《海水 氰化物的测定 流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法

（征求意见稿）》编制说明

**《海水 氰化物的测定 流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法》**

**标准编制组**

**二〇二四年十二月**

**项目名称：海水 氰化物的测定 流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法**

**项目编号：2022-Z057**

**承担单位：海南省生态环境监测中心**

**项目负责人：蒙健娇**

**技术负责人：何书海**

**编制组成员：蒙健娇、吴华、钟悦、何书海、杨大顺、颜为军、陈表娟**

**目 录**

[一、项目简况 - 1 -](#_Toc5873)

[（一） 标准名称 - 1 -](#_Toc19497)

[（二） 项目来源（项目计划号） - 1 -](#_Toc27190)

[（三） 起草单位 - 1 -](#_Toc13986)

[（四） 单位地址 - 1 -](#_Toc32404)

[（五） 参与起草单位 - 1 -](#_Toc31821)

[（六） 标准起草人 - 1 -](#_Toc10979)

[二、编制情况 - 1 -](#_Toc28300)

[（一） 编制标准的必要性和意义及背景 - 1 -](#_Toc8516)

[1. 氰化物的环境危害 - 1 -](#_Toc3127)

[2. 相关环保标准和环保工作的需要 - 3 -](#_Toc3451)

[（二） 编制过程简介 - 4 -](#_Toc8460)

[1. 成立编制组 - 4 -](#_Toc18225)

[2. 标准起草 - 4 -](#_Toc32103)

[3. 征求意见过程 - 5 -](#_Toc16197)

**[（三）制定标准的原则和依据，与现行法律法规、标准的关系](#_Toc28887)** [- 5 -](#_Toc28887)

[1. 制定的原则与依据 - 5 -](#_Toc18575)

[2. 与现行标准的关系 - 6 -](#_Toc18001)

[3. 国内外相关的研究 - 9 -](#_Toc8124)

**[（四）主要条款的说明，主要技术指标、参数、试验验证的论述](#_Toc14099)** [- 11 -](#_Toc14099)

[1. 主要条款 - 11 -](#_Toc29499)

[2. 主要技术指标、参数 - 11 -](#_Toc12652)

[3. 试验验证的论述 - 12 -](#_Toc29515)

[4. 方法研究报告 - 12 -](#_Toc31499)

[4.1 方法研究的目标 - 12 -](#_Toc29602)

[4.2 规范性引用文件 - 12 -](#_Toc12934)

[4.3 术语和定义 - 12 -](#_Toc13141)

[4.4 方法原理 - 12 -](#_Toc4648)

[4.5 干扰和消除 - 12 -](#_Toc17631)

[4.6 试剂与材料 - 12 -](#_Toc9818)

[4.7 仪器和设备 - 13 -](#_Toc8056)

[4.8 样品的采集与保存 - 13 -](#_Toc31773)

[4.9 实验部分 - 14 -](#_Toc27683)

[4.10 方法比对 - 18 -](#_Toc12388)

[4.11 结果计算与表示 - 19 -](#_Toc29715)

[4.12 检出限 - 19 -](#_Toc20321)

[4.13 精密度 - 20 -](#_Toc858)

[4.14 正确度 - 20 -](#_Toc10996)

[4.15 方法的适用性研究 - 21 -](#_Toc27141)

[4.16 质量保证和质量控制 - 22 -](#_Toc18914)

[4.17 注意事项 - 23 -](#_Toc22283)

[5.方法验证 - 23 -](#_Toc23938)

[5.1 方法验证方案 - 23 -](#_Toc25528)

[5.2 方法验证过程 - 25 -](#_Toc23032)

[（五）标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明 - 25 -](#_Toc7040)

[（六）采用国际标准或国外先进标准的，说明采标程度，以及国内外同类标准水平的对比情况 - 25 -](#_Toc27969)

[（七）重大分歧意见的处理依据和结果 - 25 -](#_Toc27487)

[（八）贯彻标准的要求和措施建议 - 25 -](#_Toc13207)

[1.组织措施 - 25 -](#_Toc32040)

[2.技术措施 - 26 -](#_Toc15350)

[3.过渡方法 - 26 -](#_Toc26235)

[4.实施日期 - 26 -](#_Toc17866)

[（九）预期效果 - 26 -](#_Toc4153)

[1.社会效益 - 26 -](#_Toc10507)

[2.生态效益 - 26 -](#_Toc8868)

[（十）其他应予说明的事项 - 26 -](#_Toc9308)

[参考文献 - 26 -](#_Toc25497)

[附件 方法验证报告 - 28 -](#_Toc26847)

**《海水 氰化物的测定 流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法》编制说明**

# **一、项目简况**

**（一）标准名称**

《海水 氰化物的测定 流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法》。

**（二）项目来源（项目计划号）**

海南省市场监督管理局《关于下达海南省2022年第二批地方标准制修订项目计划的通知》（琼市监函[2022]572号），项目编号：2022-Z057。

**（三）起草单位**

海南省生态环境监测中心。

**（四）单位地址**

海南省海口市白驹大道98号。

**（五）参与起草单位**

海南省环境科学研究院、海口市生态环境监测站、五指山市生态环境监测站、陵水黎族自治县生态环境监测站、澄迈县生态环境监测站、乐东黎族自治县生态环境监测站。

**（六）****标准起草人**

表1 标准起草人

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 姓名 | 单位 | 职务 | 职称 | 任务分工 | 联系方式 |
| 1 | 何书海 | 海南省生态环境监测中心 | 科室主任 | 研究员 | 技术负责人，负责项目设计，技术指导、编写编制说明及文本等 | 18089762601 |
| 2 | 蒙健娇 | 海南省生态环境监测中心 | / | 工程师 | 项目负责人，负责编写实施方案、跟进项目实施、组织方法验证、编写编制说明及文本等 | 18389485245 |
| 3 | 吴 华 | 海南省生态环境监测中心 | / | 工程师 | 负责查阅资料、条件优化、编写实施方案、编制说明及文本等 | 15103081489 |
| 4 | 钟 悦 | 海南省生态环境监测中心 | / | 助理工程师 | 负责查阅资料、条件优化、数据整理、文本编写等 | 15289922820 |
| 5 | 杨大顺 | 海南省生态环境监测中心 | / | 助理工程师 | 负责样品采集与保存、条件优化、组织方法验证、数据整理等 | 18976178152 |
| 6 | 颜为军 | 海南省生态环境监测中心 | 中心主任 | 正高级工程师 | 技术指导 | 13322064646 |
| 7 | 陈表娟 | 海南省生态环境监测中心 | 中心副主任 | 正高级工程师 | 技术指导 | 18976552313 |

# **二、编制情况**

**（一） 编制标准的必要性和意义及背景**

**1. 氰化物的环境危害**

1.1 氰化物的基本理化性质

氰化物是指带有氰基（-CN）的化合物，其中碳原子和氮原子通过叁键相连接，因此，其结构稳定，常以阴离子的形式存在。各种氰化物结晶或粉末，遇酸、酸雾分解并产生极易燃的剧毒气体——氰化氢。根据与氰基连接的元素或基团是有机物还是无机物，氰化物可分为无机氰化物和有机氰化物两大类，其中，无机氰化物按其性质与组成又分为两种，即简单氰化物和络合氰化物，详见表2。

表2 氰化物的分类

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 氰化物 | 无机氰化物 | 简单氰化物 | 易溶氰化物 | HCN、NaCN、KCN、NH4CN、Ca（CN）2 |
| 难溶氰化物 | Zn（CN）2、Cd（CN）2、CuCN |
| 络合氰化物 | 弱络合物 | Zn（CN）2-2、Cd（CN）2-2、Pb（CN）2-4 |
| 较强络合物 | Cu（CN）-2、Ag（CN）-2、Ni（CN）2-4 |
| 强络合物 | Fe（CN）4-6、Fe（CN）3-6、Co（CN）4-6 |
| 有机氰化物 | / | / | [乙腈](https://baike.so.com/doc/448897-475334.html" \t "https://baike.so.com/doc/_blank)、[丁腈](https://baike.so.com/doc/448897-475334.html" \t "https://baike.so.com/doc/_blank)、[丙烯腈](https://baike.so.com/doc/3505457-3687511.html" \t "https://baike.so.com/doc/_blank)等 |

氰化物在标准方法中根据蒸馏条件的不同分为两种：

总氰化物（total cyanide），指在 pH＜2 介质中，在磷酸和EDTA 的存在下，通过加热蒸馏，能形成氰化氢的氰化物。这里包括全部简单氰化物，比如碱金属和碱土金属的氰化物，铵的氰化物，以及绝大部分络合氰化物，比如锌氰络合物、铁氰络合物、镍氰络合物、铜氰络合物等，但是不包括钴氰络合物。总氰化物并不是字面上的氰化物总和。而是一个条件指标，只是在规定的条件下被测定的氰化物。

易释放氰化物（easily liberatable cyanide）指在 pH为4介质中，硝酸锌存在下，加热蒸馏形成氰化氢气体的氰化物，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。

在现行的地表水、海水水质评价标准中所指氰化物为易释放氰化物。

1.2 氰化物的危害及来源

氰化物在电镀、炼金、焦化、制革、照相以及农药等的工业生产过程中都被广泛地应用。环境中的氰化物主要来自工业“三废”，也有含氰的杀虫剂或药剂污染的，但以前者为主。汽车尾气和香烟的烟雾中都含有氰化氢，某些塑料制品的燃烧也会产生氰化氢。在自然界中，动植物体内都含有一些氰类物质，如苦杏仁、木薯等。在土壤微生物作用下，有些腐殖质被分解生成氰化物和酚化物。

氰化物是剧毒物质，具有挥发性，危害极大，影响范围广，是水环境优先监测的污染物。其可通过呼吸道或消化道等进入人体，与体内细胞色素氧化酶中的Fe3+结合，从而使细胞失去了传递氧的作用，使机体缺氧死亡。对鱼类、微生物等水生生物也均有较大毒性。

（1）氰化物对人的毒性大、作用快。氰化物进入生物体后，可迅速分解出游离的氰离子，它可抑制细胞内多种酶的活性而阻断生物氧化过程中的电子传递，引起细胞内窒息。据相关报道，氰化氢对人的吸入毒性，见表3。

表3 氰化氢对人的吸入毒性

| 暴露时间/min | 伤害浓度C/ (mg/L) | 半致死浓度C/ (mg/L) | 致死浓度C/ (mg/L) |
| --- | --- | --- | --- |
| 0.25 | 1.5～2.0 | 2.5～2.75 | 3.0～3.5 |
| 1 | 0.4～0.5 | 0.7 | 1.5 |
| 5 | 0.15 | 0.2～0.3 | 0.4～0.5 |
| 15 | 0.1 | 0.15～0.2 | 0.3 |

（2）氰化物对水生物毒性很大。为了防止水生物氰化物中毒，国家规定渔业水体氰化物浓度不得超过0.005 mg/L。有研究表明，当氰离子浓度为0.02~1.0 mg/L时，24 h内就会使鱼类致死。当氰化物浓度为3.4 mg/L时，48 h水蚤亚目致死。浮游生物和甲壳类对水中的氰化物的最大容许浓度为0.01 mg/L。

（3）氰化物对牲畜的毒性症状为麻痹、昏迷、痉挛、窒息最后死亡。据介绍，牛一次摄入氰化物的致死量为0.39~ 0.92 g，羊为0.04~0.10 g，马为0.39 g，狗为0.03~ 0.04 g。牲畜由于摄入含氰废水中毒死亡的事件相对较多，其原因主要是含氰废水因跑、冒、滴、漏或超标排放，流入河流或低洼地方形成积水，牛、羊等牲畜饮此水导致中毒死亡。

（4）氰化物对植物生长也有很大影响。国家规定农田灌溉水体氰化物浓度不得超过0.5mg/L。据报道，灌溉水中氰化物的浓度在1 mg/L以下时，小麦、水稻生长发育正常；浓度为10 mg/L 时，水稻开始受害，产量为对照组的78%，小麦受害不明显；浓度为50 mg/L 时，水稻和小麦都明显受害，但水稻受害更为严重，产量仅为对照组的34.7%，小麦为对照组的 63%。水培时氰化物含量为1 mg/L 时，水稻生长发育开始受到影响；浓度在10 mg/L 时，水稻生长明显受到抑制，产量比对照组低50%；在50 mg/L 时，大部分受害致死，少数残存植株已不能结果实。含氰废水污染严重的土地，果树产量降低，果实变小。另外，用含氰废水灌溉水稻、小麦和果树时，其果实中会含有一定量氰化物。

**2. 相关环保标准和环保工作的需要**

2.1 环境保护和管理对氰化物的监测需求

氰化物是剧毒物质，易溶于水，具有挥发性，对人体、水生物等危害极大，影响范围广，为了控制污染、提高环境监测水平、保障人民群众的身心健康，测定饮用水源、海水、地下水、生活污水及工业废水等水体中的氰化物显得尤为重要。因此，氰化物成为环境监测工作中水环境优先监测的第一类污染物。目前国家环境监测网、国家地下水监测网、海水水质监测及典型海洋生态系统健康状况监测等均涵盖水环境中氰化物项目，涉及地表水、地下水和海水等环境介质的监测。

2.2 生态环境质量标准、污染物排放标准对氰化物的监测要求

我国现行的质量标准《海水水质标准》（GB 3097-1997）和《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）对水中氰化物的限值均有规定。且在《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《污水海洋处置工程污染控制标准》（GB 18486-2001）中也规定了（总）氰化物允许排放限值。

