

《固体废物 氰化物的测定 容量法和分光光度法》

（征求意见稿）

编 制 说 明

《固体废物 氰化物的测定 容量法和分光光度法》

标准编制组

二〇一五年十月

项目名称：固体废物 氰化物的测定 容量法和分光光度法

统一编号：1121

承担单位：南京市环境监测中心站

编制组主要成员：徐荣、陆喜红、陆燕宁、孙娟、纪昶

标准所技术管理负责人：朱静、王海燕

标准处项目管理负责人：张朔

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	2
2.1	氰化物的理化性质.....	2
2.2	氰化物的环境危害.....	3
2.3	相关环保标准和环保工作的需要.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	7
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	7
3.2	国内相关分析方法研究.....	9
3.3	与本方法标准的关系.....	9
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	10
4.1	标准制订的基本原则.....	10
4.2	标准的适用范围和主要技术内容.....	10
4.3	标准制订的技术路线.....	10
5	方法研究报告.....	12
5.1	方法研究的目标.....	12
5.2	方法原理.....	12
5.3	试剂和材料.....	12
5.4	仪器和设备.....	12
5.5	样品.....	13
5.6	分析步骤.....	28
5.7	结果计算与表示.....	29
5.8	方法检出限和测定下限的测试.....	26
5.9	实际样品的精密度测试.....	27
5.10	实际样品的准确度测试.....	28
5.11	质量保证和质量控制.....	38
5.12	废物处理.....	31
6	方法验证.....	31
6.1	方法验证方案.....	32
6.2	方法验证过程.....	33
6.3	方法验证结论.....	33
7	与开题报告的差异.....	34
8	标准实施建议.....	34
9	参考文献.....	34
	附件 1 方法验证报告.....	36

《固体废物 氰化物的测定 容量法和分光光度法》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为适应国家环境保护工作的需要，完善国家环境保护标准体系，2009 年，原国家环境保护总局发布了《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》（环办函〔2009〕221 号）。文件下达了《固体废物 浸出毒性 氰化物的测定》标准制（修）订项目，项目统一编号为：1121，由南京市环境监测中心站独立承担。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

南京市环境监测中心站接到标准制订任务后，成立标准编制工作组，专门承担此项标准的研究编制工作，并完成了任务书和合同书的填报。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

根据国家环境保护部对国家环境保护标准制修订项目的相关要求，编制组开展了国内外相关标准、文献等的资料收集，了解国内外相关分析方法的研究进展、相关质量标准和排放标准。对方法主要研究内容中涉及的样品前处理及分析方法、精密度、准确度及检出限等方面做了初步的研究和探讨，编写了开题论证报告，形成了方法标准草案。

1.2.3 开题论证确定技术路线

2010 年 10 月由环保部科技标准司标准处组织专家在南京召开了开题论证会，进一步明确了技术路线、标准编写的内容和方法验证方案，形成《监测方法标准开题论证会纪要》。开题论证会上，专家组建议将标准名称更改为《固体废物 氰化物的测定 容量法和分光光度法》，将本标准的适用范围定为固体废物浸出液，建议完善质量保证质量控制的措施和指标。

1.2.4 开展实验研究工作，组织方法验证

本方法标准编制组按照任务计划书的要求，以及开题论证会的意见，结合《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），研究、建立本标准的实验方案，并进行验证试验。2012 年 9 月至 2014 年 4 月，完成实验室内方法验证试验及单位内部技术审核；2014 年 11 月至 2014 年 12 月，组织了 6 家有资质的实验室进行方法验证，统一派发了标准溶液和实际样品。2015 年 3 月至 4 月，本标准编制组进行了各实验室数据的汇总统计和数据的数理分析工作，完成了《固体废物 氰化物的测定 容量法和分光光度法》方法验证报告。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2015 年 4 月, 本标准编制组根据实验室方案及验证报告, 编写完成了标准征求意见稿和编制说明。

1.2.6 召开征求意见稿研讨会

2015 年 5 月 12 日, 由环境保护部科技标准司在北京主持召开该标准征求意见稿研讨会, 专家组听取了标准主编单位关于征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程的汇报, 经质询、讨论, 形成如下意见和建议:

① 标准的适用范围修改为适用于固体废物及其浸出液中氰化物的测定。浸出液浸出方法直接引用 HJ/T 299, 增加方法验证数据; 固体废物样品制备方法采用碱溶法, 对原有碱溶浸出方法浸出液的检出限、精密度、准确度统计结果及计算公式换算成固体废物全量结果。

② 在编制说明中, 补充国内外用碱溶法测定氰化物全量的相关依据及实验室内碱溶法与酸性蒸馏法的比对试验数据; 说明碱溶法提取液的保存时间延长至 48 小时的依据; 补充实验室内全过程加标回收率数据并在标准文本中加以体现。

③ 调整标准文本结构, 将文本分为样品的采集与制备、试样的制备、试样的分析三部分。删除术语和定义部分, 将易释放和总氰化物的定义放入试样的制备中。

④ 按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010) 对标准文本进行编辑性修改。

1.2.7 修改征求意见稿及编制说明

根据专家组的修改意见, 编制组 2015 年 6 月至 8 月增加补充了 HJ/T 299 方法浸出液的精密度和准确度方法验证, 进行了实验室内碱溶法与酸性蒸馏法的比对试验, 补充了碱溶法实验室内全过程加标回收率实验, 并修改了编制说明和标准文本的相关内容, 于 2015 年 9 月提交了征求意见稿和编制说明修改稿。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 氰化物的理化性质

氰化物是一种带有氰离子 (CN^-) 或氰基 ($-\text{C}\equiv\text{N}$) 的化合物, 其中的碳原子和氮原子通过叁键相连接, 这一叁键给予氰基相当高的稳定性, 故在通常的化学反应中都以一个整体存在。氰化物可分为无机氰化物和有机氰化物两种, 通常所称的氰化物都是无机氰化物, 常见的有简单氰化物、络合氰化物、硫氰酸盐等; 另外有机氰化物有乙腈、丙腈、丁腈和丙烯腈等腈类化合物。本标准主要涉及无机氰化物的分析, 故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($[\text{Ca}(\text{CN})_2]$)等。氰是一种无色, 且具有苦杏仁味的气体, 比重为 0.95, 熔点为 $-27.9\text{ }^\circ\text{C}$, 沸点为 $-20.7\text{ }^\circ\text{C}$, 能燃烧, 可溶于水、乙醇和乙醚等, 化学性质与卤族相似。氢氰酸是一种易流动的无色液体, 比重为 0.68, 熔点 $-14\text{ }^\circ\text{C}$, 沸点 $26.5\text{ }^\circ\text{C}$, 极容易挥发成氰化氢气体, 能与水、乙醇、乙醚混溶, 其溶液显弱酸性。氰化钠是无色立方晶体, 熔点为 $563.7\text{ }^\circ\text{C}$, 沸点 $1496\text{ }^\circ\text{C}$, 在空气中易潮解, 有股氢氰酸的微弱臭味, 溶于水, 水解后显碱性, 手触有滑腻感, 能烧伤皮肤。

络合氰化物有铜氰络合物 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{2-}$ 、锌氰络合物 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、金氰络合物 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 、银氰络合物 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 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 、 $\text{Cu}(\text{CNS})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CNS})(\text{CN})_3$ 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氰化物。

氰化物是一种剧毒物质, 人若口服 0.1 g 氰化钠或 0.12 g 氰化钾或 0.05 g 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。职业性氰化物中毒主要是通过呼吸道, 其次在高浓度下也能通过皮肤吸收。生活性氰化物中毒以口服为主, 口腔粘膜和消化道能充分吸收, 氰化物进入人体后析出氰离子, 与细胞线粒体内氧化型细胞色素氧化酶的三价铁结合, 阻止氧化酶中的三价铁还原, 妨碍细胞正常呼吸, 组织细胞不能利用氧, 造成组织缺氧, 导致机体陷入内窒息状态。另外某些腈类化合物的分子本身具有直接对中枢神经系统的抑制作用。

2.2 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, 并随着土壤深度的增加而递减, 其含量约为 0.003~0.130 mg/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。工业活动中使用氰化物较广泛, 如电镀、洗注、油漆、染料、金矿、橡胶等行业, 产生的固体废物中含有大量的氰化物, 固体废物如不加妥善收集、利用和处理处置, 将会对周围大气、水体和土壤环境产生污染, 危害生态环境和人体健康。由此可见, 水域特别是水源地一旦被氰化物污染, 其后果不堪设想, 由于工业活动的影响, 许多地点的土壤和地下水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 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 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。

2.3 相关环保标准和环保工作的需要

2.3.1 氰化物的相关环境质量与排放标准

固体废物管理是当前环境管理的重要内容, 其主要目的是对固体废物的鉴别, 从而对各类固体废物进行有效的管理和处置。固体废物中氰化物的鉴别途径主要有浸出液和毒性物质含量, 我国现行配套的控制标准主要为《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)、《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007)、《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598-2001)、《工业废渣中氰化物卫生标准》(GB18053-2000)。其中除《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007) 标准按毒性物质含量评价外, 其余标准均按浸出液浓度评价。

目前针对固废氰化物的鉴别控制, 现行成熟且有效执行的标准为《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007) 控制标准, 规定了固废浸出液中氰化物 5 mg/L 的控制限值, 测定方法为 GB5085.3-2007 附录 G 固体废物 氰根离子和硫离子的测定 离子色谱法。

该标准自 1995 年 8 月 1 日起首次制订实施, 同时代替《有色金属工业固体废物污染控制标准》(GB5085-85) 中第 2 条第 2.1 款的浸出毒性鉴别的内容, 并代替《含氰废物污染控制标准》(GB12502-90) 中的内容。自《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-1996) 标准 1996 年实施之日起, GB5085-85 和 GB12502-90 作废, 其中的氰化物浸出液最高允许浓度规定为 1.0 mg/L。该标准在 2007 年经过了修订, 标准替更为《危险废物鉴别标准 浸出毒

性鉴别》(GB 5085.3-2007), 新增了部分鉴别项目, 修改了毒性物质的浸出方法和部分鉴别项目的分析方法, 其中氰化物浸出液浓度限值变更为 5 mg/L。

还有《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598-2001), 该标准中列出了废物是否直接填埋入场的要求, 对废物浸出液氰化物规定了稳定化控制限值 5 mg/L 的要求;《工业废渣中氰化物卫生标准》(GB18053-2000) 中列出了工业生产中排放的含氰化物废渣的卫生标准, 规定了废渣浸出液中氰化物 1.5 mg/L 的卫生标准限值。

我国现有涉及氰化物相关环境质量与污染物排放(控制)标准详见表 2-1、表 2-2。

表 2-1 氰化物的相关环境质量与污染物排放(控制)标准

标准号	标准名称	限值	项目
GB5058.3-2007	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别	浸出液浓度限值 5 mg/L	氰化物(以 CN ⁻ 计)
GB18598-2001	危险废物填埋污染控制标准	稳定化控制限值 5 mg/L	氰化物(以 CN ⁻ 计)
GB18053-2000	工业废渣中氰化物卫生标准	浸出液浓度限值 1.5 mg/L	氰化物(以 CN ⁻ 计)
GB5058.3-1996	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别	浸出液浓度限值 1.0 mg/L	氰化物(以 CN ⁻ 计)
GB18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标准	日均值 0.5 mg/L	总氰化物
GB 3838-2002	地表水环境质量标准	I 类 ≤ 0.005 mg/L II 类 ≤ 0.05 mg/L III 类 ≤ 0.2 mg/L IV 类 ≤ 0.2 mg/L V 类 ≤ 0.2 mg/L	氰化物
GB 8978-1996	污水综合排放标准	一级 ≤ 0.5 mg/L 二级 ≤ 0.5 mg/L 三级 ≤ 1.0 mg/L (电影洗片企业分别为 0.5, 5.0, 5.0)	总氰化物

表 2-2 危险废物鉴别部分 剧毒物质含量鉴别

物质名称	毒性分类	鉴别标准	GB5085.6-2007 中分析方法
氰化钡	剧毒物质	剧毒物质总含量 ≥ 0.1%	GB5085.3-2007 附录 G
氰化钙	剧毒物质	剧毒物质总含量 ≥ 0.1%	GB5085.3-2007 附录 G
氰化汞	剧毒物质	剧毒物质总含量 ≥ 0.1%	GB5085.3-2007 附录 G
氰化钾	剧毒物质	剧毒物质总含量 ≥ 0.1%	GB5085.3-2007 附录 G
氰化钠	剧毒物质	剧毒物质总含量 ≥ 0.1%	GB5085.3-2007 附录 G
氰化锌	剧毒物质	剧毒物质总含量 ≥ 0.1%	GB5085.3-2007 附录 G
氰化亚铜	剧毒物质	剧毒物质总含量 ≥ 0.1%	GB5085.3-2007 附录 G
氰化亚铜钠	剧毒物质	剧毒物质总含量 ≥ 0.1%	GB5085.3-2007 附录 G
氰化银	剧毒物质	剧毒物质总含量 ≥ 0.1%	GB5085.3-2007 附录 G

2.3.2 环保工作的需要

随着工业化、城市化进程的不断加快, 我国固体废物的产生量在逐年增加, 有害固废的长期堆放对土壤、水体和大气产生严重污染, 使生态环境和人民群众生活受到影响。为适应环保工作的需求, 环保部已将本标准列入“十一五”国家环境保护标准规划。

环保部在 2007 年对危险废物管理名录、危险废物鉴别等标准进行了修订, 其中浸出液中氰化物的含量是危险废物鉴别的重要指标之一。氰化物一直以来都是环保监控的重要污染物, 含有氰化物的固体废物主要产生于电镀、炸药、染料、医药、冶金工业、合成树脂等领域, 所含氰化物可能具有多种形态, 毒性差别较大, 但是在一定条件下又可转化, 可能随着

储存环境的变化迁移转化，污染地表水、地下水或土壤，因此浸出液中氰化物的含量对判断是否属于危险废物进行监管至关重要。

目前我国对于固废浸出液和固废固态物质中氰化物的测定，尚没有国家标准分析方法。《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB5058.3-1996）表 2 中暂定参照水质测定的国家标准，为硝酸银滴定法（GB 7486）。现行有效危废鉴别标准《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB 5085.3-2007）和《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6-2007）的管理要求，需要配套浸出液和固废中氰化物的标准测定方法，在该标准附录中仅给出了参考分析方法 GB5085.3-2007 附录 G。该方法中样品的前处理部分，浸出方法没有按照鉴别标准规定使用《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299-2007）进行固废的浸出前处理，而是通过超声提取的方式进行，与浸出浓度关键影响因素的液固比与执行标准不匹配，无法客观统一进行固废浸出毒性评判；全量前处理方法主要是参照土壤酸性蒸馏法，但由于固体废物的特殊性，样品成份组成的复杂性，运用蒸馏法易造成安全隐患，有些特殊样品如油状液体固废无法有效蒸馏。因此，仅有的附录 G 参考方法与现有的危废鉴别客观评价体系无法相匹配适用，需要建立适用于氰化物的统一标准分析方法。

另外在附录 G 的参考分析方法中，主要通过“离子色谱法”来进行固废浸出液中氰根离子的测定，该方法是资料性参考方法，是国外标准或文献的简化版，缺少国内使用的验证，而且适用范围、操作步骤、干扰、质量控制，尤其在浸出前处理超声方式等方面不完整、不适用，实际工作中难以应用。加上方法选用的离子色谱检测器并不是常用于阴离子测定的电导检测器，在环保监测系统中基本未普及和应用，如要开展这项工作，需要专门配置仪器设备，成本高，对人员技术要求也较高，推广性较差。故需要利用现有的氰化物成熟的容量法和光度法方法，来制订针对固体废物及其浸出液中氰化物的国家环保标准分析方法尤为必要。

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

3.1.1 固体废物制备方法

对于测定固体废物样品的浸出方法，国外常见的标准有EPA1311的毒性浸出程序（TCLP）、EPA1312的合成沉降浸出程序（SPLP）、EPA1320的多级提取程序（MEP）；美国材料与测试协会（ASTM）的D3987-85中用水振动提取固体废物的标准方法；欧盟（CEN）的EN12457方法等。这些方法与我国现行的固体废物浸出方法基本等效。

其中在EPA方法中，EPA Method 1312 合成沉降浸出程序（Synthetic Precipitation Leaching Procedure）详述了固废氰化物浸出的方法，缩写为SPLP。在该方法中，采用模拟酸沉降浸提剂，该方法对由于降雨而导致的金属浸出可以给出更为实际的评价，当用于确定挥发性有机物或氰化物浸出时，以试剂水为浸提剂。主要应用于无机废物在简单填埋场的处置、废物堆积、再循环废物的土地利用。

对于测定固体废物中氰化物全量的制备方法，主要为EPA Method 9013A（CYANIDE EXTRACTION PROCEDURE FOR SOLIDS AND OILS），是专门针对固体、油类废物（废油）和多相废物中氰化物的提取所提出的标准，采用约16小时的翻转振荡来提取总的、易释放的氰化物和氰化物的金属络合物，使用碱液作为提取剂，在提取过程中，pH始终保持在10以上，对于浸出过程中会释放氢离子的样品，应确保浸出液的pH在12以上，防止酸性条

件下氰化物的释放损失，从而最大化碱溶提取固体样品中氰化物。

3.1.2 氰化物分析方法

EPA Method 9010C (TOTAL AND AMENABLE CYANIDE: DISTILLATION) 中提出采用加浓硫酸蒸馏的手段进行前处理，来提取废物渗滤液中所有的可溶氰化物和一些不易溶的配合物。

EPA Method 9012B (TOTAL AND AMENABLE CYANIDE (AUTOMATED COLORIMETRIC, WITH OFF-LINE DISTILLATION)) 中采用对水溶液、固体油类废物提取液等样品通过离线蒸馏的方式进行连续流动的自动分析，使用吡啶-巴比妥酸为显色剂，紫外分光光度计为检测器。

EPA Method 9014 (TITRIMETRIC AND MANUAL SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATIVE METHODS FOR CYANIDE) 中采用容量法和分光光度法来测定饮用水、地表水、生活污水与工业废水，土壤提取液中易释放氰化物。该标准指出，对于氰化物含量超过0.1 mg/L 的样品，可采用硝酸银滴定的方法；对于氰化物低于1 mg/L 的样品，可以采用吡啶-巴比妥酸分光光度法。

EPA Method 9015 (METAL CYANIDE COMPLEXES BY ANION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY AND UV DETECTION) 是使用阴离子交换色谱对水和固废提取液中金属-氰化物配合物进行测定所提出的标准。

EPA Method 9213 (POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF CYANIDE IN AQUEOUS SAMPLES AND DISTILLATES WITH ION-SELECTIVE ELECTRODE) 中将离子选择性电极的方法用于测定饮用水、地表水、生活污水与工业废水，土壤提取液中易释放氰化物。

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

国外方法中固体废物氰化物分析方法汇总见表3-1。

表 3-1 固体废物氰化物的国外相关分析方法

方法编号	方法名称	适用范围	概要
EPA Method 1312	SYNTHETIC PRECIPITATION LEACHING PROCEDURE	液体、固体和多相废物	固体废物中浸出毒性的浸出步骤
EPA Method 9013A	CYANIDE EXTRACTION PROCEDURE FOR SOLIDS AND OILS	固体废物、油类废物（废油）和多相废物	固体、油类废物（废油）中氰化物的提取
EPA Method 9010C	TOTAL AND AMENABLE CYANIDE: DISTILLATION	废物和渗滤液	易释放和总氰化物的前处理：蒸馏
EPA Method 9012B	TOTAL AND AMENABLE CYANIDE (AUTOMATED COLORIMETRIC, WITH OFF-LINE DISTILLATION)	废物和渗滤液	易释放和总氰化物（离线蒸馏自动比色方法）（无机氰化物，包括氰化物的盐及其络合物，用于测定易释放和总氰化物）
EPA Method 9014	TITRIMETRIC AND MANUAL SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATIVE METHODS FOR CYANIDE	饮用水，地表水，生活污水、工业废水和土壤浸出液；方法9010的馏出液	容量法和分光光度法测定氰化物（游离氰化物和氢氰酸，9010制备的易释放和总氰化物）
EPA Method 9015	METAL CYANIDE COMPLEXES BY ANION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY AND UV DETECTION	水和固废浸出液	离子色谱法测定氰化物的金属络合物

