

附件五：

《土壤 氰化物的测定 分光光度法》

（征求意见稿）

编制说明

《土壤 氰化物的测定 分光光度法》编制组

二〇一二年五月

项目名称：土壤 氰化物的测定 分光光度法

项目统一编号：1012

项目承担单位：上海市环境监测中心

编制组主要成员：谢争、潘虹、曾嘉、李俊、方爱红、曹健梅、黄文

标准所技术管理负责人：戴天有

标准处项目负责人：何俊

目 录

1 项目背景.....	2
1.1 任务来源.....	2
1.2 工作过程.....	2
2 标准制修订的必要性分析.....	3
2.1 氰化物的理化性质和环境危害.....	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	4
2.3 污染物分析方法的最新进展.....	4
3 国内外相关分析方法研究.....	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.....	5
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	5
4.1 标准制（修）订的基本原则.....	5
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	6
4.3 标准制修订的技术路线.....	6
5 方法研究报告.....	9
5.1 方法研究的目标.....	9
5.2 方法的适用范围.....	9
5.3 规范性引用文件.....	9
5.4 术语和定义.....	9
5.5 方法原理.....	9
5.6 试剂和材料.....	9
5.7 仪器和设备.....	9
5.8 样品.....	9
5.9 分析步骤.....	12
5.10 结果计算与表示.....	13
5.11 精密度和准确度.....	14
5.12 质量保证和质量控制.....	14
5.13 废弃物的处理.....	14
6 方法验证.....	15
6.1 方法验证方案.....	15
6.2 方法验证过程.....	15
6.3 方法验证数据统计.....	16
7 与开题报告的差异说明.....	16
8 标准的实施建议.....	16
9 参考文献.....	16
附件 1 方法验证报告	

《土壤 氰化物的测定 分光光度法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

《土壤 氰化物的测定》标准制订项目由2009年国家环境保护部（环办函[2009]221号）《关于开展2009年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》下达。项目编号为1012。

《土壤 氰化物的测定》标准制订项目由上海市环境监测中心承担。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组

2009年6月，上海市环境监测中心接到制定《土壤 氰化物的测定》任务后，成立了标准编制小组。小组成员中包括具有标准制定经验的同志和具有实验室分析工作经验的同志。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

2009年7-9月，标准编制小组根据制修订项目计划要求，开展了国内外相关标准和文献资料的调研工作，经过对收集资料的研究分析，初步确定标准方法建立的技术路线。

（3）组织专家论证，确定标准制定路线

2010年4月，在北京组织专家论证会，论证委员会通过了该标准的开题论证，提出了具体修改意见和建议：标准名称变更为《土壤 氰化物的测定 分光光度法》，包括吡啶—巴比妥酸分光光度法、异烟酸—吡啶啉酮分光光度法和异烟酸—巴比妥酸分光光度法；方法内容注意与HJ 484—2009和相关国家环境保护标准相衔接；方法验证工作使用有证标准物质和多种有代表性的实际样品验证方法参数，实验室间验证采用有证标准物品、统一样品和各验证单位自备实际样品；细化质量保证和质量控制条款，包括空白实验、平行样和基体加标的频次和指标等。

（4）研究建立标准方法，进行标准方法验证试验

2009年10月-2010年6月，标准编制小组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及其他标准制定的要求，参照HJ 484-2009、HJ/T 350-2007附录B、ISO 11262:2003标准，确定了实验方法，并进行方法前处理条件的选择、方法精密度、准确度及检出限的测定等大量的实验研究，确定最佳实验条件，编制了《土壤 氰化物的测定 分光光度法》方法验证方案。

（5）方法验证工作

2010年7月, 根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010)的要求, 组织了6家不同级别的实验室进行了方法验证。于2010年11月底收回了全部验证报告, 2010年12月进行了数据的汇总和数据的梳理分析工作, 编写完成了《土壤 氰化物的测定 分光光度法》验证汇总报告。

(6) 编写标准征求意见稿和编制说明

2010年12月, 编写《土壤 氰化物的测定 分光光度法》的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 氰化物的理化性质和环境危害

2.1.1 氰化物的基本理化性质

氰化物是一种含有氰基(-C≡N)的化合物, 可分为无机氰化物和有机氰化物两种。常见的无机氰化物有简单氰化物、络合氰化物, 硫氰酸盐等; 有机氰化物有乙腈、丙腈、丁腈和丙烯腈等腈类化合物。这里主要介绍无机氰化物的性质。

简单氰化物有: 氰(CN)₂、氢氰酸(HCN)、氰化钠(NaCN)、氰化钾(KCN)、氰化钙[Ca(CN)₂]等。络合氰化物有铜氰络合物[Cu(CN)₂·2-]、锌氰络合物[Zn(CN)₄·2-]、金氰络合物[Au(CN)₂·-]、银氰络合物[Ag(CN)₂·-]等。简单氰化物和络合氰化物都容易解离, 释放出有毒的氰根(CN⁻)。

硫氰酸盐有: NaCNS、KCNS、AgCNS、Cu(CNS)₂、Na₂Cu(CNS)(CN)₃等。由于硫氰化物中的硫氰根(CNS⁻)比较稳定, 不易分解, 因此硫氰酸盐是无毒的化合物。

氰化物是一种剧毒物质, 人若口服0.1g氰化钠或0.12g氰化钾或0.05g氢氰酸, 瞬间就能死亡。对其他动物或牲畜的致死剂量更小。例如, 氰化物对鱼的致死浓度为0.04×0.1mg/L。

2.1.2 氰化物的环境危害

氰化物广泛存在于自然界, 尤其是生物界。土壤中也普遍含有氰化物, 并随土壤的深度增加而递减, 其含量为0.003~0.130mg/kg, 天然土壤中的氰化物主要是来自土壤腐殖质。

人类的活动也导致氰化物的形成。环境中的氰化物主要来自工业“三废”, 也有来自于含氰的杀虫剂或药剂污染, 但以前者为主。汽车尾气和香烟的烟雾中都含有氰化氢, 燃烧某些塑料也会产生氰化氢。氢氰酸是制造丙烯腈的原料, 每生产10吨丙烯腈约排放50—100公斤氢氰酸。氰化钠、氰化钾用于金属电镀、矿石浮选、染料, 制药、金属着色、铂金精炼等工业。显而易见, 水域一旦被氰化物污染, 其后果不堪设想。由于工业活动的影响, 许多地点的土壤也遭到了氰化物的污染。有文献报道, 主要以铁氰化物和亚铁氰化物 [Fe(CN)₆·3- + Fe(CN)₆·4-]存在的络合氰化物的迁移, 对于环境和人类健康危害起着重要的作用[1]。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

土壤环境质量标准是对污染物在土壤中的最高容许含量所作的规定。土壤中的污染物主要通过水、食物链进入人体，因此，土壤质量标准中所列的主要是在土壤中不易降解和危害较大的污染物。目前，从世界范围来讲，土壤质量标准的制订工作开始比较晚，只有苏联、日本等国家制订了项目不多的土壤质量标准。苏联土壤质量标准中列有DDT、六六六、砷、敌百虫等十多个项目。日本有关土壤环境监测标准的制定始于20世纪70年代，1970年颁布农用地土壤污染防治法以及土壤质量环境标准和分析方法。根据土壤环境功能之中的保护农作物生长功能的观点，1991年8月修订了镉等10项标准，1994年2月增加挥发性有机化合物（VOC）、农药等15项土壤环境限制标准。2001年从保护地下水涵养功能和水质净化功能的角度增加了氟和硼2项监测指标。目前日本的土壤环境标准有27项监测指标，其中对氰化物的要求是溶出试样溶液中不得检出总氰。

在我国的现行的环境质量标准中，涉及土壤指标的主要有《土壤环境质量标准》（GB 15618-1995）和《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ/T 350-2007）。日前得知《土壤环境质量标准》（GB 15618-1995）已经进行了修订，还在征求意见中。其中土壤无机污染物的环境质量二级标准限值中对氰化物是有规定的，其相应的分析方法也应尽快建立。

表1 氰化物土壤环境质量标准

标准名称	标准限值
日本土壤环境质量标准	总氰 溶出标准：不得检出
GB 15618-1995 《土壤环境质量标准》	无
HJ/T 350-2007 《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》	总氰化物 A级： 0.9 mg/kg B级： 8 mg/kg
GB 15618-2009 《土壤环境质量标准》（征求意见稿）	氰化物（自由态，以CN计） 农业用地： 1.0 mg/kg 居住用地： 240 mg/kg 商业及工业用地： 1000 mg/kg