我国对氰化物的排放不仅有严格的限制，针对氰化物的生产、运输、存储、使用单位的安全管理，先后发布了《氰化钠安全规程》（GB/Z 24783-2009）、《氰化物泄漏的处理处置方法 第1部分 氰化钠》（HG/T 4333.1-2012）、《氰化物泄漏的处理处置方法 第2部分 氰化钠》（HG/T 4333.2-2012）、《黄金工业用固体氰化钠安全管理技术规范》（YS/T 3017-2012）、危险化学品使用量的数量标准（2013年版）、《固体氰化物包装》（GB 19268-2021）等规定，提出了《氰化物安全生产管理规范》（征求意见稿）（20173376-Q-450）等管理办法。

然而，我国现行的海水氰化物的分析方法标准《海洋监测规范 第4部分：海水分析（20.1 氰化物 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法）（GB 17378.4-2007）》、《海洋监测规范 第4部分：海水分析（20.2 氰化物 吡啶-巴比土酸分光光度法）（GB 17378.4-2007）》、《海洋监测技术规程 第1部分：海水 16 氰化物的测定 便携式光谱仪法》（HY/T 147.1-2013），仍处在手工蒸馏、手工比色阶段，存在操作步骤繁琐、分析周期长、重现性差，二次污染等不足，难以满足大批量海水样品监测分析的要求。

因此，开展针对海水中氰化物的流动注射法预研究，旨在探索并建立一种适用于海水环境的氰化物分析方法。本研究采用流动注射法测定海水中氰化物，能够解决传统分析方法的不足。流动注射-分光光度法，集自动进样、在线蒸馏、在线显色与分析于一体，具有简便快速、正确度高、精密度高、灵敏度高、样品和试剂用量小等优势，样品全封闭在线蒸馏、吸收和检测，减少了氰化物对环境的污染和人体的危害，尤其在大批量样品的分析上优势更为明显，在水质检测中应用广泛，既能够应用于实验室分析也能应用于野外环境分析。

这一研究不仅将填补现有技术空白，确保监测数据“真、准、快”，为海洋生态环境监测提供更加准确可靠的数据支持；还将进一步完善海洋环境监测标准体系，为海洋环境保护和生态治理提供强有力的技术保障。

**（二） 编制过程简介**

**1. 成立编制组**

2022年9月，收到《关于下达海南省2022年第二批地方标准制修订项目计划的通知》（琼市监函[2022]572号）后，成立了标准编制小组。编制小组成员有何书海、蒙健娇、吴华、钟悦、杨大顺、颜为军、陈表娟，成员长期在环境监测一线，经验丰富，专业基础扎实，可满足《海水 氰化物的测定 流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法》标准编制的要求。

**2. 标准起草**

2.1 查阅国内外资料

2022年10月～11月，标准编制组成员按照《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4号））和《地方标准制修订工作规划》（BD 46/T 74-2021）的相关要求。查阅并梳理了国内外相关标准和文献资料，确立了建立标准修订的指导思想，结合本中心的实际情况以及已有的相关工作经验，确定了本方法标准制订拟采用的原则、方法和技术路线，制订了初步的实验方案。

2.2 召开技术研讨会

2023年1月，标准编制小组组织召开了《海水 氰化物的测定 流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法》的技术研讨会，重点讨论方法的制订及验证、适用性、以及性能指标研究（方法检出限、精密度、正确度）等内容。

2.3 开展仪器市场调研

2023年2月~3月，在省内外进行调研，了解各氰化物监测分析仪器设备配备及其市场占比情况、各实验室能力资质持有情况、工作人员监测分析技术能力情况、试剂药品使用情况以及日常监测分析情况，为标准的方法验证、条件优化、标准实施应用等提供支持。

2.4 建立方法

2023年3月~8月，本中心实验室开展试验工作，通过有证标准物质、空白加标等方式确定方法条件，再通过流动注射-分光光度法（本研究）与传统手工法（GB17378.4）进行比对，经过数据汇总与整理，拟定方法的检出限、精密度、正确度等性能指标，并通过加标等方式进行干扰物质的影响分析及消除试验，建立海水中氰化物的测定方法——《海水 氰化物的测定 流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法》。

2.5 开展验证

2023年8月~12月，标准编制组按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）要求，选择了6家有资质的实验室开展方法验证工作。验证单位按照验证方案要求，在方法检出限、精密度、正确度等方面开展验证工作。验证人员对验证数据进行汇总与整理，并形成方法验证报告，提交标准编制组。

2.6 编写编制说明及标准文本

2024年1月~5月，标准编制组严格遵循《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》（GB/T 1.1-2020）、《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）和海南省地方标准《地方》所规定的标准编写要求和格式，对标准的格式、内容、术语表达方式等进行了深入学习，在调查研究及大量试验工作基础上将所有资料归类分析，形成海南省地方标准《海水 氰化物的测定 流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法》征求意见稿及标准文本。

3. 征求意见过程

2024年10月，由海南省生态环境厅牵头负责通过网站、会议等方式公开征求意见，共向25个有关行业单位、科研院所、大专院校及有代表性的标准利益方发函征求意见。截止 2024年11月，征求意见共收到3家单位5条意见，最终4条采纳，1条未采纳。

**（三）制定标准的原则和依据，与现行法律法规、标准的关系**

**1. 制定的原则与依据**

1.1 分析仪器与方法等研究进展

目前，测定海水中氰化物的标准方法以分光光度法为主，现行的分析方法HJ 823-2017中适用范围不包含海水。流动注射分析法具有方法简便而快速、正确度及精密度高、灵敏度高、自动进样、样品和试剂消耗量小等特点，样品全封闭在线蒸馏、吸收和检测，减少了氰化物对环境的污染和对人体的危害，尤其在检测大批量的样品上有突出的优势，在水质检测中较为适用，适用于实验室也能适用于野外环境检测。

随着国内科学仪器技术的不断发展，国产流动注射分析仪逐渐崛起，在激烈的科学仪器市场占据了一席之地。我国生产流动分析仪的厂家主要有北京欧润科学仪器有限公司、北京宝德仪器有限公司、北京海光仪器有限公司、北京吉天仪器有限公司、上海安杰智创科技有限公司等等。据不完全统计，全国流动注射分析仪（氰化物模块）数量众多，应用领域主要涉及疾控、环保、水文、自来水厂、第三方环境监测机构、食品检测所、海关、高校科研、酒厂、农业等等行业，产品型号主要为欧润ORFIA-608、吉天iFIA-7、吉天6000+、宝德BDFIA-8000、安杰AJ-1000系列等；环境监测应用中，监测站均有配置流动注射分析仪，且仪器状态良好。这些流动注射分析仪具有相同的分析技术，把一定体积的试样溶液注入到一个流动着的载流中，被注入的试样溶液流入反应盘管，形成一个区域，并与载流中的试剂混合、反应，再进入到流通检测器进行测定分析及记录。

关于水质氰化物的分析方法标准及相关研究众多，均以分光光度法为主，但，缺乏采用流动注射分析仪测定海水中氰化物得标准分析方法及其相关研究，本标准研究旨在制定出适用于海水中氰化物测定的流动注射-分光光度法，确保监测数据“真、准、快”，为海洋生态环境监测提供更加准确可靠的数据支持。

1.2 本标准制订的基本原则与依据

本标准的制订符合《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 168-2020）的相关要求。参考分析方法标准《海洋监测规范 第4部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）、《水质 氰化物的测定 流动注射-分光光度法》（HJ 823-2017）、《生活饮用水标准检验方法 第5部分：无机非金属指标》（GB/T 5750.5-2022）、《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009），考虑我省现有监测机构的监测能力和实际情况。查阅流动注射法相关研究、相关标准开展制订工作程序。确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。制定出符合海洋生态环境保护工作要求、适用于海水中氰化物测定的标准方法。标准制订的基本原则如下：

1.2.1 方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和环境工作管理的要求

目前，我国生态环境评价标准中关于海水中氰化物的标准和标准限值有：《海水水质标准》（GB 3097-1997）规定各类使用功能海域第一类、第二类水体中氰化物限值为0.005 mg/L，《污水海洋处置工程污染控制标准》（GB 18486-2001）规定利用进入放流管向海域或向排放点含盐度大于5‰的年概率大于10%的河口水域中氰化物日均限值为0.5 mg/L。

本标准中氰化物的方法检出限为0.001 mg/L，低于《海水水质标准》（GB 3097-1997）中氰化物第一类、第二类评价标准，方法适用于海水中氰化物的测定，能够满足国内相关生态环境标准和环境工作管理的要求。

1.2.2 方法准确可靠，满足方法各项特性指标的要求

6家实验室对统一发放的海水中氰化物实际样品进行正确度和精密度测试，同时开展6家实验室间的方法适用性检验实验。确保本标准的方法检出限等指标满足监测要求。

1.2.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用

流动注射法操作简便、检出限低、正确度和精密度高，已被广泛应用检测分析行业，我省环境监测及相关检测实验室均配备了流动注射分析仪，具有普遍性和易推广性。

**2. 与现行标准的关系**

目前，我国现行的各类水质评价标准中，均规定了水中氰化物的分析方法及限值，见表4。水中氰化物现行的分析方法及其局限性，见表5。在分析方法标准中，水中氰化物根据不同的前处理方式分为总氰化物和易释放氰化物，在GB 17378.4中，采用“乙酸锌-酒石酸”蒸馏的方式测得“易释放氰化物”，在HJ 823 中，采用“磷酸”蒸馏的方式测得“总氰化物”，在GB/T 5750.5中，采用“乙酸锌-酒石酸”蒸馏的方式测得“易释放氰化物”。本标准旨在旨在研究流动注射-分光光度法测定海水中“易释放氰化物”，采用“乙酸锌-酒石酸”蒸馏的方式进行在线蒸馏前处理。

表4 水质评价标准中氰化物的分析方法及限值

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **评价标准名称** | **评价标准**  **编号** | **分析方法**  **标准** | **项目名称** | **蒸馏试剂** | **实测项目名称** | **控制限值（mg/L）** |
| 海水水质标准 | GB  3097-1997 | GB 17378.4-2007 | 氰化物 | 乙酸锌-酒石酸 | 易释放氰化物 | Ⅰ类、Ⅱ类≤0.005；Ⅲ类≤0.10；Ⅵ类≤0.20 |
| 生活饮用水卫生标准 | GB  5749-2022 | GB/T 5750.5-2023 | 氰化物 | 乙酸锌-酒石酸 | 易释放氰化物 | ≤0.05 |
| 地下水质量  标准 | GB/T 14848-2017 | HJ  484-2009 | 氰化物 | 硝酸锌-酒石酸 | 易释放氰化物 | Ⅰ类≤0.001；Ⅱ类≤0.01；Ⅲ类≤0.05；Ⅵ类≤0.10；Ⅴ类＞0.10 |
| 磷酸-EDTA | 总氰化物 |
| 地表水环境  质量标准 | GB  3838-2002 | 氰化物 | 硝酸锌-酒石酸 | 易释放氰化物 | Ⅰ类≤0.005；Ⅱ类≤0.05；Ⅲ类、Ⅵ类、Ⅴ类≤0.20 |
| 渔业水质标准 | GB  11607-89 | 氰化物 | 磷酸-EDTA | 总氰化物 | ≤0.005 |
| 污水海洋处置工程污染控制标准 | GB  18486-2001 | 总氰化物 | 磷酸-EDTA | 总氰化物 | 一级标准、二级标准、三级标准≤0.5 |
| 污水综合排放标准 | GB  8978-1996 | 总氰化合物 | 磷酸-EDTA | 总氰化物 | 电影洗片（铁氰化合物）一级标准、二级标准≤0.5；三级标准≤5.0 |
| 其他排污单位一级标准、二级标准≤0.5；三级标准≤1.0 |
| （1998年1月1日起建设的单位）一切排污单位一级标准、二级标准≤0.5；三级标准≤1.0 |
| 城镇污水处理厂污染物排放标准 | GB 18918-2002 | 总氰化物 | 磷酸-EDTA | 总氰化物 | ≤0.5（日均值） |
| 农田灌溉水质标准 | GB  5084-2021 | 氰化物 | 硝酸锌-酒石酸 | 易释放氰化物 | 水田作物、旱地作物、蔬菜≤0.5 |
| 磷酸-EDTA | 总氰化物 |
| GB  5084-2021 | HJ  823-2017 | 氰化物 | 磷酸 | 总氰化物 |

表5 国内水中氰化物现行的标准分析方法及其局限性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **标准名称** | **标准编号** | **方法名称** | **适用范围** | **检出限（mg/L）** | **局限性** |
| 海洋监测规范 第4部分：海水分析 | GB 17378.4-2007 | 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法 | 大洋、近岸、河口及工业排污口水体 | 0.0005 | 样品分析过程繁琐、周期长、重现性差，存在二次污染及职业危害隐患（吡啶恶臭，毒性大） |
| 吡啶-巴比土酸分光光度法 | 大洋、近岸、河口及沿岸排污口水体 | 0.0003 |
| 海洋监测技术规程 第1部分：海水 | HY/T 147.1-2013 | 便携式光谱仪法 | 河口及入海排污口水体 | 0.0135 | 检出限高于海水水质标准一类限值0.005mg/L |
| 水质 氰化物的测定流动注射-分光光度法 | HJ  823-2017 | 异烟酸-巴比妥酸分光光度法 | 地表水、地下水、生活污水和工业  废水 | 0.001 | 适用范围未涵盖大洋、河口、近岸海域水体 |
| 吡啶-巴比妥酸分光光度法 | 0.002 |
| 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法 | HJ  484-2009 | 异烟酸-巴比妥酸分光光度法 | 地表水、地下水、生活污水和工业  废水 | 0.001 | 样品分析过程繁琐、周期长、重现性差，存在二次污染及职业危害隐患（吡啶恶臭，毒性大） |
| 吡啶-巴比妥酸分光光度法 | 0.002 |
| 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法 | 0.004 |
| 硝酸银滴定法 | 0.250 |
| 生活饮用水标准检验方法 第5部分：无机非金属指标 | GB/T 5750.5-2022 | 异烟酸-吡唑酮分光光度法 | 生活饮用水及其水源水 | 0.002 | 其样品分析过程繁琐、周期长、重现性差，存在二次污染及职业危害隐患。  适用范围未涵盖大洋、河口、近岸海域水体。 |
| 异烟酸-巴比妥酸分光光度法 |
| 流动注射法 |
| 连续流动法 | 0.0010 |
| 水质 氰化物等的测定 真空检测管-电子比色法 | HJ  659-2013 | 真空检测管-电子比色法 | 地下水、地表水、生活污水和工业  废水 | 0.009 | 检出限高于海水水质标准一类值0.005mg/L |
| 流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法\*（拟制订） | | | 海水 | 0.001 | 检出限低、正确度高、精密度高、分析速度快；操作简便、试剂用量少、适用于海水分析。 |

