

《水质 氰化物和总氰化物的测定 流动注射分析-分光光度法》（征求意见稿）

编制说明

《水质 氰化物和总氰化物的测定 流动注射分析-分光光度法》

标准编制组

二〇一一年三月

项目名称：水质 氰化物和总氰化物的测定 连续流动分析和流动注入  
分析法

项目统一编号：962

承担单位：江苏省环境监测中心

编制组主要成员：胡冠九、陈素兰、章勇、丁曦宁、严葵、孙金丽

标准所技术管理负责人：黄翠芳、周羽化

标准处项目负责人：谷雪景

# 目 录

<b>1</b>	<b>项目背景</b> .....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
<b>2</b>	<b>标准制修订的必要性分析</b> .....	1
2.1	被测对象（污染物项目）的环境危害.....	1
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	2
<b>3</b>	<b>国内外相关分析方法研究</b> .....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	6
<b>4</b>	<b>标准制修订的基本原则和技术路线</b> .....	7
4.1	标准制修订的基本原则.....	7
4.2	标准制修订的技术路线.....	8
<b>5</b>	<b>方法研究报告</b> .....	9
5.1	方法研究的目标.....	9
5.2	适用范围.....	9
5.3	规范性引用文件.....	9
5.4	方法原理.....	9
5.5	干扰和消除.....	10
5.6	试剂和材料.....	10
5.7	仪器和设备.....	10
5.8	样品.....	11
5.9	分析步骤.....	11
5.10	结果计算与表示.....	13
5.11	质量控制与质量保证.....	13
5.12	注意事项.....	14
5.13	方法检出限.....	14
5.14	精密度与准确度.....	15
<b>6</b>	<b>方法验证</b> .....	20
6.1	方法验证方案.....	20
6.2	方法验证过程.....	21
6.3	方法验证结论.....	22
<b>7</b>	<b>参考文献</b> .....	22
	附一：方法验证报告.....	25

# 《水质 氰化物和总氰化物的测定 流动注射分析-分光光度法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

2007年6月,原国家环境保护总局发布了《关于下达2007年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》(环办函[2007]544号),下达了制订《水质 氰化物和总氰化物的测定 连续流动分析和流动注入分析法》标准项目计划,项目承担单位为:江苏省环境监测中心,项目统一编号为:962。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

2007年6月~2008年12月,江苏省环境监测中心接到制订《水质 氰化物和总氰化物的测定 连续流动分析和流动注入分析法》的任务后,成立了标准编制组。随后标准编制组查阅了国内外相关标准文献资料,以及对省内环境监测站的仪器设备进行调研,结合本中心的实际情况以及已有的相关工作经验,确定标准研制方向、标准制订技术路线。同时编写了标准开题论证报告和标准草案。

#### 1.2.2 开题论证会

2009年4月,由环境保护部科技标准司组织召开了《水质 氰化物和总氰化物的测定 连续流动分析和流动注入分析法》的开题论证会,会上建议将标准名称修改为《水质 氰化物和总氰化物的测定 流动注射分析法》。由于本方法是流动注射技术与分光光度检测技术联用的湿化学自动分析方法,因此本标准编制组建议将方法名称命名为“水质 氰化物和总氰化物的测定 流动注射分析-分光光度法”。

#### 1.2.3 实验室内研究工作和组织5家实验室方法验证

2009年5月~2010年9月,编制组结合开题论证会的会议意见,修改完善本标准的技术路线,开展了大量的实验室内方法研究工作,形成了标准草案和编制说明,以及方法验证方案,并组织5家实验室进行了方法验证。

#### 1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2010年9月~12月,标准编制组在标准草案基础上,按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的相关要求,编写完成标准征求意见稿和编制说明。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 被测对象(污染物项目)的环境危害

氰化物为剧毒物质,对人体的毒性主要是与高铁细胞色素氧化酶结合,生成氰化高铁细

胞色素氧化酶而失去传递氧的作用，引起组织缺氧窒息。

水中氰化物分为简单和络合氰化物，常见简单氰化物有氰化钾、氰化钠、氰化铵等以及其他金属的盐类。在碱金属氰化物的水溶液中，氰基以 CN<sup>-</sup>和 HCN 分子的形式存在，二者之比取决于 pH 值。大多数天然水体中，HCN 占优势。在简单的金属氰化物的溶液中，氰基也可能以稳定度不等的金属氰化物的络合阴离子的形式存在。络合氰化物如[Zn(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[Cd(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[Ag(CN)<sub>2</sub>]、[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[Cu(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[Co(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>等，络合氰化物的毒性比简单氰化物小，然而络合氰化物在水中的稳定性不尽相同，而且在水体中，受 pH 值、水温和光照等影响而离解为毒性强的简单氰化物。如在 pH=5 左右，温度接近 40℃ 时，锌氰络合物可以完全离解成 CN<sup>-</sup>。曾有报导，即使较为稳定的铁氰络合物，在阳光曝晒下，在水溶液中亦可离解而释放出简单氰化物。另有资料记载，以氰离子计为 10 mg/L 的铁氰络合物的溶液，在强阳光的辐射下 1h 将释出 1 mg/L 氢氰酸。

地表水一般不含氰化物，水中氰化物的主要来源为工业污染物质，在电镀、焦化、造气、小金矿开采、选矿、洗印、石油化工、有机玻璃制造、农药化肥等工业废水中常含有上述两种形式的氰化物。此外，当废水中同时存在铵离子、甲醛类、次氯酸盐，并在碱性情况下，亦可生成氰离子。

氰化物在水系中的稳定性变化很大，取决于其化学形态、浓度、水温及其他化学成分的特性。当接纳水体局部由于工业废水的污染，水质又是酸性的，而且水流是充分曝气的，则大部分氢氰酸呈气态转入大气中。空气和接纳水体中的微生物能增加调节系数。

排入水体的一定浓度的氰离子与其中的二氧化碳作用，可生成气态氢氰酸。氰化物可使地面水具有异嗅，氰化钾在 0.1~0.64 mg/L 时，使地面水具有苦杏仁嗅；浓度在 1 mg/L 以上时，呈现出令人不愉快的麻醉性嗅味。氰化物对人既可引起急性中毒，亦可造成慢性中毒。经口服的致死量，资料报道不一，一般认为氰化钾（或钠）约为 0.2g，可见氰化钾对人体危害极大。因此，氰化物的准确、快速测定在环境监测中显得格外重要。氰化物对水生生物也有很大毒性。水体中含氰化物 0.1mg/L 能杀死虫类，0.3mg/L 能杀死赖以自净的微生物，而含 0.3mg/L~0.5mg/L 时，鱼类中毒死亡。当含氰废水排入水体后，会立即引起水生动物急性中毒甚至死亡。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

水质监测项目根据水体功能和污染源的类型不同而不尽相同，氰化物是剧毒物质，对人体危害极大，影响范围广，是水环境优先监测的污染物。因此，准确、快速测定环境中氰化

物、总氰化物含量更具现实意义，以便更好地为环境保护及环境治理工作提供真实可靠的科学依据。

《地下水质量标准》（GB/T 14848-93）、《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）、《海水水质标准》（GB3097—1997）、《农田灌溉水标准》（GB5084—92）、《渔业水质标准》（GB11607—89）、《钢铁工业水污染物排放标准》（GB13456-92）、《合成氨工业水污染物排放标准》（GB13458-2001）等中涉及的氰化物指标、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）、《污水海洋处置工程污染控制标准》（GB18486-2001）、《电镀污染物排放标准》（GB21900-2008）、《杂环类农药工业水污染物排放标准》（GB 21523-2008）、《化学合成类制药工业水污染物排放标准》（GB 21904-2008）、《发酵类制药工业水污染物排放标准》（GB 21903-2008）、《中药类制药工业水污染物排放标准》（GB 21906-2008）、《铝工业污染物排放标准》（GB 25465-2010）等中涉及的总氰化物指标详见表 1。

