

附件 2

《水质 氰化物的测定 连续流动分析-分光光度法》

(征求意见稿 送审稿 报批稿)

编制说明

主编单位： 中国水利水电科学研究院

2020 年 9 月 20 日

编制说明

一、工作简况

1.任务来源

随着科学技术的不断进步,水质监测仪器不断更新换代,仪器性能大幅提升,为水利工程建设和保护提供了更准确更便捷的监测工具。按照水利部“水利工程补短板、水利行业强监管”的总体要求,规范水质监测方法,统一水质要素检测标准,成为确保监测数据准确性的重要监管手段。

氰化物是地表水和地下水中的必测参数,现有测定方法多采用传统分光光度法,多数项目都要进行复杂的前处理如萃取、蒸馏等步骤,操作过程复杂、连续性差,由于容器等条件的限制往往给检测人员增加额外的清洗、干燥等工作,一方面增加了劳动强度,另一方面也带来大量的检测废液,对有限的水资源造成二次污染。本标准采用连续流动分析法通过自动进样可以在几分钟内完成一个样品的测定,不仅节省样品、减轻检测人员工作量、提高工作效率,还能有效减少检测废液的产生。

连续流动分析仪在水利行业水质监测中被广泛使用,但目前鉴于方法的局限性,只用于测定水中总氮、硫化物、挥发酚等,因此,本标准是结合水利行业特点制订的标准方法,一方面满足行业监测需求,另一方面补充完善国内现有相关标准。

因此,我单位于2020年3月向中国水利学会提出申请,正式编制标准《水质氰化物的测定连续流动-分光光度法》。中国水利学会于2020年3月31日至4月8日,中国水利学会组织专家对标准开展了立项论证,专家组同意该标准立项。

2.工作过程

2019年11月,我单位与辽宁省河库管理服务中心(辽宁省水文局)共同成立标准编制组。

2019年12月~2020年2月,编制组根据水文水资源管理需求分析,调研了国内外有关资料,进行认真分析后制定总的技术路线,进行试验方法研究,确定分析方法的分析条件以及质量控制保证的方法,编写标准初稿。

2020年3月31日~4月8日,中国水利学会组织专家对标准开展了立项论

证，同意该标准立项。

2020年5月~8月，编制组收到立项论证审查意见后，对初稿进行修改，并组织7家有资质的实验室进行方法验证。在此期间，经协商，长江水利委员会水文局加入编制组一起完成之后的编制工作。

2020年8月~9月，编制组对方法验证数据进行统计分析，及方法验证过程中发现的问题进行研究分析，并进一步对标准初稿进行了修改，形成了《水质氰化物的测定连续流动-分光光度法》（征求意见稿）。

3.主要起草人及其所做的工作

本标准由中国水利水电科学研究院、辽宁省河库管理服务中心（辽宁省水文局）、长江水利委员会水文局共同编制，标准主要起草人为万晓红、李云鹏、吴文强、徐东昱、钱宝、赵雪松、张盼伟、李耀伟、李昆、葛秋、白伟锋、赵晓辉、田英、李保。

二、主要内容说明及来源依据

1.规定了适用范围

本标准规定了测定水中氰化物的连续流动分析-分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、饮用水、生活污水和工业废水中氰化物的测定。

本标准规定了当检测池光程为50mm时方法的检出限和测定范围。

2.规定了规范性引用文件

下列文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新有效版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

SL 219 水环境监测规范

SL/Z 390 水环境监测实验室安全技术导则

3.规定了术语定义

本标准规定了氰化物包括游离氰化物和总氰化物，并对其进行了定义。

4.规定了方法原理

本标准规定了连续流动分析-分光光度法测定水中氰化物的仪器工作原理和化学反应原理。

5.规定了所用的试剂和材料

除非另有说明，实验室用水为二级以上纯水；分析时均使用符合国家标准的规定分析纯试剂。

6.规定了所用的仪器设备

(1) 连续流动分析仪：由自动进样器、化学分析单元（多通道蠕动泵、歧管、泵管、混合反应圈、紫外消解装置、蒸馏装置等）、检测单元、数据处理单元等组成。检测单元需配备 50 mm 比色池和 600 nm 滤光片。