2.3 污染物分析方法的最新进展

测定水中氰化物的方法较多，有荧光法、分光光度法、离子选择性电极法、离子色谱法、冷原子吸收测汞间接测定法和流动注射分析法等。

流动注射分析是70年代中期诞生并迅速发展起来的溶液自动在线处理及测定的现代分析技术，它具有分析速度快，准确度、精密度高，重现性好，检出限低，检测浓度范围大，自动进样，自动稀释，操作简单，样品和试剂消耗量小等特点，并且样品全封闭蒸馏、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，是现今水质检测中比较先进的检测手段，只是仪器价格比较昂贵。

分光光度法作为一种基本常规的方法在环境监测领域被广泛运用。《水质 氰化物的测定》(GB 7486-87)(GB 7487-87)是国内水质监测的首选方法，而土壤中氰化物测定则缺少相应的标准。有文献报道，柳德华等[2]采用在乙酸锌、酒石酸介质中蒸馏土壤样品中氰化物，用2.5%氢氧化钠碱溶液吸收，采用具有较高灵敏度的吡啶-吡啶啉酮分光光度法测定生态地球化学调查土壤样品中氰化物。徐月梅等[3]采用加硫酸预蒸馏，异烟酸-吡啶啉酮分光光度法测定土壤中总氰化物。

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

国外关于土壤中氰化物的分析方法有：

国际标准化组织标准ISO 11262-2003适用于鉴定原样土样，并且明确说明了两种鉴定易释放和络合氰化物的量化法。指出易释放氰化物不一定要作为首要检测对象，络合氰化物也非常重要。事实上，在测定总氰化物含量时，可以省略掉第一步的蒸馏。吡啶-巴比妥酸光度法适用于原始潮湿土样氰化物含量在0.5mg/kg-50mg/kg的样本；硝酸银指示剂滴定法用于原始潮湿土样氰化物含量大于50mg/kg的样本。

美国环境保护局标准则将氰化物的分析从预处理、特殊基体提取和检测分成三个标准，分别做了规范，分别是：总氰化物和易释放氰化物—蒸馏(EPA 9010C-2004)、从固体和油中提取氰化物的方法(EPA 9013C-2004)、滴定法和分光光度法测定氰化物(EPA 9014-1996)。

3.2 国内相关分析方法研究

国内有关土壤中氰化物的分析方法有：

《展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)》(HJ/T 350-2007附录B)方法是异烟酸-吡啶啉酮分光光度法。

《城市污水处理厂污泥检验方法》CJ/T 221-2005(9)方法是蒸馏后吡啶-巴比妥酸光度法，此方法适用于城市污水处理厂和城市其他污泥中易释放氰化物的测定。

《城市污水处理厂污泥检验方法》CJ/T 221-2005(10)方法是蒸馏后异烟酸-吡啶啉酮分光光度法，此方法适用于城市污水处理厂和城市其他污泥中总氰化物和易释放氰化物的测定。

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

本方法标准的制订本着符合《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函(2009)10号)要求的原则，力求达到方法的检出

限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求；方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本方法标准将根据《土壤环境质量标准》的要求，参考ISO 11262、HJ/T 350、CJ/T 221和HJ 484等方法，建立适用于土壤中氰化物的测定方法，方法包含易释放氰化物（简称氰化物）和总氰化物的测定。方法的主要技术内容包含在两种不同的pH条件下蒸馏加碱处理的土壤样品，再以异烟酸—巴比妥酸分光光度法测定氰化物含量的方法，而分别得到易释放氰化物和总氰化物的结果。方法检出限为0.01mg/kg，测定下限为0.04 mg/kg，可同时满足即将颁布的《土壤环境质量标准》（GB 15618-2009）中农业用地氰化物1.0 mg/kg的标准限值和《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ/T 350-2007）A级限值0.9 mg/kg的监测能力要求。

4.3 标准制修订的技术路线

根据无机氰化物的理化性质以及分析特点，拟参照水质标准，本土壤标准将氰化物分为易释放氰化物和总氰化物而分别测定。其定义分别为：

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

总氰化物是指在pH<2磷酸介质中，二价锡和二价铜存在下，加热蒸馏，能形成氰化氢的氰化物，包括全部简单氰化物(多为碱金属和碱土金属的氰化物，铵的氰化物)和绝大部分络合氰化物(锌氰络合物、铁氰络合物、镍氰络合物、铜氰络合物等)，不包括钴氰络合物。

在易释放氰化物的样品预处理方面，ISO 11262方法采用邻苯二甲酸氢钾控制pH=4.0后加热回流，同时加硫酸锌抑制氰离子从复杂氰化物中释放出来。CJ/T 221和HJ/T 350均采用和水质方法相同的用酒石酸控制酸度，并加锌盐进行加热蒸馏，不同的是前者用硝酸锌，后者用乙酸锌。

在总氰化物的样品预处理方面，ISO 11262方法采用加磷酸控制pH<2后加热回流，同时加入二价锡和二价铜以抑制硫化物的干扰并加速复杂氰化物的分解。CJ/T 221方法采用磷酸控制酸度，并加EDTA二钠进行加热蒸馏，利用金属离子与EDTA 络合能力比与氰离子络合能力强的特点，使复杂氰化物离解出氰离子。在本标准的制订中将对这两种方法进行了比较。表2列出了几个方法标准中氰化物的不同制备方法。

表2 氰化物试样制备方法

方法标准	预处理方法	
	易释放氰化物	总氰化物

ISO 11262:2003	pH=4蒸馏，加硫酸锌、邻苯二甲酸氢钾	pH<2蒸馏，加硫酸铜、磷酸
EPA9010C/9014	滴加次氯酸钠溶液使游离氰氯化后测总氰	pH<2蒸馏，加氯化镁、硫酸
HJ/T 350-2007	pH=4蒸馏，加乙酸锌、酒石酸	——
CJ/T 221-2005	pH=4蒸馏，加硝酸锌、酒石酸	pH<2蒸馏，加EDTA二钠、磷酸
HJ 484-2009	pH=4蒸馏，加硝酸锌、酒石酸	pH<2蒸馏，加EDTA二钠、磷酸

在分析阶段，容量法和分光光度法均是氰化物的常规分析方法，由于容量法检出限高，适用于大于50mg/kg的土样分析，不符合环境标准的检测要求，故本标准不将其列入，而只考虑分光光度法。表3列出了《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）标准中三个分光光度法的特点。

表3 三个分光光度法特点

方法名称	检出限 mg/L	方法概述	优缺点
吡啶-巴比妥酸 分光光度法	0.002	用酚酞做指示剂，用盐酸调节pH，红色到无色，加5ml磷酸缓冲溶液；40℃水浴20min显色	酸度控制繁琐，吡啶恶臭、毒性大
异烟酸-吡啶啉酮 分光光度法	0.004	直接加5ml磷酸缓冲溶液；25℃~35℃水浴中放置40min显色	显色温度影响大、时间长，试剂有毒
异烟酸-巴比妥酸 分光光度法	0.001	直接加5ml磷酸缓冲溶液；15℃下25min，25℃下15min，30℃下10min显色	一般室温下即可显色