表 1 相关环保标准中涉及氰化物的标准限值

标准名称	标准编号	项目名称	浓度限值（单位：mg/L）				
			I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
地下水环境质量标准	GB/T 14848-93		≤0.001	≤0.01	≤0.05	≤0.1	>0.1
			≤0.005	≤0.05	≤0.2	≤0.2	≤0.2
海水水质标准	GB 3097-1997	氰化物	I 类	II 类	III 类	IV 类	
			≤0.005		≤0.10	≤0.20	
渔业水质标准	GB 11607-89	氰化物	≤0.005				
农田灌溉水质标准	GB 5084-92	氰化物	≤0.5				
钢铁工业水污染物排放标准	GB 13456-92	氰化物	一级标准	二级标准		三级标准	
			0.5	0.5		1.0	
合成氨工业水污染物排放标准	GB 13458-2001	氰化物	2000.12.31 前建设	大型	中型	小型	
			0.30	1.0		1.0	
		2001.1.1 后建设	大型		中型		
			0.2		1.0		

标准名称	标准编号	项目名称		浓度限值（单位：mg/L）			
				一级标准	二级标准	三级标准	
污水综合排放标准	GB 8978-1996	总氰化物	97.12.31前建设单位	电影洗片	0.5	5.0	5.0
			98.1.1后建设单位	其它	0.5	0.5	1.0
						0.5	0.5
城镇污水处理厂污染物排放标准	GB 18918-2002	总氰化物 (选择控制项目)		0.5			
污水海洋处置工程污染控制标准	GB 18486-2001	总氰化物		0.5			
电镀污染物排放标准	GB 21900-2008	总氰化物	现有企业 2010.7.1起执行	新建企业 2008.8.1起执行	0.3		
			特别排放限值		0.2		
杂环类农药工业水污染物排放标准	GB 21523-2008	总氰化物		百草枯原药生产企业	氟虫腈原药生产企业		
			现有企业 2010.7.1起执行	新建企业 2008.8.1起执行	0.4	0.5	
			特别排放限值		0.2	0.2	
化学合成类制药工业水污染物排放标准	GB 21904-2008	总氰化物	现有企业 2010.7.1起执行	新建企业 2008.8.1起执行	0.5		
			特别排放限值		不得检出（检出限 0.25）		
发酵类制药工业水污染物排放标准	GB 21903-2008	总氰	现有企业		0.5		

2010.7.1起执行  
新建企业

标准名称	标准编号	项目名称		浓度限值（单位：mg/L）	
		化物	2008.8.1 起执行		
			特别排放限值	不得检出（检出限 0.25）	
中药类制药工业水污染物排放标准	GB 21906-2008	总氰化物	现有企业 2010.7.1 起执行 新建企业 2008.8.1 起执行	0.5	
			特别排放限值	0.3	
铝工业污染物排放标准	GB 25465-2010	总氰化物		直接排放	间接排放
			现有企业 2011.1.1 至 2011.12.31 执行	0.5	0.5
			现有企业 2012.1.1、 新建企业 2010.10.1 起执行	0.5	0.5
			特别排放限值	0.2	0.2

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

日本于 1989 年 JIS K0126-1989 颁布了 FIA 分析方法通则，在分析方法方面 JIS K 0126 提出适合于 FIA 的各种方法，只要反应体系、进液方法及测定方法按分析目的进行有效的组合，便能得到各种适宜的分析方法。

美国《Cyanide, Total (Colorimetric, Automated UV)》(EPA METHOD 335.3) 方法也是使用断续流动的方法分析饮用水、地表水、生活污水及工业废水中的总氰化物，样品在线消解，在线检测。

美国《Available Cyanide by Flow Injection with Ligand Exchange》(EPA Method OIA-1677) 中则表明可用 FIA 测定水和废水等中的有效氰化物，即氰离子、氰化氢、以及锌、铜、镉、汞、镍及银的络合氰化物。该方法是在一定量的样品（或标样或空白）中加入

定量的配位交换剂，充分混匀后装载样品至流动注射分析模块，利用安培检测器检测，主要使用 Ag/AgCl 等电极，避免了吡啶、巴比妥酸的使用。此方法不仅灵敏度高，检出限为 0.5 $\mu$ g/L，而且测定范围宽，为 0.5 $\mu$ g/L~5.0mg/L。

美国《Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater》(20th Edition) 中，4500-CN-O 及 4500-CN-N 推荐使用流动注射法测定水中总氰化物。前者是利用流动注射在线处理样品，在线检测；后者是将样品预蒸馏后将各类氰化物转变为氰化氢，用一定浓度的氢氧化钠吸收液收集后，再用流动注射方法测定。

《Water quality – Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis》(ISO 14403-2002) 使用连续流动方法分析地下水、饮用水、地表水及废水等各类水中的总氰化物和游离氰化物。样品经紫外光照射，在线蒸馏处理，在线吡啶-巴比妥酸显色检测。可定量检测含氰为 3 $\mu$ g/L 以上的上述各种水样，检测范围为 10~100 $\mu$ g/L。

美国《Total and Amenable Cyanide- Distillation》(EPA Method 9010C) 介绍了总氰化物和易释放氰化物的蒸馏处理样品后，Method 9014 or Method 9213 分别测定。

《TITRIMETRIC AND MANUAL SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATIVE METHODS FOR CYANIDE》(Method 9014) (滴定法和分光光度法) 和《POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF CYANIDE》(Method 9213) (离子选择电极法) 测定饮用水、地表水、市政废水和工业污水以及土壤提取物中的氰化物和氢氰酸，前者方法测定下限分别为 0.1 mg/L 和 0.02 mg/L，后者方法检出限为 0.05 mg/L。

《Total and Amenable Cyanide (Automated Colorimetric, with Off-Line Distillation)》(EPA Method 9012B) 测定固废或浸出液中的无机氰化物。样品非在线蒸馏，比色法自动监测。

《9013Cyanide Extraction Procedure for Solids and Oils》(EPA Method 9013) 方法是 Method 9010 的补充，主要介绍了固体和油类中氰化物的提取程序。

### 3.2 国内相关分析方法研究

国内水中氰化物的相关分析方法标准情况见表2。该方法中，较高浓度通常采用硝酸银容量滴定法，对低浓度的则有吡啶-巴比妥酸法、异烟酸-吡啶酮法和异烟酸-巴比妥酸法等，各国的标准方法均选用这些方法，其优点为测定的检出限低，所用试剂和仪器设备易于获得。汪玉艳、史永辉、张莉等人探讨了氰化物及总氰化物测定方法中影响因素及控制对策，刘超英等人采用漂白粉制取有效氯溶液代替氯胺T，对生活饮用水中微量氰化物的测定方法作了改进。于洋等讨论了以无水乙醇替代N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 用于异烟酸吡啶酮配制的新的分析方法。董黎红等人分析水质中氰化物的多种存在形式和毒性差别，探讨不同处理

方法和检测方法的适用性。徐克贤、杨立群等对工业废水中氰化物测定干扰的去除方法进行了探讨。崔秀玲、郭玉文等对水和海水中氰化物的测定进行了补充和改进，提高了方法的分析效率、准确度等。张波使用便携式分光光度计测定水中氰化物，测定波长范围为 400 nm~880 nm。

表 2 国内水中氰化物的相关分析方法标准情况

方法名称	方法原理	适用范围	检出限	测定上限
HJ 484 - 2009 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法	硝酸银滴定法	地表水、生活	0.25mg/L	100 mg/L
	异烟酸-吡啶啉酮法		0.004mg/L	0.25 mg/L
	异烟酸-巴比妥酸法	污水和工业 废水	0.001mg/L	0.45 mg/L
	吡啶-巴比妥酸法		0.002mg/L	0.45 mg/L

仪器分析方法中有连续流动分析、流动注射分析法、氰离子选择性电极法、光纤传感检测法、离子色谱法、气相色谱法等。龙素群、王喜全等用离子色谱法测定工业废水中的微量氰化物，王媛、李桂春、吴大南等人分别使用顶空气相色谱法、均相催化气相色谱法、衍生化顶空气相色谱法测定水中氰化物。商文新等人使用离子选择电极法测定水和废水中总氰化物，潘腊青等则用银离子电极法现场快速测定水中氰化物，欧国荣等人对光纤传感检测水中氰化物进行细致的研究。石崑、余秋月等人分别使用冷原子荧光法和冷原子吸收法间接测定水和空气中氰化物。王镇浦等人利用反相流动注射-分光光度测定水中痕量氰化物，李春颖、陈素兰、陆晓飞等人用流动注射法测定水中氰化物。但气相色谱法、光纤传感检测法等检测限从 0.005mg/L~0.01mg/L，不能满足地表水、地下水等质量检测要求，而流动注射分析法总氰化物的检出限约为 0.50μg/L，能够满足《地下水质量标准》（GB/T 14848-93）7 类水质氰化物标准限值的要求。除光纤传感检测法外均需对样品进行蒸馏预处理，其中连续流动分析、流动注射分析法已有在线蒸馏预处理，方法简便而快速。