**3. 国内外相关的研究**

3.1 国内相关分析方法研究

目前，关于水中氰化物的测定有光度法、光谱法、连续流动法、流动注射法等。然而，采用流动注射-分光光度法分析海水中氰化物的研究不多，相关分析方法研究，见表6。

本研究主要参考分析方法标准GB 17378.4、HJ 823及GB/T 5750.5，进行了分析条件优化，并通过方法性能指标（检出限、精密度、正确度、实际样品加标测定、方法比对、仪器比对）等方面进行试验，以获得适合海水水质标准的流动注射-分光光度法。

表6 国内水中氰化物相关研究

| **名 称** | **文献来源** | **分析方法** | **分析仪器** | **与本标准相关内容** |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水质氰化物流动注射仪法—进口仪器和国产仪器比较 | 科研开发，2021年第10期 | 流动注射法 | BDFIA-8000、HACH Quickchem 8500 | 流动注射法测定水质氰化物 |
| 氰化物测定标准方法探讨 | 安全与环保，2019年第6期 | / | / | 明确区分为易释放氰化物和总氰化物 |
| 异烟酸-巴比妥酸连续流动水质分析仪（AA3）法测定近岸海域海水中氰化物含量 | 资源节约与环保，2017年第9期 | 异烟酸-巴比妥酸连续流动法 | AA3连续流动水质分析仪 | ①显色剂为异烟酸-巴比妥酸混合试剂；②海水氰化物检测 |
| 流动注射-分光光度法测定近岸海域海水总氰化物 | 广东化工，2019年第17期 | 流动注射-分光光度法 | San++型流动注射分析仪 | ①流动注射-分光光度法；②海水总氰化物检测 |
| 流动注射分析海水中氰化物 | 山东化工，2017年第20期 | 流动注射分析法 | AA3 流动注射分析仪 | 海水氰化物检测 |
| 异烟酸-吡唑啉酮比色法测定海水氰化物实验条件的选择 | 海洋环境科学，2017年第4期 | 异烟酸—吡唑啉酮分光光度法 | 分光光度计 | 海水国标方法样品保存时间、氯胺T量、水浴时间与温度等对显色反应的影响有待完善 |
| 异烟酸—吡唑啉酮分光光度法测定海水中氰化物方法改进 | 干旱环境监测，2008年第3期 | 异烟酸—吡唑啉酮分光光度法 | 分光光度计 | 海水国标方法存在精密度和准确度不高、效率低的问题 |
| 测定水中氰化物时样品蒸馏体系的选择 | 城镇供水，2013年第3期 | 异烟酸-吡唑酮分光光度法 | 分光光度计 | 蒸馏试剂为乙酸锌和酒石酸 |
| 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法  测定海水中氰化物的改进 | 中国环境管理 于部学院学报，2004年第3期 | 异烟酸—吡唑啉酮分光光度法 | 分光光度计 | 海水国标方法存在精密度和准确度不高、效率低的问题 |
| 海水中微量氰化物的气相色谱测定法 | 海洋与湖沼，1990年第5期 | 气相色谱测定法 | 气相色谱仪 | 海水氰化物检测 |

3.2 国外及地区相关分析方法研究

目前，国外关于水中氰化物测定的相关标准及研究，见表7。

表7 国外关于氰化物的研究

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **国家、地区及国际组织** | **标准或文章** | **适用范围** | **检出限（mg/L）** | **分析仪器** | **与本标准相关内容** |
| 日本 | 流动分析用通用规则（JIS K0126-2019） | / | / | / | 提出适合于（流动注射）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 | Sequential determination of free and total cyanide by flow injection | 废水 | 0.0008 | 流动注射仪 | 研究提出使用流动注射法测定游离氰化物和总氰化物。 |
| 日本 | 水质 氰化物的定量分析 第2部分：易游离氰化物的测定（JIS K0400-38-20-1999 ） | 地表水 | 0.0025 | 分光光度计 | 该标准规定了测定水中易游离的氰化物测定的三种方法，方法测定范围：0~50 mg/L（易释放氰化物），0~100 mg/L（总氰化物），浓度更高的可以适当稀释试样后进行再测定。 |
| 西班牙 | Photodissociation/gas-diffusion separation and fluorimetric detectionfor the analysis of total and labile cyanide in a flow system | 地表水 | 0.0004 | 连续流动注射仪 | 采用流动注射法测定了氰化物的总种类，该方法包括紫外光解、气体扩散分离和荧光光谱检测。 |
| 美国 | 《Cyanide, Total (Colorimtric, Automated UV)》( EPA METHOD 335.3) | 生活饮用水和地表水、生活和工业废水 | 0.005 | 连续流动注射仪 | 方法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 | 《Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater》（20th Edition） | 地表水、地下水、生活和工业废水 | 0.005 | 流动注射仪 | 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。 |

## 

**（四）主要条款的说明，主要技术指标、参数、试验验证的论述**

**1. 主要条款**

本文件的章节由方法研究目标、规范性引用文件、术语和定义、方法原理、干扰与消除、试剂与材料、仪器与设备、样品采集与保存、实验部分、方法比对、结果计算与表示、检出限、精密度、正确度、质量保证与质量控制、注意事项组成。其中，“实验部分”与“方法比对”是本文件的主要技术内容。

本标准规定了海水中氰化物的流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法。

**2. 主要技术指标、参数**

本标准规定了海水中氰化物的流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法。利用流动注射分析仪自动进样、在线蒸馏、在线显色与光度测定等特点，直接取样上机测定。通过完整样品采集与保存方法、试样制备、样品干扰及消除、仪器条件等适用性验证，以及本研究方法与国标方法比对验证，完成性能指标（方法检出限、精密度、正确度）、质量保证与质量控制等内容试验验证，确定各项关键技术指标如方法检出限、精密度、正确度等。并开展外部实验室验证，确定本方法的可行性和正确性。从而制定出能够满足海洋生态环境监测要求的流动注射法。本研究的制定技术路线如图1。

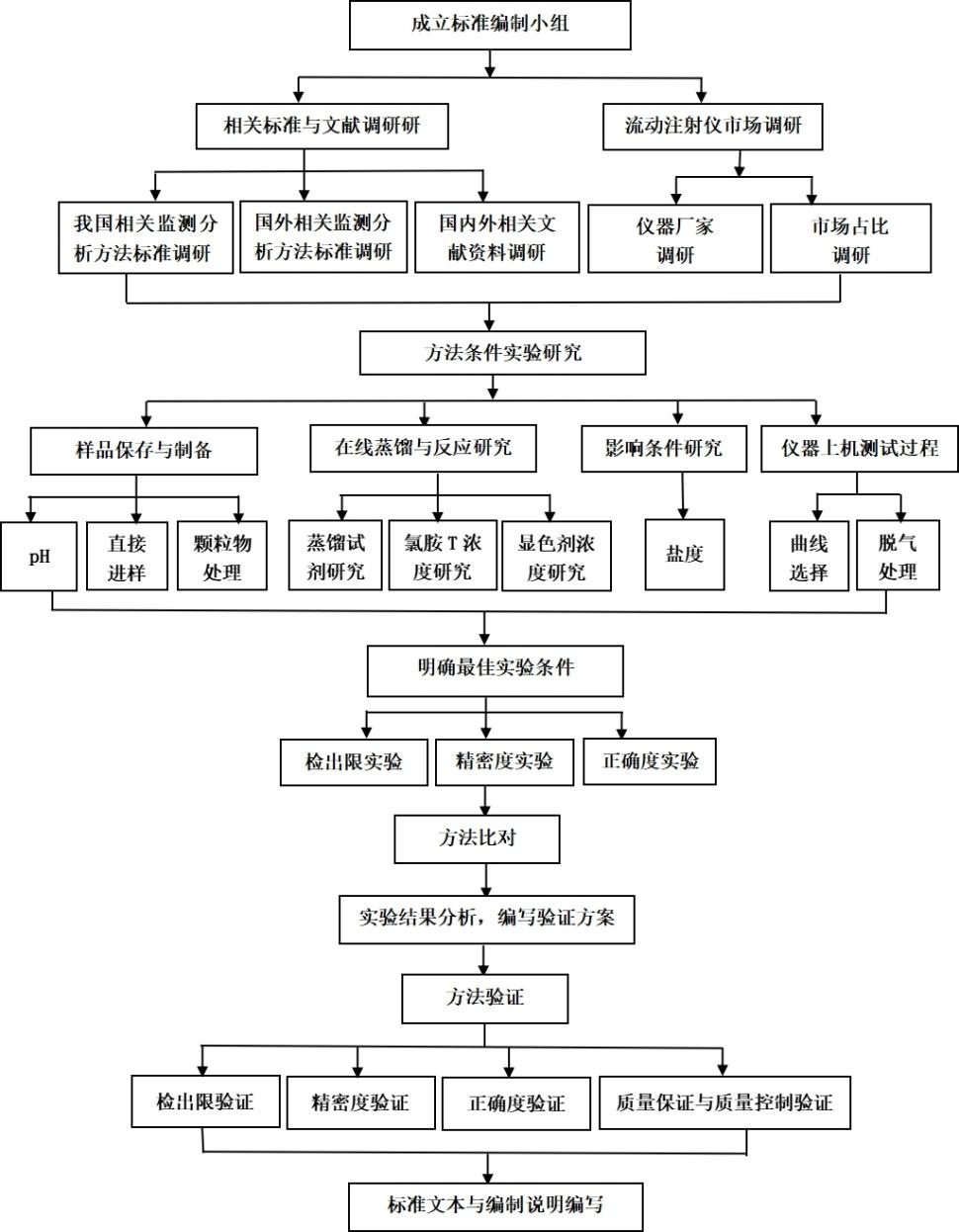


图1 方法研究技术路线图

**3.试验验证的论述**

本方法采用流动注射法测定海水中氰化物。参考标准方法HJ823-2017、GB/T 5750.5-2023与GB 17378.4-2007，选择乙酸锌-酒石酸作为蒸馏试剂，通过对方法的适用性、配套的评价标准以及性能指标（方法检出限、精密度、正确度）等内容的验证、条件优化的研讨、干扰的排除及选取6家实验室对海南省远海海域、近岸海域、赶潮河段、入海河口海水样品和有证标准品进行检出限、精密度、正确度等验证。验证结果表明，流动注射-异烟酸-巴比妥酸分光光度法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求，能够应用于测定海水氰化物。

**4. 方法研究报告**

## 4.1 方法研究的目标

4.1.1 适用范围

本文件规定了流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法测定海水中氰化物。

本文件适用于海水中氰化物的测定。

4.1.2 指标要求

为了满足生态环境标准和环境工作管理的需要，本标准拟达到：方法检出限和正确度等指标要满足《海水水质标准》（GB 3097-1997）、《渔业水质标准》（GB 11607-89）等标准中规定的氰化物一、二类水质限值要求。

## 4.2 规范性引用文件

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

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

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

## 4.3 术语和定义

易释放氰化物 easily liberatable cyanide

在pH为4左右的弱酸条件中，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。

## 4.4 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，再进行比色测定。

## 4.5 干扰和消除

根据 GB17378 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。

## 4.6 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。实验所用试剂和水均需用超声除气，可以使用超声波振荡30 min除气或其他等效方法。

4.6.1 氯化钠（NaCl）。

4.6.2 氢氧化钠（NaOH）。

4.6.3 酒石酸（H2C4H4O6）。

4.6.4 无水磷酸二氢钾（KH2PO4），优级纯。

4.6.5 氯胺-T [C7H7ClNNaO2S·3H2O]。

4.6.6 巴比妥酸（C4H4N2O3)。

4.6.7 异烟酸（C6H5 NO2)。

4.6.8 乙酸锌[Zn(CH3COO)2·2H2O]。

4.6.9 乙酸锌溶液（3.3 g/L），pH≈4。

称取3.3 g乙酸锌（4.6.8），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（4.6.3），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。

4.6.10 氢氧化钠溶液（1 g/L）。

称取 1.0 g 氢氧化钠（4.6.2）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。

4.6.11 磷酸二氢钾溶液（97 g/L）。

称取97.0 g 无水磷酸二氢钾（4.6.4）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。

4.6.12 氯胺-T溶液（2 g/L）。

称取 2.0 g氯胺-T（4.6.5）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。

4.6.13 异烟酸-巴比妥酸溶液（13.6 g/L）。

称取12 g氢氧化钠（4.6.2）于700 ml去离子水中，待完全溶解后，边搅拌边加入13.6g巴比妥酸（4.6.6）和 13.6 g异烟酸（4.6.7），溶解后加水定容至 1000ml。临用现配。