三个方法中异烟酸—巴比妥酸分光光度法具有检出限低，方法简便稳定的优点，是实验室水质氰化物分析的首选方法，故此次标准编制分析测定数据均使用异烟酸—巴比妥酸法而得。

技术路线图见图1。

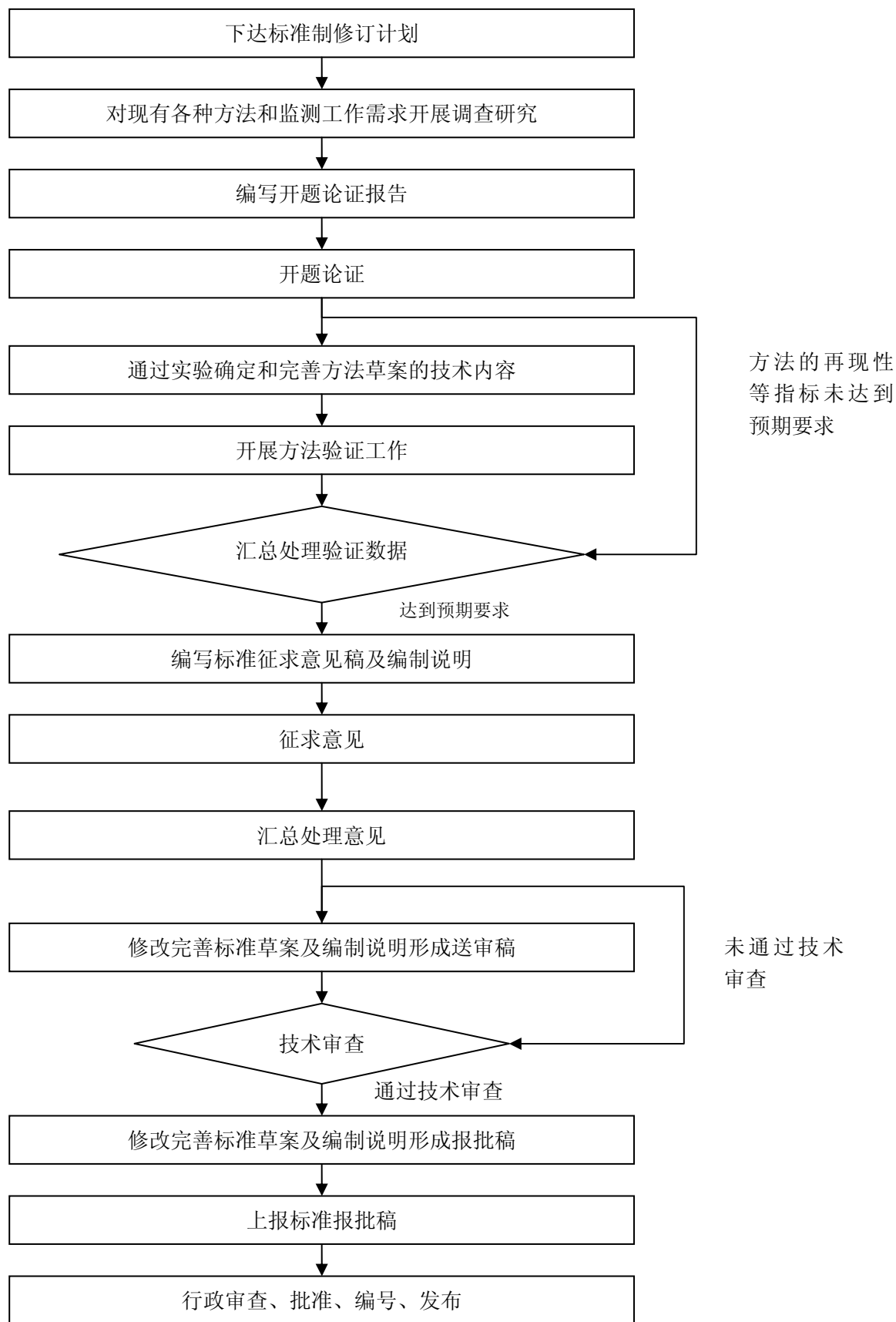


图1 标准编制技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

- (1) 确定方法的适用范围。
- (2) 参考HJ 484-2009的方法，编写标准文本。
- (3) 通过实验和验证确定方法的可行性和适用性。

5.2 方法的适用范围

本标准的使用范围根据任务书的要求，规定了土壤中氰化物的测定，其中氰化物和总氰化物可根据不同预处理条件予以分别测定。并依据现行环境质量标准限值的规定，确定以分光光度法进行测定，方法的检出限满足相关标准的要求。

5.3 规范性引用文件

本标准只对于采集到的样品如何进行取样进行了规定，样品的采集方法引用了《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)的标准；土壤水分的测定引用了《土壤水分测定法》(NY/T 52-1987)。

5.4 术语和定义

引用了《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009)中的描述，考虑到与质量标准的对应，将易释放氰化物(easily liberatable cyanide)简称为氰化物(cyanide)。

5.5 方法原理

根据测试方法的验证结果，氰化物引用了《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009)中的描述，总氰化物引用了《土壤质量 氰化物的测定》(ISO 11262:2000)中的描述。

5.6 试剂和材料

引用了《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009)中的部分描述。

5.7 仪器和设备

引用了《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009)中的部分描述，其中氰化物的标准溶液配制方法是用氰化钾固体溶解，而且需要用硝酸银进行标定。众所周知，氰化钾是剧毒品，它的购买需要特别资质，一般很不容易取得。而现在从国家标准物质中心可以购得其研制的水中氰成分分析标准物质，这大大方便了分析人员的使用，并且提供了量值溯源。所以本标准制订中只保留了购买氰化物标准溶液，而不再保留氰化钾配制方法。如需自行配制，可按《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009)执行。

5.8 样品

5.8.1 采集与保存

关于新鲜样品的保存,《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)中9.1规定“对于易分解或易挥发等不稳定组分的样品要采取低温保存的运输方法,并尽快送到实验室分析测试。测试项目需要新鲜样品的土样,采集后用可密封的聚乙烯或玻璃容器在4℃以下避光保存,样品要充满容器。避免用含有待测组分或对测试有干扰的材料制成的容器盛装保存样品,测定有机污染物用的土壤样品要选用玻璃容器保存”。表9-1中氰化物的保存条件是“聚乙烯或玻璃容器,在4℃以下可保存2天”。《土壤质量 氰化物的测定》(ISO 11262:2000)中规定样品“需保存在玻璃瓶或聚乙烯瓶中,以不影响分析为准。10℃以下避光保存,保质期48小时”。两者基本相同,本标准采用HJ/T 166中的规定。

5.8.2 试样的制备

5.8.2.1 称量

取样对样品的分析有很大的影响,但一直以来标准中对这一过程不够明确,本次标准编制希望能够改善这一现象,将样品称量和转移至蒸馏器中的要求进行了细化,并针对土壤样品的特点提出质量保证的要求。

5.8.2.2 试样的制备

(1) 验证样品的研制

由于自然环境中不易取得有明显检出氰化物的土壤样品,故本次标准制定中参考了一些文献资料^{[7][8]},确定采用以下方法制备了土壤氰化物的验证样品。

- a. 采集郊区农田土壤原始样品装入塑料袋中,在洁净房间内铺放塑料布摊开样品进行自然风干。
- b. 用陶瓷研钵将土样粉碎后过 100 目尼龙筛,再进行反复均匀。
- c. 样品 2,称取 1000g 土样浸入含有 500 μ g 的碱性氰化钾和 500 μ g 的铁氰化钾的混合溶液中,用翻转浸提仪进行充分翻转浸提 18h。
- d. 样品 3,称取 1500g 土样浸入含有 100 μ g 的碱性氰化钾溶液中,用翻转浸提仪进行充分翻转浸提 18h。
- e. 在洁净房间内铺放塑料布摊开样品再进行自然风干,粉碎后在过 100 目尼龙筛,制成的样品充分混匀后分装于 250ml 广口棕色玻璃瓶中。
- f. 对研制的样品进行均匀性、稳定性检验。

(2) 总氰化物试样的制备

编制组在标准制定前期工作中考虑参照水质总氰化物方法,向样品中加入磷酸和 EDTA 二钠,在 pH<2 的条件下加热蒸馏。在对标准样品和 2 个实际样品进行测定后发现对于含有络合氰化物的土样测定结果不太理想。遂改用 ISO11262 方法,向样品中加入磷酸和氯化亚锡和硫酸铜,同样在 pH<2 的条件下加热蒸馏,测定结果见表 4。

表 4 总氰化物测定结果

平行号		样品					
		样品 2		样品 3		标样	
		方法 1	方法 2	方法 1	方法 2	方法 1	方法 2
测定结果 mg/kg	1	0.321	0.427	0.238	0.203	9.98	19.4
	2	0.462	0.474	0.215	0.215	10.3	21.7
	3	0.321	0.437	0.205	0.239	9.98	20.9
	4	0.285	0.438	0.286	0.227	10.7	19.1
	5	0.368	0.462	0.262	0.238	9.27	18.0
	6	0.333	0.462	0.180	0.262	10.1	19.1
平均值		0.348	0.450	0.231	0.231	10.1	19.7
标准偏差		0.062	0.018	0.039	0.021	0.47	1.4
相对标准偏差		17.7	4.1	17.0	8.9	4.7	6.9
注：方法 1 为加入磷酸和 EDTA 二钠，在 pH<2 的条件下加热蒸馏							
方法 2 为加入磷酸和氯化亚锡和硫酸铜，在 pH<2 的条件下加热蒸馏							

从表4结果可见，利用金属离子与EDTA 络合能力比与氰离子络合能力强的特点，使络合氰化物离解出氰离子，这一方法对水质样品可行，但对于土壤样品则无法使络合氰化物完全分解，故课题组决定采用ISO 11262方法，以磷酸控制酸度，加入二价锡和二价铜以抑制硫化物的干扰并且催化络合氰化物分解。

