG)，在 44.5 °C 条件下培养 24 h 后使培养基呈现颜色变化，依此来检测污泥中的粪大肠菌群。得出每克泥样中含有的粪大肠菌群数后，取倒数计算出粪大肠菌群菌值，即产生一个粪大肠菌群所需要的污泥克数。

9.10.2 试剂和材料

同 9.7.2。

9.10.3 仪器和设备

同 9.7.3。

9.10.4 样品的制备和储存

同 9.7.4。

9.10.5 步骤

同 9.7.5。

9.10.6 结果计算与表示

9.10.6.1 结果判读

培养 24 h 后，如无黄色孔穴则为阴性；出现黄色孔穴，若比阳性比色盘的黄色浅，结果为阴性；若与阳性比色盘的黄色相近或更深，结果为阳性。

9.10.6.2 结果计数

根据 51 孔或 97 孔定量盘中阳性黄色孔穴数，对照表 15、表 16 或表 17 查出其代表的粪大肠菌群最大可能数，结果以 MPN/100 mL 表示。

9.10.6.3 计算

从表 15、表 16 或表 17 中查得每 100 mL 水样中的粪大肠菌群的最大可能数 (MPN 值) 后，计算产生一个粪大肠菌群所需要的污泥克数，即粪大肠菌群菌值 c (g/个)，可按式 (135) 计算：

$$c = \frac{D \times m \times 100}{MPN \times V} \dots\dots\dots (135)$$

式中：

MPN —— 每 100 mL 水样中的粪大肠菌群的最大可能数；

V —— 均匀菌液 A 的体积，单位为毫升 (mL)；

D ——均匀菌液 A 的稀释度；

m ——污泥称重，单位为克 (g)。

测定结果保留两位有效数字，小于 0.01 时以科学计数法表示。

9.10.7 方法比对相关性和显著性

同 9.7.7。

9.10.8 质量保证和质量控制

同 9.7.8。

9.10.9 废弃物的处理

同 9.7.9。

9.11 蛔虫卵和蛔虫卵死亡率 集卵法

9.11.1 方法和原理

9.11.1.1 方法：采用集卵法测定城镇污泥中的蛔虫卵和蛔虫卵死亡率。

9.11.1.2 原理：检验污泥蛔虫卵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。

9.11.2 试剂和材料

9.11.2.1 饱和硝酸钠溶液： $\rho=1.38\text{ mg/mL}\sim 1.40\text{ g/mL}$ 。

9.11.2.2 氢氧化钠溶液： $\rho=50\text{ g/L}$ 。

9.11.2.3 甘油溶液： $\varphi=50\%$ 。

9.11.2.4 甲醛溶液： $\varphi=3\%$ 。

9.11.2.5 安替福尼液： $\varphi=30\%$ 。

9.11.2.6 无菌水：按 GB/T 6682 中规定的二级水经 121 °C 高压蒸汽灭菌 20 min，备用。

9.11.2.7 除非另有规定，本方法所用的试剂均为国家标准的分析纯，水为无菌水。

9.11.3 仪器和设备

9.11.3.1 显微镜。

9.11.3.2 天平：感量 0.000 1 g。

9.11.3.3 离心机：0 r/min~4 000 r/min。

9.11.3.4 振荡器。

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

9.11.3.6 培养皿：直径 10 cm~12 cm。

9.11.3.7 采样瓶：采用耐灭菌处理的 150 mL 玻璃瓶或塑料瓶。

9.11.4 样品的制备和储存

采样瓶用锡箔或厚牛皮纸包裹好，在 121 °C 经高压灭菌 20 min 后，备用。

宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。

制备后的泥样应立即送检，室温下 2 h 内测定，如不能立即送检，应 0 °C~4 °C 条件下保存，保存期限 24 h，否则将影响检验结果。

9.11.5 步骤

9.11.5.1 分离：称取经 9.11.4 制备后的污泥样品 $m=10.0\text{ g}$ 于 50 mL 清洁离心管中。注入氢氧化钠溶液（9.11.2.2）25 mL~30 mL，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~15 min，每分钟 200 次~300 次，静置 15 min~30 min 后，再进行振荡，重复 3 次~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。