EPA Method 9213	POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF CYANIDE IN AQUEOUS SAMPLES AND DISTILLATES WITH ION-SELECTIVE ELECTRODE)	饮用水，地表水， 生活污水、工业废 水和土壤浸出液； 方法9010的馏出液	离子选择性电极法测定氰化物 (游离氰化物和氢氰酸，9010制 备的总氰化物)
--------------------	--	--	--

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 氰化物制备方法

浸出是指可溶性的组分通过浸透或扩散等方式从固体废物中溶解到浸出液的过程。当堆放或填埋的固体废物和液体(包括渗透的雨水、地表水、地下水和废物材料中所含的水分)接触时，固相中的有害组分就会溶解到液相中，对地下水或地表水造成污染，危及人类的健康。浸出毒性实验是评估这种危害的可能性及危害程度的重要手段，也是鉴别某种固体废物是否为危险废物的主要技术方法。

在我国，固体废物的浸出方法方面研究起步较晚，较早是在国标方法《固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》(GB/T 15555.1-1995)的附录 B 中说明。此后，又陆续出台了《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》(GB 5086.1-1997)及《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(GB 5086.2-1997)。作为翻转法和水平振荡法的修订，先后出台了《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-2007)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557-2010)。

其中《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-2007)在标准适用范围中明确“本标准适用于固体废物及其再利用产物中有机物和无机物的浸出毒性鉴别，但不适用于氰化物的浸出毒性鉴别”。而在《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557-2010)中也明确“本标准适用于评估在受到地表水和地下水浸历时，固体废物及其他固态物质中无机污染物(氰化物、硫化物等不稳定污染物除外)”。只有在《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)中规定了以纯水为浸提剂来浸提固废中氰化物，该方法采用翻转式振荡器，调节转速 30 ± 2 r/min，于 23 ± 2 °C下振荡 18 ± 2 h，是唯一的针对氰化物浸出的国家标准方法。国内固体废物氰化物分析方法相关标准见表3-2。

从表3-2中可见，国内针对固废氰化物浸出的方法为《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)、《工业废渣中氰化物卫生标准》(GB 18053-2000)附录A、《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)附录G，相关文献中也未查阅到针对固废氰化物的其他浸出方法。可见，现有的固废氰化物浸出方法主要以纯水或模拟一定pH酸雨降水的纯水为浸提剂，采用振荡方式模拟降雨浸出。其中针对评估在受到地表水或地下水浸历时，固体废物及其他固态物质中氰化物的浸出风险，应用模拟酸雨的纯水为浸提剂，采用水平振荡方式浸提；而针对固体废物及其再利用产物、以及土壤样品中氰化物的浸出毒性鉴别，应用纯水为浸提剂，采用翻转式振荡方式浸提。

固体废物毒性物质含量鉴别需测定其全量，目前国内针对固废氰化物的全量测定仅为《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)附录G中的方法，不是标准方法，采用酸性蒸馏法，称取5 g样品，使用浓硫酸作为蒸馏剂，浓碱液作为吸收剂，但方法中的浓硫酸加入量和蒸馏步骤均表述不清。该方法的氰化物全量提取主要是参照土壤氰化物的酸性蒸馏法，但由于固体废物的特殊性，样品成份组成的复杂性，运用蒸馏法易造成安全隐患，有些特殊样品如油状液态固废无法有效蒸馏。因此，本标准拟参考已有的国外针对性标准，

充分考虑固废样品中氰化物易反应挥发释放的不稳定特性，来测定固废中氰化物最大含量，进行最大风险评价原则危废鉴别。

表3-2 国内固体废物氰化物分析方法相关标准

方法名称	浸出方法	介质	固液比 kg/L (以干基计)	适用范围
《固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》(GB/T 15555.1-1995)的附录 B	往复式水平振荡, 频率 110 ± 10 次/min, 振幅 40 mm, 室温振荡 8 h, 静置 16 h	蒸馏水或去离子水	1:10	未明确
《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》(GB 5086.1-1997)	翻转式搅拌, 转速 30 ± 2 r/min, 室温下翻转 18 h, 静置 30 min	蒸馏水或去离子水	1:10	无机污染物(氰化物、硫化物等不稳定污染物除外)
《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(GB 5086.2-1997)	往复式水平振荡, 频率 110 ± 10 次/min, 振幅 40 mm, 室温振荡 8 h, 静置 16 h	蒸馏水或去离子水	1:10	无机污染物(氰化物、硫化物等不稳定污染物除外)
《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)	翻转式振荡, 转速 30 ± 2 r/min, 于 23 ± 2 °C 下振荡 18 ± 2 h	浸提剂 1#: 一定浓度浓硫酸+浓硝酸混合液, 测定重金属及半挥发性有机物; 浸提剂 2#: 试剂水, 测定氰化物和挥发性有机物	1:10	氰化物
《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-2007)	翻转式振荡, 转速 30 ± 2 r/min, 于 23 ± 2 °C 下振荡 18 ± 2 h	根据条件确定一定浓度冰醋酸浸提剂	1:20	有机物和无机物(不含氰化物)
《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557-2010)	往复式水平振荡, 频率 110 ± 10 次/min, 振幅 40 mm, 室温振荡 8 h, 静置 16 h	蒸馏水或去离子水	1:10	无机污染物(氰化物、硫化物等不稳定污染物除外)
《工业废渣中氰化物卫生标准》(GB 18053-2000) 附录 A	往复式水平振荡, 频率 200 次/min, 振幅 40-50 mm, 室温振荡 6 h	pH 5.8-6.3 的蒸馏水	1:10	氰化物
《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007) 附录 G	超声浸提, 30 min, 离心取上清液	蒸馏水或去离子水	1:20	氰化物

3.2.2 氰化物分析方法

目前我国对于固废浸出液中氰化物的测定, 尚没有国家标准分析方法, 仅在《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3-1996) 表 2 中暂定参照水质测定的国家标准, 为硝酸银滴定法 (GB 7486)。在修订的现行有效危废鉴别标准《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007) 中规定附录 G 的参考分析方法。主要参考水质分析方法, 可概括为化学分析和仪器分析两方面。在化学分析中, 主要涉及的是硝酸银滴定容量法和分光光度法; 而在仪器分析中涉及的仪器设备主要有离子色谱、流动注射和离子选择性电极等。

仪器分析方面, 流动注射分析是具有分析速度快, 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, 但仪器价格比较昂贵, 人员要求较高, 分析成本高, 应用普及性不高, 对于基体较为复杂的固废浸出液可能会堵塞管路, 目前我国正在制订《水质 氰化物和总氰化物的测定 流动注射分析-分光光度法》。氰离子选择电极法优点具有操作简单、快速, 较大的测定范围, 但方法前处理繁琐, 抗干扰

能力弱，目前尚未有相关的标准分析方法，有相关文献研究，如商文新等人使用离子选择电极法测定水和废水中总氰化物。

另外，离子色谱法目前主要应用于固废危废鉴别，具有检出限低、操作快速、选择性好，中间过程不用有毒试剂，减少二次污染的特点。在《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（5085.3-2007）标准中给出了附录 G 参考方法，不是标准方法，即使参考也有一定局限，该方法利用纯水浸提剂和超声方式进行浸出液的制备，而纯水浸提会导致特定酸性固废样品氰化物浸出效果的下降，超声浸提方式也未满足鉴别标准要求，且未给出各种形态氰化物不同的前处理方式，加上所用检测器普及性不好，实际应用效果不能保证。该方法是资料性参考方法，是国外标准或文献的简化版，缺少国内使用的验证，而且适用范围、操作步骤、干扰、质量控制，尤其在浸出前处理等方面不完整，实际工作中难以操作应用，其中选用的离子色谱检测器并不是常用于阴离子测定的电导检测器，在环保监测系统中基本未普及和应用，如要开展这项工作，需要专门配置仪器设备，成本高，对人员技术要求也较高，推广性较差。

化学分析方面，硝酸银滴定容量法和分光光度法是测定水溶液中氰化物含量的标准方法。该方法是经过大量实验获取的许多经验和数据制订出的，比较成熟和完善，成本低，应用广泛，测定简单，是各类介质中氰化物测定的首选经典方法，尤其适合当前我国监测系统推广应用。《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）标准经过了制修订后，方法检出限完全满足危废浸出液鉴别标准，特别是大量较高浓度氰化物固废样品适合应用容量法分析，国内有大量相关文献研究。当前尚未有固废浸出液氰化物测定的国家标准分析方法，正是基于对我国监测系统现状和方法本身的优越性，本标准提出了采用硝酸银滴定容量法和分光光度法来进行固废浸出液中氰化物的测定。国内涉及氰化物测定的标准可见表 3-3。

表 3-3 国内涉及氰化物测定的相关标准

方法名称	方法说明	介质
《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》（GB 5085.3-2007）附录 G	离子色谱法	固体废物
《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）	硝酸银滴定法 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法 异烟酸-巴比妥酸分光光度法 吡啶-巴比妥酸分光光度法	地表水、生活污水与工业废水
《地下水水质检验方法吡啶-吡啶啉酮比色法测定氰化物》（DZ/T 0064.52 — 93）	吡啶-吡啶啉酮分光光度法	地下水
《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ 350-2007）	异烟酸-吡啶啉酮分光光度法	土壤
《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》（HJ 745-2015）	异烟酸-吡啶啉酮分光光度法 异烟酸-巴比妥酸分光光度法	土壤
《水质 氰化物和总氰化物的测定 流动注射分析-分光光度法》（征求意见稿）	流动注射法	地表水、地下水、生活污水和工业废水

3.3 与本方法标准的关系

根据我国环境监测站技术装备的普遍水平，采用容量法和分光光度法，制订出符合我国环境保护监测工作要求的标准分析方法。

3.3.1 制备方法

固体废物浸出液中氰化物的制备已有标准，按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299-2007）相关规定进行。

固体废物中氰化物全量的制备，以 EPA Method 9013A 为基础，依据环境监测实际需求进一步确定提取介质、时间、液固比等实验条件参数，完善前处理碱溶条件。

3.3.2 分析方法

本标准方法研究以《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009) 为基础。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

按《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2010) 要求制定本标准，本着重点突出，内容准确，数据真实，言简意赅，方法可操作性强的原则制定本标准。

(1) 本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。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2010) 要求进行方法检出限和测定范围的测定。方法检出限满足《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)、《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007)、《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598-2001)、《工业废渣中氰化物卫生标准》(GB18053-2000) 等标准的要求。

(2) 本方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

六家实验室进行多种代表性固废实际样品及加标回收测定，确保本方法准确可靠，精密度和准确度能够满足各项方法特性指标的要求。

(3) 本方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本标准结合了氰化物分析技术发展趋势和国内机构监测能力现状，所制订的固体废物中氰化物监测方法，能适应我国绝大部分环境监测及相关实验室的仪器设备、技术能力。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本方法是新制订标准。本方法规定了测定固体废物及其浸出液中氰化物（包括易释放和总氰化物）的容量法和分光光度法。本标准适用于固体废物及其浸出液中氰化物（包括易释放和总氰化物）的测定。

本标准涉及的技术要点有两点：一是固体废物氰化物碱溶液的制备方法，包括提取介质和时间等条件的确定；二是浸出液、碱溶液中氰化物的测定方法，包括易释放及总氰化物的制备及容量法、光度法的选择。

4.3 标准制订的技术路线

本标准制订的技术路线图，见图 1。

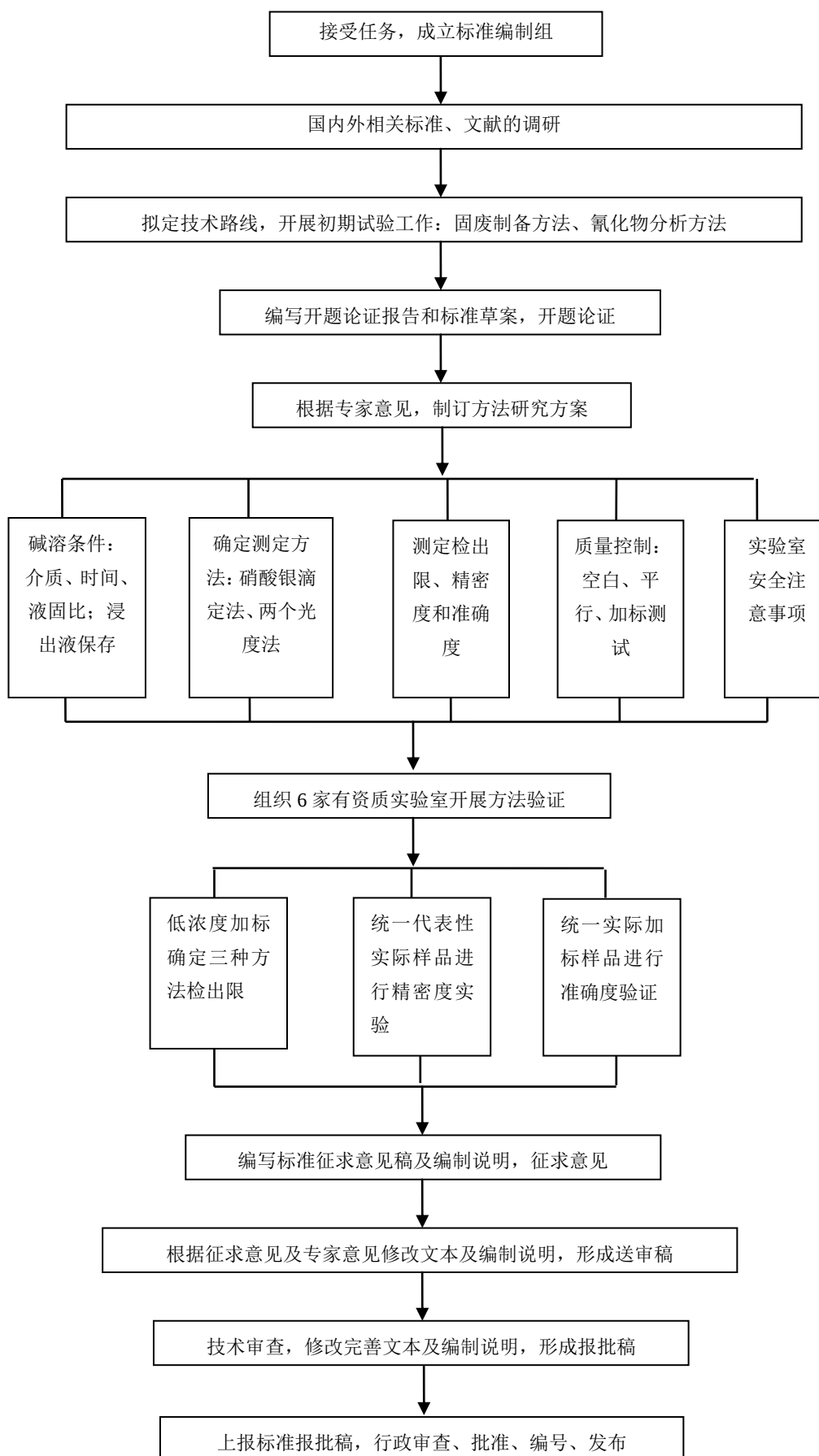


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 研究建立固体废物及其浸出液中易释放氰化物及总氰化物的测定方法。

(2) 标准内容包含详细的适用对象、详细操作步骤和注意事项,方法检出限、精密度、准确度能满足《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)、《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007)、《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598-2001)、《工业废渣中氰化物卫生标准》(GB18053-2000)等标准的要求。

5.2 方法原理

固体废物经纯水或碱性溶液浸出,易释放氰化物及总氰化物进入浸出液或碱溶液中,在不同的蒸馏条件下,易释放及总氰化合物都以氰化氢形式被蒸馏出,用氢氧化钠溶液吸收,得到碱性试样。

用硝酸银标准溶液滴定该碱性试样,氰离子与硝酸银发生定量反应,过量的银离子与试银灵指示剂反应,从而指示终点的到达,通过硝酸银标准溶液的浓度及用量,计算氰化物的浓度。适用于浸出液氰化物含量 ≥ 1.00 mg/L或固废中氰化物含量 ≥ 10.0 mg/kg的高浓度样品分析。

也可取一定量的碱性试样,用缓冲溶液调至弱酸性(中性)。样品中的氰离子与氯胺T反应生成氯化氰,再与异烟酸作用,经水解后生成戊烯二醛,最后与吡啶啉酮(巴比妥酸)缩合生成蓝色产物(紫蓝色产物),在一定范围内,其吸光度值与氰化物浓度成正比,通过测量吸光度,可从校准曲线上计算出相应的氰化物浓度。适用于浸出液氰化物含量 ≤ 1.00 mg/L或固废中氰化物含量 ≤ 10.0 mg/kg的高浓度样品分析。

5.3 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂,实验用水为新制备的不含氰化物和活性氯的蒸馏水或去离子水。

5.3.1 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH}) = 500$ g/L。

称取50.0 g氢氧化钠固体溶于水中,稀释至100 ml,摇匀。贮于聚乙烯塑料容器中。

5.3.2 碱溶剂: $\rho(\text{NaOH}) = 2.5$ g/L。

量取5.0 ml氢氧化钠溶液(3.1)至1 000 ml水中,摇匀。贮于聚乙烯塑料容器中。

5.3.3 石英砂: 分析纯。

5.3.4 氰化钾(KCN)标准溶液: $\rho(\text{KCN}) = 50$ mg/L。

购买市售有证标准物质,如需自行配制,可参考HJ 484执行。

5.3.5 总氰化物标准贮备溶液, $\rho(\text{TCN}) = 1\ 000$ mg/L。

称取1.3 g铁氰化钾 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶于水中,稀释至500 ml,摇匀,避光贮存于棕色瓶中,4℃以下冷藏至少可稳定2个月。本溶液氰离子(CN)质量浓度约为1 g/L,临用前用硫代硫酸钠标准溶液标定。

5.4 仪器和设备

5.4.1 振荡装置: 转速为 30 ± 2 r/min的翻转式振荡装置。

5.4.2 提取瓶: 2 L具盖广口瓶,聚乙烯(PE)瓶。

5.4.3 过滤装置: 真空过滤器或正压过滤器(容积 ≥ 1 L); 玻纤滤膜或微孔滤膜(孔径0.6

~ 0.8 μm)。

5.4.4 pH 试纸：精密试纸（9.5~13）。

5.5 样品

5.5.1 样品采集和保存

按照《工业固体废物采样制样技术规范》（HJ/T 20）和《危险废物鉴别技术规范》（HJ/T 298）的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。样品采集后，放冷藏箱中，到达实验室后，应尽快分析。若不能及时分析，将采集的样品 4℃ 避光保存，保存期为 14 d。

5.5.2 样品制备

5.5.2.1 浸出液制备和保存

按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299）的相关规定制备固体废物浸出液。

浸出液的保存可参考《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）中样品保存方法。浸出液收集后立即加氢氧化钠固定，使样品的 pH>12。浸出液应及时进行分析；如果不能及时测定样品，必须将样品在 4℃ 以下冷藏，并在采样后 48 h 内分析样品。