(3) 氰化物试样的制备

因为氰化物的释放与吸收与 pH 值紧密相关,ISO 11262:2000 采取的是每个样品都另取一份测定 pH 值，并用 HCl 或 NaOH 调节至中性，记录下所用 HCl 或 NaOH 的量，然后在氰化物的释放步骤中加入相同的量，再加入 pH 缓冲溶液来保证蒸馏过程中的 pH 值。这一方法虽然可以很好地控制所需 pH 条件，但实际操作中步骤较多，操作不便。借鉴了水质分析方法，一般是加入保存剂后会统一调节至一个 pH，分析时只要针对这一 pH 进行调节控制到所需条件即可。

pH 值调节试验结果见图 2:

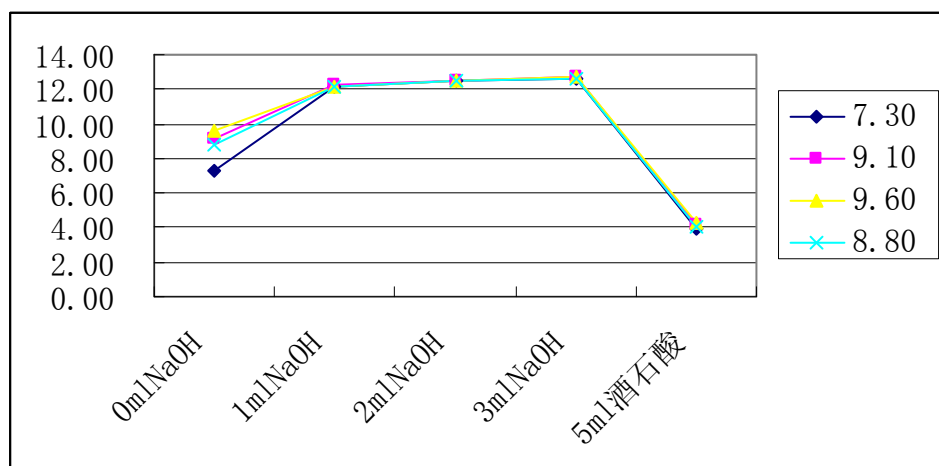


图 2 pH 值调节试验

从图 2 可见，不同 pH 值的土壤经过添加 3ml10%NaOH，再统一加入 5ml 酒石酸后，pH 值均能调节至 4.0 左右。以此方法控制 pH 值进行氰化物试样的制备，对标准样品和 2 个实际样品进行测定，结果见表 5。

表 5 氰化物和总氰化物测定结果

平行号		样品					
		样品 2		样品 3		标样	
		氰化物	总氰化物	氰化物	总氰化物	氰化物	总氰化物
测定 结果 mg/kg	1	0.203	0.427	0.215	0.203	1.19	19.4
	2	0.227	0.474	0.227	0.215	1.22	21.7
	3	0.227	0.437	0.261	0.239	1.19	20.9
	4	0.215	0.438	0.239	0.227	1.36	19.1
	5	0.203	0.462	0.203	0.238	1.28	18.0
	6	0.191	0.462	0.215	0.262	1.19	19.1
平均值 (mg/kg)		0.211	0.450	0.227	0.231	1.24	19.7
标准偏差(mg/kg)		0.015	0.018	0.021	0.021	0.069	1.4
相对标准偏差 (%)		6.9	4.1	9.2	8.9	5.6	6.9

从表 5 中数据可以看出，控制不同的 pH 值，氰化物和总氰化物可以得到不同的测定结果。根据样品的不同基体特性，总氰化物的测定结果均大于等于氰化物的测定结果。由于标准样品证书没有给出氰化物的确定值，所以无法了解其准确程度。但从样品 3 的测试结果来看，由于样品 3 是只添加了氰化钾标准溶液制备而成的，其氰化物和总氰化物的测定值相同，故可以证实氰化物测试的准确度。

5.9 分析步骤

5.9.1 校准曲线的绘制

《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》HJ 484-2009 中的 3 个分光光度法均适用于本标准中试样的测定。课题组分析了 3 个方法的优缺点后，以异烟酸-巴比妥酸分光光度法进行了本次标准制定中氰化物的数据测定，并针对 HJ 484-2009 中不符合 HJ 168-2010 要求之处进行了修改。

HJ 484-2009 方法 3 异烟酸-巴比妥酸分光光度法 27.1.1 校准曲线的绘制是“取 8 支 25ml 具塞比色管，分别加入氰化钾标准使用溶液 0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00ml，再加入氢氧化钠溶液 10ml”。其中有不妥之处，一是氰化钾标准使用溶液浓度为 1.00mg/L，则校准曲线对应的浓度分别为：0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00 和 5.00 μ g，计算成水样浓度曲线第一点是 0.01mg/L，这个是检出限 0.001mg/L 的 10 倍了，与 HJ 168-2010 要求的校准曲线的第一点是测定下限（检出限的 4 倍）不符合；二是加入标准溶液后，再加 10ml 氢氧化钠溶液，再加入后面的 5.0ml 磷酸盐缓冲溶液和 6.0ml 异烟酸-巴比妥酸显色剂，溶液总体积超出了 25ml。

现根据 HJ 168-2010 要求，将校准曲线的绘制修改如下：取 8 支 25ml 具塞比色管，分别加入氰化钾标

准使用溶液 ($\rho=0.500\text{mg/L}$) 0.00、0.10、0.30、1.00、2.00、4.00、8.00和10.00ml, 再加入氢氧化钠溶液至10ml。按此要求绘制校准曲线见表6。

表6 校准曲线

	1	2	3	4	5	6	7	8
加入量 (ml)	0.00	0.10	0.30	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00
含量 (μg)	0.00	0.05	0.15	0.50	1.00	2.00	4.00	5.00
吸光度	0.000	0.007	0.023	0.083	0.163	0.329	0.674	0.849
校准曲线	$y = 0.170x - 0.003$							

检出限、测定下限测定结果见表7。

表7 检出限、测定下限测定结果

平行样品编号	试样 (0.005 mg/L)	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0065
	2	0.0065
	3	0.0071
	4	0.0065
	5	0.0071
	6	0.0065
	7	0.0065
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.0067	
标准偏差 S (mg/L)	0.00032	
t 值	3.143	
检出限 (mg/L)	0.001	
测定下限 (mg/L)	0.004	

5.9.2 空白试验

根据土壤样品分析的特点, 一般应扣除全程序空白, 即空白试验应包含蒸馏步骤。故在试样的制备一节中增加了空白试验试样“B”的制备, 并与样品同步测定。

5.10 结果计算与表示

按照HJ 168-2010要求, 梳理了标准中各个步骤涉及到物料的名称, 主要是样品、试样、试料等名词的正确运用。

土壤中氰化物质量浓度 $\rho(\text{mg} / \text{kg})$, 以氰离子(CN^-)计, 按式 (1) 计算:

$$\rho = \frac{A - A_0 - a}{b} \times \frac{V_1}{V_2} \quad (1)$$

式中:

ρ ——氰化物 (105°C干重) 的质量浓度, 单位为毫克每千克;

A ——试料“ A ”的吸光度;

A_0 ——空白试料“B”的吸光度；

a ——校准曲线截距；

b ——校准曲线斜率；

V_1 ——试样“A”的体积，ml；

V_2 ——试料“A”的体积，ml；

m ——称取样品的重量，g；

f ——样品中水分的含量，%。

当测量结果小于1mg/kg，结果保留到小数点后2位；当测量结果大于1mg/kg，结果保留三位有效数字。

5.11 精密度和准确度

精密度和准确度结果通过方法验证而得，详见附件1《方法验证报告》。

5.12 质量保证和质量控制

根据土壤氰化物分析的特点，列出了相适应的四条要求，平行样和加标样的控制范围是根据方法验证结果而得。

5.12.1 空白试验

空白试验的氰化物含量（试样“B”的测定值）不能大于方法检出限，否则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。

5.12.2 平行样测定

每批样品应做 10~20%的平行样分析，其总氰化物的相对偏差一般控制在小于15%，氰化物的相对偏差一般控制在小于25%。

5.12.3 加标样测定

加标物的形态应该和待测物的形态相同。氰化物的加标物使用氰化钾标准溶液，总氰化物的加标物可使用铁氰化钾标准溶液（配制与标定见标准附录A）。加标后的样品与待测样品同步处理。

每批样品要有10~20%的加标样分析。加标量一般控制在待测物含量的0.5~2倍，并保证加标后的样品吸光度不超过方法测定上限的90%。加标回收率一般应控制在70~120%之间。

