|  |  |
| --- | --- |
| ICS  |  13.060.99 |
| CCS  | Z10 |

|  |
| --- |
|  46 |

海南省地方标准

DB 46/T XXXX—2024

海水 氰化物的测定 流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法

Seawater analysis - Determination of cyanide - Flow injection analysis (FIA) and isonicotinic acid-barbituric acid spectrophotometric method

2024 - XX - XX发布

2024 - XX - XX实施

海南省市场监督管理局  发布

目次

[前言 II](#_Toc150332228)

[1 范围 1](#_Toc10257)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc23191)

[3 术语和定义 1](#_Toc10197)

[4 方法原理 1](#_Toc10197)

[5 干扰和消除 1](#_Toc19884)

[6 试剂与材料 1](#_Toc5005)

[7 仪器和设备 2](#_Toc4525)

[8 样品采集及保存 2](#_Toc1591)

[9 分析步骤 3](#_Toc329)

[10 结果计算与表示 3](#_Toc21940)

[11 精密度和准确度 3](#_Toc22660)

[12 质量保证和质量控制 4](#_Toc7437)

[13 废物处理 4](#_Toc16625)

[14 注意事项 4](#_Toc14203)

1. 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》的规定起草。

本文件由海南省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：海南省生态环境监测中心

本文件主要起草人：蒙健娇、吴华、钟悦、何书海、杨大顺、颜为军、陈表娟。

本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准于2024年XX月XX日首次发布，自2024年XX月XX日实施。

海水 氰化物的测定 流动注射-异烟酸-巴比妥酸分光光度法

警告：实验中使用的标准物质具有较高的毒性或致癌性，试剂配制和样品前处理过程中应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1. 范围

本文件规定了测定海水中氰化物的流动注射-异烟酸-巴比妥酸分光光度法。

本文件适用于海水中氰化物的测定。

当检测光程为10 mm时，方法检出限为0.001 mg/L（以CN-计），测定下限为0.004 mg/L（以CN-计）。

1. 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 5750.5 生活饮用水标准检验方法 第5部分：无机非金属指标

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.4 海洋监测规范 第4 部分：海水分析

HJ 442.4 近岸海域环境监测规范

HJ 823 水质 氰化物的测定 流动注射-分光光度法

1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

易释放氰化物 easily liberatable cyanide

在pH=4介质中，硝酸锌存在下，加热蒸馏形成氰化氢的氰化物，包括全部简单氰化物（多为碱金属和碱土金属的氰化物）和锌氰络合物，不包括铁氰络合物、亚铁氰络合物、铜氰络合物、镍氰络合物、钴氰络合物。

1. 方法原理

在弱酸性条件下，水中氰化物经过流动注射分析仪在线蒸馏，通过膜分离器分离，释放出的氰化氢气体被连续流动的氢氧化钠溶液吸收，吸收液中的氰化物与氯胺T反应转化成氯化氰；氯化氰与异烟酸-巴比妥酸试剂反应，生成蓝紫色化合物，于波长600 nm处进行比色测定。

1. 干扰和消除

根据GB 17378等相关要求，海水试样中若存在活性氯等氧化性物质干扰测定，应在蒸馏前加亚硫酸钠（NaSO3）溶液消除干扰；存在硫化物干扰测定，应在蒸馏前加碳酸镉（CdCO3）或碳酸铅（PbCO3）固体粉末消除干扰；低浓度样品，铁氰化物或亚铁氰化物会干扰样品测定，可通过加大乙酸锌的浓度去除。

1. 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。实验所用试剂和水可使用微波真空超声30 min除气或其他等效方法。

6.1 氯化钠（NaCl）。

6.2 氢氧化钠（NaOH）。

6.3 酒石酸（H2C4H4O6）。

6.4 无水磷酸二氢钾（KH2PO4），优级纯。

6.5 氯胺-T [C7H7ClNNaO2S·3H2O]。

6.6 巴比妥酸（C4H4N2O3)。

6.7 异烟酸（C6H5 NO2)。

6.8 乙酸锌[Zn(CH3COO)2·2H2O]。

6.9 乙酸锌溶液（3.3 g/L），pH≈4。

称取3.3 g乙酸锌（6.8），溶于800 ml去离子水中，待完全溶解完全后，加入13.21 g酒石酸（6.3），搅拌至完全溶解，用水定容至1000 ml，若有沉淀形成，应弃去。临用时测定pH值。

6.10 氢氧化钠溶液：ρ=1 g/L。

称取1.0 g氢氧化钠（6.2）溶于适量去离子水中，溶解后移至1000 ml容量瓶中，加水至标线，混匀。该溶液移至聚乙烯瓶中保存。

6.11 磷酸二氢钾溶液（97 g/L）。

称取97.0 g无水磷酸二氢钾（6.4）溶于800 ml去离子水中（磁力搅拌至完全溶解），加水定容至1000 ml。若有沉淀形成，应弃去。

6.12 氯胺-T溶液：ρ=2 g/L。

称取2.0 g氯胺-T（6.5）溶于适量去离子水中，溶解后移至1000 ml容量瓶中，加水至标线，混匀。该溶液移至棕色容器中保存。临用时现配。

注：氯胺T在潮湿环境中或光照下，可能会分解，从而失去氧化活性。因此，开封后的氯胺T需要定期进行有效氯成分的检测。

6.13 异烟酸-巴比妥酸溶液（13.6 g/L）。

称取12 g氢氧化钠（6.2）于700 ml去离子水中，待完全溶解后，边搅拌边加入13.6 g巴比妥酸（6.6）和13.6 g异烟酸（6.7），溶解后加水定容至1000 ml。临用现配。