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

4.6.15 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（5.6.14）于100 ml棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液（4.6.10）稀释至标线，摇匀，避光，临用现配。

## 4.7 仪器和设备

4.7.1 流动注射仪：包括自动进样器、化学反应模块（注入泵、反应通道及检测池，光程一般为10 mm）、蠕动泵、数据处理系统。

4.7.2 分析天平：精度为0.1 mg。

4.7.3 超声波仪：频率40 kHz。

4.7.4 一般实验室常用仪器和设备。

## 4.8 样品的采集与保存

根据GB 17378.3、HJ 442 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:有明显颗粒物的样品应用超声仪超声粉碎后进样。

## 4.9 实验部分

4.9.1 方法实验条件研究

4.9.1.1 样品保存

海水样品的采集与保存参考GB 17378，本方法采用35‰人工海水、某海域海水（33‰）加标样品测定的方式进行pH影响试验，试样均在24h内完成测定，分析结果见图2。结果表明，样品采集后须立即加入氢氧化钠使pH＞12。

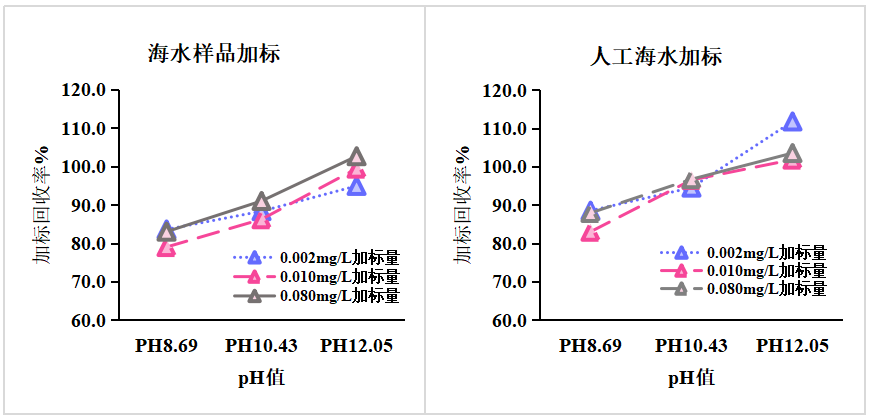


图2 样品保存条件—pH值

4.9.1.2 试样制备

流动注射分析仪具有自动进样、分析速度快等特点，但其管路孔径较小，若试剂或是试样中存在明显颗粒物，则容易造成管路堵塞。因此，本方法对某近岸海域海水样品加标后通过直接进样、滤膜过滤以及超声处理3种方式进行试验，分析结果见图3。由此可知，混匀后直接进样、经0.45μm滤膜过滤后进样、微波超声30min后进样等3种样品前处理方式测定结果的加标回收率无明显差异（回收率范围在100%~108%），因此，若海水样品中存在明显颗粒物，为避免管路堵塞，可通过滤膜过滤或微波超声方式进行处理后再上机测定。

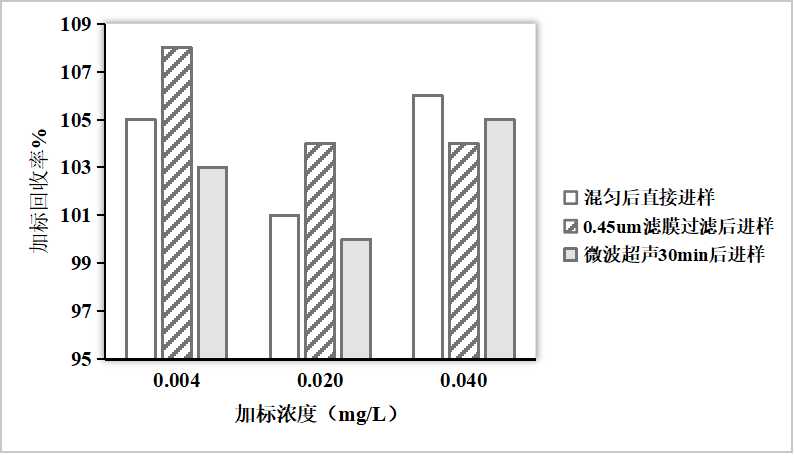


图3 试样制备方式

4.9.1.3 在线蒸馏与显色反应体系研究

（1）氰化物蒸馏试剂试验

因酒石酸根能与多种金属离子相络合，减少CN—与金属离子络合的机会，使CN—易于释出。酒石酸本身易发生缩合反应，对CN—有一定的吸附作用，但在pH为4条件下，缩合反应不易发生，所以预蒸馏时加酒石酸较好。蒸馏时加入乙酸锌，也可防止S2—的干扰以及阻止铁氰化物与亚铁氰化物等部分络合氰化物的分解。这是由于生成的硫化锌、铁化锌和亚铁氰均不溶于弱酸（酒石酸）而不被蒸馏出来，从而消除干扰。若不加乙酸锌，在酸性条件下S2—将生成黑色硫化银，不便比色。总之，加入乙酸锌可以去除部分硫化物的干扰，同时可以抑制部分络合氰化物的解离。

本方法参照标准GB/T 5750.5，选用了其乙酸锌-酒石酸溶液配比进行试验。通过水质氰化物有证标准物质（QCM-SW 0502301，浓度：0.197±0.029 mg/L）和海水实际样品加标2种方式进行测定，测定结果见表8，由此可知，本研究选用的乙酸锌-酒石酸蒸馏试剂能够满足监测要求。

表8 乙酸锌-酒石酸蒸馏体系验证—有证标准物质试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| （QCM-SW 0502301）测定结果（mg/L） | | | | | | 平均值（mg/L） | 相对误差% |
| 0.199 | 0.203 | 0.204 | 0.190 | 0.198 | 0.200 | 0.199 | 1.0 |

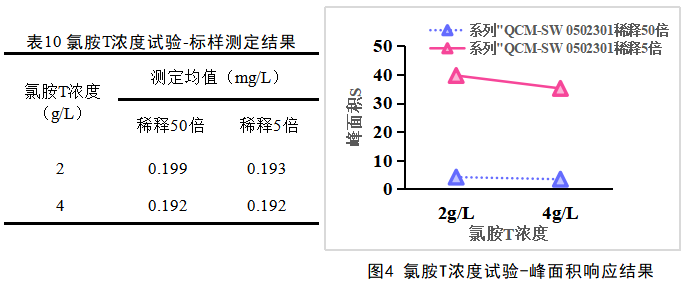
表9 乙酸锌-酒石酸蒸馏体系验证—海水样品加标试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定结果（mg/L） | | | | | | 加标量  （mg/L） | 平均值 （mg/L） | 加标回收率% |
| 0.0083 | 0.0083 | 0.0079 | 0.0086 | 0.0081 | 0.0082 | 0.008 | 0.0082 | 102 |
| 0.0203 | 0.0204 | 0.0206 | 0.0202 | 0.0199 | 0.0205 | 0.020 | 0.0203 | 102 |
| 0.0412 | 0.0418 | 0.0411 | 0.0420 | 0.0401 | 0.0408 | 0.040 | 0.0411 | 103 |

（2）氯胺T浓度试验

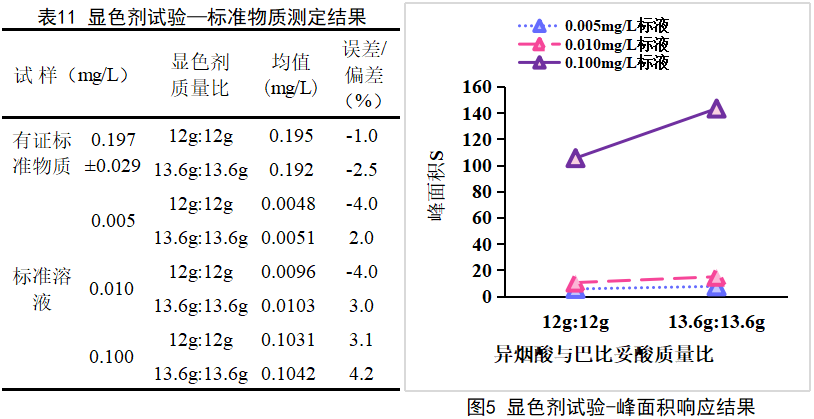
氯胺T是一种弱氧化剂，能够释放出活性氯，从而氧化氰化氢气体。其在潮湿环境中或光照下，可能会分解，从而失去氧化活性。因此，开封后的氯胺T需要定期进行有效氯成分的检测。

据相关研究了解到，氯胺T浓度过高或过低均会影响反应。参照HJ 823及GB/T 5750.5，本方法对不同浓度梯度的氯胺T进行试验，采用测定水质氰化物有证标准物质（QCM-SW 0502301，浓度：0.197±0.029mg/L）和实际样品的加标2种方式进行试验，分析结果见表10、图4。由此可知，有证标准物质的测定结果均在标准范围内，实际样品的加标回收率能满足监测要求。但，随着氯胺T浓度的增加，同一浓度的标准样品的响应值在降低，尤其对高浓度试样影响更为明显。因此，本方法选定2 g/L为最适浓度。



（3）异烟酸-巴比妥酸显色剂选择

据相关研究了解到，流动注射法测定水质氰化物，选用碱性异烟酸-巴比妥酸作为显色剂。参照HJ 823及GB/T 5750.5，本方法对两种配比的显色剂进行试验，采用水质氰化物有证标准物质（QCM-SW 0502301，浓度：0.197±0.029 mg/L）和3个浓度的标准溶液的方式进行试验，分析结果见表11、图5。由测定结果可知，两者的有证标准物质的测定结果均在标准范围内，标准溶液的相对偏差也在范围内，但是较高浓度显色剂的响应值较大，由于海水中氰化物浓度很低，为了提高方法的灵敏度。因此，本方法选定的显色剂含量比为每升水中异烟酸：巴比妥酸=13.6g:13.6g。



4.9.2 盐度影响试验研究

测定水中氰化物方法标准有HJ 823-2017与GB/T 5750.5-2023。前者的适用范围包括地表水、工业废水、生活污水，后者用于测定生活饮用水中易释放氰化物。采用流动注射法测定海水中氰化物尚无国家标准。基于试样基体的不同，为研究盐度是否影响流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法测定海水中氰化物，本方法通过对不同盐度的人工海水样品进行加标试验，分析结果见表12。结果表明，盐度不影响本方法测定海水中氰化物。

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 表12 盐度影响试验 | | | | |
| 盐度  （‰） | 加标量（mg/L） | 测定均值（mg/L） | 相对偏差（%） | 加标回收率（%） |
| 5 | 0.002 | 0.0019 | 2.7 | 96.1 |
| 10 | 0.0022 | 3.3 | 110 |
| 25 | 0.0019 | 2.7 | 92.5 |
| 35 | 0.0019 | 4.3 | 92.6 |
| 5 | 0.010 | 0.0097 | 2.3 | 96.8 |
| 10 | 0.0107 | 1.5 | 107 |
| 25 | 0.0091 | 1.5 | 91.3 |
| 35 | 0.0104 | 1.7 | 104 |
| 5 | 0.080 | 0.0811 | 4.0 | 101 |
| 10 | 0.0863 | 0.8 | 108 |
| 25 | 0.0774 | 1.0 | 96.7 |
| 35 | 0.0874 | 0.8 | 109 |

4.9.3 仪器上机测试过程

4.9.3.1 试剂脱气处理

在仪器运行测定样品前，需要通过微波超声等方式去除气泡，否则流通式的检测器输出信号受干扰而无法进行样品测定，气泡干扰情况见图6。

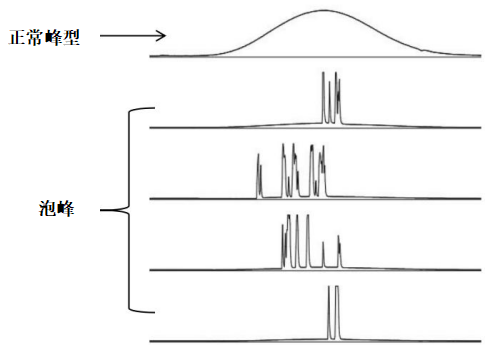


图6 脱气处理对测定的影响

4.9.3.2 流动注射分析仪的调试

按照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。

4.9.3.3 标准系列的校准

于一组容量瓶中分别移取适量的氰化物标准使用液（4.6.15），用氢氧化钠溶液（4.6.10）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，mg/L）分别为：0.000、0.002、0.005、0.010、0.020、0.050、0.100。

注：校准曲线应包含零点在内的至少6个浓度点。在满足监测要求的前提下，可根据样品的实际情况调节浓度范围。

取适量的上述标准系列溶液于样品管中，从低浓度到高浓度依次进样分析，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。回归方程按公式（1）计算。

y=bx+a (1)

式中：y——测定信号值（峰面积）；

x——氰化物的质量浓度，mg/L；

a——校准曲线的截距；

b——校准曲线的斜率。

4.9.3.4 试样测定

按照与绘制校准曲线相同的测定条件，取适量的试样于样品管中进行测定，记录信号值（峰面积）。若浓度高于校准曲线的最高点，须对样品进行稀释。

4.9.3.5 空白试验

取10ml氢氧化钠溶液（1 g/L）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）。

## 4.10 方法比对

将有证标准物质（QCM-SW 0502301）稀释不同倍数，分别用流动注射法和国标手工法（GB 17378.4-2007）测定，比对两者测定结果的相对误差和相对标准偏差，测定结果见表13。由实验数据可知，两种方法的测定结果均在标准物质的误差范围内，其中流动注射法的误差为-1.0%~1.0%，相对标准偏差为1.9%~4.8%；国标手工分光光度法的误差为-7.1%~1.5%，相对标准偏差为1.9%~7.3%。同时，对6次平行测定的结果进行t检验，经计算得知t值均小于t0.05（10）=2.23，表明两种方法测定海水中氰化物的结果无显著差异。