5.5.2.2 碱溶法提取液（简称“碱溶液”）制备和保存

固体废物种类繁多，成分复杂，形态不一，有固态、半固态及液态。按照 HJ/T 20 的相关规定进行固体废物样品制备。对于固态废物或可干化半固态废物样品，称取 1 000 g（ m_1 ，精确至 0.1 g）样品，自然风干或冷冻干燥，再次称重（ m_2 ，精确至 0.1 g），研磨，全部过 9.5 mm 孔径的筛备用。对于固态样品或可干化半固态样品，称取约 100 g（ m_3 ，精确至 0.1 g）过筛样品，进行碱溶制备。对于液态或不可干化半固态样品，直接称取约 100 g（ m_3 ，精确至 0.1 g）样品，进行碱溶制备。

（一）碱溶剂 pH 值的影响

EPA Method 9013A 规定了以 pH>10 的碱液为提取剂来测定固废中氰化物含量。编制组考虑到“氰化物受溶液 pH 影响大”的特性，开展了三组 pH 实验，即分别使用不同 pH 值的碱溶剂，对空白石英砂加标、实际固废样品及自制氰化物样品进行碱溶，考察碱溶液中易释放/总氰化物的浓度变化趋势。实验结果如下：

（1）空白石英砂

取 8 个提取瓶（1~8 号），各称 100 g 石英砂，并加 1 000 ml 纯水。在 1~4 号中各加入易释放氰化物标准溶液，加标浓度为 150 μg/L，并用 NaOH 溶液调节 pH，使溶液 pH 分别为 7、9、11、13。在 5~8 号中加总氰化物标准溶液，加标浓度为 5.00 mg/L，也用 NaOH 溶液调节 pH 分别为 7、9、11、13。将 1~8 号提取瓶同步进行 18±2 h 翻转振荡；经过滤步骤，将碱溶液分别按照 HJ 484-2009 规定的方法，进行易释放及总氰化物试样的制备；并根据浓度范围选择合适方法进行定量测定，结果见下表 5-5-1。

表 5-5-1 石英砂 pH 实验结果

提取瓶号	1	2	3	4	5	6	7	8
加标情况	150 μg/L 易释放氰化物				5.00 mg/L 总氰化物			
碱溶剂 pH	7	9	11	13	7	9	11	13
浓度测定值	146 μg/L	138 μg/L	141 μg/L	140 μg/L	5.00 mg/L	4.77 mg/L	4.95 mg/L	4.70 mg/L
回收率，%	97.3	92.0	94.0	93.3	100	95.4	99.0	94.0

结果表明，用空白石英砂加标，其回收率在 92.0~100%，且与碱溶剂 pH 值无明显关系。

(2) 实际样品

由于基体简单的石英砂添加标准物质不能代表实际样品，故选择易释放及总氰都检出的实际样品进行pH实验。金矿和电镀是氰化物的两个主要排放行业，编制组选择金矿废渣、电镀污泥、电镀废渣代表性实际样品，经风干、粉碎及混匀处理，采用固定的液固比，分别进行pH实验。三类样品中易释放及总氰化物随pH的变化趋势，如图5-5-1~图5-5-3所示。

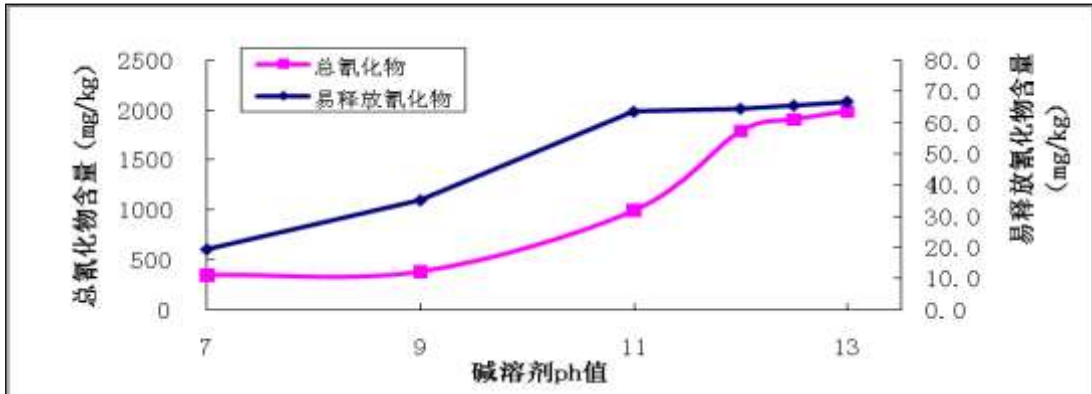


图5-5-1 金矿废渣-pH实验

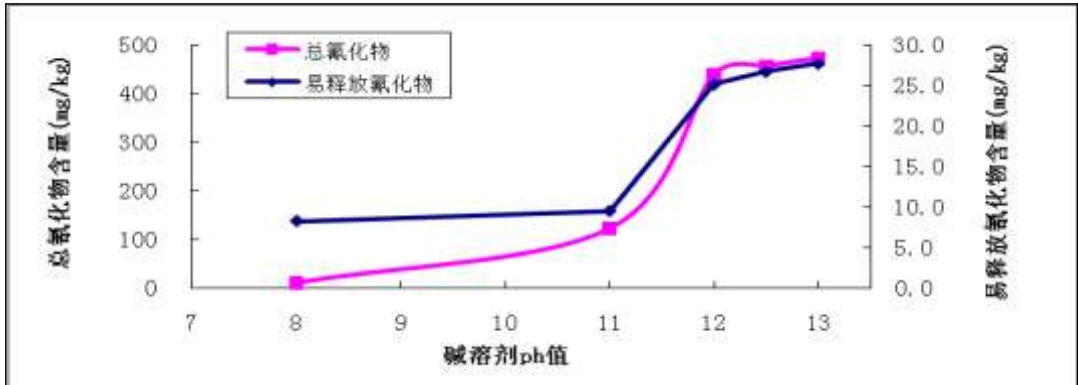


图5-5-2 电镀污泥-pH实验

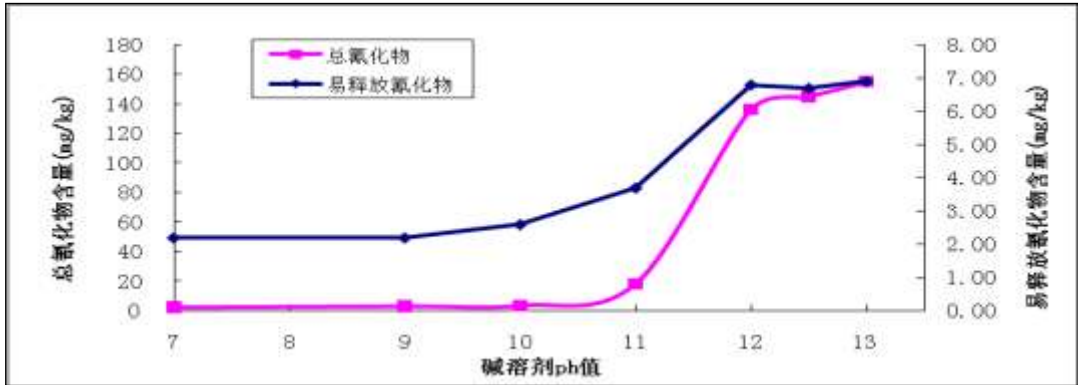


图5-5-3 电镀废渣-pH实验

由上图可见，这三类实际样品中，易释放氰化物含量都较总氰含量低数十倍。无论是易释放还是总氰化物，其浸出浓度值均与碱溶剂的pH值密切相关。当碱溶剂pH处于7~11范围内时，大部分易释放及总氰结果都较低，而当pH>12以上时，结果有大幅度提高，并趋于

稳定。这与EPA Method 9013A的碱性浸提剂pH>10（对于会释放出氢离子的样品，pH>12）结论基本吻合。

（3）自制总氰化物样品

由于易释放/总氰化物有检出的固废样品比较有限，为丰富样品类型，进一步提高实验代表性，编制组通过其他实际固废样品加标方式自行制备总氰化物样品进行pH实验。另外编制组也尝试制备易释放氰化物样品，但由于易释放氰化物标准溶液的不稳定性，导致得到的自制样品中易释放氰化物浓度不均匀统一，无法适用于方法研究实验。

制备过程：取同一化工固废粉末两份，分别加入一定量的高、低两种浓度的碱性总氰化物（即铁氰化钾-氢氧化钠溶液）浓溶液，置提取瓶中振荡过夜，将混合物倒在磁盘中，风干，取出后磨细过筛，再次装入干燥洁净的提取瓶中摇匀，制备成弱碱性自制样品1及自制样品2。另取一份污水处理厂活性污泥粉末，步骤同前，制备成自制样品3。自制样品在制备完成后，都将进行均匀性检验。（具体做法是：对于同一样品，称取3份相同质量的固体，加入相同体积纯水及氢氧化钠，在碱性条件下浸提并测定浸出液中的总氰含量，在精密度控制范围内，方可用于后续实验；否则应重复进行混匀步骤。）

对自制样品1~3进行pH实验，步骤同前，碱溶结束后测定其总氰含量，结果如下图5-5-4所示。

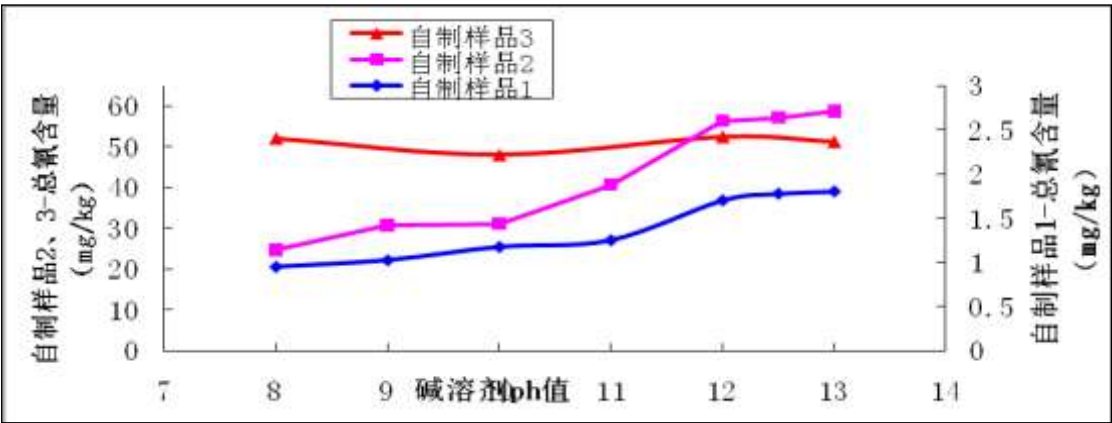


图 5-5-4 自制样品-pH 实验

从上图 5-5-4 可知，对于以活性污泥为基体的自制样品 3，其总氰含量几乎不受碱溶剂 pH 的影响，用纯水或用强碱（pH=13）碱溶，其总氰浓度都稳定在 1.30 mg/L 左右。而对于以同一化工固废为基体的自制样品 1 及 2，总氰浓度值与碱溶剂 pH 关系的规律相似，用纯水浸提后总氰的浓度仅为用 pH=13 氢氧化钠碱溶得到浓度的 40~50%，碱溶剂碱性越强，总氰浓度越高，并在 pH 达到 12 以后趋于稳定。这一规律也与三个实际样品相似。

小结：分别对石英砂加标、三个实际样品及三个自制样品进行了不同 pH 值的碱溶实验。结果表明，石英砂加标及自制样品 3 的碱溶效率不受 pH 影响；而三个实际样品中的易释放及总氰，以及两个自制样品中的总氰，结果都随 pH 的升高而增大，并在 pH≈12 以后，增幅趋于平缓。

碱溶液 pH 值是固废中氰化物测定结果最重要的影响因素，而在 EPA 方法 9013A《固体及油类废物中可溶性氰化物的浸提》中指出，对于在浸提过程中能释放出氢离子的样品，应不断滴加碱性溶液来确保浸出液的 pH 值在 12 以上。根据实验结果，综合考虑 pH 值对不同类型样品的影响，为确保固废样品中氰化物的充分碱溶，应选择 pH=12 以上的氢氧化钠溶

液作为碱溶剂，并确保整个碱溶过程的 pH 值不下降至 12 以下。

(二) 振荡过程中 pH 控制

碱溶剂 pH 值确定后，应选择合适的氢氧化钠浓溶液，用于碱溶剂的配制及碱溶过程 pH 的调节。

(1) 关于氢氧化钠的理论计算

氢氧化钠固体在 20 ℃时的溶解度在 109 g（即 1 090g/L），下表 5-5-2 是通过理论计算得到的，不同体积、不同浓度氢氧化钠溶液加入 1L 纯水中，其溶液的 pH 值。

表 5-5-2 不同浓度氢氧化钠溶液 pH 理论值

氢氧化钠溶液 浓度	1L 水中氢氧化钠溶液加入体积				
	5 ml	10 ml	15 ml	20 ml	25 ml
40 g/L	11.7	12.0	12.2	12.3	12.4
100 g/L	12.1	12.4	12.6	12.7	12.8
200 g/L	12.4	12.7	12.9	13.0	13.1
500 g/L	12.8	13.1	13.3	13.4	13.5
1000 g/L	13.1	13.4	13.6	13.7	13.8

选择合适浓度氢氧化钠溶液，用于调节碱溶剂 pH 值大于 12，但加入体积不可过大，否则会稀释碱溶液，使氰化物测定结果偏低。在《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）中，使用氢氧化钠作为水样固定剂，加入量一般为 1L 水样中加入 0.5 g 氢氧化钠固体，等同于 1L 水中加入 5 ml100g/L 的氢氧化钠溶液。

(2) 100 g/L 氢氧化钠的使用

编制组首先考虑选择 100 g/L 氢氧化钠溶液用于 pH 调节。选择某电镀污泥为实验对象，称取 100 g 固废样品于提取瓶，加入 1 L 纯水及 5ml100g/L 氢氧化钠溶液，自碱溶开始起前五个小时，每小时取下用精密 pH 试纸测定其 pH，振荡结束再次测定，结果如下图 5-5-5 所示：

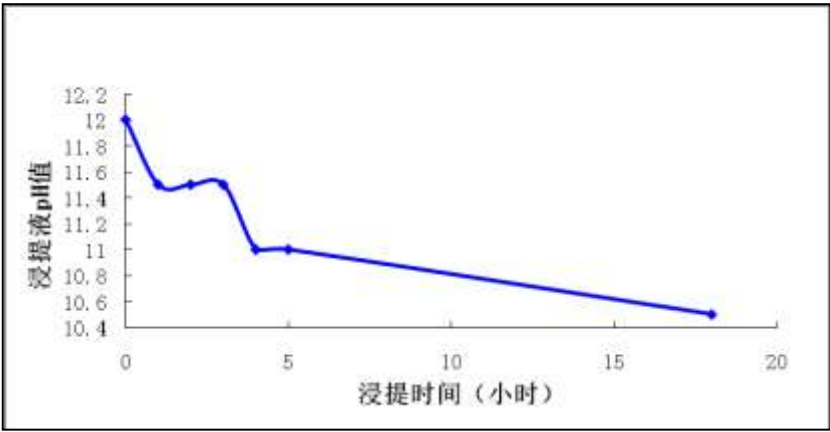


图 5-5-5 某电镀污泥碱溶过程 pH 变化图

结果表明，在整个碱溶过程中，碱溶剂 pH 值处于非匀速下降状态。在前 4 小时中，pH 下降了一个单位，而在后面的 14 个小时中，共下降了 0.5 个单位。对于其他类型的样品，情况也类似。为确保整个碱溶过程 pH 保持在 12 以上，编制组考虑在样品碱溶过程中，尤其是在前 4 个小时进行 pH 监控，并适当补加碱。以电镀污泥为例，取 100 g 样品，加入 1 L 纯水后，pH 为 8.5，加 10 ml 100g/L 氢氧化钠溶液后，pH 达到 12。分别在碱溶 1 小时、2 小时及 4 小时后，监测 pH 并适当补加碱至 pH 达到 12。18±2h 碱溶结束后，再次测定 pH，并统计碱用量。此外，对某化工固废、污水厂活性污泥、电镀固废这三类样品进行同步实验，

结果如下表 5-5-3 所示。

表 5-5-3 100 g/L 氢氧化钠溶液用于碱溶过程 pH 调节

序号	固体废物 样品名称	碱溶过程加碱量及 pH 的变化								碱溶 结束 pH	100 g/L 氢 氧化钠 消耗总 体积
		振荡前		1h 后		2h 后		4h 后			
		加碱 前 pH	加碱 量	加碱 前 pH	补加 碱量	加碱 前 pH	补加 碱量	加碱 前 pH	补加 碱量		
1	污水处理厂 活性污泥	7	15 ml	11.5	5 ml	11.5	5 ml	11.5	5 ml	12	30 ml
2	某化工固废	7	15 ml	11.5	10 ml	12	/	11.5	5 ml	12	30 ml
3	电镀污泥	8.5	10 ml	11	5 ml	11.5	5 ml	11.5	5 ml	12	25 ml
4	电镀固废	8.5	15 ml	11	5 ml	11.5	5 ml	11.5	5 ml	12	30 ml

可见，对于这四类样品，通过 2~3 次碱的补加，能确保碱溶结束时 pH 在 12。但 100 g/L 氢氧化钠溶液的加入体积，都在 30 ml 左右，占纯水体积（1L）百分之三，加入量偏高，使结果偏低；且补加次数较多，步骤较繁琐。

（3）500 g/L 氢氧化钠的使用

将氢氧化钠溶液浓度提高至 500 g/L，再次以电镀污泥等多个实际样品为实验对象，各称取 100 g，使用 500 g/L 氢氧化钠溶液进行碱溶剂 pH 值的调节，碱溶 18±2 小时，记录 pH 值及加入体积，如下表 5-5-4 所示。

表 5-5-4 500 g/L 氢氧化钠溶液用于碱溶过程 pH 调节

序号	固体废物样品名称	性状描述	加入 1 L 纯水后 pH	加入 500 g/L 氢氧化钠体积，ml	振荡前 pH	振荡后 pH
1	石英砂	细小、均匀灰白色颗粒	8	5 ml	12.5	12.5
2	土壤	风干，粒径在 5 mm 以下	7	5 ml	12.5	12
3	铁矿石	红色固体，粉末及颗粒都有，密度大	6	5 ml	12.5	12.5
4	电镀污泥	土黄色多孔细颗粒	8.5	5 ml	12.5	12
5	污水处理厂活性污泥	土黄色轻质粉末	7	5 ml	12.5	12
6	自制酸性固废	选择某细颗粒状化工废渣为本底，用硫酸溶液浸泡后风干，混匀	4	5 ml	12.5	12
7	某化工固废	灰黑色粉末状，均匀	7	10 ml	12.5	12

由上表 5-5-4 可见，对于 1~6 号固废样品，加入 5 ml 的 500 g/L 氢氧化钠溶液，可以确保碱溶在 pH12 的条件下进行。对于 4 号电镀污泥样品也是如此，与用 100 g/L 氢氧化钠溶液不同，加入 5 ml500 g/L 氢氧化钠溶液后，在碱溶过程中前四个小时，pH 都稳定在 12.5，碱溶结束时下降为 12。而编制组考虑到大部分用于实验的固废样品，本身都是中性的。为增加样品代表性，编制组自制了酸性的固废样品，如表中 6 号样品所示。选择某细颗粒状化工废渣为本底，称取 100 g，加入 40 ml 硫酸溶液（1+15），用玻棒搅匀、浸泡、风干。再加入 1 L 纯水，测得其 pH 为 4，加 5 ml500 g/L 氢氧化钠溶液后进行翻转振荡，碱溶前、后 pH 分别为 12.5 及 12。此外，对于表中 7 号样品，加 5 ml500 g/L 氢氧化钠溶液碱溶 2 小时后，pH 从 12.5 下降为 11.5，此时补加 5 ml，pH 回到 12.5，至碱溶结束，pH 在 12。