(2) pH 计：精度为 0.01。

(3) 天平：精度为 0.0001 g。

(4) 超声波清洗仪：超声频率 40 kHz，超声功率 500 W。

(5) 一般实验室常用仪器和设备。

7.规定了样品的采集和保存方法

(1) 样品的采集

方法规定了采样器皿的准备、管道水采样和开放水体采样的要求，规定了每批样品应有一个现场空白以及水样采集其他注意事项应符合 SL 219 的规定。

(2) 样品的保存

方法规定了样品采集后，应立即加入氢氧化钠（5.2）固定，调节样品的 pH 至 12~12.5 之间，尽快分析测定。若需保存，应 0~4℃ 下避光贮存，不超过 24h。

8.规定了分析步骤

(1) 样品干扰的消除

方法规定了试样中活性氯等氧化性物质、亚硝酸离子、硫化物、高盐浓度干扰的消除方法。

(2) 仪器条件

方法规定了仪器调试方法、灵敏度和噪音检查方法。

(3) 标准曲线绘制

方法规定了标准曲线的配制过程。

(4) 样品分析

方法规定调整仪器使其进入可测定状态，将样品编号或名称输入样品列表，并设置曲线重校点和清洗点，每 10 个样品应重校一次。然后将无色、澄清、无干扰的样品或经消除干扰后的待测样品放入样品列表中所对应的自动进样器位置上，按照与绘制标准曲线相同的条件，进行样品的测定。

(5) 注意事项

方法规定了实验过程中应注意的主要事项。

9.规定了数据处理方法

(1) 结果计算

样品中氰化物的浓度，按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{y-a}{b} \times f \quad (1)$$

式中：

ρ ——样品中氰化物的浓度，mg/L；

y ——测定信号值（峰高）；

a ——标准曲线方程的截距；

b ——标准曲线方程的斜率；

f ——稀释倍数。

(2) 结果表示

当测定结果小于 1.00mg/L 时，结果保留小数点后三位；大于等于 1.00mg/L 时，结果保留三位有效数字。

10.规定了质量保证与控制要求

(1) 质量保证

采用现场空白及实验室试剂空白控制实验过程中的污染，消除试剂、玻璃器皿和仪器中残留的污染物干扰待测物的测定。

(2) 质量控制

方法规定了实验室质量控制要求、空白试验检查、标准曲线有效性检查的要求。

11.方法验证

(1) 参与方法验证的实验室的基本情况

参与方法验证的实验室为:太湖流域水文水资源监测中心(太湖流域水环境监测中心)、上海市水文总站、上海市闵行区水文站、长江水利委员会水文局长江口水文水资源勘测局、辽宁省营口水文局、辽宁省铁岭水文局、黄河三门峡库区水环境监测中心。这7家实验室均已取得国家资质认定证书,具有开展方法验证的条件。

(2) 方法验证的方案

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检出限的确定

七家实验室按照测定步骤,均连续分析7个接近于检出限浓度的游离氰化物和总氰化物实验室空白样品。按照公式(2)和公式(3)计算检出限。

$$MDL=S \times t_{(n-1, 0.99)} \quad (2)$$

其中: $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值。对连续7个接近于检出限浓度的实验室空白样品的分析,在99%的置信区间,此时 $t(6, 0.99)=3.143$ 。 n 为重复分析的样品数。

$$RQL=4MDL \quad (3)$$

②精密度的测定

七家实验室均分别对游离氰化物和总氰化物统一浓度的空白加标样品连续测定6次,计算其标准偏差、相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

③准确度的测定

七家实验室均分别对游离氰化物和总氰化物各三个有证标准物质连续平行测定6次,计算其与保证值的相对误差。对游离氰化物和总氰化物地表水、地下水、饮用水和生活污水样品加标测定,测定加标回收率。

(3) 方法验证过程

2020年5月,联系七家验证实验室分析人员,根据统一的验证内容、要求及方法步骤,统一发放标准样品,并提供验证报告统一格式。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；最后按要求完成方法验证报告。编制组在收到方法验证报告后对数据进行了统计分析，获得了标准最终的方法检出限、精密度和准确度。