对海水实际样品及其加标样品，分别按照本标准方法和国标手工法（GB 17378.4-2007）进行比对实验，表14列出了6次平行测定的结果，并进行t检验，经计算得知两组t值分别为0.877及1.507均小于t0.05（10）=2.23，表明两种方法测定海水中氰化物的结果无显著差异。

表13 方法比对—标准物质比对试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 方法 | 稀释倍数 | 测定结果（mg/L） | | | | | | 平均值（mg/L） | 相对误差% | 相对标准偏差% | t检验 |
| A | 50倍 | 0.200 | 0.188 | 0.212 | 0.189 | 0.196 | 0.188 | 0.195 | -1.0 | 4.8 | / |
| B | 0.189 | 0.181 | 0.179 | 0.184 | 0.176 | 0.186 | 0.183 | -7.1 | 2.3 | 0.013 |
| C | 0.182 | 0.190 | 0.194 | 0.190 | 0.212 | 0.204 | 0.195 | -1.0 | 5.1 | 0.978 |
| A | 20倍 | 0.197 | 0.196 | 0.202 | 0.197 | 0.194 | 0.190 | 0.196 | -0.5 | 1.9 | / |
| B | 0.200 | 0.211 | 0.219 | 0.208 | 0.188 | 0.176 | 0.200 | 1.5 | 7.3 | 0.532 |
| C | 0.178 | 0.189 | 0.196 | 0.186 | 0.204 | 0.189 | 0.190 | -3.6 | 4.4 | 0.183 |
| A | 5倍 | 0.199 | 0.203 | 0.204 | 0.190 | 0.198 | 0.200 | 0.199 | 1.0 | 2.3 | / |
| B | 0.192 | 0.179 | 0.185 | 0.183 | 0.187 | 0.191 | 0.186 | -5.6 | 2.4 | 0.001 |
| C | 0.196 | 0.188 | 0.187 | 0.198 | 0.190 | 0.195 | 0.192 | -2.5 | 2.1 | 0.037 |
| 注：1、标准样品（QCM-SW 0502301，浓度0.197±0.029 mg/L）；2、方法名称：A指流动注射—异烟酸-巴比妥酸法、B指异烟酸-吡唑啉酮分光光度法（GB 17378.4-2007）、C指吡啶-巴比土酸分光光度法（GB 17378.4-2007）。 | | | | | | | | | | | |

表14 方法比对—实际样品加标比对试验

| 方法 | 测定结果（mg/L） | | | | | | 加标量（mg/L） | 平均值（mg/L） | 相对标准偏差（%） | 加标回收率% | t检验 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| A | 0.0083 | 0.0083 | 0.0079 | 0.0086 | 0.0081 | 0.0082 | 0.008 | 0.0082 | 2.4 | 102.5 | / |
| B | 0.0065 | 0.0065 | 0.0068 | 0.0069 | 0.0067 | 0.0072 | 0.0068 | 4.4 | 85.0 | 0.000 |
| C | 0.0070 | 0.0068 | 0.0065 | 0.0073 | 0.0068 | 0.0075 | 0.0070 | 5.7 | 87.5 | 0.268 |
| A | 0.0203 | 0.0204 | 0.0206 | 0.0202 | 0.0199 | 0.0205 | 0.020 | 0.0203 | 1.0 | 101.5 | / |
| B | 0.0177 | 0.0179 | 0.0178 | 0.0165 | 0.0170 | 0.0173 | 0.0174 | 2.9 | 87.0 | 0.000 |
| C | 0.0173 | 0.0181 | 0.0171 | 0.0171 | 0.0182 | 0.0173 | 0.0175 | 2.9 | 87.5 | 0.629 |
| A | 0.0412 | 0.0418 | 0.0411 | 0.0420 | 0.0401 | 0.0408 | 0.040 | 0.0412 | 1.7 | 103.0 | / |
| B | 0.0358 | 0.0352 | 0.0351 | 0.0365 | 0.0338 | 0.0335 | 0.0350 | 3.4 | 87.5 | 0.000 |
| C | 0.0361 | 0.0333 | 0.0348 | 0.0360 | 0.0333 | 0.0355 | 0.0348 | 3.7 | 87.0 | 0.835 |
| 注：1、海水实际样品中氰化物未检出；2、方法名称：A指流动注射—异烟酸-巴比妥酸法、B指异烟酸-吡唑啉酮分光光度法（GB 17378.4-2007）、C指吡啶-巴比土酸分光光度法（GB 17378.4-2007）。 | | | | | | | | | | | |

## 4.11 结果计算与表示

4.11.1 结果计算

样品中的氰化物浓度（以CN-计，mg/L），按式（2）计算。

图片2 （2）

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。

4.11.2 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。

## 4.12 检出限

根据HJ 168-2020中关于检出限的有关规定，空白试样中未检测出目标物的检出限确定法，配制浓度为0.005mg/L 的氰化物空白加标样品，按照样品的全部分析步骤进行测定，平行测定7次，按公式（3）计算检出限。如果连续测定7个样品，在99%的置信区间，此时t(n-1,0.99)=3.143。以4倍的样品检出限作为测定下限，即RQL=4×MDL，测定结果见表15。当检测光程为 10 mm 时，本方法检出限为 0.001 mg/L，测定下限为 0.004 mg/L。该方法检出限满足各标准限值要求。

MDL=t(n-1,0.99)×S （3）

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为n-1，置信度为99%时的分布（单侧）；

S——n次平行测定的标准偏差。

表15 方法检出限（mg/L）

| 目标物 | 测定值 | | | | | | | 平均值 | 标准  偏差 | 检出限 | 测定  下限 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氰化物 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 0.0052 | 0.0048 | 0.0050 | 0.0053 | 0.0053 | 0.0053 | 0.0048 | 0.0051 | 0.00023 | 0.001 | 0.004 |

## 4.13 精密度

实验室内分别1种有证标准物质和空白加标样品进行精密度测试，平行测定了6次，测定结果见表16。由表中结果可知，测定值的相对标准偏差在1.6%~4.4%之间，本方法精密度良好。

表16 方法精密度-标准物质及空白加标测定

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 平行号 | | 空白加标（mg/L） | | | 质控样（0.197±0.029 mg/L） | | |
| 0.0050 | 0.0400 | 0.0800 | 稀释50倍 | 稀释25倍 | 稀释5倍 |
| 测定值  （mg/L） | 1 | 0.0052 | 0.0420 | 0.0799 | 0.200 | 0.197 | 0.204 |
| 2 | 0.0051 | 0.0412 | 0.0818 | 0.188 | 0.205 | 0.194 |
| 3 | 0.0052 | 0.0400 | 0.0801 | 0.212 | 0.192 | 0.191 |
| 4 | 0.0049 | 0.0411 | 0.0789 | 0.189 | 0.185 | 0.190 |
| 5 | 0.0050 | 0.0405 | 0.0823 | 0.188 | 0.195 | 0.191 |
| 6 | 0.0050 | 0.0397 | 0.0797 | 0.196 | 0.190 | 0.195 |
| 平均值（mg/L） | | 0.0051 | 0.0408 | 0.0805 | 0.195 | 0.194 | 0.194 |
| 标准偏差S | | 0.00012 | 0.00085 | 0.00131 | 0.009 | 0.006 | 0.005 |
| 相对标准偏差% | | 2.4 | 2.1 | 1.6 | 4.4 | 3.2 | 2.4 |

## 4.14 正确度

由表16可知，对氰化物有证标准物质进行6次平行测定，其相对误差在2.4%~4.4%；此外，分别对4种不同类型的海水及其样品加标进行实际样品加标回收测定，结果见表17。由表中结果可知，测定的加标回收率在92.5%~105%之间，本方法正确度良好。

表17 方法正确度-不同类型海水样品测定（mg/L）

| 样品 | 测定结果 | | | | | | 加标量 | 平均值 | 加标回收率% |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| a | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 | 0.0000 | 0.0001 | 0.0003 | （本底值） | 0.0001 | / |
| 0.0043 | 0.0042 | 0.0044 | 0.0040 | 0.0038 | 0.0043 | 0.0040 | 0.0042 | 102 |
| 0.0110 | 0.0110 | 0.0106 | 0.0102 | 0.0105 | 0.0102 | 0.0100 | 0.0106 | 105 |
| 0.0760 | 0.0761 | 0.0764 | 0.0720 | 0.0730 | 0.0710 | 0.0800 | 0.0741 | 92.5 |
| b | 0.0001 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0003 | （本底值） | 0.0001 | / |
| 0.0043 | 0.0043 | 0.0044 | 0.0040 | 0.0041 | 0.0040 | 0.0040 | 0.0042 | 102 |
| 0.0106 | 0.0104 | 0.0107 | 0.0106 | 0.0102 | 0.0097 | 0.0100 | 0.0104 | 103 |
| 0.0833 | 0.0794 | 0.0820 | 0.0808 | 0.0808 | 0.0794 | 0.0800 | 0.0810 | 101 |
| c | 0.0002 | 0.0002 | 0.0001 | 0.0000 | 0.0001 | 0.0000 | （本底值） | 0.0001 | / |
| 0.0044 | 0.0038 | 0.0041 | 0.0041 | 0.0042 | 0.0042 | 0.0040 | 0.0041 | 100.0 |
| 0.0096 | 0.0097 | 0.0093 | 0.0098 | 0.0093 | 0.0094 | 0.0100 | 0.0095 | 94.0 |
| 0.0807 | 0.0816 | 0.0802 | 0.0791 | 0.0806 | 0.0788 | 0.0800 | 0.0802 | 100 |
| 注：a—远海海域海水，b—近岸海域海水；c—入海河口海水 | | | | | | | | | |

## 4.15 方法的适用性研究

海南省地处热带，位于北纬19度20分至20度10分，东经108度21分至111度3分之间，属于热带季风气候，四面环海，陆域面积3.44万km2，近岸海域面积2.37万km2，拥有海岸线长约180 km。海南省地势中高周低，河流众多，从中心向四周呈放射状流入南海。

为验证方法的适用性，本方法结合海南省海域广阔、海岸线长、海水类型多样等特点，选取了远海、近海、赶潮河段、入海河口等四个基体不同的海水样品（四种不同海水基体差异见表18，2023年秋季海南省近岸海域水质状况见图7）对其样品及加标样品进行测定，测定结果见表19。由表中结果可知，四类海水加标样品均具有较高的回收率。因此，本方法适用于海南省区域内海水中氰化物的测定，适用性广。

表18 四种不同海水基体的差异

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 海水样品名称 | 定义 | 盐度范围 | 盐度变化情况 | 水质影响因素 |
| 远海海域样品 | 指距海岸线200海里以外的海域海水样品。 | 35%～36% | 稳定，基本无变化 | 降水量和蒸发量、温度等自然因素 |
| 近海海域样品 | 通常指距海岸线200海里以内的海域海水样品。 | 30%～34.5% | 变化幅度较小 | 河川径流入海、人类活动等 |
| 赶潮河段样品 | 指河口至潮区界的河段海水样品。 | <30% | 空间内剧烈变化 | 潮汐影响 |
| 入海河口样品 | 指河或者川流入海里的入口，即淡水和海水混合的区域海水样品 | <30% | 空间内剧烈变化 | 径流和外海潮流 |

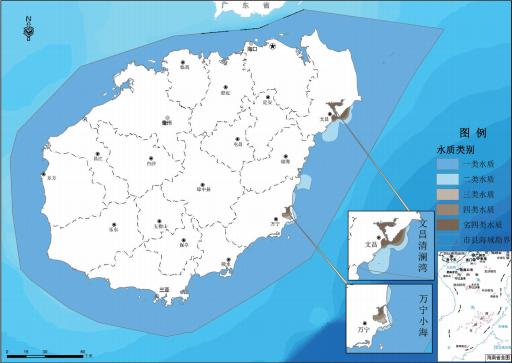
 **图7 2023年秋季海南省近岸海域水质状况图**

表19 方法精密度-不同类型海水样品测定

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 平行号 | | 远海海域海水（33‰） | | 近岸海域海水（30‰） | | 赶潮河段海水（13‰） | | 入海河口海水（20‰） | |
| 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 |
| 测定结果  （mg/L） | 1 | 0.0001 | 0.0111 | 0.0001 | 0.0103 | 0.0001 | 0.0199 | 0.0001 | 0.0210 |
| 2 | 0.0002 | 0.0100 | 0.0002 | 0.0092 | 0.0002 | 0.0191 | 0.0000 | 0.0228 |
| 3 | 0.0000 | 0.0098 | 0.0001 | 0.0115 | 0.0000 | 0.0201 | 0.0001 | 0.0210 |
| 4 | 0.0001 | 0.0095 | 0.0001 | 0.0109 | 0.0002 | 0.0222 | 0.0001 | 0.0215 |
| 5 | 0.0002 | 0.0097 | 0.0002 | 0.0099 | 0.0002 | 0.0203 | 0.0002 | 0.0230 |
| 6 | 0.0000 | 0.0110 | 0.0000 | 0.0107 | 0.0001 | 0.0197 | 0.0000 | 0.0190 |
| 平均值（mg/L） | | 0.0001 | 0.0102 | 0.0001 | 0.0104 | 0.0001 | 0.0202 | 0.0001 | 0.0214 |
| 加标量（mg/L） | | 0.0100 | | 0.0100 | | 0.0200 | | 0.0200 | |
| 标准偏差 | | 0.0006 | | 0.0008 | | 0.0011 | | 0.0010 | |
| 相对标准偏差（%） | | 6.9 | | 7.7 | | 5.4 | | 6.8 | |
| 加标回收率（%） | | 101 | | 103 | | 100 | | 106 | |