小结：选择矿石、污泥等多种类型的固废样品，分别用 100 g/L、500 g/L 氢氧化钠溶液进行碱溶实验，并监控溶液 pH 的改变。发现加入碱后，碱溶剂 pH 值在整个碱溶过程中会

发生下降，且碱溶的前几个小时下降幅度较大。对大部分样品而言，按 1 L 纯水中加入 5 ml 500 g/L 氢氧化钠溶液的比例配制碱溶剂，并在碱溶过程的前 4 小时内，每隔一个小时监控 pH 并补加碱，可以确保 pH 值在 12 以上。故根据实验结果，确定碱溶剂配制方法为：每升纯水中加入 5 ml 500 g/L 氢氧化钠溶液，在 EPA9013a 中也是使用 500 g/L 氢氧化钠溶液进行 pH 调节。

（三） 碱溶时间的影响

通过实验确定碱溶时间。选择样品均匀性好、总氰化物含量高的金矿废渣样品，平行称取8份，其他条件都相同，按振荡时间分别为2、4、8、12、16、18、20、24小时进行振荡提取，测定样品中的总氰化物含量。结果见下图5-5-6。

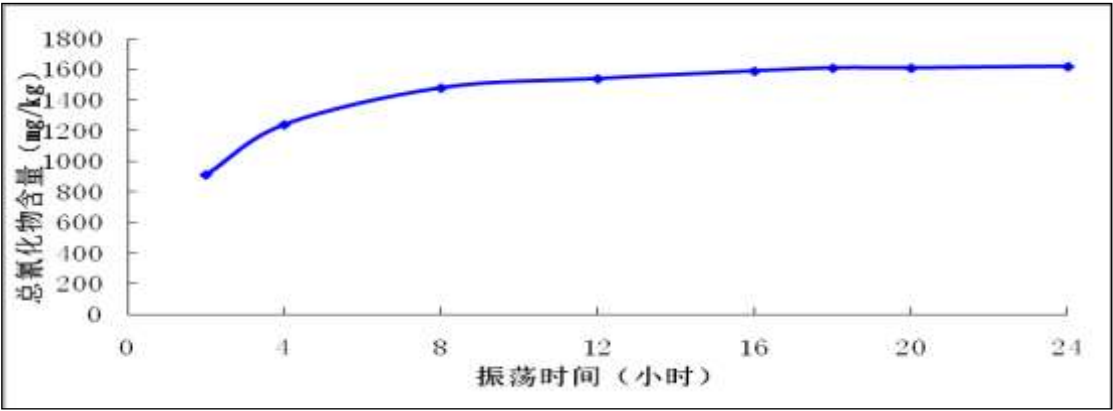


图 5-5-6 总氰浓度随振荡时间变化图

由图可见，总氰化物的浓度与振荡时间呈正相关，而达到 16 小时以后，浓度变化趋于平缓。可见，为兼顾碱溶效率及工作效率，选择振荡时间为 18±2 小时。

（四） 液固比的影响

液固比（碱溶剂的体积与样品的质量之比，ml/g）是碱溶实验另一重要因素。对一般固废而言，液固比小，体系处于过饱和状态，碱溶液浓度高，但溶出量低；液固比大，体系可能处于不饱和状态，组分的浓度低，但溶出的总量增加。

编制组对金矿废渣、自制样品 1 及自制样品 3 进行不同液固比的实验。称取三份相同质量的同一固废样品，按液固比 10：1、25：1 及 100：1 加入不同体积碱溶剂。碱溶结束后，测定易释放/总氰含量，结果如下表 5-5-5：

表 5-5-5 不同液固比对碱溶结果的影响 单位：mg/kg

样品类型	测定形式	液固比		
		10：1	25：1	100：1
金矿废渣	易释放氰	47.4	48.5	49.5
	总氰	1 030	1 235	1 550
自制样品 2	总氰	67.9	68.5	70.3
自制样品 3	总氰	68.6	71.3	72.2

可见，对于高浓度样品（如金矿废渣中总氰化物），提高液固比，将有利于组分的溶出。但对于浓度水平不高的样品，溶出结果与液固比无明显相关性，同一样品不同液固比的两个结果之间，其相对偏差均在 2% 以内。考虑到一般固废样品中氰化物含量较低，为提高样品代表性，取液固比为 10：1。

（五） 碱溶次数的影响

编制组探讨了碱溶介质、时间和液固比等条件对结果的影响，明确了碱溶方式为：称取 100 g 样品，按 10: 1 液固比加入碱溶剂（按每升纯水中加入 5 ml 500 g/L 氢氧化钠溶液的比例配制），可适当补加 500 g/L 氢氧化钠溶液以确保 pH 值在 12 以上，碱溶 18±2 h。为考察该碱溶方式的有效性，编制组开展了同一样品的多次碱溶实验。选择金矿废渣、电镀固废、自制样品 1 及 3，在第一次碱溶结束后，收集滤渣，再以相同条件碱溶滤渣，重复进行 2~3 次。测定每次碱溶液中易释放/总氰浓度，并对多次测定结果进行加和，统计每次测定值所占比例，结果见表 5-5-6。

表 5-5-6 碱溶次数对结果的影响

编号	样品名称	测定形式	第一次碱溶		第二次碱溶		第三次碱溶		加和， mg/kg
			测定值， mg/kg	所占比例， %	测定值， mg/kg	所占比例， %	测定值， mg/kg	所占比例， %	
1	金矿废渣	总氰	1 560	82.1	28.4	1.5	5.90	3.0	1 900
2		易释放氰	52.0	83.2	10.0	16.0	0.50	0.8	62.5
3	电镀固废	总氰	120	91.6	11.0	8.4	/	/	131
4		易释放氰	5.00	92.6	0.40	7.4	/	/	5.40
5	自制样品 1	总氰	67.6	92.2	3.60	7.8	/	/	73.3
6	自制样品 3	总氰	65.6	91.6	6.00	8.4	/	/	71.6

由表可见，按照编制组确定的碱溶方案，对同一样品进行多次碱溶，第一次碱溶测定值所占比例在 82.1-94.4% 范围内，碱溶效率较高，可以满足固废中氰化物的碱溶要求。

（六） 碱溶与蒸馏比对实验结果

用碱溶的方法，能最大限度将固体废物中易释放及总氰化物释放出来。但是，对固体废物本身直接进行蒸馏，也能释放氰化物。通过查阅相关方法标准可知，涉及蒸馏法测定氰化物的标准有《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》（HJ 745-2015）和《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB5085.3-2007）附录 G “固体废物 氰根离子和硫离子的测定 离子色谱法”。前者规定了土壤中氰化物和总氰化物的前处理方法；后者提到了测定固体废物中“溶于水部分的氰化物含量”及“氰化物的总含量”，但“溶于水部分的氰化物含量”这一概念与“（易释放）氰化物”不一致，故本实验仅讨论碱溶与 GB5085.3-2007 附录 G 中总氰，以及与 HJ 745-2015 中氰化物及总氰化物测定结果的比对。

GB5085.3-2007 附录 G 总氰化物前处理方法：称取 5 g（准确至 0.001 g）过 180 μm 筛且有代表性的固体废物试样于 250 ml 烧瓶中，加入浓硫酸，用蒸馏器进行蒸馏，而后用 1 mol/L NaOH 浓碱液吸收。测定固体废物中氰根离子 / 硫离子的总含量。

HJ 745-2015 前处理方法：1) 称取 5 g 左右样品于称量纸上，略微裹紧后移入 500 ml 蒸馏瓶中。在加入试样后的蒸馏瓶中加 200 ml 水和 3.0 ml 100 g/L NaOH 溶液，摇匀。吸收液为 10 ml 10g/L NaOH 溶液。2) 易释放氰化物制备：将 10 ml 硝酸锌溶液（100 g/L）加入蒸馏瓶内，摇匀，迅速加入 5 ml 酒石酸溶液（150 g/L），加热蒸馏。3) 总氰化物制备：将 2 ml 氯化亚锡溶液（50 g/L，40% 盐酸介质）和 10 ml 硫酸铜溶液（200 g/L）加入蒸馏瓶内，摇匀，迅速加入 10 ml 纯磷酸，加热蒸馏。

对上述实验中涉及的金矿废渣、电镀污泥、自制样品 1-3 进行蒸馏，并根据 HJ 484 涉及的方法进行测定，与碱溶法测定值进行比对，结果如表 5-5-7：

表 5-5-7 碱溶与蒸馏法实验比对结果

单位: mg/kg

	易释放氰化物		总氰化物		
	碱溶法	HJ 745-2015	碱溶法	HJ 745-2015	GB5085.3-2007 附录 G
金矿废渣	49.4	29.2	1 800	1 650	1 500
电镀污泥	26.8	26.7	458	203	412
自制样品 1	/	/	56.0	54.6	56.1
自制样品 2	/	/	1.9	1.3	1.9
自制样品 3	/	/	51.2	44.5	50.4

从上表可见, 无论是实际样品还是自制样品, 碱溶法结果都接近或高于GB5085.3-2007附录G及HJ 745-2015的测定结果, 说明碱溶法能客观反应固体废物中氰化物的最大含量。此外, 碱溶法称样量大, 样品代表性好; 且氰化物在碱性条件下稳定, 碱溶比酸性蒸馏方式更安全。综上所述, 为将固废中氰化物含量最大化, 碱溶是一种理想的处理方式。

(七) 浸出液、碱溶液的保存实验

为研究浸出液、碱溶液中氰化物的稳定性, 确定其保存条件及时间, 编制组开展了溶液的保存实验。考虑到浸出液及碱溶液振荡步骤中仅溶液 pH 有差别, 而浸出液在过滤步骤结束加入固定剂后, 其 pH 值与碱溶液接近, 故用碱溶液作为代表, 选取氰化物有检出的固废碱溶液实际样品及氰化物未检出的固废碱溶液加标样品, 进行如下实验。

(1) 实际样品

收集金矿废渣、电镀污泥、电镀废渣这三类样品的碱溶液 (其 pH 值都在 12~12.5), 于洁净干燥的聚乙烯塑料瓶, 置冰箱 4℃冷藏保存。间隔 2-3 天测定其中易释放、总氰含量, 连续 2 周, 结果如下表 5-5-8:

表 5-5-8 实际样品碱溶液保存实验

单位: mg/L

样品名称	测定形式	实验天数							两周下降幅度, %
		第 1 天	第 2 天	第 3 天	第 5 天	第 7 天	第 10 天	第 14 天	
金矿废渣	易释放氰	1.46	1.43	1.47	1.49	1.48	1.39	1.42	2.74
	总氰	18.2	18.2	17.7	18.1	17.5	16.2	14.6	19.8
电镀污泥	易释放氰	0.268	0.267	0.259	0.264	0.264	0.259	0.255	4.85
	总氰	5.61	5.59	5.63	5.60	5.57	5.59	5.54	1.25
电镀废渣	易释放氰	0.445	0.441	0.435	0.432	0.305	0.241	0.208	53.3
	总氰	5.51	5.43	5.21	5.09	4.97	4.78	4.55	17.4

也可见下图 5-5-7:

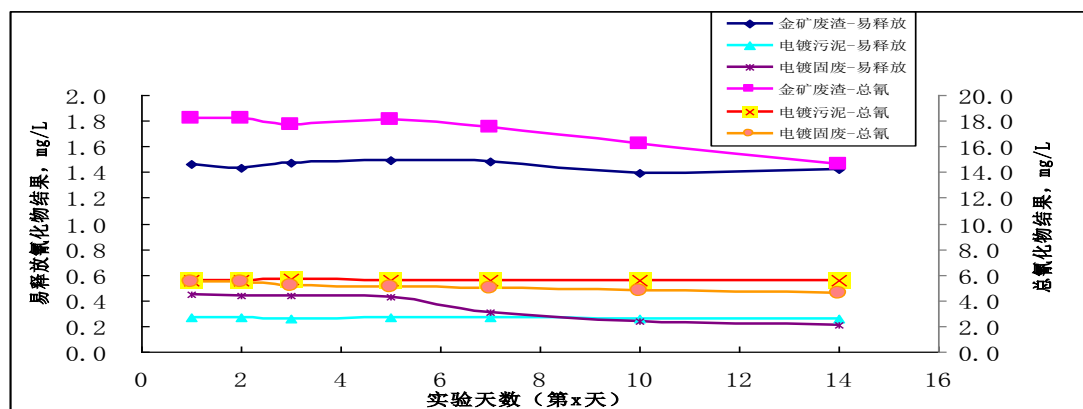


图 5-5-7 实际样品浸出液保存实验

可见, 金矿废渣、电镀污泥、电镀废渣这三个样品中氰化物含量随时间的变化趋势并不相同。金矿废渣中易释放氰化物、电镀污泥中的易释放及总氰化物, 随时间的变化并不明显,

两周以后浓度下降幅度仅在 5%以内，而电镀废渣中的易释放氰化物，两周下降过半。

(2) 加标样品

除了以上三个实际样品，编制组还进行了氰化物未检出碱溶液的加标样品保存实验。收集某污水处理厂活性污泥碱溶液（pH 值为 12），加入一定体积的易释放标准溶液，混匀于洁净干燥的聚乙烯塑料瓶中，置冰箱 4℃冷藏保存。同时配制易释放及总氰化物标准使用溶液各一瓶，介质为 2.5 g/L 氢氧化钠溶液（与碱溶剂一致，pH 值为 12.5），同步开展保存实验。其中，总氰化物标准溶液使用铁氰化钾进行配制，并用硫代硫酸钠标定后使用。结果如下表 5-5-9：

表 5-5-9 碱溶液加标样品保存实验 单位：mg/L

样品名称	测定形式	实验天数						
		第 1 天	第 2 天	第 3 天	第 5 天	第 7 天	第 10 天	第 14 天
活性污泥浸出液加标	易释放氰	0.224	0.221	0.162	0.153	0.091	0.081	0.072
易释放标准使用液	易释放氰	0.100	0.101	0.108	0.103	0.099	0.089	0.081
总氰化物标准使用液	总氰	0.200	0.202	0.201	0.197	0.196	0.189	0.175

也可见下图 5-5-8：

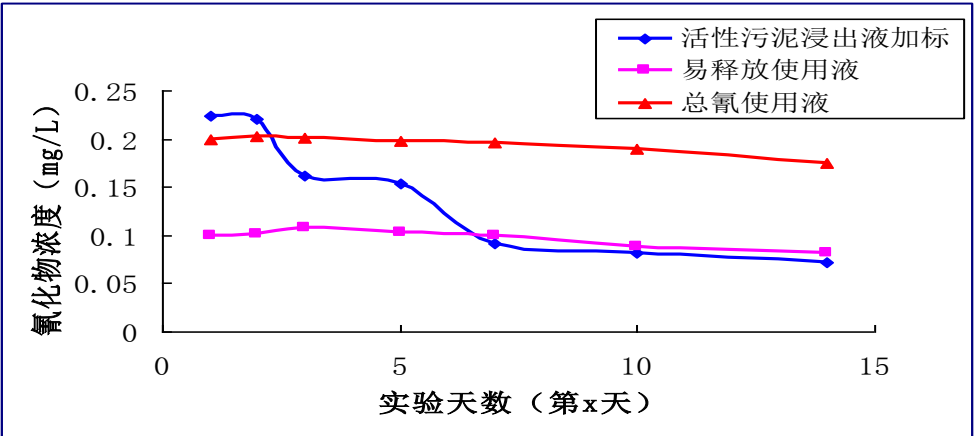


图 5-5-8 浸出液加标样品保存实验

从以上数据可见，0.100 mg/L 易释放及 0.200 mg/L 总氰化物标准使用溶液，浓度值在一周之内并无明显下降，两周后分别下降 19.0%及 12.5%。但是，在活性污泥浸出液中加易释放标准溶液后，溶液只能保持在 24 个小时的稳定性。

因此，为确保实验数据的准确性，降低样品潜在不稳定性，同时兼顾实际工作的需要，编制组确定本标准保存方法为：固体废物样品制备的浸出液、碱溶液需贮存于使用蒸馏水清洗并干燥后的聚乙烯塑料瓶中，并及时进行分析。如不能及时测定样品，须将浸出液、碱溶液存放在 4℃的冰箱内，并于 48 小时内分析。而对于活性污泥类基体复杂、吸附性强的样品，应在 24 小时内进行分析。

5.5.3 试样的制备

按照《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）第一部分（样品的采集与制备）中“氰化氢的释放和吸收”，进行浸出液和碱溶液中的易释放及总氰化物试样的制备。

5.6 分析步骤

5.6.1 分析方法的选择

在《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009)中,共有四种分析方法,依次为硝酸银滴定法、异烟酸-吡啶啉酮、异烟酸-巴比妥酸及吡啶-巴比妥酸分光光度法。鉴于吡啶气味恶臭,毒性大,对人体有害,在开题论证会上,专家建议剔除吡啶-巴比妥酸而保留另两个分光光度法。滴定法因其测定上限高而有别于分光光度法,适合分析高浓度固废样品,而在GB5085.3中,氰化物的控制标准是5.0 mg/L,所以有必要将滴定法纳入本标准中。

三种分析方法的优缺点比较见表 5-6-1:

表 5-6-1 三种分析方法的比较

方法名称	HJ 484 中的检出限, mg/L	方法概述	优缺点
硝酸银滴定法	0.25	用标定过的硝酸银标准溶液直接滴定馏出液	检出限高,适用于高浓度固体废物的测定
异烟酸-吡啶啉酮分光光度法	0.004	加 5 ml 磷酸盐缓冲溶液; 25 °C~35 °C 水浴中放置 40 min 显色	检出限低,适用于低浓度固体废物的测定
异烟酸-巴比妥酸分光光度法	0.001	加5 ml磷酸盐缓冲溶液; 15 °C 下25 min, 25 °C 下15 min, 30 °C 下10 min显色	检出限低,适用于低浓度固体废物的测定

编制组分析了三种方法的优缺点后,决定对氰化物含量1.00 mg/L及以上的浸出液(或碱溶液),选择硝酸银滴定法进行定量;而对于氰化物含量在1.00 mg/L以下的浸出液(或碱溶液),则使用异烟酸-吡啶啉酮或异烟酸-巴比妥酸分光光度法进行测定。

5.6.2 干扰与消除

在本标准中,易释放及总氰化物的测定方法基本引用《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009),测定原理与步骤相同,故“干扰与消除”部分也基本引用HJ 484-2009的内容。

5.6.3 分析

5.6.3.1 空白试验

以石英砂代替样品,按照样品制备和绘制校准曲线相同条件进行操作,浸出液和碱溶液空白样品分别测定。空白试样中易释放及总氰化物的测定浓度应低于方法检出限,满足空白质控要求。

5.6.3.2 校准曲线

硝酸银滴定法、异烟酸-吡啶啉酮及异烟酸-巴比妥酸分光光度法的操作步骤可直接引用《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009)。其中,两种光度法的曲线点设置及校准曲线见下表 5-6-2 (氰化物标准使用溶液浓度为 1 mg/L):

表 5-6-2 校准曲线测定数据表

		1	2	3	4	5	6	7	8
使用液加入量 (ml)		0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
含量 (µg)		0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
异烟酸-吡啶啉酮分光光度法	吸光度	0.003	0.029	0.071	0.142	0.275	0.412	0.556	0.695
	校准曲线	$y = 0.138x - 0.001$ $r = 0.9999$							
异烟酸-巴比妥酸分光光度法	吸光度	0.001	0.033	0.089	0.169	0.349	0.521	0.701	0.877
	校准	$y = 0.175x - 0.003$							