## 4 标准制修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，参照《Water quality – Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis》（ISO 14403-2002）及《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009），以国内外文献为基础而编制。

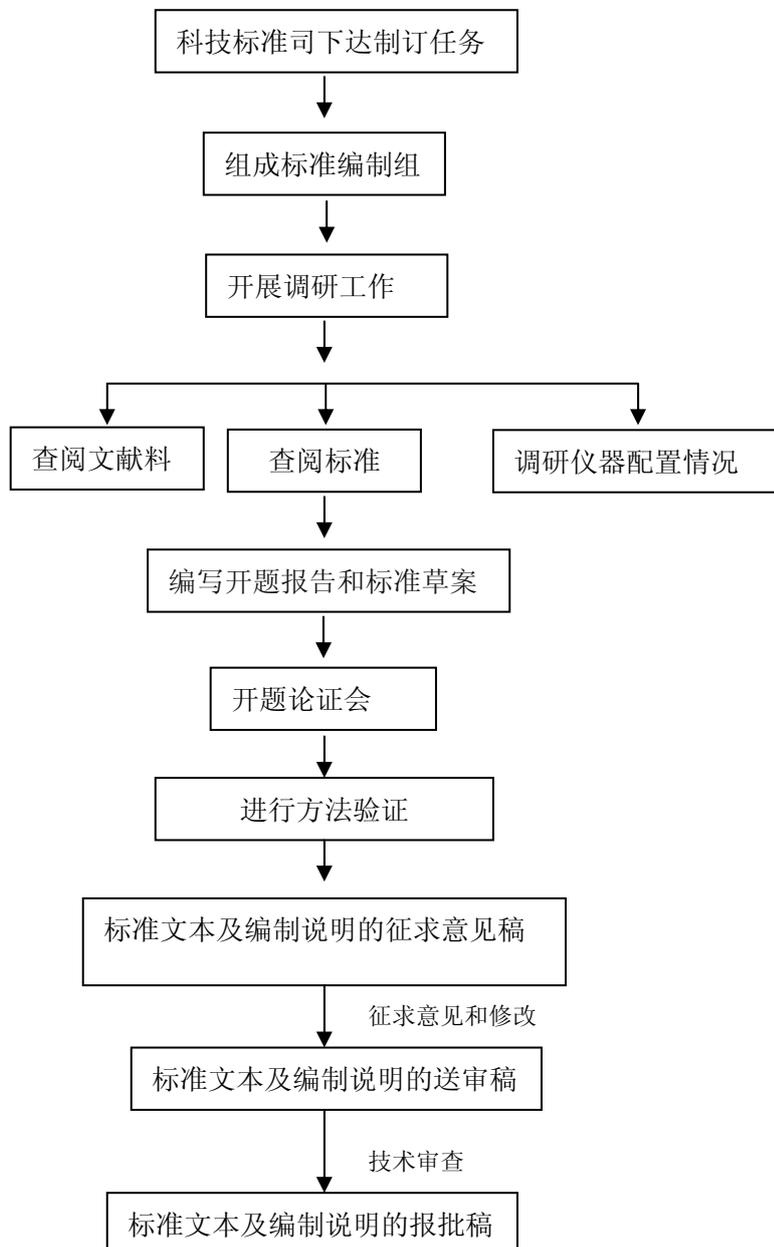
(1) 本方法的检出限为 0.001 mg/L（异烟酸-巴比妥酸法）、0.002 mg/L（吡啶-巴比妥酸法），能够满足《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）等环保标准和环保工作的要求；

(2) 本方法基本原理等同于《Water quality – Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis》（ISO 14403-2002）及《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009），方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；

(3) 本方法易于推广使用，具有可行性和可操作性。

#### 4.2 标准制修订的技术路线

标准制订技术路线图见图 1。



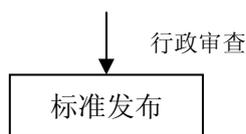


图 1 标准制订的技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定水中氰化物和总氰化物的流动注射分析-分光光度法。本标准适用于地表水、地下水中氰化物的测定，生活污水和工业废水中氰化物和总氰化物的测定。吡啶-巴比妥酸法测定水中氰化物和总氰化物的检出限为 0.002 mg/L，测定下限 0.008 mg/L。异烟酸-巴比妥酸法测定水中氰化物和总氰化物的检出限为 0.001 mg/L，测定下限为 0.004 mg/L。对于氰化物浓度高于方法测定上限的样品，可适当稀释后进行测定。

《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009) 的方法检出限值最低为 0.001mg/L (异烟酸-巴比妥酸法)，本方法检出限为 0.001mg/L (异烟酸-巴比妥酸法) ~ 0.002mg/L (吡啶-巴比妥酸法)，能够满足相关环保标准和环保工作的要求。本标准方法与《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009) 的比对结果无显著性差异，该方法的精密度和准确度指标能达到预期的要求。

### 5.2 适用范围

本标准规定了测定水中氰化物和总氰化物的流动注射分析-分光光度法。本标准适用于地表水、地下水中氰化物的测定，生活污水和工业废水中氰化物和总氰化物的测定。

### 5.3 规范性引用文件

本标准引用了《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009)、《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002) 和《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164-2002)。

### 5.4 方法原理

#### 5.4.1 流动注射分析仪工作原理

在现有仪器说明书和相关标准内容的基础上，本标准规定了仪器工作原理，即：将一定体积的样品注射到一个流动的、无空气间隔的试剂溶液连续载流中，样品与试剂在分析模块中按选定的顺序和比例混合、反应，在非完全反应的条件下，进入流动检测池进行光度检测，定量测定样品中被测物质的含量。

#### 5.4.2 化学反应原理

结合仪器工作原理，在《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009)的基础上进行了适当完善，即：(1) 吡啶-巴比妥酸法：在酸性条件下，样品通过在线蒸馏释放出的氰化氢气体被氢氧化钠溶液吸收。在中性条件下，吸收液中的氰化物与氯胺 T 反应生成氯化氰，再与吡啶反应生成戊烯二醛，最后与巴比妥酸生成缩合红紫色染料，在 570nm 处比色测定，其响应值与样品中的氰化物成正比。(2) 异烟酸-巴比妥酸法：在酸性条件下，样品通过在线蒸馏释放出的氰化氢气体被氢氧化钠溶液吸收。吸收液中的氰化物与异烟酸和巴比妥酸反应生成有色物质，在 600 nm 处测定，其响应值与样品中的氰化物成正比。

#### 5.5 干扰和消除

由于流动注射分析法的测试原理和使用的试剂与分光光度法基本相同，因此，遇到的干扰基本一致，去除干扰的方法也相同，详细情况可参考《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009)。

#### 5.6 试剂和材料

参照 HJ 168 的相关规定，给出了试剂和材料的引语：“除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水”。同时，依据本标准使用试剂的特殊要求，规定：“实验所用试剂和水均需用氦气或超声除气，具体方法：使用 140KPa 的氦气通过氦除气管 1min 除气；或使用超声波振荡 15min~30min 除气”。

本标准使用的试剂主要依据《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ484-2009)。方法中所用试剂氯胺-T，建议开封后应尽量贮存在干燥器中，在开盖六个月后不再使用。试剂巴比妥酸开盖一年后，建议不再使用。

#### 5.7 仪器和设备

参照 HJ 168 的相关规定，本标准列举了仪器和设备。

5.7.1 流动注射分析仪：自动进样器、化学反应模块（预处理通道、注入泵、反应通道及流动检测池）、蠕动泵、数据处理系统。

5.7.2 分析天平：精度为 0.0001g。

5.7.3 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.8 样品

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集。样品应采集在密闭的塑料容器中。样品采集后，应立即加入氢氧化钠调节 pH 至 12~12.5 之间。采集的样品应及时进行测定，如不能及时测定，应将样品贮存于 4℃ 以下，并在采样后 24h 内进行样品测定。