11.规定了方法检出限、精密度和准确度

(1) 方法检出限的确定

当检测池光程为 50mm 时，本方法的检出限为 0.0005mg/L。

(2) 精密度的确定

7 家实验室对游离氰化物质量浓度分别为 0.005mg/L、0.050 mg/L 和 0.400 mg/L 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 14.7%、2.36% 和 1.78%；重复性限分别为 0.001 mg/L、0.003 mg/L 和 0.013 mg/L；再现性限分别为 0.001 mg/L、0.004 mg/L 和 0.019 mg/L。

7 家实验室对总氰化物质量浓度分别为 0.005mg/L、0.050 mg/L 和 0.400 mg/L 的统一样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 13.9%、2.73% 和 1.82%；重复性限分别为 0.001 mg/L、0.006 mg/L 和 0.022 mg/L；再现性限分别为 0.001 mg/L、0.008 mg/L 和 0.027 mg/L。

(3) 准确度的确定

7 家实验室对游离氰化物质量浓度分别为 0.005mg/L、0.050 mg/L 和 0.400 mg/L 的有证标准样品进行测定，相对误差分别为 -10.0%~12.0%、-0.80%~6.60% 和 -0.79%~4.68%；相对误差最终值分别为 (4.71 ± 15.03) %、 (3.47 ± 4.94) % 和 (0.97 ± 3.70) %。

7 家实验室对总氰化物质量浓度分别为 0.0605mg/L、0.144 mg/L 和 0.288 mg/L 的有证标准样品进行测定，相对误差分别为 -5.86%~4.30%、-6.65%~4.60% 和 -6.25%~4.04%；相对误差最终值分别为 (-1.01 ± 8.69) %、 (-1.12 ± 8.17) % 和 (-2.35 ± 6.97) %。

7 家实验室分别对地表水、地下水、饮用水和生活污水中游离氰化物进行了加标回收率的测定。地表水样品加标回收率测试，加标回收率为 84.0%~106%，加标回收率最终值为 (96.2 ± 16.6) %；地下水样品加标回收率测试，加标回收率为 93.7%~104%，加标回收率最终值为 (97.2 ± 16.5) %；饮用水样品加标回收率测试，加标回收率为 86.0%~112%，加标回收率最终值为 (98.4 ± 16.8) %；生活污水样品

加标回收率测试,加标回收率为 82.0%~109%,加标回收率最终值为(93.9±19.1)%。

7 家实验室分别对地表水、地下水、饮用水和生活污水中总氰化物进行了加标回收率的测定。地表水样品加标回收率测试,加标回收率为 85.0%~105%,加标回收率最终值为(96.5±12.7)%;地下水样品加标回收率测试,加标回收率为 80.0%~102%,加标回收率最终值为(91.5±15.6)%;饮用水样品加标回收率测试,加标回收率为 87.0%~107%,加标回收率最终值为(93.9±14.8)%;生活污水样品加标回收率测试,加标回收率为 81.0%~101%,加标回收率最终值为(88.7±15.8)%。

三、专利情况说明

无。

四、与相关标准的关系分析

1. 与国际、国外同类标准水平的对比情况,或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况。

本标准与国际标准 ISO 14403-2:2012(E) :Water quality — Determination of total cyanide and free cyanide using flow analysis (FIA and CFA) — Part 2: Method using continuous flow analysis (CFA)内容协调一致,并根据实际应用对其内容有所调整。

2. 与国内相关标准协调性分析。

国内与水质氰化物的测定相关的现行有效的标准有 GB/T 5750.5-2006《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》、HJ 484-2009《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》、HJ 823-2017《水质 氰化物的测定 流动注射-分光光度法》和 DB23/T 2487-2019《水质 氰化物的测定 连续流动分析法》。其中 GB/T 5750.5-2006《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》和 HJ 484-2009《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》采用的是重量法和分光光度法,方法的化学原理与本标准的化学原理相一致;HJ 823-2017《水质 氰化物的测定 流动注射-分光光度法》采用的是流动注射分析仪,与本标准所用仪器有所不同;DB23/T 2487-2019《水质 氰化物的测定 连续流动分析法》的化学原理和仪器原理与本标准基本相同,但适用范围、检出限和测定下限有所不同,本标准的范围更广,检出限和测定下限更低。

五、重大分歧或重难点的处理经过和依据

无。

六、预期效益（报批阶段填写）

包括预期的经济效益、社会效益和生态环境效益。

七、其他说明事项

无。