光光度法	曲线	r = 0.9999
------	----	------------

5.3 结果计算与表示

5.7.1 硝酸银滴定法

5.7.1.1 固体废物浸出液测试的结果计算

固体废物浸出液中氰化物质量浓度 ρ_1 (mg/L) 以氰离子 (CN^-) 计, 按式 (1) 计算:

$$\rho_1 = \frac{c(V_a - V_0) \times 52.04 \times V_1 \times 1000}{V_2 \times V} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_1 ——固体废物浸出液中氰化物的质量浓度, mg/L;

C ——硝酸银标准溶液浓度, mol/L;

V_a ——滴定试样时硝酸银标准溶液的用量, ml;

V_0 ——滴定空白试验时硝酸银标准溶液的用量, ml;

V ——样品的体积, ml;

V_1 ——试料 (试样 “A”) 的总体积, ml;

V_2 ——试料 (滴定时, 分取试样 “A”) 的体积, ml;

52.04 ——氰离子 (2CN^-) 摩尔质量, g/mol。

5.7.1.2 固体废物测试的计算结果

5.7.1.2.1 固态和可干化半固态固体废物

固体废物中氰化物的质量分数 ω_1 (mg/kg), 按式 (2) 计算:

$$\omega_1 = \frac{c(V_a - V_0) \times 52.04 \times V_1 \times V_T \times m_2 \times 1000}{V_2 \times V \times m_3 \times m_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ω_1 ——固体废物中氰化物的含量, mg/kg;

c ——硝酸银标准溶液浓度, mol/L;

V_a ——滴定试样时硝酸银标准溶液的用量, ml;

V_0 ——滴定空白试验时硝酸银标准溶液的用量, ml;

V ——样品的体积, ml;

V_1 ——试料 (试样 “A”) 的总体积, ml;

V_2 ——试料 (滴定时, 分取试样 “A”) 的体积, ml;

52.04 ——氰离子 (2CN^-) 摩尔质量, g/mol;

V_T ——固体废物碱溶液总体积, ml;

m_1 ——固体废物样品的称取量, g;

m_2 ——干燥后固体废物样品的质量, g;

m_3 ——过筛样品的称取量, g;

5.7.1.2.2 液态和不可干化的半固态固体废物

固体废物中氰化物的质量分数 ω_1 (mg/kg)，按式 (3) 计算：

$$\omega_1 = \frac{c(V_a - V_0) \times 52.04 \times V_1 \times V_T \times 1000}{V_2 \times V \times m_3} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

ω_1 ——固体废物中氰化物的含量，mg/kg；

c ——硝酸银标准溶液浓度，mol/L；

V_a ——滴定试样时硝酸银标准溶液的用量，ml；

V_0 ——滴定空白试验时硝酸银标准溶液的用量，ml；

V ——样品的体积，ml；

V_1 ——试料（试样“A”）的总体积，ml；

V_2 ——试料（滴定时，分取试样“A”）的体积，ml；

52.04——氰离子（ $2CN^-$ ）摩尔质量，g/mol；

V_T ——固体废物碱溶液总体积，ml；

m_3 ——称取用于碱溶的样品质量，g。

5.7.2 异烟酸-吡啶啉酮、异烟酸-巴比妥酸分光光度法

5.7.2.1 固体废物浸出液测试的结果计算

固体废物浸出液中氰化物质量浓度 ρ_2 (mg/L) 以氰离子（ CN^- ）计，按式 (4) 计算：

$$\rho_2 = \frac{(A - A_0 - a)}{b} \times \frac{V_1}{V_2 \times V} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

ρ_2 ——固体废物浸出液中氰化物的质量浓度，mg/L；

A ——样品的吸光度；

A_0 ——试剂空白的吸光度；

a ——校准曲线截距；

b ——校准曲线斜率；

V ——蒸馏时的取样体积，ml；

V_1 ——馏出液（试样“A”）的总体积，ml；

V_2 ——测定时所需试料（比色时，分取试样“A”）的体积，ml。

5.7.2.2 固体废物测试的结果计算

5.7.2.2.1 固态和可干化半固态固体废物

固体废物中氰化物的质量分数 ω_2 (mg/kg)，按式 (5) 计算：

$$\omega_2 = \frac{(A - A_0 - a) \times V_1 \times V_T \times m_2}{b \times V_2 \times V \times m_3 \times m_1} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- ω_2 ——固体废物中氰化物的含量, mg/kg;
- A ——样品的吸光度;
- A_0 ——试剂空白的吸光度;
- a ——校准曲线截距;
- b ——校准曲线斜率;
- V ——蒸馏时的取样体积, ml;
- V_1 ——馏出液(试样“A”)的总体积, ml;
- V_2 ——测定时所需试料(比色时, 分取试样“A”)的体积, ml。
- V_T ——固体废物碱溶液总体积, ml;
- m_1 ——固体废物样品的称取量, g;
- m_2 ——干燥后固体废物样品的质量, g;
- m_3 ——过筛样品的称取量, g;

5.7.2.2.2 液态和不可干化的半固态固体废物

固体废物中氰化物的质量分数 ω_2 (mg/kg), 按式(6)计算:

$$\omega_2 = \frac{(A - A_0 - a) \times V_1 \times V_T}{b \times V_2 \times V \times m_3} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- ω_2 ——固体废物中氰化物的含量, mg/kg;
- A ——样品的吸光度;
- A_0 ——试剂空白的吸光度;
- a ——校准曲线截距;
- b ——校准曲线斜率;
- V ——蒸馏时的取样体积, ml;
- V_1 ——馏出液(试样“A”)的总体积, ml;
- V_2 ——测定时所需试料(比色时, 分取试样“A”)的体积, ml;
- V_T ——固体废物碱溶液总体积, ml;
- m_3 ——称取用于碱溶的样品质量, g。

5.7.3 结果表示

5.7.3.1 硝酸银滴定法

对于固体废物浸出液, 当测定结果小于1 mg/L时, 结果保留小数点后两位; 当测定结果大于1 mg/L时, 结果保留三位有效数字。

对于固体废物, 当测定结果小于10 mg/kg时, 结果保留小数点后一位; 当测定结果大于10 mg/kg时, 结果保留三位有效数字。

5.7.3.2 异烟酸-吡唑啉酮、异烟酸-巴比妥酸分光光度法

对于固体废物浸出液, 当测定结果小于1 mg/L时, 结果保留小数点后三位; 当测定结果大于1 mg/L时, 结果保留三位有效数字。

对于固体废物, 当测定结果小于1 mg/kg时, 结果保留小数点后两位; 当测定计算结果

大于1 mg/kg时，结果保留三位有效数字。

5.8 方法检出限和测定下限的测试

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）要求，用石英砂作为固废空白样品，添加低浓度标准样品，全过程平行重复 7 次测定，按照公式（7）计算方法检出限（MDL）。测定下限为方法检出限的 4 倍。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \dots\dots\dots (7)$$

式中：
n——样品平行测定的次数；
t——自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布（单侧）；
S——n 次平行测定的标准偏差。

本实验室按照方法中规定的浸出液制备及分析步骤，称取 100 g 石英砂代替固废实际样品，添加低浓度标准溶液，加标量分别为：1.00 mg/L 总氰化物标准溶液（硝酸银滴定法）、0.008 mg/L 易释放标准溶液（异烟酸-吡唑啉酮）及 0.005 mg/L 易释放标准溶液（异烟酸-巴比妥酸法），平行测定 7 次。

固体废物碱溶法检出限的测试，按照方法中规定的碱溶液制备及分析步骤进行，称取 100 g 石英砂代替固废实际样品，加标量与上同，平行测定 7 次。结果见表 5-8-1：

表 5-8-1 方法检出限、测定下限测试数据表

方法名称 平行样品编号		硝酸银 滴定法		异烟酸-吡唑啉酮分 光光度法		异烟酸-巴比妥酸分光 光度法	
		浸出法	碱溶法	浸出法	碱溶法	浸出法	碱溶法
测定结果（mg/L）	1	0.99	0.83	0.006	0.006	0.005	0.005
	2	0.85	0.91	0.005	0.005	0.005	0.005
	3	0.92	0.95	0.007	0.008	0.004	0.004
	4	0.87	0.92	0.006	0.007	0.004	0.005
	5	0.99	1.05	0.008	0.006	0.005	0.005
	6	1.02	1.02	0.006	0.007	0.005	0.004
	7	0.83	0.89	0.006	0.006	0.005	0.006
平均值（mg/L）		0.92	0.94	0.006	0.006	0.005	0.005
标准偏差 Si（mg/L）		0.077	0.076	0.00095	0.00098	0.00049	0.00069
t 值		3.143					
检出限（mg/L）		0.24	0.24	0.003	0.003	0.002	0.002
测定下限（mg/L）		0.96	0.96	0.012	0.012	0.004	0.004

用 F 检验法检验浸出法与碱溶法的检出限测定结果具有相同的精密度。

（一）硝酸银滴定法

- 1、H0: $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ （双侧检验）
- 2、 $S_1^2 = 0.005929$, $S_2^2 = 0.005776$
- 3、 $S_{\max}^2 = 0.005929$, $S_{\min}^2 = 0.005776$
 $f_1 = n_{\max} - 1 = 7 - 1 = 6$, $f_2 = n_{\min} - 1 = 7 - 1 = 6$
- 4、 $F = 1.03$
- 5、给定 $\alpha = 0.05$ ，查 F 表得临界值， $F_{0.025(6,6)} = 4.28$
- 6、 $F = 1.03$, $F < F_{0.025(6,6)}$ ，所以用硝酸银滴定法进行检出限测定，浸出法与碱溶法的测定结果具有相同的精密度，故两者检出限一致。

（二）异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

1、 $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$ (双侧检验)

2、 $S_1^2 = 9.025 \times 10^{-7}$, $S_2^2 = 9.604 \times 10^{-7}$

3、 $S_{\max}^2 = 9.604 \times 10^{-7}$, $S_{\min}^2 = 9.025 \times 10^{-7}$

$f_1 = n_{\max} - 1 = 7 - 1 = 6$, $f_2 = n_{\min} - 1 = 7 - 1 = 6$

4、 $F = 1.06$

5、给定 $\alpha = 0.05$, 查 F 表得临界值, $F_{0.025(6,6)} = 4.28$

6、 $F = 1.06$, $F < F_{0.025(6,6)}$, 所以用异烟酸-吡啶啉酮分光光度法进行检出限测定, 浸出法与碱溶法的测定结果具有相同的精密度, 故两者检出限一致。

(三) 异烟酸-巴比妥酸分光光度法

1、 $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$ (双侧检验)

2、 $S_1^2 = 9.025 \times 10^{-7}$, $S_2^2 = 9.604 \times 10^{-7}$

3、 $S_{\min}^2 = 2.401 \times 10^{-7}$, $S_{\max}^2 = 4.761 \times 10^{-7}$

$f_1 = n_{\max} - 1 = 7 - 1 = 6$, $f_2 = n_{\min} - 1 = 7 - 1 = 6$

4、

5、给定 $\alpha = 0.05$, 查 F 表得临界值, $F_{0.025(6,6)} = 4.28$

6、 $F = 1.98$, $F < F_{0.025(6,6)}$, 所以用异烟酸-巴比妥酸分光光度法进行检出限测定, 浸出法与碱溶法的测定结果具有相同的精密度, 故两者检出限一致。

通过 F 检验法对硝酸银滴定法、异烟酸-吡啶啉酮分光光度法、异烟酸-巴比妥酸分光光度法三种分析方法的浸出、碱溶检出限测定结果进行检验, 结果表明两组结果具有相同的精密度, 在 t 值一致的前提下, 检出限计算结果相同。可见, 选择相同分析方法, 浸出法与碱溶法的检出限一致。考虑两种方法检出限测定时仅在浸提剂(碱提剂) pH 上有差异, 而在之前 5.5.2.2 空白石英砂 pH 实验发现, 用空白石英砂加标, 其回收率与 pH 值无明显关系。可见, 浸出与碱溶的检出限测定方法无显著差异。

按取样量为 100 g, 碱提剂体积为 1 L 计, 固体废物碱溶液中硝酸银滴定法检出限为 2.4 mg/kg, 测定下限为 9.6 mg/kg; 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法检出限为 0.03 mg/kg, 测定下限为 0.12 mg/kg; 异烟酸-巴比妥酸分光光度法检出限为 0.02 mg/kg, 测定下限为 0.08 mg/kg。

5.9 实际样品的精密度测试

编制组收集到的氰化物有检出固废样品比较局限, 经综合考虑, 选择浓度合适的两个代表性实际样品, 即南京 513 厂电镀废渣及旧店金矿废渣(分别编号为“固废样品 1”及“固废样品 2”)用于方法精密度测试。浸出法、碱溶法精密度验证实验中, 样品称样量、测定形式及测定方法等具体信息见表 5-9-1、5-9-2。

表 5-9-1 浸出法实际样品精密度验证实验内容

样品名称	样品类别	样品质量, g	碱溶剂体积, ml	测定形式	测定方法
固废样品 1	南京 513 厂电镀废渣	100	1 000	易释放氰化物	方法 3 异烟酸-巴比妥酸分光光度法
				总氰化物	
固废样品 2	旧店金矿废渣	100	1 000	易释放氰化物	方法 2 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法
				总氰化物	方法 1 硝酸银滴定法

表 5-9-2 碱溶法实际样品精密度验证实验内容

样品名称	样品类别	样品质量, g	碱溶剂体积, ml	测定形式	测定方法
固废样品 1	南京 513 厂电镀废渣	100	1 000	易释放氰化物	方法 3 异烟酸-巴比妥酸分光光度法
				总氰化物	方法 1 硝酸银滴定法
固废样品 2	旧店金矿废渣	100	1 000	易释放氰化物	方法 2 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法
				总氰化物	方法 1 硝酸银滴定法

将上述样品按标准方法的要求分别进行 6 次平行测试, 计算标准偏差和相对标准偏差, 结果见表 5-9-3、5-9-4。

表 5-9-3 浸出法实际样品精密度测试数据

平行样编号		固废样品 1		固废样品 2	
		易释放	总氰化物	易释放	总氰化物
测定结果 (mg/L)	1	0.017	0.028	0.178	3.55
	2	0.022	0.022	0.180	3.39
	3	0.020	0.026	0.188	3.28
	4	0.018	0.024	0.196	3.33
	5	0.019	0.023	0.213	3.51
	6	0.022	0.022	0.200	3.28
平均值 $\bar{X}$ (mg/L)		0.020	0.024	0.193	3.39
标准偏差 S (mg/L)		0.0021	0.0024	0.013	0.116
相对标准偏差 RSD (%)		10.5	9.9	6.9	3.4

表 5-9-4 碱溶法实际样品精密度测试数据

平行样编号		固废样品 1		固废样品 2	
		易释放	总氰化物	易释放	总氰化物
测定结果 (mg/kg)	1	6.20	117	55.1	1.76×10^3
	2	6.00	122	64.1	1.86×10^3
	3	5.90	121	49.4	1.89×10^3
	4	6.10	126	52.0	1.86×10^3
	5	5.60	112	50.2	1.89×10^3
	6	4.40	109	49.1	1.87×10^3
平均值 $\bar{X}$ (mg/kg)		5.70	118	53.3	1.86×10^3
标准偏差 S (mg/kg)		0.7	6.4	5.7	48.5
相对标准偏差 RSD (%)		11.7	5.5	10.7	2.6

5.10 实际样品的准确度测试

在准确度验证方面, 固体废物的有证标准物质难以找到, 编制组首先考虑使用“前加标”的方式进行碱溶法准确度验证, 选取五类未检出样品, 碱溶法前加标实验结果如表 5-10-1。

表 5-10-1 五类实际样品碱溶法前加标结果汇总表

序号	样品类型	测定形式	样品含量, mg/kg	加标量, mg/kg	加标后含量, mg/kg	回收率, %
1	某污水处理厂活性污泥	易释放氰	ND	9.64	0.21	2.2
		总氰		20.0	1.04	5.2
2	某化工厂生化污泥	易释放氰		4.82	0.28	5.8
		总氰		2.00	0.06	3.0
3	南通长江镍矿	易释放氰		2.00	0.80	40.0
		总氰		5.00	4.00	80.0
4	铁矿石	易释放氰		2.00	0.04	2.0
		总氰		12.0	0.91	7.6
5	催化剂固废	易释放氰		4.82	0.18	3.7
		总氰		4.00	0.09	2.3

从上表结果可见, 大部分样品前加标回收率在 10%以下, 仅镍矿样品易释放及总氰回收率分别达到了 40%及 80%。从样品性状看, 镍矿与其他样品相比, 具有一定特殊性。其他四类样品都呈粉末状, 而镍矿则由直径 2 mm 以内、大小不一的黑色圆形颗粒组成, 且经

过 18±2 小时振荡碱溶后，颗粒未发生改变，导致该样品前加标优于其他几类样品。

此外，编制组针对精密度验证实验中易释放及总氰都有检出的“固废样品 1”及“固废样品 2”，分别进行了 6 次前加标平行实验，结果见表 5-10-2。

表 5-10-2 固废样品 1、2 碱溶法前加标 6 次平行实验结果汇总表 单位：mg/kg

序号	固废样品 1						固废样品 2					
	易释放氰化物			总氰化物			易释放氰化物			总氰化物		
	样品	加标后	回收率,%	样品	加标后	回收率,%	样品	加标后	回收率,%	样品	加标后	回收率,%
1	6.60	7.30	14.0	107	131	24.0	53.1	57.6	9.0	1.89×10 ³	2.87×10 ³	49.0
2	6.30	6.50	4.0	125	135	10.0	47.6	50.2	5.2	1.91×10 ³	2.66×10 ³	37.5
3	4.90	5.00	2.0	131	145	14.0	48.5	51.3	5.6	1.75×10 ³	2.75×10 ³	50.0
4	6.10	6.90	16.0	127	161	34.0	58.3	57.6	0	1.83×10 ³	2.53×10 ³	35.0
5	5.70	6.30	12.0	118	135	17.0	53.8	55.1	2.6	1.79×10 ³	2.45×10 ³	33.0
6	4.90	5.20	6.0	110	117	7.0	60.1	61.1	2.0	1.83×10 ³	2.68×10 ³	42.5
均值	5.75	6.20	9.0	120	137	17.7	53.6	55.5	4.1	1.83×10 ³	2.66×10 ³	41.2
加标量	5.00			100			50.0			2.00×10 ³		

由表可知，对固废碱溶液中易释放氰化物含量为5.75 mg/kg和53.6 mg/kg的统一样品进行了加标回收六次平行测定试验，前加标回收率范围为2%～16%和0%～9%，均值分别为9.0%、4.1%；对固废碱溶液中总氰化物含量为120 mg/kg和1.83×10³ mg/kg的统一样品进行了加标回收六次平行测定试验，前加标回收率范围为7%～34%和33%～50%，均值分别为17.7%和41.2%。易释放氰化物回收率均值在10%以内，而同一样品总氰回收率要较易释放氰化物高，但也在50%以内；且六次测定结果的平行性较差。

综上所述，无论是氰化物未检出还是有检出的固体废物样品，大部分回收率在 10%以内，只有个别样品能达到 40%以上，且平行测定结果重复性差。可见，鉴于固体废物样品本身的复杂性，前加标方式不能有效反应方法的准确性。

鉴于以上实验结果，编制组决定在精密度验证样品（“固废样品 1”及“固废样品 2”）的浸出液、碱溶液上加标，进行方法准确度的验证，加标量等信息见表 5-10-3 及 5-10-4。