9.11.5.2 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~5 min，2 000 r/min~2 500 r/min。弃去上清液，加清水将沉淀物搅浑后，再次离心，弃去上清液。随后加入少量饱和硝酸钠溶液（9.11.2.1），用玻璃棒将沉淀物搅成糊状后，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 滴~2 滴饱和硝酸钠溶液，冲入管中，离心 3 min~5 min，2 000 r/min~2 500 r/min，蛔虫卵的比重小于饱和硝酸钠溶液的比重，经离心后，管中的蛔虫卵就会漂浮在硝酸钠溶液的表面。

9.11.5.3 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（9.11.2.1），如此反复操作 3 次~4 次，直到液膜涂片未查见虫卵为止。

9.11.5.4 抽滤：将烧杯中含卵的混合悬浮液，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。样品中蛔虫卵数量过多，浑浊度大，不易为 1 张微孔火棉胶滤膜所滤过时，可另添 1 张或 2 张此滤膜。

9.11.5.5 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，宜滴加 1 滴~2 滴甘油溶液（9.11.2.3），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。

9.11.6 观察和计数

9.11.6.1 蛔虫卵数量测定

用饱和硝酸钠溶液离心漂浮法测定污泥中蛔虫卵时，蛔虫卵高度集中在滤膜上，在显微镜下计数时容易混乱。宜在显微镜的目镜筒内，装上一枚目镜计数网，利用移动尺有规律地移动，逐渐数完整个滤膜上的全部蛔虫卵数。

如 500 g 有代表性的原始污泥样品，经前处理后，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。

9.11.6.2 蛔虫卵生活力测定

污泥蛔虫卵生活力测定方法为直接镜检法和滤膜培养法。

9.11.6.2.1 直接镜检法

用饱和硝酸钠溶液离心漂浮后收集在滤膜上的蛔虫卵在显微镜下直接鉴别其生活力。蛔虫卵分为未受精卵、活受精卵、死受精卵（变性卵）、含有活幼虫卵和含有死幼虫卵。

- a) 未受精蛔虫卵：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，卵内经常充满大大小小油滴状的卵黄细胞。

- b) 活受精蛔虫卵：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。
- c) 死受精蛔虫卵（变性卵）：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。
- d) 含有活幼虫蛔虫卵：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。
- e) 含有死幼虫蛔虫卵：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。

9.11.6.2.2 滤膜培养法

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~12 cm 的培养皿底部平铺一层厚约 1 cm 的脱脂棉（或微孔塑料），脱脂棉上铺 1 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（9.11.2.4）以湿透滤纸和脱脂棉。把含蛔虫卵的微孔石棉胶滤膜平铺在皿中滤纸上，加盖，并在皿盖上编号。1 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 1 个月，培养过程中经常滴加清水或甲醛溶液（9.11.2.4）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，培养不足 1 个月，即能明确判定为死卵，无须继续培养。

培养 1 个月后自皿中取出滤膜置于载玻片上，滴加甘油溶液（9.11.2.3），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。如镜检时视野的亮度和滤膜的透明度不理想，则可在 1 张载玻片上，滴 1 滴清水，另用 1 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 1 盖玻片进行镜检，或是在载玻片上滴 1 滴~2 滴安替福尼液（9.11.2.5）代替水，快速溶解掉蛔虫卵外面的蛋白质壳，内部构造便于观察。凡含有幼虫的，都判定为活卵，其他阶段的或单细胞的，都判为是死卵。

9.11.7 计算

9.11.7.1 直接镜检法蛔虫卵死亡率（%），可按式（136）计算：

$$\text{蛔虫卵死亡率}(\%) = \frac{\text{全部蛔虫卵} - \text{活受精蛔虫卵} - \text{含活幼虫受精卵}}{\text{全部蛔虫卵}} \times 100\% \quad \dots\dots (136)$$