5.12.4 有证标准物质

定期使用有证标准物质进行检验。有条件的话可每批样品进行一次有证标准物质的测定，或当测定条件发生较大改变时，通过有证标准物质的测定进行检验。

5.13 废弃物的处理

鉴于氰化物是剧毒物质，增加了废物处理要求。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证的实验室、实验人员

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表8。

表8 验证实验室基本情况

实验室号	实验室名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1	江苏省环境监测中心	章勇	男	31	工程师	环境监测	9年
2	南京市环境监测中心站	陆喜红	女	28	工程师	无机化学	3年
		朱晓蕾	女	27	助理工程师	环境工程	4年
3	苏州市环境监测中心站	杨倩	女	37	工程师	材料工程	14年
		沈莹	女	25	助理工程师	环境工程	2年
4	上海市浦东新区环境监测站	储燕萍	女	37	工程师	应用化学	18年
		沈丽萍	女	30	工程师	环境监测	8年
5	上海市普陀区环境监测站	李寅寅	女	25	助理工程师	环境工程	3年
		张纯淳	男	25	助理工程师	环境科学	3年
6	上海纺织节能环保中心	顾婷婷	女	23	业务主管	环保	3年

6.1.2 方法验证的方案

编制组根据HJ 168 的要求编写了《土壤 氰化物的测定 分光光度法 方法验证方案》，主要技术要求如下：

(1) 方法检出限：测定浓度为0.005mg/L的试样，剔除离群值后将各自的7次测定结果计算其标准偏差S，此时检出限 $MDL=S \times 3.143$ 。

(2) 方法的测定下限：参照HJ168，以4倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

(3) 方法精密度：对有证标样（Lot#7036-06）、2个实际样品（样品2和样品3）和1个当地实际土壤样品（样品1，在备注中说明土壤类型，为方便说明请在黑钙土、棕壤、红壤和褐土中选一），按全程序对每个样品分别进行氰化物和总氰化物的平行测定6次，分别计算每个样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

(4) 方法准确度：对2个实际样品（样品2和样品3）和1个当地实际土壤样品（样品1）中加入一定量的标准溶液进行测定，氰化物的加标测定加入氰化物标准溶液，总氰化物的加标测定加入铁氰化钾标准溶液。按全程序每个加标样品平行测定6次，分别计算每个样品的加标回收率。

6.2 方法验证过程

首先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，参加验证的操作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应符合方法相关要求。

6.3 方法验证数据统计

- (1) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据经过检验无异常值，全部采用。
- (2) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见附件1《方法验证报告》。

7 与开题报告的差异说明

开题时编制组因为容量法的检出限过高，没有将其列入土壤中氰化物标准制定中，而且只限制了异烟酸-巴比妥酸分光光度法测定土壤中氰化物。开题论证会专家意见是同意容量法不列入标准，分光光度法直接引用HJ 484-2009的三个方法，故现在标准名称变更为《土壤 氰化物的测定 分光光度法》。水质标准中的易释放氰化物以氰化物这个名称出现在本标准中，与质量标准中的名称相对应。同时根据验证结果将总氰化物的试样制备方法确定为ISO 11262方法，而不是原先的延用水质总氰化物方法。

8 标准的实施建议

本标准中氰化物的测定内容包含氰化物和总氰化物，质量标准中也有氰化物和总氰化物之分，为方便标准使用，建议标准名称变更为《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》。

9 参考文献

- [1] 《Solubility of Cyanide in Contaminated Soils》1994（4）
- [2] 柳德华，分光光度法测定地球化学调查土壤样品中氰化物，湖北地矿，2003（6）
- [3] 徐月梅，土壤中总氰化物分析方法的研究，环境监测，1998（5）
- [4] 孙乐接，异烟酸-巴比妥酸法测定水中总氰化物，湖南有色金属，2000（7）
- [5] 廖建萍，两种方法测定质控水样中氰化物的比较，环境与健康杂志，2002（11）
- [6] 陈忠，浅谈测定水体中氰化物两种方法的比较，高校理科研究
- [7] 陈超五，ESS系列环境土壤标样的研制，中国环境监测，1990（6）
- [8] 李保民，环境土壤标准物质的研究与制备，环境科学，1994（1）

方法验证报告

方法名称：土壤 氰化物的测定 分光光度法

项目承担单位：上海市环境监测中心

验证单位：江苏省环境监测中心、南京市环境监测中心站、苏州市环境监测中心站、上海市浦东新区环境监测站、上海市普陀区环境监测站、上海纺织节能环保中心

项目负责人及职称：谢争（高级工程师）

通讯地址：上海市南丹路 1 号 电话：021- 24011919

报告编写人及职称：潘虹（高级工程师）

报告日期：2010 年 12 月 30 日

1. 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表1 参加验证人员情况登记表

实验室号	验证实验室	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1	江苏省环境监测中心	章勇	男	31	工程师	环境监测	9年
2	南京市环境监测中心站	陆喜红	女	28	工程师	无机化学	3年
		朱晓蕾	女	27	助理工程师	环境工程	4年
3	苏州市环境监测中心站	杨倩	女	37	工程师	材料工程	14年
		沈莹	女	25	助理工程师	环境工程	2年
4	上海市浦东新区监测站	储燕萍	女	37	工程师	应用化学	18年
		沈丽萍	女	30	工程师	环境监测	8年
5	上海市普陀区监测站	李寅寅	女	25	助理工程师	环境工程	3年
		张纯淳	男	25	助理工程师	环境科学	3年
6	上海纺织节能环保中心	顾婷婷	女	23	业务主管	环保	3年

附表2 使用仪器情况登记表

实验室号	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
1	紫外可见分光光度计	TU-1800	00-181-80-111	合格
2	紫外可见分光光度计	TU-1810DSPC	17-1881-01-0009	正常
3	紫外可见分光光度计	HARH DR5000	120885	良好
4	紫外可见分光光度计	UV-1240	A10934000795YS	良好
5	紫外可见分光光度计	TU-1901	17-1901-01-0377	良好
6	紫外可见分光光度计	TU-1810D	17-1882-01-0016	正常

附表3 使用试剂及溶剂登记表

实验室号	名称	生产厂家、规格	备注
1	氰标准物质	佛山市化工试验厂 AR	
	巴比妥酸	美国ACROS公司, GR	
	异烟酸	中国惠兴生化试剂有限公司(上海) LR	
2	氰标准物质		
	巴比妥酸		
	异烟酸		
3	氰标准物质	上海市计量测试技术研究院GBW(E)080115	
	巴比妥酸	Fluka AR	
	异烟酸	国药集团化学试剂有限公司 AR	
4	氰标准物质	上海市计量测试技术研究院 国家二级标准物质	
	巴比妥酸	美国ACROS公司, GR	
	异烟酸	中国惠兴生化试剂有限公司(上海) LR	
5	氰标准物质	上海市计量测试技术研究院	
	巴比妥酸	进口分装, 测氰专用	

	异烟酸	上海试剂二厂 LR	
6	氰标准物质	上海市计量测试技术研究院	
	巴比妥酸	美国ACROS公司, GR	
	异烟酸	国药集团化学试剂有限公司 AR	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表4-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：

实验室号 1		试样 (0.005mg/L)	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0054	
	2	0.0059	
	3	0.0054	
	4	0.0065	
	5	0.0059	
	6	0.0065	
	7	0.0059	
平均值 \bar{X}_i (mg/L)		0.0059	
标准偏差Si (mg/L)		0.00045	
t值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.001	
检出限 (mg/kg)		0.01	
测定下限 (mg/kg)		0.04	

附表4-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：南京市环境监测站

测试日期：2010.8.17

实验室号 2		试样 (0.005mg/L)	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0040	
	2	0.0046	
	3	0.0040	
	4	0.0040	
	5	0.0040	
	6	0.0040	
	7	0.0040	
平均值 \bar{X}_i (mg/L)		0.0041	
标准偏差Si (mg/L)		0.00023	
t值		3.143	

检出限 (mg/L)	0.001	
检出限 (mg/kg)	0.01	
测定下限 (mg/kg)	0.04	

附表4-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：苏州市环境监测站

测试日期：2010.8.22

实验室号 3		试样 (0.005mg/L)	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.004	
	2	0.004	
	3	0.004	
	4	0.004	
	5	0.005	
	6	0.004	
	7	0.004	
平均值 \bar{X}_i (mg/L)		0.004	
标准偏差Si (mg/L)		0.00038	
t值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.001	
检出限 (mg/kg)		0.01	
测定下限 (mg/kg)		0.04	