表 5-10-3 浸出法实际样品准确度验证实验内容

样品名称	样品类别	样品质量, g	浸提剂体积, ml	测定形式	加标量, mg/L	测定方法
固废样品 1	南京 513 厂电镀废渣	100	1 000	易释放氰化物	0.020	方法 3 异烟酸-巴比妥酸分光光度法
				总氰化物	0.020	
固废样品 2	旧店金矿废渣	100	1 000	易释放氰化物	0.200	方法 2 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法
				总氰化物	3.00	方法 1 硝酸银滴定法

表 5-10-4 碱溶法实际样品准确度验证实验内容

样品名称	样品类别	样品质量, g	碱溶剂体积, ml	测定形式	加标量, mg/kg	测定方法
固废样品 1	南京 513 厂电镀废渣	100	1 000	易释放氰化物	5.00	方法 3 异烟酸-巴比妥酸分光光度法
				总氰化物	100	方法 1 硝酸银滴定法
固废样品 2	旧店金矿废渣	100	1 000	易释放氰化物	50.0	方法 2 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

				总氰化物	1 000	方法 1 硝酸银滴定法
--	--	--	--	------	-------	-------------

在固废样品 1（以及固废样品 2）浸出液、碱溶液中，分别加易释放及总氰化物的标准溶液，进行 6 次样品平行测试，计算加标回收率，结果见表 5-10-5、5-10-6。

表 5-10-5 浸出法实际样品准确度测试数据

序号		固废样品 1				固废样品 2				备注
		易释放 氰化物		总氰化物		易释放 氰化物		总氰化物		
		样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	
测定结果 (mg/L)	1	0.017	0.039	0.028	0.045	0.178	0.367	3.55	6.39	
	2	0.022	0.036	0.022	0.038	0.180	0.388	3.39	6.47	
	3	0.020	0.039	0.026	0.042	0.188	0.381	3.28	6.12	
	4	0.018	0.035	0.024	0.044	0.196	0.394	3.33	6.14	
	5	0.019	0.038	0.023	0.041	0.213	0.393	3.51	6.61	
	6	0.022	0.039	0.022	0.039	0.200	0.396	3.28	6.22	
平均值 $\overline{Xi}$ 、 $\overline{Yi}$ (mg/ L)		0.020	0.038	0.024	0.042	0.193	0.387	3.39	6.33	
加标量 μ (mg/ L)		0.020		0.020		0.200		3.00		
加标回收率 Pi (%)		90.0		86.7		97.0		97.8		

表 5-10-6 碱溶法实际样品准确度测试数据

序号		固废样品 1				固废样品 2				备注
		易释放 氰化物		总氰化物		易释放 氰化物		总氰化物		
		样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标样 品	
测定结果 (mg/kg)	1	6.2	11.2	117	227	55.1	103	1.76×10 ³	2.67×10 ³	
	2	6.0	12.1	122	211	64.1	117	1.86×10 ³	2.81×10 ³	
	3	5.9	10.5	121	221	49.4	99.8	1.89×10 ³	2.79×10 ³	
	4	6.1	9.7	126	209	52.0	97.8	1.86×10 ³	2.91×10 ³	
	5	5.6	11.3	112	212	50.2	111	1.89×10 ³	2.85×10 ³	
	6	4.4	8.8	109	215	49.1	112	1.87×10 ³	2.86×10 ³	
平均值 $\overline{Xi}$ 、 $\overline{Yi}$ (mg/kg)		5.7	10.6	118	216	53.3	107	1.86×10 ³	2.82×10 ³	
加标量 μ (mg/kg)		5.00		100		50.0		1.00×10 ³		
加标回收率 Pi (%)		98.0		97.8		107		95.5		

5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 空白要求

每批样品应同时测定一个全程序空白样品。全程序空白中易释放及总氰化物含量小于方法检出限。若达不到此要求，则应采取措施排除污染，检查实验用水质量、试剂纯度、器皿洁净程度及计量仪器性能等。

5.11.2 校准曲线

采用分光光度法进行定量时，应绘制校准曲线，校准系列至少 6 个浓度点（包含零浓度），其相关系数在 0.999 以上。编制组实验室内校准曲线相关系数在 0.9990 和 0.9999 之间，均能满足此要求。

5.11.3 精密度

实验室精密度控制：每批样品应分析不少于 10% 的平行样品，平行样相对偏差按式（8）计算：

$$\text{相对偏差 (\%)} = \frac{|x_1 - x_2 - \bar{x}|}{\bar{x}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中： x_1 —— 样品测定值；
 x_2 —— 平行样品测定值；
 $\bar{x}$ —— 两次样品测定平均值。

对编制组实验室内和六家实验室验证结果进行统计，选择结果差异最大者作为平行样相对偏差统计，结果显示固废浸出液中易释放氰化物实验室内平行样最大相对偏差范围为4.4%~18.2%；固废浸出液中总氰化物实验室内平行样最大相对偏差范围为2.8%~17.0%；固废碱溶液中易释放氰化物实验室内平行样最大相对偏差范围为6.3%~17.0%；固废碱溶液中总氰化物实验室内平行样最大相对偏差范围为3.4%~12.1%。考虑到滴定法和光度法的特点，平行样相对偏差控制要求为不大于25%。

5.11.4 准确度

加标物的形态应该和待测物的形态相同。易释放氰化物的加标物使用氰化物标准溶液，总氰化物的加标物可用铁氰化钾标准溶液。加标后的样品与待测样品同步处理。

每批样品应进行不少于 10%的浸出液基体加标测试（样品数量少于10个时至少做一个加标），加标量一般控制在待测物含量的0.5~2倍，当使用分光光度法测定时，应保证加标后的样品吸光度不超过方法测定上限的90%，计算回收率。

编制组在实验室内进行了碱溶法“前加标”验证，对固废碱溶液中易释放氰化物含量为5.75 mg/kg和53.6 mg/kg的统一样品进行了加标回收六次平行测定试验，前加标回收率范围为2%~16%和0%~9%；对固废碱溶液中总氰化物含量为120 mg/kg和 1.83×10^3 mg/kg的统一样品进行了加标回收六次平行测定试验，前加标回收率范围为7%~34%和33%~50%。

编制组考虑到前加标实验回收率低且平行性较差，不能有效反应方法的准确性，故选择后加标的方式进行验证。对实验室内和六家实验室验证结果进行统计，易释放氰化物和总氰化物分别选择两种不同含量水平的实际样品进行加标回收试验。

固废浸出液易释放氰化物回收率统计结果：加标回收率范围为87.5%~95.0%和88.8%~96.1%，加标回收率最终值依次为（91.3±5.64）%和（92.5±5.46）%。

固废浸出液总氰化物加标回收率统计结果：加标回收率范围为85.0%~94.2%和91.8%~97.4%，加标回收率最终值为（90.3±7.64）%和（94.1±3.96）%。

固废碱溶液易释放氰化物回收率统计结果：加标回收率范围为86.0%~101%和88.4%~102%，加标回收率最终值依次为（93.6±11.7）%和（95.2±11.2）%。

固废碱溶液总氰化物加标回收率统计结果：加标回收率范围为89.8%~95.0%和92.0%~98.0%，加标回收率最终值为（91.8±3.58）%和（94.5±4.96）%。

考虑到固体废物样品的基体复杂性和滴定法、光度法的特点，将加标回收率的控制要求在 80%~120%之间。

5.11 废物处理

实验过程中剩余或产生的废液及废物应分类收集，并委托相关有资质的单位进行处理。

6方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位及参加验证人员情况

组织六家单位参加了方法验证：泰州市环境监测中心站、南通市环境监测中心站、江苏省理化分析测试中心、无锡市环境监测中心站、江苏新锐环境监测有限公司、南京市江宁区环境监测站。

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见表 6-1-1。

表 6-1-1 参与方法验证的实验室、人员情况表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
泰州市环境监测中心站	杨文武	男	36	高级工程师	环境监测	15 年
	毛慧	女	30	工程师	物理化学	6 年
	钱姝君	女	34	助理工程师	化学工程与工艺	11 年
	吴晶	女	28	助理工程师	环境工程	3 年
南通市环境监测中心站	刘琳娟	女	36	高级工程师	环境工程	13 年
	胡小玲	女	52	高级工程师	环境监测与管理	34 年
	吴 鹏	男	34	工程师	环境监测	12 年
江苏省理化分析测试中心	程喆	男	28	助理工程师	化学工程与工艺	6 年
	朱莉	女	27	助理工程师	环境工程	2 年
	徐晓萍	女	31	工程师	化学	10 年
无锡市环境监测中心站	潘鸣岐	男	31	工程师	微生物学	4 年
江苏新锐环境监测有限公司	戴玄吏	男	38	高级工程师	环境科学	11 年
	周肖宇	女	26	助工	化学工程与工艺	3 年
	季陶	男	28	助工	应用化工技术	6 年
南京市江宁区环境监测站	张正美	女	39	工程师	环境工程	17 年
	项华均	男	37	工程师	生态学	10 年

6.1.2 方法验证方案

6.1.2.1 方法检出限、测定下限测定

6 家验证实验室按照《固体废物 氰化物的测定 容量法和分光光度法》中浸出液样品分析的操作步骤，对空白石英砂低浓度加标样品进行测定，平行测定 7 次，按 HJ/T 168 中检出限计算公式得出方法检出限。最终方法检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的 4 倍。而固体废物碱溶法的检出限，则是根据浸出液的检出限测定结果，按照 10:1 液固比折算为 mg/kg 得到。

硝酸银滴定法：准确吸取 7 份总氰标准溶液 1.0 ml（浓度为 1000 mg/L）于翻转振荡瓶中，称取 100 g 石英砂代替固废实际样品，按照“方法 1 硝酸银滴定法”全程序测定，计算标准偏差。（加标量为 1.00 mg/L）

异烟酸-吡啶啉酮分光光度法：准确吸取 7 份易释放氰化物标准溶液 0.16 ml（浓度为 50 mg/L）于翻转振荡瓶中，称取 100 g 石英砂代替固废实际样品，按照“方法 2 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法”全程序测定，计算标准偏差。（加标量为 0.008 mg/L）

异烟酸-巴比妥酸分光光度法：准确吸取 7 份易释放氰化物标准溶液 0.10 ml（浓度为 50 mg/L）于翻转振荡瓶中，称取 100 g 石英砂代替固废实际样品，按照“方法 3 异烟酸-巴比妥酸分光光度法”全程序测定，计算标准偏差。（加标量为 0.005 mg/L）

6.1.2.2 方法精密度测定

由编制组统一提供已经风干、研磨、混匀的两个实际样品（固废样品 1 和固废样品 2）进行验证，每个样品平行 6 份按照方法全程序浸出、碱溶处理、测定，计算标准偏差。称样

量、测定方法等信息可见表 5-9-1、5-9-2。

6.1.2.3 方法准确度测定

由编制组提供统一的实际固废样品进行浸出液、碱溶液加标验证，固废样品同上。验证单位根据表 5-10-3、5-10-4 全程序进行浸出液、碱溶液的准备、加标及测定，分别进行 6 次平行测试，计算加标回收率。

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 方法验证结论

本验证方法采用硝酸银滴定、异烟酸-吡啶啉酮分光光度法、异烟酸-巴比妥酸分光光度法测定固废浸出液中的易释放及总氰化物，现将六家实验室方法验证结果归纳如下。

6.3.1 方法检出限

用硝酸银滴定法测定浸出液中易释放及总氰化物的检出限为 0.25 mg/L，测定下限为 1.00 mg/L。用异烟酸-吡啶啉酮分光光度法测定浸出液中易释放及总氰化物的检出限为 0.004 mg/L，测定下限为 0.016 mg/L。用异烟酸-巴比妥酸分光光度法测定浸出液中易释放及总氰化物的检出限为 0.002 mg/L，测定下限为 0.008 mg/L。

用硝酸银滴定法测定碱溶液中易释放及总氰化物的检出限为 2.5 mg/kg，测定下限为 10.0 mg/kg。用异烟酸-吡啶啉酮分光光度法测定浸出液中易释放及总氰化物的检出限为 0.04 mg/kg，测定下限为 0.16 mg/kg。用异烟酸-巴比妥酸分光光度法测定浸出液中易释放及总氰化物的检出限为 0.02 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg。

6.3.2 方法精密度

六家实验室对固废浸出液中易释放氰化物含量为 0.021 mg/L（固废样品 1）、0.195 mg/L（固废样品 2）的统一实际样品进行测定。实验室内相对标准偏差依次为 9.6%~13.1%和 3.6%~5.4%；实验室间相对标准偏差为 13.9%和 4.5%；重复性限依次为 0.007 mg/L 和 0.027 mg/L；再现性限依次为 0.010 mg/L 和 0.035 mg/L。

六家实验室对固废浸出液中总氰化物含量为 0.030 mg/L（固废样品 1）、3.46 mg/L（固废样品 2）的统一实际样品进行测定。实验室内相对标准偏差依次为 5.9%~13.8%和 2.4%~3.5%；实验室间相对标准偏差为 15.1%和 3.6%；重复性限依次为 0.010 mg/L 和 0.29 mg/L；再现性限依次为 0.016 mg/L 和 0.44 mg/L。

六家实验室对固废碱溶液中易释放氰化物含量为 5.43 mg/kg（固废样品 1）、49.4 mg/kg（固废样品 2）的统一实际样品进行测定。实验室内相对标准偏差依次为 5.0%~11.1%和 4.9%~13.7%；实验室间相对标准偏差为 12.6%和 10.5%；重复性限依次为 1.37 mg/kg 和 13.2 mg/kg；再现性限依次为 2.30 mg/kg 和 18.8 mg/kg。

六家实验室对固废碱溶液中总氰化物含量为 106 mg/kg（固废样品 1）、 1.80×10^3 mg/kg（固废样品 2）的统一实际样品进行测定。实验室内相对标准偏差依次为 3.2%~9.1%和 2.2%~4.3%；实验室间相对标准偏差为 8.3%和 4.3%；重复性限依次为 18.3 mg/kg 和 176 mg/kg；再现性限依次为 30.2 mg/kg 和 272 mg/kg。

6.3.3 方法准确度

六家实验室对固废浸出液中易释放氰化物含量为 0.021 mg/L (固废样品 1)、0.195 mg/L (固废样品 2) 的统一样品进行了加标回收分析测定, 加标回收率分别为 87.5%~95.0%和 88.8%~96.1%, 加标回收率最终值分别为 (91.3±5.64) %和 (92.5±5.46) %。

六家实验室对固废浸出液中总氰化物含量为 0.030 mg/L (固废样品 1)、3.46 mg/L (固废样品 2) 的统一样品进行了加标回收分析测定, 加标回收率分别为 85.0%~94.2%和 91.8%~97.4%, 加标回收率最终值分别为 (90.3±7.64) %和 (94.1±3.96) %。

六家实验室对固废碱溶液中易释放氰化物含量为 5.43 mg/kg (固废样品 1) 和 49.4 mg/kg (固废样品 2) 的统一样品进行了加标回收分析测定, 加标回收率分别为 86.0%~101%和 88.4%~102%, 加标回收率最终值分别为 (93.6±11.7) %和 (95.2±11.2) %。

六家实验室对固废碱溶液中总氰化物含量为 106 mg/kg (固废样品 1) 和 1.80×10^3 mg/kg (固废样品 2) 的统一样品进行了加标回收分析测定, 加标回收率分别为 89.8%~95.0%和 92.0%~98.0%, 加标回收率最终值分别为 (91.8±3.58) %和 (94.5±4.96) %。

六家实验室验证结果表明, 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》。

6 与开题报告的差异

开题时, 编制组直接引用 HJ299 作为固体废物中氰化物的浸出方法, 采用纯水作为碱溶剂。考虑到氰化物指标受 pH 影响很大, 为保证浸出最大效率, 开题论证会专家建议通过实验确定浸出方式和条件, 包括浸出介质和时间, 并将标准名称修改为《固体废物 氰化物的测定 容量法和分光光度法》, 适用范围为固体废物浸出液。2015 年 5 月, 编制组参加了由环保部标准司在北京召开的研讨会, 专家提出该标准适用于固体废物及其浸出液中氰化物的测定, 浸出液浸出方法直接引用 HJ/T 299, 而固体废物全量用碱溶法进行测定。编制组根据这一思路, 对标准进行了修改, 将固废中氰化物含量分为浸出液及全量碱溶液两类测定。

开题论证会专家建议剔除吡啶-巴比妥酸分光光度法, 保留另两个分光光度法及硝酸银滴定法。专家还提出“如果适用, 浸出液的检测方法可直接引用《水质 氰化物和总氰化物的测定 流动注射分析法》”, 但到目前为止, 该标准并未正式发布, 且考虑到流动注射仪的普及性不够等因素, 暂未引用。

此外, 与开题时相比, 标准文本(征求意见稿)增加了“附录 A《铁氰化钾标准溶液的配制和标定》”, 标定方法参考了《土壤 氰化物的测定 分光光度法》(HJ 745-2015)。

7 标准实施建议

目前国内无固体废物中氰化物的国家标准测定方法, 本标准的实施将满足固废管理需求, 建议尽快颁布本标准, 以解决监测分析手段欠缺的问题。

此外, 本标准提供了固体废物浸出液中氰化物的测定方法, 以配合《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007) 对氰化物浸出毒性的鉴别; 为保证固废氰化物最大化风险评价原则, 本标准并还提供了碱溶法测定固废中氰化物全量的方法。

8 参考文献

- [1] 《国家环境污染物监测方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)
- [2] 《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》(国家环境保护总局,

环办函[2009]221 号)

- [3] EPA METHOD 1312 (SYNTHETIC PRECIPITATION LEACHING PROCEDURE)
- [4] EPA METHOD 9010C TOTAL AND AMENABLE CYANIDE: DISTILLATION
- [5] EPA METHOD 9012B TOTAL AND AMENABLE CYANIDE (AUTOMATED COLORIMETRIC, WITH OFF-LINE DISTILLATION)
- [6] EPA METHOD 9014 TITRIMETRIC AND MANUAL SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION METHODS FOR CYANIDE
- [7] EPA METHOD 9015 METAL CYANIDE COMPLEXES BY ANION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY AND UV DETECTION
- [8] EPA METHOD 9213 POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF CYANIDE IN AQUEOUS SAMPLES AND DISTILLATES WITH ION-SELECTIVE ELECTRODE
- [9] GB 3838-2002 《地表水环境质量标准》
- [10] GB 8978-1996 《污水综合排放标准》
- [11] GB 5085.3-2007 《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》
- [12] GB 18918-2002 《城镇污水处理厂污染物排放标准》
- [13] GB 18598-2001 《危险废物填埋污染控制标准》
- [14] HJ 557-2010 《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》
- [15] HJ/T 300-2007 《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》
- [16] HJ/T 299-2007 《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》
- [17] HJ 484-2009 《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》
- [18] HJ/T 20 《工业固体废物采样技术规范》
- [19] HJ/T 298 《危险废物鉴别技术规范》
- [20] HJ 745-2015 《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》
- [21] DZ/T 0064.52-93 《地下水水质检验方法 吡啶-吡啶啉酮比色法测定氰化物》
- [22] HJ 350-2007 《展览会用地土壤环境质量评价标准》(暂行)
- [23] 陈琨等, 流动注射法测定固体废物中的总氰化物. 广州化工[J] 2014 年 7 月第 42 卷第 14 期: 137-139
- [24] 刘锋等, 固体废物浸出毒性浸出方法标准研究. 环境科学研究[J] 2008 年第 21 卷第 6 期: 9-15
- [25] 龙素群等, 离子色谱法测定氰化物方法研究. 四川大学学报(自然科学版)[J] 2006 年 12 月第 43 卷第 6 期: 1352-1356
- [26] 黄志平等, 氰根离子荧光检测方法的研究进展. 广东化工[J] 2009 年第 36 卷总第 194 期: 249-250
- [27] 田贵全等, 德国固体废物存放场现状及类型划分. 环境科学动态[J] 2003 年第 2 期: 34-35
- [28] 李国刚, 日本废弃物的管理制度与研究现状 III 日本废弃物的试验分析方法体系(A) 产业废弃物的监测对象、目的与评价标准. 中国环境监测[J] 1998 年第 14 卷第 3 期: 51-54
- [29] 环境水质监测质量保证手册, 中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组, 化学工业出版社 ISBN7-5025-1379-5