如采用不带在线蒸馏的方法模块分析总氰化物时，预处理操作按照 HJ 484 中的规定进行。本方法中易释放氰化物的测定应按 HJ 484 中的规定进行蒸馏预处理。

## 5.9 分析步骤

本标准按照 HJ168-2010 的要求确定分析步骤，包括仪器调试与校准，测定，空白试验。

### 5.9.1 仪器调试与校准

安装分析系统，按照仪器说明书给出的最佳工作参数进行仪器调试。仪器开机待加热器达到规定温度后，所有管路泵入水，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。约 30 min 后，系统加热均衡，开始泵入试剂，等基线走稳后，开始校准和测定。

制备氰化物质量浓度（以 CN<sup>-</sup>计）分别为 0.00μg/L、5.00μg/L、50.0μg/L、125.0μg/L、250.0μg/L、500.0μg/L（吡啶-巴比妥酸法）及 0.00μg/L、2.00μg/L、5.00μg/L、10.0μg/L、50.0μg/L、100.0μg/L（异烟酸-巴比妥酸法）的标准系列，移取约 10ml 标准系列溶液分别置于样品杯中，从低浓度到高浓度依次取样分析，得到不同浓度氰化物的信号值（峰面积）。以信号值（峰面积）为纵坐标，对应的氰化物质量浓度（以 CN<sup>-</sup>计，mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。实验室内绘制校准曲线的试验数据见表 3、表 4。

表 3 氰化物空白值测定及校准曲线的绘制（吡啶-巴比妥酸法）

日期		空白	空白	1	2	3	4	5	6
第一天	含量 (μg/L)			0.00	5.00	50.0	125	250	500
	相对峰面积	0.056	0.049	0.022	0.366	2.64	6.87	13.1	27.1
	相关系数	r= 0.9997      y= 0.0539X-0.005							
第二天	含量 (μg/L)			0.00	5.00	50.0	125	250	500
	相对峰面积	0.049	0.063	0.003	0.327	3.17	7.73	15.3	29.2
	相关系数	r= 0.9995      y= 0.0585X+0.218							
第三天	含量 (μg/L)			0.00	5.00	50.0	125	250	500

三天	相对峰面积	0.047	0.059	0.019	0.595	3.06	7.89	14.5	29.7
	相关系数	r= 0.9996 y= 0.0588X+0.174							
第四天	含量 (µg/L)			0.00	5.00	50.0	125	250	500
	相对峰面积	0.083	0.088	0.005	0.350	2.74	6.82	12.9	25.5
	相关系数	r= 0.9998 y= 0.0508X+0.176							
第五天	含量 (µg/L)			0.00	5.00	50.0	125	250	500
	相对峰面积	0.076	0.082	0.002	0.257	2.41	6.26	11.4	23.0
	相关系数	r= 0.9995 y= 0.0458X+0.125							
空白测定结果 (µg/L)	第一天	第二天		第三天		第四天		第五天	
	1.1	1.0	-2.9	-2.6	-2.2	-2.0	-1.8	-1.7	-1.1

表 4 氰化物空白值测定及校准曲线的绘制 (异烟酸-巴比妥酸法)

日期		空白	空白	1	2	3	4	5	6
第一天	含量 (µg/L)			0.00	5.00	10.0	25.0	50.0	100
	相对峰面积	0.076	0.089	0.085	1.06	2.07	5.47	10.9	21.3
	相关系数	r= 0.9998 y= 0.2133X+0.0588							
第二天	含量 (µg/L)			0.00	5.00	10.0	25.0	50.0	100
	相对峰面积	0.078	0.069	0.075	1.01	1.88	4.85	9.8	20.6
	相关系数	r= 0.9993 y= 0.2053X-0.1318							
第三天	含量 (µg/L)			0.00	5.00	10.0	25.0	50.0	100
	相对峰面积	0.087	0.078	0.069	0.872	1.64	4.12	8.3	16.9
	相关系数	r= 0.9998 y= 0.1685X-0.0179							
第四天	含量 (µg/L)			0.00	5.00	10.0	25.0	50.0	100
	相对峰面积	0.088	0.082	0.084	0.974	1.81	4.32	8.8	17.8
	相关系数	r= 0.9998 y= 0.1771X+0.0232							
第五天	含量 (µg/L)			0.00	5.00	10.0	25.0	50.0	100
	相对峰面积	0.079	0.086	0.095	0.687	1.44	3.97	7.8	16.3

天	相关系数	r= 0.9995      y= 0.1628X-0.1078								
空白测定	第一天		第二天		第三天		第四天		第五天	
结果 (µg/L)	0.08	0.14	1.02	0.98	0.62	0.57	-0.81	-0.85	1.1	1.2

### 5.9.2 测定

按照仪器说明书给出的最佳测试参数，进行校准曲线的测定，建立校准曲线后，进行样品和实验用水的测定。

氰化物的测定包括易释放氰化物与总氰化物，这两个项目的测定方法不同之处是前处理，后续的监测方法都相同。易释放氰化物是在 pH=4 的介质中，硝酸锌存在下，加热蒸馏总氰化物是在 pH<2 介质中，磷酸和 EDTA 存在下，加热蒸馏。方法编制组仪器设备具有总氰化物蒸馏预处理模块，对于易释放氰化物的测定采用化学蒸馏处理后，然后上机测定。

## 5.10 结果计算与表示

### 5.10.1 结果计算

样品中的氰化物浓度（以 CN<sup>-</sup>计，mg/L），按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \rho_1 \times f \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中：

$\rho$ ——样品中的氰化物浓度，mg/L；

$\rho_1$ ——由校准曲线查得的氰化物浓度，µg/L；

f——样品稀释比。

### 5.10.2 结果表示

当测定结果小于1mg/L时，保留小数点后三位，测定结果大于等于1mg/L时，保留三位有效数字。

## 5.11 质量控制与质量保证

本标准依据相关水质监测技术规范和实验室间验证结果，给出以下质控措施和规定。

- (1) 校准曲线的相关系数  $r \geq 0.999$ 。
- (2) 每批样品应至少做一个全程序空白，测定空白值不得超过方法检出限。
- (3) 每分析 10 个样品，应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与最近一次初始校准曲线该点浓度的相对偏差应小于等于 10%。
- (4) 每批样品应至少测定 10% 的室内平行双样，样品数少于 10 个时，应测定一个平行双

样。两次平行测定结果的相对偏差应小于 20%。

(5) 每批样品应至少测定 10%的加标回收样品，样品数少于 10 个时，应至少测定一个加标样品。加标回收率范围应在 75%~120%之间。

(6) 分析有证标准物质或实验室自行配制的质控样时，有证标准物质测试结果应控制在一倍标准偏差范围内，实验室自行配制的质控样测试结果应控制在 90%~110%。实验室自行配制的质控样应注意与国家有证标准物质的比对。

## 5.12 注意事项

5.12.1 应注意管路系统的保养，经常清洗管路；每次实验前都应检查泵管是否磨损，并及时更换已损坏的泵管。

5.12.2 如仪器分析精度下降，一般需更换脱气管。

5.12.3 每次样品分析结束后，要让分离膜充分干燥。

5.12.4 氯胺-T 易氧化，开封后应尽量贮存在干燥器中。此试剂开盖六个月后，建议不再使用。

5.12.5 巴比妥酸试剂开盖一年后，建议不再使用。

5.12.6 在废液收集瓶中，应加入氢氧化钠使得  $\text{pH} \geq 11$ （一般每升废液中加入约 7g 氢氧化钠），以防止气态 HCN 逸出。应定期摇动废液瓶，以防在瓶中形成浓度梯度。

## 5.13 方法检出限

### 5.13.1 方法检出限的确定方法

按照 HJ168 附录 A 中的规定，用浓度为预期方法检出限的 2~5 倍的样品，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，共进行 7 次平行测定。方法检出限 MDL 计算公式如下：

$$\text{MDL} = t \times S$$

其中：“t”表示研究值的 99%可信度和采用 n-1 自由度的估计的标准偏差，7 次重复测量时  $t=3.143$ ；“S”表示重复测定 7 次的标准偏差。

### 5.13.2 实验室内方法检出限的测定结果

实验室内在水中加入适量的标准溶液配制空白加标样品，进行 7 次平行测定，实验室内方法检出限、测定下限见表 5、表 6。

表 5 实验室内检出限、测定下限（吡啶-巴比妥酸法）

平行号		试样 (5.0 $\mu\text{g/L}$ )	备注
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	6.21	
	2	6.27	