6.14 氰化钾（KCN）标准溶液（市售）*ρ*（CN-）=50.0 mg/L。

6.15 氰化钾标准使用溶液：*ρ*（CN-）=1.00 mg/L。

准确吸取2.00 ml氰化钾标准溶液（6.14）于100 ml棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液（6.10）稀释至标线，摇匀，避光，临用现配。

**注1:**不同品牌或型号仪器的试剂配制有所不同，可根据实际情况进行调整，经方法验证后使用。

1. 仪器和设备

7.1 流动注射仪：包括自动进样器、化学反应模块（预处理通道、在线蒸馏模块、注入泵、反应通道及流动检测池，光程一般为10 mm）、蠕动泵、数据处理系统。

7.2 分析天平：精度为0.1 mg。

7.3 超声波仪：频率40 kHz。

7.4 一般实验室常用仪器和设备。

1. 样品采集及保存

根据GB17378.3、HJ442进行样品采集、保存及运输。采集的水样贮存于玻璃容器中；水样采集后立即加入氢氧化钠固定，使水样pH＞12，水样应尽快测定，若不能及时测定，必须将水样在4 ℃以下冷藏，并在采样后24 h内完成样品分析。

注2：有明显颗粒物或沉淀的样品应通过滤膜过滤或微波超声方式进行处理后再上机测定。

1. 分析步骤

9.1 调试与校准

按照仪器说明书安装分析系统、调试仪器及设定工作参数。按仪器规定的顺序开机后，以纯水代替所有试剂，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。待基线稳定后，系统开始泵入试剂，待基线再次稳定后，开始校准和测定。

9.2 校准

9.2.1 标准系列的制备

于一组容量瓶中分别量取适量的氰化物标准使用液（6.15），用氢氧化钠溶液（6.10）稀释至标线并混匀，制备6个浓度点的标准系列，氰化物质量浓度（以CN-计）分别为：0.000mg/L、0.002mg/L、0.005 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L。实际标准曲线应包含零点在内的至少6个浓度点，可根据样品的实际情况调节浓度范围。

9.2.2 校准曲线的绘制

量取适量标准系列溶液（9.2.1）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-计，mg/L）为横坐标，绘制曲线。

9.3 测定

按照与绘制校准曲线相同的测定条件，量取适量待测样品进行测定，记录信号值（峰面积）。若样品浓度高于标准曲线最高点，需进行适当稀释后再上机测定。

9.4 空白试验

用10 ml氢氧化钠溶液（6.10）代替样品，按照与样品分析相同步骤进行测定，记录信号值（峰面积）。

1. 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中的氰化物浓度（以CN-计，mg/L），按式（4）计算。

$ρ=\frac{y−a}{b}×f$ （4）

式中：*ρ* ——样品中氰化物的质量浓度，mg/L；

*y* ——测定信号值（峰面积）；

*a* ——校准曲线方法的截距；

*b* ——校准曲线方法的斜率；

*f* ——稀释倍数。

10.2结果表示

当测定结果小于1 mg/L时，保留小数点后3位，测定结果大于等于1 mg/L时，保留3位有效数字。

1. 精密度和正确度
	1. 精密度

六家实验室分别对氰化物浓度为0.005 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L的人工海水加标样品进行了测定。实验室内相对标准偏差范围分别为0.0%~3.9%、0.5%~2.1%、0.25%~3.5%，实验室间相对标准偏差分别为：5.9%、4.1%、2.6%，重复性限分别为：0.003、0.016、0.036，再现性限分别为：0.008、0.050、0.068。

* 1. 正确度

六家实验室分别对远海海域、近岸海域、赶潮河段、入海河口海水加标样品进行测定（加标量0.010 mg/L，0.020 mg/L）。测定结果的加标回收率范围为86.8%~113%，加标回收率最终值分别为(96.0±4.3）%、(98.7±8.2)%、(99.5±5.0)%、(98.5±11.2)%。

1. 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每批样品（不超过20个样品）应至少分析2个实验室空白，实验室空白不应超过方法检出限。

12.2 校准曲线

每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数应≥0.9990。

每分析20个样品需用一个校准曲线的中间浓度校准溶液进行校准核查，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对偏差应＜±10%。

12.3 精密度控制

每批样品应至少测定10%的平行双样，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行双样。当测定结果小于0.010mg/L时，平行双样的相对偏差应≤±30%，当测定结果大于等于0.010mg/L且小于0.100mg/L时，平行双样的相对偏差应≤±20%，当测定结果大于等于0.100mg/L且小于1.00mg/L时，平行双样的相对偏差应≤±10%。

12.4正确度控制

每批样品应至少测定10%的加标样品，样品数量少于10个时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在70%~120%之间。

1. 废物处理

分析过程中有氰化物废液产生，应集中回收，移交有资质的废弃物专业处理公司处理。

1. 注意事项

14.1 应注意流动注射仪管路系统的保养，样品分析结束后，及时进行管路清洗及排空。

14.2 建议分析15~20个海水样品后进行管路酸洗2~3次。

14.3 在废液收集瓶中，应加入氢氧化钠使得pH＞12，以防止气态氰化氢逸出。应定期摇动废液瓶，以防在瓶中形成浓度梯度。

14.4 有明显颗粒物或沉淀的样品应通过滤膜过滤或微波超声方式进行处理后再上机测定。

14.5 须经常检查氯胺T溶液是否失效，检查方法：取配成的氯胺T溶液（6.12）若干毫升，加入邻甲联苯胺，若呈血红色，则氯胺T含量充足，若呈淡黄色，则说明氯胺T含量不足，应重新配制。

14.6 接触氰化物时务必小心，要防止喷溅在任何物体上，严禁氰化物与酸接触，不可用嘴直接吸取氰化物溶液，若操作者手上有破伤或溃烂，必须带上胶皮手套保护。

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_