方法验证报告

方法名称：固体废物 氰化物的测定 容量法和分光光度法

项目主编单位：南京市环境监测中心站

验证单位：泰州市环境监测中心站、南通市环境监测中心站、
江苏省理化分析测试中心、无锡市环境监测中心站、江苏新锐环
境监测有限公司、南京市江宁区环境监测站

项目负责人及职称：徐荣 高级工程师

通讯地址：南京市鼓楼区虎踞路 175 号 电话：025-83336937

报告编写人及职称：徐荣 高级工程师 陆喜红 工程师

报告日期：2015 年 8 月 10 日

依照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)的要求,组织六家有资质的实验室进行验证。本方法六家实验室统计数据编号依次为泰州市环境监测中心站(实验室1)、南通市环境监测中心站(实验室2)、江苏省理化分析测试中心(实验室3)、无锡市环境监测中心站(实验室4)、江苏新锐环境监测有限公司(实验室5)、南京市江宁区环境监测站(实验室6)。

1. 原始测试数据

1.1 参加验证实验室基本情况

表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
泰州市环境监测中心站	杨文武	男	36	高级工程师	环境监测	15 年
	毛慧	女	30	工程师	物理化学	6 年
	钱姝君	女	34	助理工程师	化学工程与	11 年
	吴晶	女	28	助理工程师	环境工程	3 年
南通市环境监测中心站	刘琳娟	女	36	高级工程师	环境工程	13 年
	胡小玲	女	52	高级工程师	环境监测与	34 年
	吴 鹏	男	34	工程师	环境监测	12 年
江苏省理化分析测试中心	程喆	男	28	助理工程师	化学工程与	6 年
	朱莉	女	27	助理工程师	环境工程	2 年
	徐晓萍	女	31	工程师	化学	10 年
无锡市环	潘鸣岐	男	31	工程师	微生物学	4 年
江苏新锐环境监测有限公司	戴玄吏	男	38	高级工程师	环境科学	11 年
	周肖宇	女	26	助理工程师	化学工程与	3 年
	季陶	男	28	助理工程师	应用化工技	6 年
南京市江宁区环境监测站	张正美	女	39	工程师	环境工程	17 年
	项华均	男	37	工程师	生态学	10 年

表 1-1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
泰州市环境监测中心站	翻转振荡器	34R4BFCI-Z3	00455PXNC0009	良好
	分光光度计	723N	070909110019	良好
	分析天平	XS105DU	SNR1129070276	良好
南通市环境监测中心站	翻转振荡器	ADM	3740-12-BRE-11	良好
	分光光度计	T6 新锐	05-1610-01-0318	良好
	分析天平	XP504	1117312750	良好
江苏省理化分析测试中心	翻转振荡器	GGC-D	20140510	良好
	分光光度计	CARY 50	EL05033675	良好
	分析天平	FA2104N	Y201112241	良好
无锡市环境监测中心站	翻转振荡器	密理博 YT310RAHW	CP9KN4091	良好
	分光光度计	VIS-7220N	070662	良好
	分析天平	AEL-200	AG104	良好
江苏新锐环境监测有限公司	翻转振荡器	TCLP-08 II	20140717.1	良好
	分光光度计	UV-1601	12400229	良好
	分析天平	MS204S	B250612885	良好
南京市江宁区环境监测站	翻转振荡器	密理博 34R4BFC1-Z3	0455KSJD0004	良好
	分光光度计	721S	71311090019	良好
	分析天平	FA2004N	52232	良好

表 1-1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证试验室	试剂及溶剂名称	生产厂家	纯度
泰州市环境监测中心站	易释放标准溶液	中国计量科学研究所	有证标物
	铁氰化钾	上海安谱 CNW	AR
	石英砂	国药集团化学试剂	AR
	氢氧化钠	国药集团化学试剂	AR
	磷酸	国药集团化学试剂	AR
	乙二胺四乙酸二钠盐	天津市化学试剂研究所	AR
	酒石酸	国药集团化学试剂	AR
	硝酸锌	无锡亚盛化工有限公司	AR
	甲基橙指示剂	国药集团化学试剂	AR
	硝酸银	国药集团化学试剂	AR
	氯化钠	扬州沪宝化学试剂有限公司	AR
	铬酸钾指示剂	国药集团化学试剂	AR
	试银灵指示剂	国药集团化学试剂	AR
	磷酸二氢钾	国药集团化学试剂	AR
	磷酸氢二钠	无锡亚盛化工有限公司	AR
	冰乙酸	国药集团化学试剂	AR
	氯胺 T	国药集团化学试剂	AR
	异烟酸	上海安谱 CNW	AR
	吡唑啉酮	百灵威	AR
	巴比妥酸	Alfa Asear	AR
南通市环境监测中心站	易释放标准溶液	环保部标样研究所 50mg/L	有证标物
	铁氰化钾	上海安谱 CNW	AR
	石英砂	国药集团化学试剂	AR
	氢氧化钠	国药集团化学试剂	AR
	磷酸	上海中试化工总公司	AR
	乙二胺四乙酸二钠盐	国药集团化学试剂	AR
	酒石酸	上海试剂四厂	AR
	硝酸锌	国药集团化学试剂	AR
	甲基橙指示剂	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR
	硝酸银	上海化学试剂一厂	基准试剂
	氯化钠	天津市化学试剂研究所	基准试剂
	铬酸钾指示剂	西陇化工股份有限公司	AR
	试银灵指示剂	上海化学试剂总厂	AR
	磷酸二氢钾	国药集团化学试剂	AR
	磷酸氢二钠	国药集团化学试剂	AR
	冰乙酸	江苏强盛功能化学股份有限公司	AR
	氯胺 T	余山化工厂	AR
	异烟酸	国药集团化学试剂	CP
	吡唑啉酮	国药集团化学试剂	AR
江苏省理化分析测试中心	易释放标准溶液	中国计量科学技术研究院/50mL/瓶	有证标物
	铁氰化钾	上海试剂一厂	AR
	石英砂	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR
	氢氧化钠	西陇化工股份有限	AR
	磷酸	南京化学试剂有限公司	AR
	乙二胺四乙酸二钠盐	南京化学试剂有限公司	AR
	酒石酸	国药集团化学试剂有限公司	AR
	硝酸锌	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR
	甲基橙指示剂	上海申鹤化学用品有限公司	AR
	硝酸银	东方化工	AR
	氯化钠	南京化学试剂有限公司	AR
	铬酸钾指示剂	国药集团化学试剂有限公司	AR
	试银灵指示剂	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR
	磷酸二氢钾	南京化学试剂有限公司	AR
	磷酸氢二钠	南京化学试剂有限公司	AR
	冰乙酸	南京化学试剂有限公司	AR
	氯胺 T	国药集团化学试剂有限公司	AR
	异烟酸	国药集团化学试剂有限公司	CP
	吡唑啉酮	国药集团化学试剂有限公司	CP
	巴比妥酸	国药集团化学试剂有限公司	CP
无锡市环境监	易释放标准溶液	环保部标样研究所 50mg/L	有证标物

测中心站	铁氰化钾	国药集团化学试剂有限公司	AR
	石英砂	国药集团化学试剂有限公司	AR
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	AR
	磷酸	国药集团化学试剂有限公司	GR
	乙二胺四乙酸二钠盐	西陇化工股份有限公司	AR
	酒石酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR
	硝酸锌	国药集团化学试剂有限公司	AR
	甲基橙指示剂	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR
	硝酸银	上海化学试剂一厂	基准试剂
	氯化钠	天津市化学试剂研究所	工作基准试剂
	铬酸钾指示剂	西陇化工股份有限公司	AR
	试银灵指示剂	上海化学试剂总厂	AR
	磷酸二氢钾	展望	AR
	磷酸氢二钠	展望	AR
	冰乙酸	江苏强盛功能化学股份有限公司	AR
	氯胺 T	ACROS	GR
	异烟酸	国药集团化学试剂有限公司	CP
	吡唑啉酮	国药集团化学试剂有限公司	CP
	巴比妥酸	ACROS	GR
江苏新锐环境 监测有限公司	易释放标准溶液	环保部标样研究所 50mg/L	有证标物
	铁氰化钾	国药集团化学有限公司	AR
	石英砂	上海凌峰化学试剂有限公司	AR
	氢氧化钠	国药集团化学有限公司	AR
	磷酸	上海展云化工有限公司	AR
	乙二胺四乙酸二钠盐	国药集团化学有限公司	AR
	酒石酸	西亚试剂	GR
	硝酸锌	湖化众诚实业有限公司	AR
	甲基橙指示剂	国药集团化学有限公司	AR
	硝酸银	国药集团化学有限公司	AR
	氯化钠	国药集团化学有限公司	GR
	铬酸钾指示剂	国药集团化学有限公司	AR
	试银灵指示剂	国药集团化学有限公司	AR
	磷酸二氢钾	国药集团化学有限公司	AR
	磷酸氢二钠	国药集团化学有限公司	GR
	冰乙酸	杭州双村化工试剂有限公司 AR/500	AR
	氯胺 T	国药集团化学有限公司	AR
	异烟酸	国药集团化学有限公司	CP
	吡唑啉酮	国药集团化学有限公司	CP
	巴比妥酸	国药集团化学有限公司	CP
南京市江宁区 环境监测站	易释放标准溶液	水利部水环境监测评价研究中心 20mL	有证标物
	铁氰化钾	阿拉丁	99.95%
	石英砂	国药集团化学试剂有限公司	AR
	氢氧化钠	上海久亿化学方剂有限公司	AR
	磷酸	西陇化工股份有限公司	AR
	乙二胺四乙酸二钠盐	国药集团化学试剂有限公司	AR
	酒石酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR
	硝酸锌	国药集团化学试剂有限公司	AR
	甲基橙指示剂	科密欧试剂	AR
	硝酸银	上海化学试剂一厂	GR
	氯化钠	国药集团化学试剂有限公司	AR
	铬酸钾指示剂	西陇化工股份有限公司	AR
	试银灵指示剂	上海化学试剂总厂	AR
	磷酸二氢钾	广东 汕头市西陇化工厂	AR
	磷酸氢二钠	上海新华化工厂	AR
	冰乙酸	南京化学试剂有限公司	AR
	氯胺 T	国药集团化学试剂有限公司	AR
	异烟酸	国药集团化学试剂有限公司	CP
	吡唑啉酮	国药集团化学试剂有限公司	CP

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11-12 月

平行样品编号		硝酸银 滴定法	异烟酸-吡唑啉酮 分光光度法	异烟酸-巴比妥酸 分光光度法
测定结果 (mg/L)	1	0.83	0.005	0.006
	2	0.83	0.006	0.005
	3	0.98	0.006	0.006
	4	0.93	0.009	0.006
	5	0.98	0.008	0.005
	6	0.93	0.007	0.005
	7	0.98	0.007	0.006
平均值 (mg/L)		0.92	0.007	0.006
标准偏差 Si (mg/L)		0.067	0.0013	0.0005
t 值		3.143	3.143	3.143
检出 限	浸出法 (mg/L)	0.21	0.004	0.002
	碱溶法 (mg/kg)	2.1	0.04	0.02
测定 下限	浸出法 (mg/L)	0.84	0.016	0.008
	碱溶法 (mg/kg)	8.4	0.16	0.08

表 1-2-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：南通市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11-12 月

平行样品编号		硝酸银 滴定法	异烟酸-吡唑啉酮 分光光度法	异烟酸-巴比妥酸 分光光度法
测定结果 (mg/L)	1	0.96	0.006	0.005
	2	0.99	0.009	0.006
	3	0.99	0.006	0.006
	4	1.12	0.006	0.006
	5	1.09	0.006	0.006
	6	1.07	0.008	0.006
	7	1.02	0.008	0.006
平均值 (mg/L)		1.03	0.007	0.006
标准偏差 Si (mg/L)		0.060	0.0013	0.0004
t 值		3.143	3.143	3.143
检出 限	浸出法 (mg/L)	0.19	0.004	0.001
	碱溶法 (mg/kg)	1.9	0.04	0.01
测定 下限	浸出法 (mg/L)	0.76	0.016	0.004
	碱溶法 (mg/kg)	7.6	0.16	0.04

表 1-2-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省理化分析测试中心

测试日期：2014 年 11-12 月

平行样品编号		硝酸银 滴定法	异烟酸-吡唑啉酮 分光光度法	异烟酸-巴比妥酸 分光光度法
测定结果 (mg/L)	1	0.91	0.007	0.005
	2	0.94	0.009	0.006
	3	1.07	0.009	0.005
	4	0.99	0.007	0.005
	5	1.02	0.008	0.005

	6	0.88	0.009	0.005
	7	1.02	0.008	0.006
平均值 (mg/L)		0.98	0.008	0.005
标准偏差 Si (mg/L)		0.068	0.0009	0.0005
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限	浸出法 (mg/L)	0.21	0.003	0.002
	碱溶法 (mg/kg)	2.1	0.03	0.02
测定下限	浸出法 (mg/L)	0.84	0.012	0.008
	碱溶法 (mg/kg)	8.4	0.12	0.08

表 1-2-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 无锡市环境监测中心站

测试日期: 2014 年 11-12 月

平行样品编号		硝酸银 滴定法	异烟酸-吡唑啉酮 分光光度法	异烟酸-巴比妥酸 分光光度法
测定结果 (mg/L)	1	1.07	0.007	0.005
	2	1.12	0.006	0.004
	3	1.04	0.007	0.004
	4	1.19	0.005	0.004
	5	1.12	0.007	0.005
	6	0.94	0.008	0.005
	7	1.04	0.007	0.005
平均值 (mg/L)		1.07	0.007	0.005
标准偏差 Si (mg/L)		0.080	0.0010	0.0005
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限	浸出法 (mg/L)	0.25	0.003	0.002
	碱溶法 (mg/kg)	2.5	0.03	0.02
测定下限	浸出法 (mg/L)	1.00	0.012	0.008
	碱溶法 (mg/kg)	10.0	0.12	0.08

表 1-2-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 江苏新锐环境监测有限公司

测试日期: 2014 年 11-12 月

平行样品编号		硝酸银 滴定法	异烟酸-吡唑啉酮 分光光度法	异烟酸-巴比妥酸 分光光度法
测定结果 (mg/L)	1	0.94	0.007	0.005
	2	1.07	0.008	0.005
	3	1.12	0.007	0.005
	4	0.99	0.008	0.005
	5	1.07	0.008	0.005
	6	1.04	0.008	0.005
	7	1.12	0.007	0.004
平均值 (mg/L)		1.05	0.008	0.005
标准偏差 Si (mg/L)		0.066	0.0005	0.0004
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限	浸出法 (mg/L)	0.21	0.002	0.001
	碱溶法 (mg/kg)	2.1	0.02	0.01
测定下限	浸出法 (mg/L)	0.84	0.008	0.004
	碱溶法 (mg/kg)	8.4	0.08	0.04

表 1-2-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 南京市江宁区环境监测站

测试日期: 2014 年 11-12 月

平行样品编号		硝酸银 滴定法	异烟酸-吡唑啉酮 分光光度法	异烟酸-巴比妥酸 分光光度法
测定结果 (mg/L)	1	0.94	0.007	0.005
	2	0.99	0.006	0.004
	3	0.99	0.007	0.005

	4	1.07	0.008	0.004
	5	0.89	0.007	0.004
	6	0.99	0.008	0.004
	7	0.88	0.007	0.004
平均值 (mg/L)		0.96	0.007	0.004
标准偏差 Si (mg/L)		0.066	0.0007	0.0005
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限	浸出法 (mg/L)	0.21	0.002	0.002
	碱溶法 (mg/kg)	2.1	0.02	0.02
测定下限	浸出法 (mg/L)	0.84	0.008	0.008
	碱溶法 (mg/kg)	8.4	0.08	0.08

1.3 方法精密度测试数据

表 1-3-1 固体废物浸出液精密度测定结果

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2015 年 6-7 月

平行样编号		固废样品 1		固废样品 2	
		易释放氰	总氰化物	易释放氰	总氰化物
测定结果 (mg/L)	1	0.029	0.031	0.195	3.14
	2	0.024	0.024	0.209	3.29
	3	0.026	0.023	0.213	3.11
	4	0.021	0.026	0.208	3.37
	5	0.022	0.022	0.201	3.29
	6	0.027	0.027	0.214	3.22
平均值 $\bar{X}_1$ (mg/L)		0.025	0.026	0.207	3.24
标准偏差 S1 (mg/L)		0.0031	0.0033	0.007	0.099
相对标准偏差 RSD1 (%)		12.3	12.8	3.6	3.1

注：1 为实验室编号。

表 1-3-2 固体废物碱溶液精密度测定结果

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11-12 月

平行样编号		固废样品 1		固废样品 2	
		易释放氰	总氰化物	易释放氰	总氰化物
测定结果 (mg/kg)	1	4.30	116	43.0	1.73×10^3
	2	4.60	122	42.8	1.74×10^3
	3	4.40	119	58.0	1.75×10^3
	4	3.80	120	54.3	1.74×10^3
	5	4.40	121	49.7	1.69×10^3
	6	5.00	134	42.8	1.81×10^3
平均值 $\bar{X}_1$ (mg/kg)		4.42	122	48.4	1.74×10^3
标准偏差 S1 (mg/kg)		0.39	6.23	6.64	38.8
相对标准偏差 RSD1 (%)		8.9	5.1	13.7	2.2

注：1 为实验室编号。

表 1-3-3 固体废物浸出液精密度测定结果

验证单位：南通市环境监测中心站

测试日期：2015 年 6-7 月

平行样编号		固废样品 1		固废样品 2	
		易释放氰	总氰化物	易释放氰	总氰化物
测定结果 (mg/L)	1	0.021	0.031	0.195	3.55
	2	0.019	0.039	0.188	3.60
	3	0.020	0.031	0.201	3.68
	4	0.017	0.028	0.209	3.57
	5	0.015	0.034	0.215	3.43
	6	0.016	0.037	0.191	3.63
平均值 $\bar{X}_2$ (mg/L)		0.018	0.033	0.200	3.58

标准偏差 S2 (mg/L)	0.0024	0.0041	0.011	0.085
相对标准偏差 RSD2 (%)	13.1	12.4	5.3	2.4
注： 2 为实验室编号。				

表 1-3-4 固体废物碱溶液精密度测定结果

验证单位：南通市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11-12 月

平行样编号		固废样品 1		固废样品 2	
		易释放氰	总氰化物	易释放氰	总氰化物
测定结果 (mg/kg)	1	4.60	93.0	53.3	2.04×10^3
	2	5.10	94.0	58.7	1.95×10^3
	3	5.10	101	66.7	1.98×10^3
	4	5.10	97.0	55.9	1.89×10^3
	5	5.30	95.0	62.4	1.92×10^3
	6	5.30	93.0	54.7	1.85×10^3
平均值 $\bar{X}_2$ (mg/kg)		5.08	95.5	58.6	1.94×10^3
标准偏差 S2 (mg/kg)		0.26	3.08	5.11	67.4
相对标准偏差 RSD2 (%)		5.0	3.2	8.7	3.5
注： 2 为实验室编号。					