附表4-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市浦东新区监测站

测试日期：2010.9.14

实验室号 4		试样 (0.005mg/L)	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.003	
	2	0.003	
	3	0.004	
	4	0.003	
	5	0.003	
	6	0.003	
	7	0.003	
平均值 \bar{X}_i (mg/L)		0.003	
标准偏差Si (mg/L)		0.00038	
t值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.001	
检出限 (mg/kg)		0.01	
测定下限 (mg/kg)		0.04	

附表4-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市普陀区监测站

测试日期：2010.9.9

实验室号 5		试样 (0.005mg/L)	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.005	
	2	0.005	
	3	0.006	
	4	0.005	
	5	0.005	
	6	0.005	
	7	0.005	
平均值 \bar{X}_i (mg/L)		0.005	
标准偏差Si (mg/L)		0.00038	
t值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.001	
检出限 (mg/kg)		0.01	
测定下限 (mg/kg)		0.04	

附表4-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海纺织节能环保中心

测试日期：2010.9.10

实验室号 6		试样 (0.005mg/L)	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0042	
	2	0.0045	
	3	0.0046	
	4	0.0047	
	5	0.0044	
	6	0.0045	
	7	0.0048	
平均值 \bar{X}_i (mg/L)		0.0045	
标准偏差Si (mg/L)		0.00020	
t值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.001	
检出限 (mg/kg)		0.01	
测定下限 (mg/kg)		0.04	

1.3 方法精密度测试数据

附表5-1 精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：

实验室号 1		试样					
		浓度A (样品3)		浓度B (样品2)		浓度C (标样)	
		总氰化物	氰化物	总氰化物	氰化物	总氰化物	氰化物
测定结果 (mg/kg)	1	0.176	0.143	0.386	0.154	21.4	1.29
	2	0.132	0.132	0.397	0.154	22.0	1.38
	3	0.165	0.176	0.430	0.143	21.4	1.46
	4	0.231	0.154	0.441	0.165	24.7	1.40
	5	0.209	0.187	0.419	0.154	22.9	1.40
	6	0.220	0.198	0.419	0.143	22.4	1.32
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		0.189	0.165	0.415	0.152	22.5	1.38
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.038	0.026	0.020	0.008	1.2	0.06
相对标准偏差 RSD_i		20	16	4.9	5.4	5.5	4.4

附表5-2 精密度测试数据

验证单位：南京市环境监测站

测试日期：2010.8.10-2010.11

实验室号 2		试样					
		浓度A (样品3)		浓度B (样品2)		浓度C (标样)	
		总氰化物	氰化物	总氰化物	氰化物	总氰化物	氰化物
测定结果 (mg/kg)	1	0.173	0.170	0.444	0.158	28.9	1.88
	2	0.173	0.170	0.428	0.171	26.3	2.11
	3	0.185	0.183	0.472	0.158	28.6	1.82
	4	0.191	0.183	0.428	0.197	27.9	1.72
	5	0.185	0.183	0.416	0.171	26.8	2.05
	6	0.196	0.196	0.416	0.171	28.4	1.85
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		0.184	0.181	0.434	0.171	27.8	1.90
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.009	0.010	0.021	0.014	1.0	0.15
相对标准偏差 RSD_i		4.9	5.5	4.8	8.2	3.8	7.7

附表5-3 精密度测试数据

验证单位：苏州市环境监测站

测试日期：2010.9.3-11

实验室号 3		试样					
		浓度A (样品3)		浓度B (样品2)		浓度C (标样)	
		总氰化物	氰化物	总氰化物	氰化物	总氰化物	氰化物

测定结果 (mg/kg)	1	0.175	0.170	0.365	0.182	19.2	1.19
	2	0.159	0.170	0.397	0.158	18.9	1.19
	3	0.175	0.158	0.365	0.182	18.9	1.22
	4	0.190	0.170	0.381	0.182	18.7	1.22
	5	0.206	0.170	0.381	0.158	18.9	1.16
	6	0.175	0.158	0.365	0.195	19.0	1.16
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		0.180	0.166	0.376	0.176	18.9	1.19
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.016	0.006	0.013	0.015	0.2	0.03
相对标准偏差 RSD_i		8.9	3.8	3.5	8.5	0.9	2.2

附表5-4 精密度测试数据

验证单位：上海市浦东新区监测站

测试日期：2010.9.25-10.21

实验室号 4		试样					
		浓度A (样品3)		浓度B (样品2)		浓度C (标样)	
		总氰化物	氰化物	总氰化物	氰化物	总氰化物	氰化物
测定结果 (mg/kg)	1	0.178	0.128	0.387	0.174	23.4	1.37
	2	0.180	0.180	0.438	0.161	22.9	1.17
	3	0.167	0.180	0.490	0.134	24.5	1.13
	4	0.167	0.167	0.516	0.148	21.9	1.24
	5	0.206	0.180	0.451	0.174	26.3	1.29
	6	0.219	0.167	0.516	0.188	19.9	1.12
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		0.186	0.167	0.466	0.163	23.2	1.22
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.021	0.020	0.051	0.020	2.2	0.10
相对标准偏差 RSD_i		12	12	11	12	9.5	8.1

附表5-5 精密度测试数据

验证单位：上海市普陀区监测站

测试日期：2010.9.13-27

实验室号 5		试样					
		浓度A (样品3)		浓度B (样品2)		浓度C (标样)	
		总氰化物	氰化物	总氰化物	氰化物	总氰化物	氰化物
测定结果 (mg/kg)	1	0.225	0.204	0.395	0.262	20.9	1.27
	2	0.216	0.215	0.382	0.294	21.1	1.34
	3	0.238	0.192	0.407	0.272	21.6	1.30
	4	0.204	0.204	0.352	0.238	21.0	1.32
	5	0.227	0.216	0.362	0.272	21.3	1.39
	6	0.215	0.204	0.385	0.248	21.4	1.21

平均值 \bar{X}_i (mg/kg)	0.221	0.206	0.380	0.264	21.2	1.30
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.012	0.009	0.020	0.020	0.3	0.06
相对标准偏差 RSD_i	5.4	4.4	5.3	7.6	1.2	4.8

附表5-6 精密度测试数据

验证单位：上海纺织节能环保中心

测试日期：2010.9.15

实验室号 6		试样					
		浓度A (样品3)		浓度B (样品2)		浓度C (标样)	
		总氰化物	氰化物	总氰化物	氰化物	总氰化物	氰化物
测定结果 (mg/kg)	1	0.170	0.162	0.457	0.170	24.1	1.93
	2	0.171	0.173	0.353	0.167	24.2	1.90
	3	0.172	0.168	0.453	0.176	25.1	1.92
	4	0.170	0.176	0.356	0.162	24.9	1.90
	5	0.176	0.173	0.371	0.159	25.0	1.92
	6	0.172	0.167	0.365	0.170	24.8	1.91
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		0.172	0.170	0.392	0.167	24.7	1.91
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.002	0.005	0.049	0.006	0.4	0.01
相对标准偏差 RSD_i		1.2	2.9	12	3.7	1.7	0.6

1.4 方法准确度测试数据

(1) 有证标准物质/标准样品测定结果

由于目前能够买到的是进口的氰化物标准，只给出了总氰化物的标准值为 25.7mg/kg，证书上列出的可接受范围是 2.57 mg/kg -35.8 mg/kg，相对应的百分含量是 10.0%-139%。参与验证的六个实验室对这 1 个标样同时进行了总氰化物和氰化物的测定，测试数据结果见附表 6-1~附表 6-6。

附表6-1 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：

实验室号 1		标样		备注
		总氰化物	氰化物	
测定结果 (mg/kg)	1	21.4	1.29	
	2	22.0	1.38	
	3	21.4	1.46	
	4	24.7	1.40	
	5	22.9	1.40	
	6	22.4	1.32	

平均值 \bar{X}_i (mg/kg)	22.5	1.38	
有证标准物质浓度 (mg/kg)	25.7	—	
相对误差REi	-12.5	—	

附表6-2 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：南京市环境监测站

测试日期：2010.8.10-2010.11

实验室号 2		标样		备注
		总氰化物	氰化物	
测定结果 (mg/kg)	1	28.9	1.88	
	2	26.3	2.11	
	3	28.6	1.82	
	4	27.9	1.72	
	5	26.8	2.05	
	6	28.4	1.82	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		27.8	1.90	
有证标准物质浓度 (mg/kg)		25.7	—	
相对误差REi		8.2	—	

附表6-3 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：苏州市环境监测站

测试日期：2010.8.25-26

实验室号 3		标样		备注
		总氰化物	氰化物	
测定结果 (mg/kg)	1	19.2	1.19	
	2	18.9	1.19	
	3	18.9	1.22	
	4	18.7	1.22	
	5	18.9	1.16	
	6	19.0	1.16	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		18.9	1.19	
有证标准物质浓度 (mg/kg)		25.7	—	
相对误差REi		-26	—	