	3	6.38	
	4	6.22	
	5	6.42	
	6	6.66	
	7	6.25	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		6.34	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.16	
$t$ 值		3.143	
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.5	
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )		2.0	

表 6 实验室内检出限、测定下限（异烟酸-巴比妥酸法）

平行号		试 样 (2.0 $\mu\text{g/L}$ )	备注
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	1.66	
	2	1.94	
	3	1.77	
	4	2.01	
	5	1.73	
	6	2.12	
	7	1.80	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		1.86	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.17	
$t$ 值		3.143	
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.5	
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )		2.1	

## 5.14 精密度与准确度

### 5.14.1 方法精密度

实验室内对空白加标样分别测定 6 次，统计其相对标准偏差，分别见表 7、表 8。

表 7 实验室内空加标精密度测定（吡啶-巴比妥酸法）

平行号		试 样					
		0.1C (50 $\mu\text{g/L}$ )		0.5C (250 $\mu\text{g/L}$ )		0.9C (480 $\mu\text{g/L}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	49.7	49.1	255	256	480	480
	2	48.8	49.3	258	253	473	482
	3	48.2	48.9	250	251	475	479
	4	48.1	49.6	252	257	478	482
	5	48.9	48.5	255	253	473	476
	6	48.9	48.6	255	254	483	479
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		48.9		254		478	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.50		2.4		3.4	
相对标准偏差 %		1.0		0.9		0.7	

表 8 实验室内空加标精密度测定（异烟酸-巴比妥酸法）

平行号		试 样					
		0.1C (10 $\mu\text{g/L}$ )		0.5C (50 $\mu\text{g/L}$ )		0.9C (90 $\mu\text{g/L}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	9.48	9.12	48.1	51.8	91.0	88.4
	2	9.20	9.34	48.9	50.3	90.4	89.6
	3	9.24	8.94	50.6	51.9	87.8	85.4
	4	9.28	8.76	47.5	51.7	85.7	91.4
	5	9.44	9.61	50.5	52.5	86.8	89.2
	6	8.99	9.64	47.8	49.8	92.0	88.2
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		9.3		50.1		88.8	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.27		1.7		2.2	
相对标准偏差 %		2.9		3.4		2.4	

## 5.14.2 方法准确度

实验室内对有证标准物质及实际样品（地表水、工业废水等）分别测定 6 次，并与国标

方法进行比较，结果无显著性差异。见表 9~表 14。

表 9 标准有证物质准确度分析结果（吡啶-巴比妥酸法）

平行号		标准物质		
		标准物质 1 (编号 202235)	标准物质 2 (编号 202237)	标准物质 1(编 号 202238)
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	48.4	54.8	0.243
	2	47.7	52.0	0.229
	3	47.9	53.6	0.233
	4	47.4	52.8	0.238
	5	47.2	56.9	0.236
	6	46.9	53.0	0.245
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		47.6	53.9	0.237
标准物质浓度 (含量) $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		45.4 $\pm$ 6.0	53.4 $\pm$ 4.4	0.239 $\pm$ 0.023
相对误差 $RE_i\%$		4.81	0.84	-0.70

注：202238 标准物质浓度单位为 mg/L。

表 10 标准有证物质准确度分析结果（异烟酸-巴比妥酸法）

平行号		标准物质	
		标准物质 1 (编号 202245)	标准物质 2 (编号 202246)
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	67.0	0.122
	2	69.9	0.123
	3	69.1	0.131
	4	69.2	0.128
	5	66.6	0.127

	6	66.8	0.130
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		68.1	0.127
标准物质浓度 (含量) $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		65.6±5.8	0.126±0.011
相对误差 $RE_i\%$		3.81	0.63

注：202246 标准物质浓度单位为 mg/L。

表 11 实际样品分析及加标回收测定结果（吡啶-巴比妥酸法）

平行号		实际样品							
		地表水 1		地表水 2		废水 1		废水 2	
		样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	1.66	/	1.96	/	13.1	/	8.11	/
	2	1.57	/	2.20	/	12.3	/	8.13	/
	3	2.33	/	1.56	/	12.5	/	7.64	/
	4	1.79	/	1.53	/	12.6	/	8.69	/
	5	1.75	/	1.96	/	12.4	/	8.24	/
	6	1.53	/	1.76	/	12.6	/	8.25	/
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		1.77	21.1	1.83	21.7	12.6	57.8	8.18	54.7
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		20.0		20.0		50.0		50.0	
加标回收率 $P_i\%$		96.5		99.6		90.4		93.0	

表 12 实际样品分析及加标回收测定结果（异烟酸-巴比妥酸法）

平行号	实际样品			
	地表水 1	地表水 2	废水 1	废水 2

		样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.75	49.7	0.82	47.5	6.51	51.6	5.26	42.4
	2	1.44	48.7	0.61	47.8	6.27	51.8	5.23	41.4
	3	0.43	48.0	0.72	47.6	6.64	51.1	5.15	39.3
	4	0.54	46.2	0.45	47.6	6.98	52.7	5.24	40.0
	5	0.56	44.7	0.19	45.8	7.01	53.2	5.26	40.5
	6	0.45	49.1	0.87	44.8	6.53	52.9	5.10	40.0
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.69	47.7	0.61	46.9	6.66	52.2	5.21	40.6
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		50.0		50.0		50.0		50.0	
加标回收率 $P_i\%$		94.1		92.5		91.1		70.8	

表 13 本方法与国标方法测定比较（吡啶-巴比妥酸法）（总氰化物）

样品	连续流动分析法 mg/L	国标法 mg/L	相对误差 (%)
自配标准溶液	0.240	0.250	-4.0
电镀厂 1	0.360	0.365	-1.4
电镀厂 2	0.121	0.126	-4.0
电镀厂 3	0.155	0.159	-2.5
电路板 1	0.011	0.013	-15.4
电路板 2	0.016	0.016	0.0
电路板 3	0.027	0.028	-3.6
钢厂 1	0.006	0.005	20.0
钢厂 2	0.004	0.005	-20.0
污水处理厂 1	0.028	0.028	0.0
污水处理厂 2	0.025	0.024	4.2
化工厂 1	0.118	0.119	-0.8
化工厂 2	0.090	0.090	0.0

表 14 本方法与国标方法测定比较（吡啶-巴比妥酸法）（氰化物）

样品	连续流动分析法 mg/L	国标法 mg/L	相对误差 (%)
地表水 1	0.004	0.004	0.0
地表水 2	0.004	0.003	33.3
地下水 1	0.004	0.005	-20.0
地下水 2	0.005	0.006	-16.7
焦化厂 1	0.603	0.605	-0.3
焦化厂 2	0.635	0.636	-0.2
焦化厂 3	0.059	0.058	1.7
石化 1	0.040	0.042	-4.8
石化 2	0.036	0.035	2.9
电路板 1	0.036	0.036	0.0
电路板 2	0.050	0.052	-3.8
化工厂 1	0.070	0.068	2.9
化工厂 2	0.022	0.020	10.0

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

参与方法验证的有实验室资质的单位：北京市环境保护监测中心、无锡市环境监测中心站、淮安市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、常熟市环境监测站和徐州市环境监测中心站。以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验，实验设备符合方法要求。

具体验证实验室和人员基本情况见表 15。

表 15 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
北京市环境保护监测中	杨懂艳	女	31	工程师	环境工程	2004 年

心	陆皓昀	男	24	技术员	生物工程	2008年
无锡市环境监测中心站	朱文昌	男	39	工程师	生物工程	1997年
淮安市环境监测中心站	陈苏建	男	45	工程师	环境监测	23
扬州市环境监测中心站	谢继征	男	33	工程师	环境监测	2001年
	王萍	女	37	工程师	环境工程	1996
常熟市环境监测站	张敏	男	36	工程师	应用化学	15
	盛雪芳	女	32	工程师	环境工程	10
	叶文渊	男	27	助理工程师	应用化学	7
	余振荣	男	36	工程师	环境监测	12
徐州市环境监测中心站	范少强	男	47	工程师	环境工程	1981
	李苗	女	27	助理工程师	环境工程	2005