## 4.16 质量保证和质量控制

4.16.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析2个空白试样，空白试样的测定值应低于方法检出限。

4.16.2 标准曲线

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%。

4.16.3 精密度和正确度控制

根据 HJ 442 要求，每批样品应至少测定10%的平行双样，应至少测定10%的加标样品（或有证标准物质），实验室内精密度和正确度的参考标准，见表20。

表20 实验室质量控制参考标准

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 分析结果所在数量级（mg/L） | 精密度（%） | | | 准确度（%） | | |
| 平行双样相对偏差 | 实验室内相对标准偏 | 实验室间相对标准偏 | 加标  回收率 | 实验室内相对误差 | 实验室间相对误差 |
| 100 | 1.0 | ≤5 | ≤10 | 95～105 | ±5 | ±10 |
| 10 | 2.5 | ≤5 | ≤10 | 90～110 | ±5 | ±10 |
| 1 | 5 | ≤10 | ≤15 | 90～110 | ±10 | ±15 |
| 0.1 | 10 | ≤10 | ≤15 | 80～110 | ±10 | ±15 |
| 0.01 | 20 | ≤15 | ≤20 | 60～110 | ±15 | ±20 |
| 0.001 | 30 | ≤15 | ≤20 | 60～120 | ±15 | ±20 |
| 0.0001 | 50 | ≤20 | ≤25 | 60～120 | ±20 | ±25 |

## 4.17 注意事项

（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。

（2） 为避免盐分晶体堵塞管路，建议分析15~20个海水样品后进行管路酸洗2~3次。

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

（4） 有明显颗粒物或沉淀的样品进行适当处理后才上机分析。

（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。

（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。

# 5. 方法验证

## 5.1 方法验证方案

5.1.1 验证单位情况

本标准按照《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4号）、《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168-2020）的规定。选取6家通过计量认证或实验室认可的实验室进行方法验证，各实验室均具有氰化物测定的仪器设备，仪器设备覆盖我省主流仪器品牌，通过验证以确保本标准方法采用的分析技术、规定的各项技术指标准确可靠。参与方法验证的实验室分别是：海南省环境科学研究院、海口市生态环境监测站、五指山市生态环境监测站、陵水黎族自治县生态环境监测站 、澄迈县生态环境监测站、乐东黎族自治县生态环境监测站。

5.1.2 方法验证内容

按照《环境监测分析方法标准制修定技术导则》（HJ/T168-2020）的规定，组织六家有资质的实验室进行验证。验证样品为标准编制组统一分发给各验证实验室。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求完成方法验证报告。方法验证报告主要包括检出限、精密度、正确度等验证数据。

5.1.2.1 仪器参考条件

不同型号仪器的最佳测试条件不同，根据仪器使用说明书优化测量条件或参数，将仪器调节至最佳工作状态。

5.1.2.2 标准曲线的建立

量取适量标准系列溶液分别置于样品管中，从低浓度到高浓度依次进样分析，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。回归方程按公式（1）计算，曲线及相关系数为 y=bx+a，实际标准曲线应包含0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。

y=bx+a (1)

式中：y——测定信号值（峰面积）；

x——氰化物的质量浓度，mg/L；

a——标准曲线截距；

b——标准曲线斜率。

5.1.2.3 方法检出限和测定下限

根据HJ 168-2020中关于检出限的有关规定，空白试样中未检测出目标物的检出限确定法，配制浓度为0.005 mg/L 的氰化物标准溶液，按照样品的全部分析步骤进行测定，平行测定7次，按公式（3）计算检出限。如果连续测定7个样品，在99%的置信区间，此时t(n-1,0.99)=3.143。以4倍的样品检出限作为测定下限，即RQL=4×MDL。

MDL= t (n-1,0.99)×S （3）

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为n-1，置信度为99%时的分布（单侧）；

S——n次平行测定的标准偏差。

5.1.2.4 方法精密度

各验证实验室按实验步骤分别对人工海水及其加标样品进行测定，每个样品平行测定6次，并对测定值、实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限等各项参数进行了计算。

5.1.2.5 方法正确度及适用性验证

各验证实验室按实验步骤对有证标准物质（QCM-SW 0502301）、4类不同海水样品及其加标样品进行测定，平行测定6次，并对测定值、实验室内相对误差、实验室间相对误差、相对误差最终值等参数进行了计算。各验证实验室通过在实际海水样品中加入一定量的氰化物标准溶液，进行加标回收试验，计算其加标回收率。

## 5.2 方法验证过程

5.2.1 主要工作过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的分析人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。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符合方法相关要求。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。六家验证实验室依据《海水 氰化物的测定 异烟酸-巴比妥酸—分光光度法》验证方案，进行精密度、正确度验证实验，同时进行了检出限的相关实验。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

5.2.2 方法验证结论

《方法验证报告》见附件。

各实验室验证结果表明，方法检出限低于各类海水控制标准限值，能够满足测定需求，方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。

**（五）标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明**

本标准未涉及专利。

**（六）采用国际标准或国外先进标准的，说明采标程度，以及国内外同类标准水平的对比情况**

目前，关于水中氰化物的测定方法许多，有光度法、光谱法、连续流动法、流动注射法等。国内水中氰化物测定现行的标准分析方法见表5，国内相关分析方法研究见表6。

本标准主要海洋监测规范 第4部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）、《水质 氰化物的测定 流动注射-分光光度法》（HJ 823-2017）、《生活饮用水标准检验方法 第5部分：无机非金属指标》（GB/T 5750.5-2023）、《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）。对蒸馏试剂由“乙酸锌-酒石酸溶液”代替“磷酸溶液”等条件进行了实验论证，在方法性能指标（检出限、精密度、正确度、实际样品加标测定、方法比对）等方面进行试验，以获得适合海水水质标准的流动注射分析方法。验证结论显示，该方法具有普遍适用性，易于推广使用，且与主要国际组织和国家推荐使用的技术方法具有可比性。保证方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。

**（七）重大分歧意见的处理依据和结果**

由于本标准为地方性基本要求，在制定过程中经常与行业专家、地方有关部门、科研机构、高等院校、有关企业及其他单位等进行沟通，本标准文本未见重大分歧意见。

**（八）贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法、实施日期等）**

**1.组织措施**

由省生态环境厅牵头，加强组织领导和监督检查，确保标准的落实。

**2.技术措施**

开展对相关部门和人员的标准宣贯和培训工作，介绍本标准制订的原因、过程及意义，讲解本标准的主要技术内容及本标准实施过程中可能遇到的问题及解决办法，以求逐步在海南省各级有关单位及企业推广实施。

**3.过渡方法**

针对不同阶段的工作，制定合理的过渡措施，确保各项工作的顺利衔接。

**4.实施日期**

本文件正式发布实施之日起。

**（九）预期效果**

**1.社会效益**

流动注射分析法准确、快速地测定海水中氰化物，能更好的为环境保护和治理工作提供真实可靠的依据，为海南省海水质量管理提供决策支持，为海南自由贸易试验区和美好新海南建设提供重要技术保障，对促进海南岛的经济发展，具有重要的社会效益。

**2.生态效益**

开展海水中氰化物流动分析监测技术研究可为海南省海水污染治理提供科学依据，提升我省在海水氰化物监测、生态风险评估和管控方面的综合能力，积极地应对海洋污染，推进海南国家生态文明试验区建设，具有重要的生态效益。

**（十）其他应予说明的事项**

无。

# 参考文献

[1] HJ 484 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法.

[2] HJ 823 水质氰化物的测定 流动注射-分光光度法.

[3] GB17378 海洋监测规范 第4部分：海水分析.

[4] 郭玉文,李在田,丁铸昌.异烟酸-吡唑啉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.

[5] HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则.

[6] METHOD 335.3 Cyanide, Total (Colorimtric, Automated UV).

[7] Lenore S.Clesceri et.al, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition.

[8] IS0 14403-2002 Water quality-Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flowanalysis.

[9] EPA Method 9013 (Appendix to Method 9010)Cyanide Extraction Procedure for Solids and Oils.

[10] 李锐,李彦懿,肖得力.氰化物定量检测方法应用研究进展[J].药物分析杂志,2016,36(12):

2075-2083.

[11] 宗燕平,张秋丰,刘森.异烟酸-吡唑啉酮比色法测定海水氰化物实验条件的选择[J].海洋环境科学,2017,36(4):566-570.

[12] 罗龙娟，张勇，王海宇.异烟酸-巴比妥酸连续流动水质分析仪（AA3）法测定近岸海域海水中氰化物含量[J].资源节约与环保,2017，9(24):50-53.

[13] 余舒丹.流动注射-分光光度法测定近岸海域海水中总氰化物[J].广东化工,2019,46(17):

173-174.

[14] 王炜.连续流动分析仪与分光光度法测定海水氰化物[J].中国环境干部管理学院学报,2014，1008-813X(2014）02-0055-03.

[15] 仲崇波，王成功，陈炳辰.氰化物的危害及其处理方法综述[J].金属矿山，2001,MAY.

[16] 刘晓红.氰化物测定标准方法探讨[J].黄金，2019，1001－1277( 2019) 06－0071－04.

[17] Japanese Standards Association Mita MT Building, 3-13-12, Mita, Minato-ku，JIS K0126-2019 流动分析用通用规则，2019，JIS K 0126:2019.

[18]Japanese Standards Association ,Water quality -- Determination of cyanide -- Part 1:Determination of total cyanide;Part2:Determination of easy to free cyanide,2019,JIS K0400-38-10-1999,2019.

[19]Maria Ang61ica Bonadiman Matin, EdgardMoreira Ganzarolli, Arilson Lehmkuhl,Ivan Gonalves de Souza and RoldoRooseveltUrz6dode Queir6z ,Sequential determination of free and total cyanide by flow injection,1999,Journal of Automated Methods & Management in Chemistry, Vol. 21, No. (January-February 1999) pp. 23-26

[20] 李昭川,张明兴.河口和近海水体分类分区国内外研究进展.海洋环境科学.2024.10,第 43 卷第5期

# 附件

**方法验证报告**

方法名称： 海水 氰化物的测定 流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法

项目承担单位： 海南省生态环境监测中心

验证单位：海南省环境科学研究院、海口市生态环境监测站、五指山市生态环境监测站、陵水黎族自治县生态环境监测站 、澄迈县生态环境监测站

乐东黎族自治县生态环境监测站

项目负责人及职称： 蒙健娇（工程师）

通讯地址： 海南省海口市美兰区白驹大道98号

报告编写人及职称： 蒙健娇（工程师）、吴华（工程师）、钟悦（助理工程师）

报告日期： 2024年4月29日

# 1. 原始测试数据

## 1.1 实验室基本情况

参加验证的六家实验室及其人员、仪器使用情况、试剂使用情况及仪器使用条件等见附表1~附表3。i为实验室编号：1-海南省环境科学研究院、2-海口市生态环境监测站、3-五指山市生态环境监测站、4-陵水黎族自治县生态环境监测站、5-澄迈县生态环境监测站、6-乐东黎族自治县生态环境监测站。各验证单位于2023年9月起，按照本标准的验证方案开始验证。

**附表1 参加验证的单位及人员登记表**

| 实验室编号i | 验证单位 | 验证人员 | 性别 | 职务或职称 | 验证日期 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 海南省环境科学研究 | 曹小聪 | 男 | 工程师 | 2023.9.10~10.23 |
| 郝勤伟 | 男 | 工程师 |
| 2 | 海口市生态环境监测站 | 苏益皇 | 男 | 助理工程师 | 2023.9.20~10.23 |
| 郭昭财 | 男 | 助理工程师 |
| 3 | 五指山市生态环境监测站 | 白 川 | 男 | 工程师 | 2023.10.8~10.30 |
| 薛瑞瑞 | 女 | 工程师 |
| 4 | 陵水黎族自治县生态环境 监测站 | 陈国姬 | 女 | 工程师 | 2023.9.20~10.15 |
| 林悄悄 | 女 | 技术员 |
| 陈小雪 | 女 | 工程师 |
| 5 | 澄迈县生态环境监测站 | 林 琳 | 女 | 副站长 | 2023.9.1~9.25 |
| 何开长 | 男 | 工程师 |
| 朱有信 | 男 | 助理工程师 |
| 6 | 乐东黎族自治县生态环境 监测站 | 李丽捷 | 女 | 工程师 | 2023.9.15~10.30 |
| 吴华娇 | 女 | 助理工程师 |

**附表2 流动注射分析仪使用情况登记表**

| 实验室编号i | 仪器名称及型号 | 检测光程  /检测池 | 紫外灯  状态 | 定量方式  （峰面积或峰高） | 蒸馏温度 | 显色温度 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 吉天iFIA-7 | 600 nm  /10 mm | 关闭 | 峰面积 | 125℃ | 50℃ |
| 2 | 吉天iFIA-7 | 600 nm  /10 mm | 关闭 | 峰面积 | 125℃ | 50℃ |
| 3 | 宝德BDFIA-8000 | 600 nm  /10 mm | 关闭 | 峰面积 | 125℃ | 60℃ |
| 4 | 宝德BDFIA-8000 | 600 nm  /10 mm | 关闭 | 峰面积 | 125℃ | 60℃ |
| 5 | 宝德BDFIA-8000 | 600 nm  /10 mm | 关闭 | 峰面积 | 125℃ | 60℃ |
| 6 | 吉天iFIA-7 | 600 nm  /10 mm | 关闭 | 峰面积 | 125℃ | 50℃ |