9.11.7.2 滤膜培养法蛔虫卵死亡率（%），可按式（137）计算：

$$\text{蛔虫卵死亡率}(\%) = \frac{\text{死卵}}{\text{全部蛔虫卵}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (137)$$

当计算结果不小于 10% 时，保留三位有效数字；当计算结果小于 10% 时，保留两位小数。

9.11.8 废弃物的处理

使用后的器皿、样品及废弃物在 121℃ 高压蒸汽灭菌 20 min 后，器皿方可清洗，样品和废弃物应安全处置。

9.12 蠕虫卵和蠕虫卵死亡率 集卵法

9.12.1 方法和原理

9.12.1.1 方法：采用集卵法测定城镇污泥中的蠕虫卵和蠕虫卵死亡率。

9.12.1.2 原理：蠕虫卵指包括蛔虫卵、钩虫卵、鞭虫卵等一系列的寄生虫卵。分离方法同蛔虫卵死亡率。先用碱性溶液和已经处理过的污泥样品充分混合，分离蠕虫卵，继而是用比重比蠕虫卵大的溶液为漂浮液，使蠕虫卵漂浮在溶液的表面，从而收集检验之。

9.12.2 试剂和材料

同 9.11.2。

9.12.3 仪器和设备

同 9.11.3。

9.12.4 样品的制备和储存

同 9.11.4。

9.12.5 步骤

同 9.11.5。

9.12.6 观察和计数

同 9.11.6。

9.12.7 计算

9.12.7.1 直接镜检法蠕虫卵死亡率（%），可按式（138）计算：

$$\text{蠕虫卵死亡率}(\%) = \frac{\text{全部蠕虫卵} - \text{活精蠕虫卵} - \text{含活幼虫受精卵}}{\text{全部蠕虫卵}} \times 100\% \quad \dots\dots (138)$$

9.12.7.2 滤膜培养法蠕虫卵死亡率（%），可按式（139）计算：

$$\text{蠕虫卵死亡率}(\%) = \frac{\text{死卵}}{\text{全部蠕虫卵}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (139)$$

当计算结果不小于 10% 时，保留三位有效数字；当计算结果小于 10% 时，保留两位小数。

9.12.8 废弃物的处理

同 9.11.8。

9.13 种子发芽指数 生菜种子发芽法

9.13.1 方法和原理

9.13.1.1 方法：采用生菜种子发芽法测定城镇污泥的种子发芽指数。

9.13.1.2 原理：未稳定化的污泥施用到土壤中，通过微生物降解产生的一些低分子有机酸等中间产物，会对农作物产生毒害作用。种子发芽指数通过测定施用污泥的种子发芽率和发芽种子根长，综合性评价污泥的植物毒性水平。

9.13.2 试剂和材料

- 9.13.2.1 奶油生菜种子。
- 9.13.2.2 水为 GB/T 6682 中规定的二级水。

9.13.3 仪器和设备

- 9.13.3.1 振荡培养箱。
- 9.13.3.2 玻璃吸管。
- 9.13.3.3 定性滤纸。
- 9.13.3.4 培养皿（直径 9 cm）。
- 9.13.3.5 恒温培养箱：可提供 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 培养温度。
- 9.13.3.6 尺子（精度为 1 mm）。