附表6-4 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：上海市浦东新区监测站

测试日期：2010.9.25-28

实验室号 4		标样		备注
		总氰化物	氰化物	
测定结果 (mg/kg)	1	23.4	1.37	
	2	22.9	1.17	
	3	24.5	1.13	
	4	21.9	1.24	
	5	26.3	1.29	
	6	19.9	1.12	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		23.2	1.22	
有证标准物质浓度 (mg/kg)		25.7	—	
相对误差REi		-9.7	—	

附表6-5 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：上海市普陀区监测站

测试日期：2010.9.9-10

实验室号 5		标样		备注
		总氰化物	氰化物	
测定结果 (mg/kg)	1	20.9	1.27	
	2	21.1	1.34	
	3	21.6	1.30	
	4	21.0	1.39	
	5	21.3	1.32	
	6	21.4	1.21	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		21.2	1.30	
有证标准物质浓度 (mg/kg)		25.7	—	
相对误差REi		-18	—	

附表6-6 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：上海纺织节能环保中心

测试日期：2010.9.22

实验室号 6		标样		备注
		总氰化物	氰化物	
测定结果 (mg/kg)	1	24.1	1.93	
	2	24.2	1.90	
	3	25.1	1.92	
	4	24.9	1.90	
	5	25.0	1.92	
	6	24.8	1.91	

平均值 \bar{X}_i (mg/kg)	24.7	1.91	
有证标准物质浓度 (mg/kg)	25.7	—	
相对误差REi	-3.9	—	

(2) 实际样品加标测试数据

附表7-1 实际样品加标测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心
测试日期：

实验室号 1		实际样品（总氰化物）					
		样品1		样品3		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	0.028	0.573	0.176	1.23	0.386	2.12
	2	0.033	0.590	0.132	1.34	0.397	2.18
	3	0.022	0.562	0.165	1.31	0.430	2.13
	4	0.017	0.601	0.231	1.37	0.441	2.09
	5	0.033	0.612	0.209	1.29	0.419	2.01
	6	0.033	0.584	0.220	1.31	0.419	2.03
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/kg)		0.028	0.587	0.189	1.31	0.415	2.09
加标量 μ (μg)		6.00		6.00		8.00	
加标回收率Pi		93.2		93.4		104.8	
实验室号 1		实际样品（氰化物）					
		样品1		样品3		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	0.017	0.303	0.143	0.871	0.154	0.694
	2	0.022	0.314	0.132	0.826	0.154	0.727
	3	0.011	0.287	0.176	0.904	0.143	0.749
	4	0.011	0.309	0.154	0.915	0.165	0.716
	5	0.028	0.320	0.187	0.893	0.154	0.705
	6	0.022	0.309	0.198	0.893	0.143	0.716
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/kg)		0.018	0.307	0.165	0.883	0.152	0.718
加标量 μ (μg)		3.00		4.00		3.00	
加标回收率Pi		96.1		89.8		94.3	

附表7-2 实际样品加标测试数据

验证单位：南京市环境监测站
测试日期：2010.8.18-2010.11

实验室号 2		实际样品（总氰化物）		
		样品1	样品3	样品2

		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	0.078	0.542	0.173	1.24	0.444	1.92
	2	0.092	0.490	0.173	1.26	0.428	1.94
	3	0.065	0.516	0.185	1.21	0.472	2.07
	4	0.078	0.503	0.191	1.22	0.428	1.76
	5	0.072	0.523	0.185	1.27	0.416	1.79
	6	0.085	0.497	0.196	1.20	0.416	1.76
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/kg)		0.078	0.512	0.184	1.23	0.434	1.87
加标量 μ (μg)		6.00		6.00		8.00	
加标回收率 P_i		72.3		87.2		89.8	
实验室号 2		实际样品 (氰化物)					
		样品1		样品3		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	0.024	0.411	0.170	0.758	0.158	0.584
	2	0.030	0.417	0.170	0.758	0.171	0.596
	3	0.036	0.440	0.183	0.745	0.158	0.609
	4	0.060	0.446	0.183	0.770	0.197	0.621
	5	0.030	0.393	0.183	0.770	0.171	0.596
	6	0.054	0.440	0.196	0.745	0.171	0.609
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/kg)		0.039	0.424	0.181	0.758	0.171	0.602
加标量 μ (μg)		5.00		4.00		3.00	
加标回收率 P_i		77.0		72.1		71.8	

附表7-3 实际样品加标测试数据

验证单位：苏州市环境监测站

测试日期：2010.9.3-18

实验室号 3		实际样品 (总氰化物)					
		样品1		样品3		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	0.127	0.710	0.175	1.33	0.365	2.02
	2	0.143	0.667	0.159	1.29	0.397	1.94
	3	0.127	0.675	0.175	1.29	0.365	1.90
	4	0.127	0.694	0.190	1.25	0.381	1.92
	5	0.143	0.675	0.206	1.24	0.381	1.90
	6	0.143	0.679	0.175	1.25	0.365	1.92
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/kg)		0.135	0.683	0.180	1.28	0.376	1.93
加标量 μ (μg)		6.00		6.00		8.00	
加标回收率 P_i		91.3		91.7		97.1	
实验室号 3		实际样品 (氰化物)					

		样品1		样品3		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	0.122	0.481	0.170	0.900	0.182	0.742
	2	0.134	0.499	0.170	0.876	0.158	0.730
	3	0.134	0.505	0.158	0.900	0.182	0.706
	4	0.122	0.487	0.170	0.888	0.182	0.693
	5	0.122	0.481	0.170	0.912	0.158	0.706
	6	0.134	0.474	0.158	0.852	0.195	0.742
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/kg)		0.128	0.488	0.166	0.888	0.176	0.720
加标量 μ (μg)		4.00		4.00		3.00	
加标回收率 P_i		90.0		90.2		90.7	
注：样品1为棕壤，含土率71.5%							

附表7-4 实际样品加标测试数据

验证单位：上海市浦东新区监测站

测试日期：2010.9.25-10.21

实验室号 4		实际样品（总氰化物）					
		样品1		样品3		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	0.020	0.729	0.178	1.61	0.387	2.22
	2	0.020	0.598	0.180	1.65	0.438	1.75
	3	0.020	0.609	0.167	1.61	0.490	2.42
	4	0.020	0.681	0.167	1.60	0.516	2.39
	5	0.040	0.738	0.206	1.50	0.451	2.30
	6	0.040	0.695	0.219	1.67	0.516	2.46
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/kg)		0.027	0.675	0.186	1.61	0.466	2.26
加标量 μ (μg)		6.00		6.00		8.00	
加标回收率 P_i		108.0		118.7		112.1	
实验室号 4		实际样品（氰化物）					
		样品1		样品3		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	0.013	0.288	0.128	0.890	0.174	0.712
	2	0.020	0.300	0.180	0.890	0.161	0.738
	3	0.020	0.316	0.180	0.890	0.134	0.738
	4	0.013	0.306	0.167	0.916	0.148	0.698
	5	0.013	0.302	0.180	0.904	0.174	0.765
	6	0.020	0.328	0.167	0.954	0.188	0.738
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/kg)		0.016	0.307	0.167	0.907	0.163	0.732
加标量 μ (μg)		3.00		4.00		3.00	

加标回收率Pi	97.0	92.5	94.8
---------	------	------	------

附表7-5 实际样品加标测试数据

验证单位：上海市普陀区监测站

测试日期：2010.9.13-28

实验室号 5		实际样品（总氰化物）					
		样品1		样品3		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	0.574	1.06	0.225	1.31	0.395	1.83
	2	0.638	1.14	0.216	1.33	0.382	1.84
	3	0.621	1.12	0.238	1.33	0.407	1.84
	4	0.685	1.13	0.204	1.34	0.352	1.84
	5	0.603	1.14	0.227	1.33	0.362	1.83
	6	0.678	1.17	0.215	1.31	0.385	1.82
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/kg)		0.633	1.13	0.221	1.32	0.380	1.83
加标量 μ (μg)		6.00		6.00		8.00	
加标回收率Pi		82.8		91.6		90.6	
实验室号 5		实际样品（氰化物）					
		样品1		样品3		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	0.334	0.595	0.204	0.959	0.262	0.765
	2	0.247	0.562	0.215	0.973	0.294	0.768
	3	0.224	0.619	0.192	0.960	0.272	0.746
	4	0.293	0.579	0.204	0.986	0.238	0.758
	5	0.259	0.573	0.216	0.975	0.272	0.746
	6	0.236	0.567	0.204	0.976	0.248	0.768
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/kg)		0.266	0.582	0.206	0.972	0.264	0.758
加标量 μ (μg)		3.00		4.00		3.00	
加标回收率Pi		105.3		95.8		82.3	
注：样品1为褐土，含土率98.6%							