**附表3 使用试剂登记表**

| 实验室编号i | 生产厂家、规格及纯度 | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氢氧化钠 | 无水磷酸二氢钾 | 氯胺-T | 巴比妥酸 | 异烟酸 | 酒石酸 | 乙酸锌 |
| 1 | 天津科密欧试剂，500g/瓶，GR | 天津科密欧试剂，500g/瓶，GR | 国药试剂，500g/瓶，AR | 阿拉丁试剂，100g/瓶，AR | 天津科密欧试剂，25g/瓶，AR | 西陇化工，500g/瓶AR | 国药试剂，500g/瓶，AR |
| 2 | 天津科密欧试剂，500g/瓶，GR | 国药试剂，500g/瓶，GR | 麦克林试剂，500g/瓶，AR | 阿拉丁试剂，100g/瓶，AR | 阿拉丁试剂，25g/瓶，AR | 广州化学试剂，500g/瓶，AR | 国药试剂，500g/瓶，AR |
| 3 | 天津科密欧试剂，500g/瓶，GR | 国药试剂，  500g/瓶，GR | 国药试剂，500g/瓶，AR | 阿拉丁试剂，25g/瓶，AR | 阿拉丁试剂，25g/瓶，AR | 广州化学试剂，500g/瓶，AR | 国药试剂，500g/瓶，AR |
| 4 | 天津科密欧试剂，500g/瓶，GR | 天津科密欧试剂，500g/瓶，GR | 国药试剂，500g/瓶，AR | 阿拉丁试剂，100g/瓶，AR | 天津科密欧试剂，25g/瓶，AR | 国药试剂，500g/瓶，AR | 天津科密欧试剂，500g/瓶，AR |
| 5 | 天津科密欧试剂，500g/瓶，GR | 天津科密欧试剂，500g/瓶，GR | 麦克林试剂，500g/瓶，AR | 阿拉丁试剂，25g/瓶，AR | 天津科密欧试剂，25g/瓶，AR | 天津科密欧试剂，500g/瓶，AR | 西陇化工，500g/瓶AR |
| 6 | 国药试剂，500g/瓶，GR | 天津科密欧试剂，500g/瓶，GR | 麦克林试剂，500g/瓶，AR | 阿拉丁试剂，100g/瓶，AR | 天津科密欧试剂，25g/瓶，AR | 广州化学试剂，500g/瓶，AR | 国药试剂，500g/瓶，AR |

## 1.2 方法检出限、测定下限数据

六家实验室对加标浓度为0.005 mg/L的空白加标样品按照样品分析的全部步骤进行处理和测定。按照HJ 168-2020计算方法检出限和测定下限，测定结果见附表4。

**附表4 各验证实验室方法检出限、测定下限测试数据 （t=3.143） （mg/L）**

| 实验室编号i | 测定结果 | | | | | | | 平均值 | 标准偏差*Si* | 检出限 | 测定  下限 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 0.0052 | 0.0047 | 0.0048 | 0.0051 | 0.0055 | 0.0053 | 0.0049 | 0.0051 | 0.0003 | 0.0009 | 0.0038 |
| 2 | 0.0052 | 0.0051 | 0.0046 | 0.0047 | 0.0051 | 0.0051 | 0.0049 | 0.0050 | 0.0002 | 0.0006 | 0.0025 |
| 3 | 0.0050 | 0.0047 | 0.0047 | 0.0055 | 0.0048 | 0.0051 | 0.0050 | 0.0050 | 0.0003 | 0.0009 | 0.0038 |
| 4 | 0.0049 | 0.0051 | 0.0052 | 0.0053 | 0.0051 | 0.0050 | 0.0050 | 0.0051 | 0.0001 | 0.0003 | 0.0013 |
| 5 | 0.0048 | 0.0056 | 0.0051 | 0.0052 | 0.0055 | 0.0052 | 0.0053 | 0.0052 | 0.0003 | 0.0009 | 0.0038 |
| 6 | 0.0051 | 0.0048 | 0.0054 | 0.0046 | 0.0053 | 0.0050 | 0.0051 | 0.0050 | 0.0003 | 0.0009 | 0.0038 |

## 1.3 方法精密度数据

六家实验室分别采用人工海水配制3个不同浓度（0.005 mg/L、0.04 mg/L、0.08 mg/L）的统一标准溶液平行测定6次，计算6次平行测定的平均值、标准偏差和相对标准偏差，测定结果见附表5。

**附表5 各验证实验室精密度数据 （mg/L）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号i | 加标量 | 测定结果 | | | | | | 平均值 | 标准偏差Si | 相对标准偏差RSDi(%) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | 0.005 | 0.0057 | 0.0055 | 0.0055 | 0.0053 | 0.0054 | 0.0055 | 0.0054 | 0.0001 | 1.85 |
| 0.040 | 0.0410 | 0.0426 | 0.0411 | 0.0420 | 0.0427 | 0.0417 | 0.0416 | 0.0007 | 1.68 |
| 0.080 | 0.0807 | 0.0816 | 0.0816 | 0.0816 | 0.0819 | 0.0810 | 0.0812 | 0.0005 | 0.62 |
| 2 | 0.005 | 0.0053 | 0.0052 | 0.0049 | 0.0049 | 0.0051 | 0.0055 | 0.0051 | 0.0002 | 3.90 |
| 0.040 | 0.0405 | 0.0399 | 0.0410 | 0.0404 | 0.0403 | 0.0403 | 0.0403 | 0.0003 | 0.74 |
| 0.080 | 0.0804 | 0.0808 | 0.0809 | 0.0807 | 0.0809 | 0.0805 | 0.0806 | 0.0002 | 0.25 |
| 3 | 0.005 | 0.0053 | 0.0054 | 0.0052 | 0.0054 | 0.0054 | 0.0053 | 0.0053 | 0.0001 | 1.90 |
| 0.040 | 0.0431 | 0.0413 | 0.0432 | 0.0436 | 0.0435 | 0.0435 | 0.0426 | 0.0009 | 2.11 |
| 0.080 | 0.0794 | 0.0832 | 0.0829 | 0.0878 | 0.0847 | 0.0858 | 0.0834 | 0.0029 | 3.48 |
| 4 | 0.005 | 0.0047 | 0.0047 | 0.0047 | 0.0047 | 0.0047 | 0.0047 | 0.0047 | 0.000 | 0.00 |
| 0.040 | 0.0387 | 0.0382 | 0.0387 | 0.0384 | 0.0384 | 0.0386 | 0.0387 | 0.0002 | 0.52 |
| 0.080 | 0.0781 | 0.0783 | 0.0791 | 0.0788 | 0.0796 | 0.0773 | 0.0787 | 0.0008 | 1.02 |
| 5 | 0.005 | 0.0049 | 0.0050 | 0.0048 | 0.0049 | 0.0048 | 0.0050 | 0.0049 | 0.0001 | 2.04 |
| 0.040 | 0.0404 | 0.0407 | 0.0399 | 0.0387 | 0.0402 | 0.0396 | 0.0399 | 0.0007 | 1.75 |
| 0.080 | 0.0789 | 0.0797 | 0.0797 | 0.0788 | 0.0805 | 0.0785 | 0.0794 | 0.0008 | 1.01 |
| 6 | 0.005 | 0.0054 | 0.0055 | 0.0056 | 0.0054 | 0.0054 | 0.0057 | 0.0054 | 0.0001 | 1.84 |
| 0.040 | 0.0436 | 0.0436 | 0.0439 | 0.0432 | 0.0439 | 0.0439 | 0.0431 | 0.0003 | 0.70 |
| 0.080 | 0.0844 | 0.0849 | 0.0849 | 0.0847 | 0.0849 | 0.0848 | 0.0841 | 0.0002 | 0.24 |

## 1.4 方法正确度测试数据

1.4.1 有证标准物质测定

六家实验室分别对氰化物标准物质浓度为197±29 μg/L进行6次平行测定，计算6次平行测定的平均值和相对误差，测定结果见附表6。

**附表6 各验证实验室正确度数据—有证标准物质测定 （**μg/L**）**

| 实验室编号i | 测定结果 | | | | | | 平均值 | 标准偏差*Si* | 相对误差(%) |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1\* | 200 | 200 | 198 | 200 | 199 | 204 | 200 | 2.04 | 1.5 |
| 1\*\* | 197 | 200 | 209 | 198 | 203 | 202 | 202 | 4.32 | 2.5 |
| 2\* | 200 | 200 | 198 | 200 | 200 | 201 | 200 | 0.98 | 1.5 |
| 2\*\* | 200 | 198 | 198 | 195 | 199 | 209 | 200 | 4.79 | 1.5 |
| 3\* | 200 | 205 | 208 | 202 | 204 | 205 | 204 | 2.76 | 3.6 |
| 3\*\* | 210 | 208 | 200 | 198 | 211 | 199 | 204 | 5.96 | 3.6 |
| 4\* | 220 | 218 | 216 | 220 | 221 | 220 | 219 | 1.83 | 11.2 |
| 4\*\* | 213 | 208 | 200 | 200 | 211 | 199 | 205 | 6.24 | 4.1 |
| 5\* | 202 | 211 | 214 | 211 | 198 | 205 | 207 | 6.18 | 5.1 |
| 5\*\* | 197 | 190 | 192 | 198 | 194 | 202 | 196 | 4.37 | -0.5 |
| 6\* | 192 | 190 | 199 | 200 | 197 | 190 | 195 | 4.55 | -1.0 |
| 6\*\* | 205 | 210 | 199 | 200 | 209 | 204 | 205 | 4.51 | 4.1 |

注：\*指氰化物标准物质稀释50倍后上机测定，\*\*指稀释5倍后上机测定。

1.4.2 实际样品及其加标样品加标测定

六家实验室分别对四种不同类型的海水样品及其加标样品进行6次平行测定，计算6次平行测定的平均值和加标回收率。测定结果见附表7~附表12。

**附表7 正确度数据—实际样品及其加标样品测定**

**验证单位：****海南省环境科学研究院**

**测试日期：** **2023年10月15日**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 平行样品编号 | | 近岸海域海水 | | 赶潮河段海水 | | 远海海域海水 | | 入海河口海水 | |
| 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 |
| 测定结果（mg/L） | 1 | 0.0006 | 0.0101 | 0.0005 | 0.0186 | 0.0005 | 0.0109 | 0.0006 | 0.0181 |
|
| 2 | 0.0005 | 0.0102 | 0.0004 | 0.0185 | 0.0005 | 0.0108 | 0.0008 | 0.0179 |
| 3 | 0.0005 | 0.0104 | 0.0005 | 0.0185 | 0.0004 | 0.0111 | 0.0007 | 0.0178 |
| 4 | 0.0006 | 0.0105 | 0.0005 | 0.0182 | 0.0005 | 0.0110 | 0.0005 | 0.0182 |
| 5 | 0.0004 | 0.0104 | 0.0005 | 0.0185 | 0.0005 | 0.0116 | 0.0006 | 0.0178 |
| 6 | 0.0006 | 0.0105 | 0.0004 | 0.0183 | 0.0004 | 0.0112 | 0.0008 | 0.0181 |
| 平均值 | | 0.0005 | 0.0103 | 0.0005 | 0.0184 | 0.0005 | 0.0111 | 0.0006 | 0.0180 |
| （mg/L） | |
| 加标量（mg/L） | | / | 0.010 | / | 0.020 | / | 0.010 | / | 0.020 |
| 加标回收率Pi（%） | | / | 98.1 | / | 89.8 | / | 106 | / | 86.8 |

**附表8 正确度验证—实际样品及其加标样品测定**

**验证单位：****海口市生态环境监测站**

**测试日期：** **2023年10月18日**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 平行样品编号 | | 近岸海域海水 | | 赶潮河段海水 | | 远海海域海水 | | 入海河口海水 | |
| 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 |
| 测定结果(mg/L) | 1 | 0.0005 | 0.0100 | 0.0005 | 0.0192 | 0.0005 | 0.0100 | 0.0005 | 0.0191 |
|
| 2 | 0.0005 | 0.0100 | 0.0005 | 0.0192 | 0.0005 | 0.0104 | 0.0005 | 0.0190 |
| 3 | 0.0005 | 0.0100 | 0.0005 | 0.0191 | 0.0005 | 0.0103 | 0.0005 | 0.0192 |
| 4 | 0.0005 | 0.0102 | 0.0005 | 0.0190 | 0.0005 | 0.0104 | 0.0005 | 0.0190 |
| 5 | 0.0005 | 0.0101 | 0.0005 | 0.0190 | 0.0005 | 0.0102 | 0.0005 | 0.0192 |
| 6 | 0.0005 | 0.0101 | 0.0005 | 0.0190 | 0.0005 | 0.0103 | 0.0005 | 0.0192 |
| 平均值 | | 0.0005 | 0.0101 | 0.0005 | 0.0191 | 0.0005 | 0.0103 | 0.0005 | 0.0191 |
| (mg/L) | |
| 加标量(mg/L) | | / | 0.010 | / | 0.020 | / | 0.010 | / | 0.020 |
| 加标回收率Pi（%） | | / | 96.0 | / | 93.0 | / | 98.0 | / | 93.1 |