9.13.4 样品的制备和储存

宜按 4.3.3 的相关规定制备样品。制得的污泥样品应立即送检，室温下 2 h 内测定。

9.13.5 步骤

- 9.13.5.1 称取 9.13.4 制备后的污泥样品 10.0 g，放入 50 mL 具塞锥形瓶中，加入 30 mL 水，密封置于振荡培养箱（9.13.3.1）中，以 160 r/min 浸提 1 h。
- 9.13.5.2 取出锥形瓶，用定性滤纸（9.13.3.3）过滤，过滤液即为污泥样品过滤液。
- 9.13.5.3 用玻璃吸管（9.13.3.2）吸取 10 mL 过滤液，置于铺有滤纸（9.13.3.3）的培养皿（9.13.3.4）中，浸润滤纸（9.13.3.3）。同时用同体积水做空白对照。
- 9.13.5.4 滤纸（9.13.3.3）上放置 20 颗奶油生菜种子（9.13.2.1），置于恒温培养箱（9.13.3.5）中，于 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下避光保存 48 h。
- 9.13.5.5 统计发芽的种子数量，并测量水中与污泥滤液中已经发芽的种子根长，并计算水中与污泥滤液中已经发芽的种子的平均根长。
- 9.13.5.6 上述试验设置 5 组重复测定，取平均值作为种子发芽率的数值。

9.13.6 计算

- 9.13.6.1 统计发芽种子的数量，种子发芽率 A/B （%），可按式（140）计算：

$$A/B = \frac{\text{发芽种子数量}}{\text{总种子数量}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (140)$$

- 9.13.6.2 种子发芽指数 F （%），可按式（141）计算：

$$F = \frac{A_1 \times A_2}{B_1 \times B_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (141)$$

式中：

- A_1 ——污泥滤液培养种子的发芽率（%）；
- A_2 ——污泥滤液培养种子的平均根长，单位为毫米（mm）；
- B_1 ——水培养种子的发芽率（%）；
- B_2 ——水培养种子的平均根长，单位为毫米（mm）。

当计算结果不小于 10% 时，保留三位有效数字；当计算结果小于 10% 时，保留两位小数。

9.13.7 精密度

3家实验室分别自取2个不同的污泥样品进行平行测定，实验内相对标准偏差为18.5%~35.0%。

9.14 苍蝇密度 诱蝇笼法

9.14.1 方法和原理

9.14.1.1 方法：采用诱蝇笼捕捉法测定城镇污泥填埋场、城镇污泥处置厂的苍蝇密度。

9.14.1.2 原理：在污泥填埋场的特征位置设置诱蝇笼，根据单位时间内诱蝇笼捕捉的苍蝇数量来计算苍蝇密度。

9.14.2 仪器和设备

9.14.2.1 诱蝇笼。

9.14.3 步骤

9.14.3.1 监测点的布设

填埋场内监测点总数不应少于10个，依据填埋作业区的特征确定位置，宜每隔30m~50m设点，每个监测点上放置诱蝇笼（9.14.2.1）诱取苍蝇。

9.14.3.2 监测方法

苍蝇密度的监测应在晴天时进行。采样方法是早上7:00将装好诱饵的诱蝇笼（9.14.2.1）放在采样点上诱蝇，下午19:00收笼，计为1d，收笼后用杀虫剂杀灭活蝇，计数，分类。或按特定要求设定放笼、收笼时间以及监测天数。

9.14.4 苍蝇密度测定

苍蝇密度 D [只/(笼·d)]，可按式(142)计算：

$$D = \frac{N_1}{N_s \times d} \dots\dots\dots (142)$$

式中：

N_1 ——捕蝇总数（只）；

N_s ——捕蝇笼总数（笼）；

d ——天数（d）。

9.14.5 精密度

5个实验室在现场对同一地点进行测定，实验室间相对标准偏差为7.58%。



CJ/T 221—2023

住房和城乡建设部信息公开
浏览专用

中华人民共和国城乡建设行业标准

城镇污泥标准检验方法

CJ/T 221—2023

☆

中国计划出版社出版发行

网址:www.jhpress.com

地址:北京市西城区木樨地北里甲11号国宏大厦C座3层

邮政编码:100038 电话:(010)63906433(发行部)

北京汇瑞嘉合文化发展有限公司印刷

880mm×1230mm 1/16 16印张 488千字

2024年1月第1版 2024年1月第1次印刷

☆

统一书号:155182·1085

定价:240.00元

版权所有 侵权必究

侵权举报电话:(010)63906404

如有印装质量问题,请寄本社出版部调换