### 6.1.2 方法验证方案

验证工作主要内容有方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

(1)方法检出限的测定：按照样品分析的全部步骤，对浓度值为估计方法检出限值2~5倍的样品进行7次平行测定。计算7次平行测定的标准偏差，计算方法检出限。

(2)精密度的验证：5家验证实验室采用50 $\mu$ g/L、250 $\mu$ g/L、450 $\mu$ g/L（吡啶-巴比妥酸法）、1家验证实验室采用10 $\mu$ g/L、50 $\mu$ g/L、90 $\mu$ g/L（异烟酸-巴比妥酸）的统一标准溶液平行测定6次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(3)准确度的验证：

吡啶-巴比妥酸法：5家验证实验室使用两至三种浓度的国家有证标准物质进行6次平行测定，计算相对误差和相对误差最终值；5家验证实验室对实际样品进行（验证单位自行采样）加标分析测定，每个样品平行测定6次，分别计算不同浓度实际样品的平均值和加标回收率。

异烟酸-巴比妥酸法：1家验证实验室使用两种浓度的国家有证标准物质进行6次平行测定，计算相对误差。

注：所有验证实验室仪器均配有总氰化物在线蒸馏模块。

## 6.2 方法验证过程

按照验证方案准备标准有证参考物质及方法验证报告表等分发各验证单位。与验证单位确定验证时间。要求在方法验证前，参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理、操作步骤；方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求；进行数据记录、处理；最后按HJ 168的要求完成方法验证报告。

在5家实验室方法验证过程中，由于其中一家验证单位与其他验证单位的验证时间差异较大，两批有证标准物质的保证值不一致，导致最终只有4家使用有证标准物质验证精密度和准确度数据有效；另外，由于异烟酸-巴比妥酸方法模块商业化程度较低，目前全国仅有一家实验室购置，故验证试验仅在一家实验室开展。对于易释放氰化物的测定，因标准编制组仅有在线总氰化物的蒸馏模块，标准编制组先做蒸馏处理后，再上机测定，方法编制组实验结果与HJ484 测定结果符合较好，未做实验室间验证实验。

### 6.3 方法验证结论

5家实验室验证结果表明，吡啶-巴比妥酸法的方法检出限为0.002mg/L，测定下限0.008 mg/L。方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为：0.005 mg/L~0.021 mg/L；再现性限为：0.009 mg/L~0.025 mg/L。对不同浓度试样进行测定，其加标回收率为79.0%~107%。异烟酸--巴比妥酸法的方法检出限为0.001mg/L，测定下限0.004 mg/L，实验室内方法精密度<3.9%，国家有证标准物质分析的相对误差<6.0%。方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。本方法具体的《方法验证报告》，见附件一。

## 7 参考文献

- [1] 魏复盛，徐晓白，阎吉昌等编著.水和废水监测分析方法指南.上册，北京:中国环境科学出版社.
- [2] Lenore S.Clesceri et.al, Standard Methods FOR THE Examination of Water and Wastewater ,20th Edition
- [3] ISO 14403 Water quality – Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis
- [4] HJ 484 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法
- [5] METHOD 335.3 Cyanide, Total (Colorimetric, Automated UV)
- [6] Method OIA-1677 Available Cyanide by Flow Injection, Ligand Exchange, and Amperometry
- [7] EPA Method 9010C Total and Amenable Cyanide:Distillation
- [8] EPA Method 9014 Titrimetric and Manual Spectrophotometric Determinative Methods for Cyanide
- [9] EPA Method 9213 Potentiometric Determination of Cyanide in Aqueous Samples and Distillates with Ion-selective electrode
- [10] EPA Method 9012B Total and Amenable Cyanide (Automated Colorimetric, with off-line Distillation)
- [11] EPA Method 9013 (Appendix to Method 9010) Cyanide Extraction Procedure for Solids and Oils

- [12] 汪玉艳.测定总氰化物的影响因素[J].吉林化工学院学报,2009,26(2):32-34
- [13] 史永辉.废水中氰化物测定方法的探讨[J].新疆环境保护,2009,31(4):43-45
- [14] 张莉.氰化物分析中显色温度探讨[J].中国高新技术企业,2010,(1):10-11
- [15] 刘超英,张翠菊.改进测定生活饮用水中微量氰化物方法的研究[J].菏泽师专学报,2003,25(2):49-50
- [16] 于洋,冯云波,许亮.乙醇配制异烟酸吡啶酮测定水中氰化物的实验分析[J].河南冶金,2009,17(5):21-23
- [17] 董黎红,王惠亭,王云昌.水质中“有毒”与“无毒”氰化物的检测方法探讨[J].河南科学,2009,27(10):1216-1218
- [18] 徐克贤,刘晓红,杜淑芬.酸化回收二次处理废水中总氰测定的干扰物质去除方法[J].黄金,2009,30(8):52-54
- [19] 杨立群,刘松.消除工业废水氰化物含量测定干扰的预处理方法[J].江汉石油学院学报,2001,23(增刊):123-124
- [20] 崔秀玲,周速.异烟酸-吡啶酮法准确测定总氰化物的研究[J].新乡学院学报(自然科学版),2009,26(1):32-33
- [21] 郭玉文,李在田,丁铸昌.异烟酸-吡啶酮分光光度法测定海水中氰化物的改进[J].中国环境管理干部学院学报,2004,14(3):55-57
- [22] 张波.水中氰化物应急监测方法探究[J].陕西水利,2010,(1):39-40
- [23] 龙素群,钟志京,刘秀华等.离子色谱法测定氰化物方法研究[J].四川大学学报(自然科学版),2006,43(6):1352-1356
- [24] 王喜全,杨蓓德.离子色谱法测定工业废水中的微量氰化物.贵州环保科技,2003,9(1):12-18
- [25] 王媛,江夕夫.顶空气相色谱法测定水中氰化物[J].江苏预防医学,1998,3:57-58.
- [26] 李桂春,李萍,均相催化气相色谱法测定水中氰化物[J].哈尔滨师范大学自然科学学报,1999,15(6):47-49.
- [27] 吴大南,吕静,祝孝巽.衍生化顶空气相色谱法测定水中氰化物[J].环境与健康杂志,2000,17(5):290-292
- [28] 石崴,胡涛,汪炳武.冷原子荧光法间接测定水中氰化物[J].分析测试学报,1996,1(5):56-59
- [29] 余秋月,郭智勇.冷原子吸收法测定空气中氰化物[J].中国卫生检验杂志,2002,12(6):685-686
- [30] 商文新.离子选择电极法测定水和废水中总氰化物[J].四川环境,1995,14(4):23-26
- [31] 潘腊青.银离子电极法现场快速测定水中氰化物[J].中国环境监测,2000,16(3):51-53
- [32] 余月仙.氰离子选择电极测定酒中氰化物[J].浙江预防医学,1999,2:61-62
- [33] 欧国荣,陈翔,马新华等.光纤传感检测水中氰化物的研制[J].中国公共卫生,2003,19(1):83-84

- [34]齐文启,孙宗光.流动注射分析(FIA)及其在环境监测中的应用[J].现代科学仪器,1999,(1-2):24~35
- [35] 王镇浦,吴宏,高秀平等.水中痕量氰化物的反相流动注射-分光光度测定[J].环境科学,199,11:91-93
- [36] 李春颖,流动注射法测定水中总氰化物. 环境科学与管理,2006,30(6):101-102
- [37] 陈素兰,章勇,盛冬梅. 流动注射分光光度法同时测定水中挥发酚及氰化物. 江苏地质,2005,29(3):162-164
- [38] 陆晓飞.AA3流动注射同时测定地表水中挥发酚和氰化物[J].环境科学与管理,2010,35(2):119-121
- [39] HJ/T 91-2002 地表水和污水监测技术规范
- [40] HJ/T 164 地下水环境监测技术规范
- [41] 《环境水质监测质量保证手册》编写组编,环境水质监测质量保证手册.第二版,北京:化学工业出版社
- [42] HJ/T 168-2004 环境监测分析方法标准制订技术导则
- [43] 李国刚,池靖,夏新等编著.环境监测质量管理工作指南.北京:中国环境科学出版社
- [44] 江苏省环境保护局.江苏省地面水环境监测技术规范
- [45] QuikChem® Method 10-204-00-2- D Determination of Total Cyanide by Flow Injection Analysis (In-Line Cyanide Method) (low Flow Method)
- [46] QuikChem® Method 10-204-00-2-G Determination of Total Cyanide by Flow Injection Analysis – Non Pyridine Chemistry (In-Line Cyanide Method)