**附表9 正确度验证—实际样品及其加标样品测定**

**验证单位：五指山市生态环境监测站**

**测试日期：2023年10月26~27日**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 平行样品编号 | | 近岸海域海水 | | 赶潮河段海水 | | 远海海域海水 | | 入海河口海水 | |
| 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 |
| 测定结果  (mg/L) | 1 | 0.0000 | 0.0092 | 0.0001 | 0.0204 | 0.0002 | 0.0099 | 0.0001 | 0.0224 |
| 2 | 0.0001 | 0.0091 | 0.0000 | 0.0208 | 0.0000 | 0.0099 | 0.0000 | 0.0226 |
| 3 | 0.0000 | 0.0090 | 0.0003 | 0.0216 | 0.0000 | 0.0098 | 0.0000 | 0.0229 |
| 4 | 0.0000 | 0.0092 | 0.0001 | 0.0210 | 0.0000 | 0.0098 | 0.0000 | 0.0226 |
| 5 | 0.0000 | 0.0092 | 0.0000 | 0.0206 | 0.0000 | 0.0093 | 0.0000 | 0.0221 |
| 6 | 0.0001 | 0.0090 | 0.0000 | 0.0217 | 0.0000 | 0.0094 | 0.0000 | 0.0220 |
| 平均值 | | 0.0000 | 0.0091 | 0.0001 | 0.0210 | 0.0000 | 0.0210 | 0.0000 | 0.0224 |
| (mg/L) | |
| 加标量(mg/L) | | / | 0.010 | / | 0.020 | / | 0.020 | / | 0.020 |
| 加标回收率Pi（%） | | / | 90.9 | / | 105 | / | 105 | / | 112 |

**附表10 正确度验证—实际样品及其加标样品测定**

**验证单位：陵水黎族自治县生态环境监测站**

**测试日期： 2023年10月 10 日**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 平行样品编号 | | 近岸海域海水 | | 赶潮河段海水 | | 远海海域海水 | | 入海河口海水 | |
| 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 |
| 测定结果(mg/L) | 1 | 0.0000 | 0.0102 | 0.0001 | 0.0194 | 0.0000 | 0.0103 | 0.0001 | 0.0191 |
|
| 2 | 0.0000 | 0.0103 | 0.0001 | 0.0191 | 0.0001 | 0.0100 | 0.0001 | 0.0186 |
| 3 | 0.0000 | 0.0104 | 0.0001 | 0.0198 | 0.0000 | 0.0097 | 0.0001 | 0.0186 |
| 4 | 0.0000 | 0.0101 | 0.0002 | 0.0191 | 0.0001 | 0.0098 | 0.0001 | 0.0187 |
| 5 | 0.0000 | 0.0100 | 0.0001 | 0.0190 | 0.0001 | 0.0095 | 0.0001 | 0.0185 |
| 6 | 0.0001 | 0.0099 | 0.0001 | 0.0189 | 0.0001 | 0.0097 | 0.0001 | 0.0195 |
| 平均值 | | 0.0000 | 0.0101 | 0.0001 | 0.0192 | 0.0000 | 0.0098 | 0.0001 | 0.0188 |
| (mg/L) | |
| 加标量(mg/L) | | / | 0.010 | / | 0.020 | / | 0.010 | / | 0.020 |
| 加标回收率Pi（%） | | / | 101 | / | 95.6 | / | 97.8 | / | 93.6 |

**附表11 正确度验证—实际样品及其加标样品测定**

**验证单位：****澄迈县生态环境监测站**

**测试日期： 2023年9月 14-15 日**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 平行样品编号 | | 近岸海域海水 | | 赶潮河段海水 | | 远海海域海水 | | 入海河口海水 | |
| 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 |
| 测定结果(mg/L) | 1 | 0.0000 | 0.0097 | 0.0002 | 0.0202 | 0.0002 | 0.0097 | 0.0001 | 0.0189 |
|
| 2 | 0.0004 | 0.0084 | 0.0000 | 0.0200 | 0.0002 | 0.0099 | 0.0000 | 0.0189 |
| 3 | 0.0001 | 0.0098 | 0.0002 | 0.0197 | 0.0002 | 0.0092 | 0.0001 | 0.0186 |
| 4 | 0.0001 | 0.0096 | 0.0002 | 0.0196 | 0.0002 | 0.0097 | 0.0000 | 0.0185 |
| 5 | 0.0000 | 0.0092 | 0.0003 | 0.0192 | 0.0002 | 0.0097 | 0.0000 | 0.0184 |
| 6 | 0.0002 | 0.0088 | 0.0001 | 0.0191 | 0.0003 | 0.0098 | 0.0001 | 0.0180 |
| 平均值 | | 0.0001 | 0.0092 | 0.0002 | 0.0196 | 0.0002 | 0.0096 | 0.0001 | 0.0185 |
| (mg/L) | |
| 加标量(mg/L) | | / | 0.010 | / | 0.020 | / | 0.010 | / | 0.020 |
| 加标回收率Pi（%） | | / | 91.0 | / | 97.3 | / | 94.4 | / | 92.4 |

**附表12 正确度验证—实际样品及其加标样品测定**

**验证单位：乐东黎族自治县生态环境监测站**

**测试日期： 2023年10月25~26日**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 平行样品编号 | | 近岸海域海水 | | 赶潮河段海水 | | 远海海域海水 | | 入海河口海水 | |
|  | | 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 | 本底值 | 加标样 |
| 测定结果(mg/L) | 1 | 0.0002 | 0.0102 | 0.0002 | 0.0232 | 0.0001 | 0.0100 | 0.0002 | 0.0232 |
|
| 2 | 0.0003 | 0.0101 | 0.0000 | 0.0230 | 0.0001 | 0.0100 | 0.0000 | 0.0233 |
| 3 | 0.0001 | 0.0105 | 0.0001 | 0.0220 | 0.0002 | 0.0092 | 0.0000 | 0.0226 |
| 4 | 0.0001 | 0.0103 | 0.0002 | 0.0226 | 0.0001 | 0.0097 | 0.0001 | 0.0227 |
| 5 | 0.0002 | 0.0100 | 0.0002 | 0.0222 | 0.0003 | 0.0098 | 0.0001 | 0.0222 |
| 6 | 0.0003 | 0.0095 | 0.0001 | 0.0221 | 0.0003 | 0.0096 | 0.0001 | 0.0221 |
| 平均值 | | 0.0002 | 0.0101 | 0.0001 | 0.0225 | 0.0002 | 0.0097 | 0.0001 | 0.0227 |
| (mg/L) | |
| 加标量(mg/L) | | / | 0.010 | / | 0.020 | / | 0.010 | / | 0.020 |
| 加标回收率Pi（%） | | / | 99.1 | / | 112 | / | 95.4 | / | 113 |

# 2 方法验证数据汇总

## 2.1方法检出限、测定下限汇总

本标准编制组及六家实验室进行了验证工作，按照验证方案，平行测定7次，计算出方法检出限及测定下限，数据汇总见附表13。在没有离群值的情况下，选取检出限最大值为方法检出限，检出限的4倍为测定下限，本标准测定的氰化物方法检出限定为0.001 mg/L，与HJ 823-2017方法检出限相当。

**附表13 检出限及测定下限数据汇总**

| 实验室编号i | 检出限（mg/L） | 测定下限（mg/L） |
| --- | --- | --- |
| 1 | 0.0001 | 0.0004 |
| 2 | 0.0001 | 0.0004 |
| 3 | 0.0006 | 0.0024 |
| 4 | 0.0002 | 0.0008 |
| 5 | 0.0003 | 0.0012 |
| 6 | 0.0002 | 0.0008 |
| 编制组 | 0.0003 | 0.0012 |
| 最终值 | 0.0010 | 0.0040 |

## 2.2 方法精密度数据汇总

六家实验室进行了验证工作，取三种不同浓度的试样，按照方法样品分析步骤进行分析，数据汇总见附表14，其相对标准偏差分别为0.9%~2.8%、0.5%~2.1%、0.2%~3.4%；重复性限为：0.0003 mg/L~0.0036 mg/L，再现性为0.0007 mg/L~0.0059 mg/L，结果表明：精密度指标能满足相关要求。

**附表14 标准样品精密度数据汇总 单位：**mg/L

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号i | 试样（0.005 ） | | | 试样（0.040 ） | | | 试样（0.080） | | |
|  | *Si* | *RSDi* |  | *Si* | *RSDi* |  | *Si* | *RSDi* |
| 1 | 0.0054 | 0.0001 | 1.85 | 0.0416 | 0.0007 | 1.68 | 0.0812 | 0.0005 | 0.62 |
| 2 | 0.0051 | 0.0002 | 3.90 | 0.0403 | 0.0003 | 0.74 | 0.0806 | 0.0002 | 0.25 |
| 3 | 0.0053 | 0.0001 | 1.90 | 0.0426 | 0.0009 | 2.11 | 0.0834 | 0.0029 | 3.48 |
| 4 | 0.0047 | 0.000 | 0.00 | 0.0387 | 0.0002 | 0.52 | 0.0787 | 0.0008 | 1.02 |
| 5 | 0.0049 | 0.0001 | 2.04 | 0.0399 | 0.0007 | 1.75 | 0.0794 | 0.0008 | 1.01 |
| 6 | 0.0054 | 0.0001 | 1.84 | 0.0431 | 0.0003 | 0.70 | 0.0841 | 0.0002 | 0.24 |
|  | 0.0051 | | | 0.0410 | | | 0.0812 | | |
| *S’* | 0.0003 | | | 0.0017 | | | 0.0021 | | |
| *RSD’* | 5.9 | | | 4.10 | | | 2.6 | | |
| 重复性限***r*** | 0.0003 | | | 0.0016 | | | 0.0036 | | |
| 再现性限*R* | 0.0008 | | | 0.0050 | | | 0.0068 | | |

## 2.3 方法正确度数据汇总

六家验证实验室分别对浓度为（0.197±0.029 ）mg/L的标准物质进行了6次平行测定，各实验室测定结果汇总见附表15，相对误差为-1.0%~11.2%，-0.5%~4.1%；相对误差最终值分别为3.64%±4.23%，2.54%±1.79%。同时，六家实验室分别对我省远海海域、近岸海域、赶潮河段、入海河口进行了加标测定，结果见附表16，加标回收率范围为86.8%~113%。能够满足相关要求。

**附表15 标准物质测定数据汇总 单位：**mg/L

| 实验室编号i | QCM-SW0502301（50倍） | | QCM-SW0502301（5倍） | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | RE*i* |  | RE*i* |
| 1 | 0.200 | 1.5 | 0.202 | 2.5 |
| 2 | 0.200 | 1.5 | 0.200 | 1.5 |
| 3 | 0.204 | 3.6 | 0.204 | 3.6 |
| 4 | 0.219 | 11.2 | 0.205 | 4.1 |
| 5 | 0.207 | 5.1 | 0.196 | -0.5 |
| 6 | 0.195 | -1.0 | 0.205 | 4.1 |
| （%） | 3.64 | | 2.54 | |
| （%） | 4.23 | | 1.79 | |

**附表16 实际样品加标测定数据汇总**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号i | 近岸海域海水 | 赶潮河段海水 | 远海海域海水 | 入海河口海水 |
| 加标0.0100mg/L | 加标0.0200mg/L | 加标0.0100mg/L | 加标0.0200mg/L |
| 加标回收率*Pi*（%） | | | |
| 1 | 98.1 | 89.8 | 106.3 | 86.8 |
| 2 | 96.0 | 93.0 | 98.0 | 93.1 |
| 3 | 90.9 | 105 | 105 | 112 |
| 4 | 101 | 95.6 | 97.8 | 93.6 |
| 5 | 91.0 | 97.3 | 94.4 | 92.4 |
| 6 | 99.1 | 112 | 95.4 | 113 |
| *`P*（%） | 96.0 | 98.7 | 99.5 | 98.5 |
| *S`P*（%） | 4.3 | 8.2 | 5.0 | 11.2 |

## 2.4 校准曲线数据汇总

通过对六家实验室标准曲线测试数据进行汇总，本标准曲线浓度范围为0.0020 mg/L~0.1000 mg/L，虽然不同品牌型号的仪器灵敏度不同，但是曲线的线性系数均≥0.9990，各验证实验室曲线数据汇总，见附表17。

**附表17 校准曲线**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室编号i | 标准曲线 | 相关系数 |
| 1 | Y=0.0686X-0.0296 | 0.9998 |
| 2 | Y=0.0691X-0.0285 | 0.9997 |
| 3 | Y=3.7361X+0.555 | 0.9997 |
| 4 | Y=3.2621X+0.365 | 0.9999 |
| 5 | Y=8.6725X-0.0111 | 0.9999 |
| 6 | Y=0.0543X+0.043 | 0.9999 |

# 3 方法验证结论

编制组在汇总验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍，六家实验室验证结果表明：

## 3.1检出限及测定下限

六家实验室验证结果表明，流动注射—异烟酸-巴比妥酸分光光度法的方法检出限为0.001 mg/L，测定下限为0.004 mg/L。方法检出限能够满足《海水水质标准》(GB 3097-1997)标准中氰化物限值的要求。

## 3.2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。

## 3.3正确度

六家实验室分别对氰化物浓度为（0.197±0.029 ） mg/L的标准物质进行测定（稀释50倍、5倍）进行了测定。相对误差为-1.0%~11.2%，-0.5%~4.1%；相对误差最终值分别为3.64%±4.23%，2.54%±1.79%。

六家实验室分别对远海海域、近岸海域、赶潮河段、入海河口海水进行了加标测定（加标量0.010 mg/L，0.020 mg/L）。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)%。

本方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。