附表7-6 实际样品加标测试数据

验证单位：上海纺织节能环保中心

测试日期：2010.9.24

实验室号 6		实际样品（总氰化物）					
		样品1		样品3		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	0.015	0.433	0.170	1.04	0.457	1.75
	2	0.011	0.438	0.171	1.08	0.353	1.72

	3	0.010	0.432	0.172	1.04	0.453	1.64
	4	0.012	0.421	0.170	1.06	0.356	1.70
	5	0.010	0.434	0.176	1.04	0.371	1.72
	6	0.011	0.441	0.172	1.05	0.365	1.78
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/kg)		0.012	0.433	0.172	1.05	0.392	1.72
加标量 μ (μg)		6.00		6.00		8.00	
加标回收率 P_i		70.2		72.8		83.0	
实验室号 6		实际样品 (氰化物)					
		样品1		样品3		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	0.009	0.245	0.162	0.868	0.170	0.642
	2	0.008	0.238	0.173	0.866	0.167	0.638
	3	0.011	0.248	0.168	0.842	0.176	0.650
	4	0.011	0.246	0.176	0.848	0.162	0.644
	5	0.011	0.252	0.173	0.870	0.159	0.630
	6	0.010	0.237	0.167	0.856	0.170	0.625
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/kg)		0.010	0.244	0.170	0.858	0.167	0.638
加标量 μ (μg)		3.00		4.00		3.00	
加标回收率 P_i		78.0		86.0		78.3	

1.5 其他需要说明的问题

(1) 以上验证数据均使用了异烟酸-巴比妥酸分光光度法得出。

(2) 实际样品加标测试中的样品1为个验证单位自采的当地实际土壤，土壤类型及含土率均在各个测试数据后进行了备注。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表8 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
1	0.01	0.04
2	0.01	0.04
3	0.01	0.04
4	0.01	0.04
5	0.01	0.04
6	0.01	0.04

结论：6 家实验室验证结果表明，以异烟酸-巴比妥酸分光光度法测定土壤中氰化物的检出限为

0.01mg/kg, 测定下限为 0.04mg/kg。

2.2 方法精密度数据汇总

附表9 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度A (总氰化物)			浓度B (总氰化物)			浓度C (总氰化物)		
	\bar{x}_i	Si	RSDi	\bar{x}_i	Si	RSDi	\bar{x}_i	Si	RSDi
1	0.189	0.038	20	0.415	0.020	4.9	22.5	1.2	5.5
2	0.184	0.009	4.9	0.434	0.021	4.8	27.8	1.0	3.8
3	0.180	0.016	3.8	0.376	0.013	3.5	18.9	0.2	0.9
4	0.186	0.021	12	0.466	0.051	11	23.2	2.2	9.5
5	0.221	0.012	5.4	0.380	0.020	5.3	21.2	0.3	1.2
6	0.172	0.002	1.2	0.392	0.049	12	24.7	0.4	1.7
\bar{X}	0.189			0.411			23.0		
S'	0.017			0.035			3.0		
RSD'	8.9			8.5			13		
重复性限r	0.056			0.092			3.2		
再现性限R	0.069			0.13			9.0		
实验室号	浓度A (氰化物)			浓度B (氰化物)			浓度C (氰化物)		
	\bar{x}_i	Si	RSDi	\bar{x}_i	Si	RSDi	\bar{x}_i	Si	RSDi
1	0.165	0.026	16	0.152	0.008	5.4	1.38	0.06	4.4
2	0.181	0.010	5.5	0.171	0.014	8.3	1.90	0.15	7.7
3	0.166	0.006	3.8	0.176	0.015	8.5	1.19	0.03	2.2
4	0.167	0.020	12	0.163	0.020	12	1.22	0.10	8.1
5	0.206	0.009	4.4	0.264	0.020	7.6	1.30	0.06	4.8
6	0.170	0.005	2.9	0.167	0.006	3.7	1.91	0.01	0.6
\bar{X}	0.176			0.182			1.48		
S'	0.016			0.041			0.34		
RSD'	9.0			22			23		
重复性限r	0.042			0.041			0.23		
再现性限R	0.058			0.12			0.96		

结论：对低、中、高三个不同浓度的统一样品在 6 个实验室内进行总氰化物和氰化物的分别测定，实验室间相对标准偏差为总氰化物 8.9%、8.5%、13%；氰化物 9.0%、22%、23%。重复性限 r 为总氰化物 0.056mg/kg、0.092 mg/kg、3.2 mg/kg；氰化物 0.042 mg/kg、0.041 mg/kg、0.23 mg/kg；再现性 R 为总氰化物 0.069 mg/kg、0.13 mg/kg、9.0 mg/kg；氰化物 0.058 mg/kg、0.12 mg/kg、0.96 mg/kg。

2.3 方法准确度数据汇总

附表9-1 有证标准物质/标准样品测试数据汇总表

实验室号	总氰化物 (25.7mg/kg)	
	\bar{x}_i	REi
1	22.5	-12.5
2	27.8	8.2
3	18.9	-26
4	23.2	-9.7
5	21.2	-18
6	24.7	-3.9
\overline{RE}	-10.3	
$S_{\overline{RE}}$	11.8	

结论：6家实验室对有证标准物质测定结果的相对误差为-26%~8.2%；相对误差最终值为-10.3%±23.6%。

附表9-2 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品1 (总氰化物)	样品2 (总氰化物)	样品3 (总氰化物)
	P_i	P_i	P_i
1	93.2	93.4	104.8
2	72.3	87.2	89.8
3	91.3	91.7	97.1
4	108.0	118.7	112.1
5	82.8	91.6	90.6
6	70.2	72.8	83.0
\bar{P}	86.3	92.6	96.2
$S_{\bar{P}}$	14.2	14.9	10.7
实验室号	样品1 (氰化物)	样品2 (氰化物)	样品3 (氰化物)
	P_i	P_i	P_i
1	96.1	89.8	94.3
2	77.0	72.1	71.8
3	90.0	90.2	90.7
4	97.0	92.5	94.8
5	105.3	95.8	82.3
6	78.0	86.0	78.3
\bar{P}	90.6	87.7	85.4

S_p	11.2	8.3	9.4
-------	------	-----	-----

结论：6 家实验室对不同浓度水平的实际样品的加标回收率分别为总氰化物 70.2%~108.0%、72.8%~118.7%、83.0%~112.1%；氰化物 77.0%~105.3%、72.1%~95.8%、71.8%~94.8%。

3 方法验证结论

(1) 异烟酸-巴比妥酸分光光度法的检出限确定为 0.01mg/kg，测定下限为 0.04mg/kg。

(2) 六家实验室分别对低、中、高三个不同浓度标准溶液进行测定，实验室间相对标准偏差为总氰化物 8.9%、8.5%、13%；氰化物 9.0%、22%、23%。重复性限 r 为总氰化物 0.056mg/kg、0.092 mg/kg、3.2 mg/kg；氰化物 0.042 mg/kg、0.041 mg/kg、0.23 mg/kg；再现性 R 为总氰化物 0.069 mg/kg、0.13 mg/kg、9.0 mg/kg；氰化物 0.058 mg/kg、0.12 mg/kg、0.96 mg/kg。

(3) 六家实验室对有证标准物质测定结果的相对误差为-26%~8.2%；相对误差最终值为-10.3%±23.6%。六家实验室对当地实际土壤样品和含总氰化物分别为 0.189mg/kg、0.411mg/kg 左右的实际样品进行了加标分析测定，加标量分别为 6.00 μg、6.00 μg、8.00 μg，加标回收率分别为 70.2%~108.0%、72.8%~118.7%、83.0%~112.1%，加标回收率最终值 86.3%±28.4%、92.6%±29.8%、96.2%±21.4%。对当地实际土壤样品和含氰化物质量浓度分别为 0.176mg/kg、0.182mg/kg 左右的实际样品进行了加标分析测定，加标量分别为 3.00 μg、4.00 μg、3.00 μg，加标回收率分别为 77.0%~105.3%、72.1%~95.8%、71.8%~94.8%。加标回收率最终值 90.6%±22.4%、87.7%±16.6%、85.4%±18.8%

(4) 该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。