附一：

# 方法验证报告

方法名称：水质 氰化物和总氰化物的测定 流动注射分析-  
分光光度法

项目承担单位：江苏省环境监测中心

验证单位：北京市环境保护监测中心、无锡市环境监测中心站、淮安市环境监测  
中心站、扬州市环境监测中心站、常熟市环境监测站和徐州市环境监测中心站

项目负责人及职称：胡冠九（研究员级高工） 陈素兰（研究员级高工）

通讯地址：南京市凤凰西街 241 号 电话：025-86575206

报告编写人及职称：陈素兰（研究员级高工） 胡冠九（研究员级高工）

报告日期：2010 年 11 月 5 日

## 1 原始测试数据

### 1.1 验证实验室基本情况

本次验证选择了六家有资质实验室，具体实验室仪器使用情况见附表 1。

附表1 使用仪器情况登记表

编号	验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
1	北京市环境保护监测中心	流动注射仪	LACHAT Series 8000	P050070	正常
2	无锡市环境监测中心站	流动注射仪	Quickchem8000FIA	AGF003	正常
3	淮安市环境监测中心站	流动注射仪	LACHAT Series 8000	YQ4036	正常
4	扬州市环境监测中心站	流动注射仪	LACHAT Series 8000	83000-2304	正常
5	常熟市环境监测站	流动注射仪	LACHAT Series 8000	A83000-2324	正常
6	徐州市环境监测中心站	流动注射仪	LACHAT Series 8000	100800001244	正常

### 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

5 家有资质实验室方法检出限、测定下限原始数据见附表 2、附表 3。

附表2 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（吡啶-巴比妥酸法） 单位：μg/L

实验 编号	测定值							$\bar{x}_i$	$S_i$	检出 限	测定 下限
	1	2	3	4	5	6	7				
1	2.24	2.23	2.27	2.15	2.30	2.16	2.44	2.26	0.098	0.3	1.2
2	1.90	2.02	2.01	2.19	1.99	2.25	2.20	2.08	0.132	0.4	1.7
3	5.51	4.74	5.63	5.61	5.01	4.98	4.98	5.21	0.364	1.1	4.6
4	5.45	5.07	5.05	5.11	4.79	5.01	5.09	5.08	0.195	0.6	2.5
5	0.923	0.888	0.878	0.884	0.914	0.964	0.925	0.911	0.030	0.1	0.4

附表3 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（异烟酸-巴比妥酸法） 单位：mg/L

实验 编号	测定值							$\bar{x}_i$	$S_i$	检出 限	测定 下限
	1	2	3	4	5	6	7				
1	0.0016	0.0022	0.0018	0.0016	0.0014	0.0013	0.0015	0.0016	0.0003	0.001	0.004

### 1.3 方法精密度测试数据

5 家有资质实验室方法精密度测试数据见附表 4~附表 7。

附表4 验证实验室方法精密度测试数据（0.1C）（吡啶-巴比妥酸法） 单位：μg/L

实验编号	测定值						$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			
1	53.9	52.8	51.7	52.4	53.6	51.6	52.7	0.95	1.81
2	44.3	51.4	44.4	47.8	47.2	44.3	46.6	2.84	6.09
3	54.3	53.7	53.5	51.7	51.7	51.2	52.7	1.30	2.47
4	49.0	52.0	54.0	51.0	50.0	51.0	51.2	1.72	3.37
5	<b>0.92</b>	<b>0.89</b>	<b>0.88</b>	<b>0.88</b>	<b>0.91</b>	<b>0.96</b>	<b>0.91</b>	<b>0.03</b>	<b>3.57</b>

附表5 验证实验室方法精密度测试数据（0.5C）（吡啶-巴比妥酸法） 单位：μg/L

实验编号	测定值						$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			
1	246	251	252	250	255	247	250	3.31	1.32
2	253	248	251	230	254	227	244	12.1	4.96
3	257	252	251	258	257	257	255	3.01	1.18
4	250	250	250	251	252	250	251	0.84	0.33
5	<b>1.99</b>	<b>1.95</b>	<b>2.06</b>	<b>2.03</b>	<b>1.98</b>	<b>2.06</b>	<b>2.01</b>	<b>0.04</b>	<b>2.25</b>

附表6 验证实验室方法精密度测试数据（0.9C）（吡啶-巴比妥酸法） 单位：μg/L

实验编号	测定值						$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			
1	397	398	396	401	405	405	400	3.98	0.99
2	460	440	426	466	448	456	449	14.6	3.25
3	459	459	461	460	457	457	459	1.60	0.35
4	451	452	452	452	451	451	452	0.55	0.12
5	<b>4.20</b>	<b>4.19</b>	<b>4.20</b>	<b>4.13</b>	<b>4.19</b>	<b>4.23</b>	<b>4.19</b>	<b>0.03</b>	<b>0.78</b>

附表7 验证实验室方法精密度测试数据（异烟酸-巴比妥酸法） 单位：mg/L

平行号	试样

		浓度 1 (0.01mg/L)	浓度 2 (0.05mg/L)	浓度 3 (0.09 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.0091	0.0481	0.0884
	2	0.0093	0.0489	0.0896
	3	0.0089	0.0506	0.0854
	4	0.0088	0.0475	0.0914
	5	0.0096	0.0505	0.0892
	6	0.0096	0.0478	0.0882
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.0092	0.0489	0.0887
标准偏差 $S_i$ (mg/L)		0.0004	0.0014	0.0020
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		3.88	2.78	2.23

#### 1.4 方法准确度测试数据

5 家有资质实验室对至少 2 个不同浓度水平的有证标准物质进行测定，测试数据分别见附表 8、附表 9。5 家有资质实验室对实际样品进行加标分析，各单位自选 3 个不同浓度的实际水样分析及加标回收试验，实际样品每份平行测定 6 次。测试数据分别见附表 10、附表 11。

附表8 有证标准物质测试数据（吡啶-巴比妥酸法）

实验 编号	测定值						$\bar{x}_i$	$RE_i$ %	有证标准物质 $\mu \pm$ 范围
	1	2	3	4	5	6			
2	60.7	62.2	59.0	61.7	63.9	62.9	61.7	1.7	60.7±5.4
3	62.1	65.4	65.1	65.5	65.5	65.5	64.9	6.8	(编号 202239)
2	0.195	0.185	0.191	0.199	0.193	0.199	0.194	5.3	0.184±0.021
3	0.190	0.192	0.192	0.190	0.191	0.190	0.191	3.7	(编号 202240)
2	52.9	52.8	53.2	52.6	51.0	51.4	52.3	9.0	48.0±5.0 (编号 202241)
1	0.496	0.507	0.498	0.506	0.507	0.508	0.504	0.0	0.504±0.039

4	0.497	0.503	0.497	0.498	0.495	0.496	0.498	-1.3	(编号 202244)
5	0.529	0.531	0.544	0.537	0.528	0.543	0.535	6.2	
1	70.4	68.0	68.8	69.2	68.2	69.4	69.0	5.2	65.6±5.8 (编号 202245)
4	67.8	65.3	66.7	66.9	65.3	63.8	66.0	0.6	
5	67.5	65.6	66.1	64.0	64.2	66.6	65.7	0.2	
1	0.127	0.131	0.134	0.137	0.133	0.135	0.133	5.6	0.126±0.011 (编号 202246)
4	0.123	0.121	0.122	0.121	0.122	0.121	0.122	-3.4	
5	0.137	0.136	0.133	0.136	0.134	0.133	0.135	7.1	

注：编号202239、编号202241、编号202245浓度单位为μg/L，编号202240、编号202244、编号202246

浓度单位为mg/L。

附表9 有证标准物质测试数据（异烟酸-巴比妥酸法）

实验 编号	测定值						$\bar{x}_i$	$RE_i\%$	有证标准物质 $\mu\pm$ 范围
	1	2	3	4	5	6			
6	67.0	69.9	69.1	69.2	66.6	66.8	68.1	3.81	65.6±5.8 (编号 202245)
6	0.129	0.139	0.133	0.136	0.131	0.133	0.134	5.98	0.126±0.011 (编号 202246)

注：编号202245浓度单位为μg/L，编号202246浓度单位为mg/L。

附表10 地表水及加标回收测试数据（吡啶-巴比妥酸法）

单位：μg/L

实验 室号	样品1	测定值								$\mu$	$P_i\%$
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}_i$	$\bar{y}_i$		
2	样品1	3.15	3.02	2.78	2.89	3.05	3.00	2.98	/	20.0	102
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	23.4		
2	样品2	4.00	3.78	3.92	3.88	3.96	3.86	3.90	/	20.0	97.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	23.3		
3	样品1	0.44	0.44	0.46	0.45	0.46	0.46	0.45	/	10.0	92.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	9.65		
3	样品1	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	/	10.0	92.3
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	9.27		
3	样品	1.50	1.41	1.45	1.45	1.41	1.35	1.43	/	10.0	92.7

	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	10.7		
3	样品	1.55	1.49	1.54	1.37	1.37	1.51	1.47	/	10.0	92.3
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	10.7		
4	样品	5.09	5.17	5.11	5.09	5.14	5.11	5.12	/	10.0	94.8
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	14.6		
5	样品	1.30	1.00	1.40	1.30	1.30	1.30	1.30	/	10.0	99.0
	加标样品	11.8	11.3	11.2	11.1	11.1	10.6	/	11.2		

附表11 工业废水及加标回收测试数据（吡啶-巴比妥酸法）

单位：μg/L

实验室号	样品1	测定值									
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}_i$	$\bar{y}_i$	$\mu$	$P_i\%$
1	样品	6.46	6.66	6.70	6.69	6.85	7.00	6.73	/	10.0	107
	加标样品	17.4	17.2	17.3	17.3	17.2	17.7	/	17.4		
1	样品	18.8	18.7	18.7	18.6	19.0	18.9	18.8	/	20.0	104
	加标样品	40.1	39.4	39.6	39.6	38.8	40.2	/	39.6		
1	样品	47.6	45.6	47.4	46.7	45.9	46.5	46.6	/	50.0	94.4
	加标样品	94.2	94.5	92.9	93.6	92.0	95.8	/	93.8		
2	样品	115	119	120	117	121	118	118	/	100	107
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	225		
4	样品	50.2	50.1	50.4	50.2	50.1	50.2	50.2	/	50.0	92.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	96.2		
4	样品	20.1	20.2	20.0	20.1	20.0	20.2	20.1	/	10.0	94.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	29.5		
4	样品	50.0	50.5	50.0	50.5	50.0	50.1	50.2	/	50.0	96.8
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	98.6		
5	样品	4.70	4.70	5.00	4.90	5.40	5.20	5.00	/	10.0	79.0
	加标样品	13.3	13.3	13.2	13.1	12.2	12.2	/	12.9		
5	样品	18.1	17.6	18.5	18.5	18.1	17.2	18.0	/	20.0	85.5

	加标样品	35.3	34.5	36.3	35.6	35.7	33.0	/	35.1		
--	------	------	------	------	------	------	------	---	------	--	--

## 2 验证数据汇总

### 2.1 方法检出限和测定下限

5家验证单位进行了检出限的验证工作，按照验证方案，平行测定七次，计算出方法检出限及测定下限，数据汇总见附表12。5家单位验证所获得的方法检出限为0.002 mg/L（吡啶-巴比妥酸法）、0.001 mg/L（异烟酸-巴比妥酸法）与 HJ 484-2009 方法检出限相当。

附表12 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
吡啶-巴比妥酸法		
1	0.0003	0.0012
2	0.0004	0.0017
3	0.0011	0.0046
4	0.0006	0.0025
5	0.0001	0.0004
MDL	0.002	0.008
异烟酸-巴比妥酸法		
6	0.001	0.004

### 2.2 方法精密度

六家实验室进行了方法精密度的验证工作。取三种不同浓度的样品，按照方法样品分析步骤进行分析。数据汇总见附表13、表14。结果表明：精密度指标能满足相关要求。

附表13 精密度测试数据汇总表（吡啶-巴比妥酸） 单位：μg/L

实验室号	0.1C			0.5C			0.9C		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$
1	52.7	0.954	1.80	250	3.31	1.30	<b>400</b>	<b>3.98</b>	<b>1.00</b>
2	46.6	2.84	6.09	244	12.1	4.96	449	14.6	3.25
3	52.7	1.30	2.47	255	3.01	1.18	459	1.60	0.35
4	51.2	1.72	3.37	251	0.84	0.33	452	0.55	0.12
5	<b>0.909</b>	<b>0.032</b>	<b>3.52</b>	<b>2.01</b>	<b>0.045</b>	<b>2.23</b>	<b>4.19</b>	<b>0.033</b>	<b>0.79</b>
$\bar{x}$	50.8			250			453		
$S'$	2.90			4.72			4.98		

$RSD'$	5.71	1.89	1.10
重复性限 $r$	5.17	18.09	20.6
再现性限 $R$	9.39	20.63	24.9

注：因有一家精密度试验浓度与其他验证单位选择的试验浓度不同，故未参加计算。

附表14 精密度测试数据汇总表（异烟酸-巴比妥酸） 单位：mg/L

实验室号	0.1C			0.5C			0.9C		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$
6	0.0092	0.0004	3.88	0.049	0.001	2.78	0.089	0.002	2.23

### 2.3 方法准确度

吡啶-巴比妥酸法：3家实验室对浓度为（0.504±0.039）mg/L、（65.6±5.8）μg/L、（0.126±0.011）mg/L的3种有证标准物质进行了测定，相对误差分别为：-1.26%~6.15%、0.15%~5.2%、-3.4%~7.14%，相对误差最终值分别为：1.63±3.96%、1.97±2.81%、3.10±5.72%。5家实验室分别对地表水及工业废水进行了加标分析测定，加标回收率范围为79.0 %~107 %。

附表15 标准物质测试数据汇总表（吡啶-巴比妥酸）

实验室号	浓度（含量）1		浓度（含量）2		浓度（含量）3		浓度（含量）4		浓度（含量）5	
	$\bar{x}_i$	$RE_i$								
1	0.504	0.00	69.0	5.2	0.133	5.6	/	/	/	/
2	/	/	/	/	/	/	61.7	1.70	0.194	5.25
3	/	/	/	/	/	/	64.9	6.84	0.191	3.71
4	0.498	-1.26	66.0	0.56	0.122	-3.4	/	/	/	/
5	0.535	6.15	65.7	0.15	0.135	7.14	/	/	/	/
$\overline{RE}$	1.63		1.97		3.10		4.27		4.48	
$S_{\overline{RE}}$	3.96		2.81		5.72		3.63		1.09	

5家实验室对实际样品进行加标回收测定，结果见附表16，个别实验室的废水样品加标回收率低于HJ 484。

附表16 实际样品加标测试数据汇总表（吡啶-巴比妥酸）

实验室号	样品1	样品2	样品3
	$P_i$	$P_i$	$P_i$

1	107	104	94.4
2	102	97.0	107
3	92.0	92.3	92.7
4	94.8	92.0	94.0
5	99.0	79.0	85.5
$\bar{P}$	99.0	92.9	94.7
$S_{\bar{P}}$	5.91	9.14	7.75

附表17 有证标准物质测试数据（异烟酸-巴比妥酸法）

$\bar{x}_i$	$RE_i\%$	有证标准物质 $\mu\pm$ 范围
68.1	3.81	65.6±5.8 (编号 202245)
0.134	5.98	0.126±0.011 (编号 202246)

注：编号202245浓度单位为 $\mu\text{g/L}$ ，编号202246浓度单位为 $\text{mg/L}$ 。

### 3 方法验证结论

5家实验室验证结果表明，吡啶-巴比妥酸法的方法检出限为0.002mg/L，测定下限0.008 mg/L；异烟酸-巴比妥酸法的检出限为0.001 mg/L，测定下限为0.004 mg/L。方法具有较好的重复性和再现性，重复性限为：0.005 mg/L~0.021 mg/L；再现性限为：0.009 mg/L~0.025 mg/L。对不同浓度试样进行测定，其加标回收率为79.0%~107%。异烟酸--巴比妥酸法的方法检出限为0.001mg/L，测定下限0.004 mg/L，实验室内方法精密度 $<3.9\%$ ，国家有证标准物质分析的相对误差 $<6.0\%$ 。方法能够满足环境水质监测质量规范要求。