表 1-3-5 固体废物浸出液精密度测定结果

验证单位：江苏省理化分析测试中心

测试日期：2015 年 6-7 月

平行样编号		固废样品 1		固废样品 2	
		易释放氰	总氰化物	易释放氰	总氰化物
测定结果 (mg/L)	1	0.020	0.033	0.203	3.35
	2	0.018	0.037	0.182	3.49
	3	0.016	0.045	0.193	3.51
	4	0.021	0.041	0.185	3.50
	5	0.017	0.034	0.189	3.59
	6	0.022	0.032	0.206	3.28
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/L)		0.019	0.037	0.193	3.45
标准偏差 S3 (mg/L)		0.0024	0.0051	0.010	0.115
相对标准偏差 RSD3 (%)		12.5	13.8	5.0	3.3
注： 3 为实验室编号。					

表 1-3-6 固体废物碱溶液精密度测定结果

验证单位：江苏省理化分析测试中心

测试日期：2014 年 11-12 月

平行样编号		固废样品 1		固废样品 2	
		易释放氰	总氰化物	易释放氰	总氰化物
测定结果 (mg/kg)	1	4.90	108	59.6	1.81×10^3
	2	5.70	104	50.7	1.88×10^3
	3	5.30	100	49.7	1.83×10^3
	4	6.00	95.0	47.9	1.75×10^3
	5	6.70	108	50.1	1.81×10^3
	6	6.20	100	45.9	1.79×10^3
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		5.80	103	50.7	1.81×10^3
标准偏差 S3 (mg/kg)		0.64	5.13	4.72	43.1
相对标准偏差 RSD3 (%)		11.1	5.0	9.3	2.4
注： 3 为实验室编号。					

表 1-3-7 固体废物浸出液精密度测定结果

验证单位：无锡市环境监测中心站

测试日期：2015 年 6-7 月

平行样编号		固废样品 1		固废样品 2	
		易释放氰	总氰化物	易释放氰	总氰化物
测定结果 (mg/L)	1	0.020	0.031	0.188	3.66
	2	0.025	0.025	0.195	3.54
	3	0.023	0.030	0.207	3.45
	4	0.021	0.027	0.201	3.47
	5	0.020	0.028	0.185	3.41
	6	0.019	0.033	0.212	3.49
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/L)		0.021	0.029	0.198	3.50
标准偏差 S4 (mg/L)		0.0023	0.0029	0.011	0.088
相对标准偏差 RSD4 (%)		10.6	10.0	5.4	2.5
注：4 为实验室编号。					

表 1-3-8 固体废物碱溶液精密度测定结果

验证单位：无锡市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11-12 月

平行样编号		固废样品 1		固废样品 2	
		易释放氰	总氰化物	易释放氰	总氰化物
测定结果 (mg/kg)	1	6.40	121	51.4	1.85×10^3
	2	6.90	104	39.1	1.70×10^3
	3	5.70	116	46.7	1.79×10^3
	4	6.40	114	45.7	1.82×10^3
	5	6.10	98.0	44.1	1.92×10^3
	6	7.20	125	38.2	1.89×10^3
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		6.45	113	44.2	1.83×10^3
标准偏差 S4 (mg/kg)		0.54	10.2	4.95	78.3
相对标准偏差 RSD4 (%)		8.4	9.1	11.2	4.3
注：4 为实验室编号。					

表 1-3-9 固体废物浸出液精密度测定结果

验证单位：江苏新锐环境监测有限公司

测试日期：2015 年 6-7 月

平行样编号		固废样品 1		固废样品 2	
		易释放氰	总氰化物	易释放氰	总氰化物
测定结果 (mg/L)	1	0.022	0.031	0.198	3.26
	2	0.023	0.025	0.185	3.43
	3	0.026	0.034	0.184	3.35
	4	0.018	0.029	0.178	3.61
	5	0.025	0.027	0.181	3.48
	6	0.026	0.026	0.171	3.45
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/L)		0.023	0.029	0.183	3.43
标准偏差 S5 (mg/L)		0.0031	0.0034	0.009	0.119
相对标准偏差 RSD5 (%)		13.2	11.8	4.9	3.5
注：5 为实验室编号。					

表 1-3-10 固体废物碱溶液精密度测定结果

验证单位：江苏新锐环境监测有限公司

测试日期：2014 年 11-12 月

平行样编号		固废样品 1		固废样品 2	
		易释放氰	总氰化物	易释放氰	总氰化物
测定结果 (mg/kg)	1	5.20	104	48.7	1.71×10^3
	2	5.20	120	50.1	1.74×10^3
	3	5.30	104	47.5	1.65×10^3
	4	4.40	114	52.1	1.85×10^3
	5	5.90	116	45.6	1.75×10^3
	6	5.70	109	51.1	1.69×10^3
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		5.28	111	49.2	1.73×10^3
标准偏差 S5 (mg/kg)		0.52	6.59	2.41	68.2
相对标准偏差 RSD5 (%)		9.8	5.9	4.9	3.9
注： 5 为实验室编号。					

表 1-3-11 固体废物浸出液精密度测定结果

验证单位：南京市江宁区环境监测站

测试日期：2015 年 6-7 月

平行样编号		固废样品 1		固废样品 2	
		易释放氰	总氰化物	易释放氰	总氰化物
测定结果 (mg/L)	1	0.018	0.025	0.183	3.61
	2	0.019	0.024	0.180	3.68
	3	0.019	0.028	0.201	3.51
	4	0.021	0.025	0.199	3.56
	5	0.017	0.024	0.184	3.38
	6	0.016	0.026	0.177	3.65
平均值 $\bar{X}_6$ (mg/L)		0.018	0.025	0.187	3.57
标准偏差 S6 (mg/L)		0.0018	0.0015	0.010	0.109
相对标准偏差 RSD6 (%)		9.6	5.9	5.4	3.1
注： 6 为实验室编号。					

表 1-3-12 固体废物碱溶液液精密度测定结果

验证单位：南京市江宁区环境监测站

测试日期：2014 年 11-12 月

平行样编号		固废样品 1		固废样品 2	
		易释放氰	总氰化物	易释放氰	总氰化物
测定结果 (mg/kg)	1	4.90	105	43.1	1.75×10^3
	2	5.70	111	44.4	1.70×10^3
	3	6.20	99.0	47.3	1.68×10^3
	4	5.10	114	50.4	1.83×10^3
	5	6.10	109	41.1	1.72×10^3
	6	5.40	101	43.5	1.85×10^3
平均值 $\bar{X}_6$ (mg/kg)		5.57	107	45.0	1.76×10^3
标准偏差 S6 (mg/kg)		0.53	5.86	3.34	70.1
相对标准偏差 RSD6 (%)		9.5	5.5	7.4	4.0
注： 6 为实验室编号。					

1.4 方法准确度测试数据

表 1-4-1 固体废物浸出液实际样品加标测试数据

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2015 年 6-7 月

平行样编号		固废样品 1				固废样品 2			
		易释放氰		总氰化物		易释放氰		总氰化物	
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
测定结果 (mg/L)	1	0.029	0.045	0.031	0.046	0.195	0.382	3.14	6.07
	2	0.024	0.046	0.024	0.044	0.209	0.385	3.29	6.1
	3	0.026	0.047	0.023	0.045	0.213	0.384	3.11	5.99
	4	0.021	0.041	0.026	0.042	0.208	0.389	3.37	6.14
	5	0.022	0.037	0.022	0.047	0.201	0.391	3.29	6.34
	6	0.027	0.044	0.027	0.041	0.214	0.375	3.22	5.89
平均值 $\bar{X}_1$ 、 $\bar{Y}_1$ (mg/L)		0.025	0.043	0.026	0.044	0.207	0.384	3.24	6.09
加标量 μ (mg/L)		0.020		0.020		0.200		3.00	
加标回收率 P1 (%)		92.5		93.3		88.8		95.1	

注 1: $\bar{X}_1$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_1$ 为加标样品测试均值。

表 1-4-2 固体废物碱溶液实际样品加标测试数据

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11-12 月

平行样编号		固废样品 1				固废样品 2			
		易释放氰		总氰化物		易释放氰		总氰化物	
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
测定结果 (mg/kg)	1	4.30	9.20	116	215	43.0	98.5	1.73×10^3	2.65×10^3
	2	4.60	8.70	122	207	42.8	91.4	1.74×10^3	2.57×10^3
	3	4.40	10.5	119	225	58.0	102	1.75×10^3	2.69×10^3
	4	3.80	9.50	120	212	54.3	121	1.74×10^3	2.71×10^3
	5	4.40	8.80	121	205	49.7	92.7	1.69×10^3	2.65×10^3
	6	5.00	10.1	134	221	42.8	89.6	1.81×10^3	2.76×10^3
平均值 $\bar{X}_1$ 、 $\bar{Y}_1$ (mg/kg)		4.42	9.47	122	214	48.4	99.2	1.74×10^3	2.67×10^3
加标量 μ (mg/kg)		5.00		100		50.0		1.00×10^3	
加标回收率 P1 (%)		101		92.2		102		92.8	

注 1: $\bar{X}_1$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_1$ 为加标样品测试均值。

表 1-4-3 固体废物浸出液实际样品加标测试数据

验证单位：南通市环境监测中心站

测试日期：2015 年 6-7 月

平行样编号		固废样品 1				固废样品 2			
		易释放氰		总氰化物		易释放氰		总氰化物	
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
测定结果 (mg/L)	1	0.021	0.036	0.031	0.049	0.195	0.378	3.55	6.33
	2	0.019	0.038	0.039	0.054	0.188	0.381	3.60	6.51
	3	0.020	0.040	0.031	0.049	0.201	0.383	3.68	6.40
	4	0.017	0.035	0.028	0.047	0.209	0.375	3.57	6.34
	5	0.015	0.038	0.034	0.051	0.215	0.392	3.43	6.39
	6	0.016	0.035	0.037	0.055	0.191	0.388	3.63	6.34
平均值 $\bar{X}_2$ 、 $\bar{Y}_2$ (mg/L)		0.018	0.037	0.033	0.051	0.200	0.383	3.58	6.39
加标量 μ (mg/L)		0.020		0.020		0.200		3.00	
加标回收率 P2 (%)		95.0		87.5		91.5		93.6	

注 1: $\bar{X}_2$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_2$ 为加标样品测试均值。

表 1-4-4 固体废物碱溶液实际样品加标测试数据

验证单位：南通市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11-12 月

平行样编号		固废样品 1				固废样品 2			
		易释放氰		总氰化物		易释放氰		总氰化物	
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
测定结果 (mg/kg)	1	4.60	9.30	93.0	183	53.3	97.2	2.04×10^3	2.91×10^3
	2	5.10	10.2	94.0	185	58.7	104	1.95×10^3	2.75×10^3
	3	5.10	9.90	101	190	66.7	112	1.98×10^3	2.97×10^3
	4	5.10	9.50	97.0	187	55.9	105	1.89×10^3	2.87×10^3
	5	5.30	10.9	95.0	192	62.4	109	1.92×10^3	2.86×10^3
	6	5.30	9.90	93.0	181	54.7	108	1.85×10^3	2.81×10^3
平均值 $\bar{X}_2$ 、 $\bar{Y}_2$ (mg/kg)		5.08	9.95	95.5	186	58.6	106	1.94×10^3	2.86×10^3
加标量 μ (mg/kg)		5.00		100		50.0		1.00×10^3	
加标回收率 P2 (%)		97.3		90.8		94.8		92.3	

注 1: $\bar{X}_2$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_2$ 为加标样品测试均值。

表 1-4-5 固体废物浸出液实际样品加标测试数据

验证单位：江苏省理化分析测试中心

测试日期：2015 年 6-7 月

平行样编号		固废样品 1				固废样品 2			
		易释放氰		总氰化物		易释放氰		总氰化物	
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
测定结果 (mg/L)	1	0.020	0.039	0.033	0.053	0.203	0.370	3.35	6.28
	2	0.018	0.036	0.037	0.057	0.182	0.385	3.49	6.33
	3	0.016	0.034	0.045	0.059	0.193	0.370	3.51	6.15
	4	0.021	0.040	0.041	0.061	0.185	0.377	3.50	6.21
	5	0.017	0.035	0.034	0.053	0.189	0.374	3.59	6.37
	6	0.022	0.037	0.032	0.051	0.206	0.388	3.28	6.07
平均值 $\bar{X}_3$ 、 $\bar{Y}_3$ (mg/L)		0.019	0.037	0.037	0.056	0.193	0.377	3.45	6.24
加标量 μ (mg/L)		0.020		0.020		0.200		3.00	
加标回收率 P3 (%)		89.2		93.3		92.2		92.7	

注 1: $\bar{X}_3$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_3$ 为加标样品测试均值。

表 1-4-6 固体废物碱溶液实际样品加标测试数据

验证单位：江苏省理化分析测试中心

测试日期：2014 年 11-12 月

平行样编号		固废样品 1				固废样品 2			
		易释放氰		总氰化物		易释放氰		总氰化物	
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
测定结果 (mg/kg)	1	4.90	8.90	108	201	59.6	112	1.81×10^3	2.82×10^3
	2	5.70	11.0	104	199	50.7	101	1.88×10^3	2.85×10^3
	3	5.30	9.90	100	189	49.7	99.4	1.83×10^3	2.79×10^3
	4	6.00	10.5	95.0	185	47.9	98.8	1.75×10^3	2.74×10^3
	5	6.70	10.6	108	202	50.1	102	1.81×10^3	2.75×10^3
	6	6.20	9.70	100	209	45.9	94.7	1.79×10^3	2.71×10^3
平均值 $\bar{X}_3$ 、 $\bar{Y}_3$ (mg/kg)		5.80	10.1	103	198	50.7	101	1.81×10^3	2.78×10^3
加标量 μ (mg/kg)		5.00		100		50.0		1.00×10^3	
加标回收率 P3 (%)		86.0		95.0		101		96.5	

注 1: $\bar{X}_3$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_3$ 为加标样品测试均值。

表 1-4-7 固体废物浸出液实际样品加标测试数据

验证单位：无锡市环境监测中心站

测试日期：2015 年 6-7 月

平行样编号		固废样品 1				固废样品 2			
		易释放氰		总氰化物		易释放氰		总氰化物	
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
测定结果 (mg/L)	1	0.020	0.042	0.031	0.052	0.188	0.371	3.66	6.24
	2	0.025	0.046	0.025	0.044	0.195	0.381	3.54	6.31
	3	0.023	0.038	0.030	0.046	0.207	0.390	3.45	6.14
	4	0.021	0.040	0.027	0.042	0.201	0.385	3.47	6.23
	5	0.020	0.036	0.028	0.045	0.185	0.370	3.41	6.29
	6	0.019	0.038	0.033	0.047	0.212	0.383	3.49	6.34
平均值 $\bar{X}_4$ 、 $\bar{Y}_4$ (mg/L)		0.021	0.040	0.029	0.046	0.198	0.380	3.50	6.26
加标量 μ (mg/L)		0.020		0.020		0.200		3.00	
加标回收率 P4 (%)		93.3		85.0		91.0		91.8	

注 1: $\bar{X}_4$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_4$ 为加标样品测试均值。

表 1-4-8 固体废物碱溶液实际样品加标测试数据

验证单位：无锡市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11-12 月

平行样编号		固废样品 1				固废样品 2			
		易释放氰		总氰化物		易释放氰		总氰化物	
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
测定结果 (mg/kg)	1	6.40	10.9	121	215	51.4	95.5	1.85×10^3	2.83×10^3
	2	6.90	11.3	104	198	39.1	84.2	1.70×10^3	2.71×10^3
	3	5.70	10.8	116	201	46.7	91.7	1.79×10^3	2.73×10^3
	4	6.40	10.5	114	194	45.7	89.4	1.82×10^3	2.84×10^3
	5	6.10	12.1	98.0	195	44.1	88.7	1.92×10^3	2.89×10^3
	6	7.20	12.3	125	221	38.2	81.2	1.89×10^3	2.85×10^3
平均值 $\bar{X}_4$ 、 $\bar{Y}_4$ (mg/kg)		6.45	11.3	113	204	44.2	88.4	1.83×10^3	2.81×10^3
加标量 μ (mg/kg)		5.00		100		50.0		1.00×10^3	
加标回收率 P4 (%)		97.3		91.0		88.4		98.0	

注 1: $\bar{X}_4$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_4$ 为加标样品测试均值。

表 1-4-9 固体废物浸出液实际样品加标测试数据

验证单位：江苏新锐环境监测有限公司

测试日期：2015 年 6-7 月

平行样编号		固废样品 1				固废样品 2			
		易释放氰		总氰化物		易释放氰		总氰化物	
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
测定结果 (mg/L)	1	0.022	0.037	0.031	0.047	0.198	0.375	3.26	6.14
	2	0.023	0.045	0.025	0.041	0.185	0.377	3.43	6.29
	3	0.026	0.042	0.034	0.052	0.184	0.373	3.35	6.19
	4	0.018	0.036	0.029	0.049	0.178	0.380	3.61	6.29
	5	0.025	0.041	0.027	0.052	0.181	0.366	3.48	6.24
	6	0.026	0.044	0.026	0.044	0.171	0.379	3.45	6.29
平均值 $\bar{X}_5$ 、 $\bar{Y}_5$ (mg/L)		0.023	0.041	0.029	0.048	0.183	0.375	3.43	6.24
加标量 μ (mg/L)		0.020		0.020		0.200		3.00	
加标回收率 P5 (%)		87.5		94.2		96.1		93.7	

注 1: $\bar{X}_5$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_5$ 为加标样品测试均值。

表 1-4-10 固体废物碱溶液实际样品加标测试数据

验证单位：江苏新锐环境监测有限公司

测试日期：2014 年 11-12 月

平行样编号		固废样品 1				固废样品 2			
		易释放氰		总氰化物		易释放氰		总氰化物	
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
测定结果 (mg/kg)	1	5.20	9.60	104	196	48.7	95.1	1.71×10^3	2.65×10^3
	2	5.20	9.80	120	204	50.1	95.4	1.74×10^3	2.59×10^3
	3	5.30	9.50	104	189	47.5	94.8	1.65×10^3	2.61×10^3

	4	4.40	8.70	114	200	52.1	101	1.85×10^3	2.84×10^3
	5	5.90	10.9	116	205	45.6	90.1	1.75×10^3	2.63×10^3
	6	5.70	10.7	109	212	51.1	105	1.69×10^3	2.59×10^3
平均值 $\bar{X}_5$ 、 $\bar{Y}_5$ (mg/kg)	5.28	9.87	111	201	49.2	96.9		1.73×10^3	2.65×10^3
加标量 μ (mg/kg)	5.00			100		50.0		1.00×10^3	
加标回收率 P5 (%)	91.7			89.8		95.4		92.0	

注 1: $\bar{X}_5$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_5$ 为加标样品测试均值。

表 1-4-11 固体废物浸出液实际样品加标测试数据

验证单位: 南京市江宁区环境监测站

测试日期: 2015 年 6-7 月

平行样编号		固废样品 1				固废样品 2			
		易释放氰		总氰化物		易释放氰		总氰化物	
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
测定结果 (mg/L)	1	0.018	0.035	0.025	0.043	0.183	0.391	3.61	6.64
	2	0.019	0.037	0.024	0.047	0.180	0.373	3.68	6.35
	3	0.019	0.033	0.028	0.049	0.201	0.385	3.51	6.53
	4	0.021	0.038	0.025	0.040	0.199	0.376	3.56	6.64
	5	0.017	0.034	0.024	0.038	0.184	0.373	3.38	6.32
	6	0.016	0.041	0.026	0.041	0.177	0.368	3.65	6.44
平均值 $\bar{X}_6$ 、 $\bar{Y}_6$ (mg/L)		0.018	0.036	0.025	0.043	0.187	0.378	3.57	6.49
加标量 μ (mg/L)		0.020		0.020		0.200		3.00	
加标回收率 P6 (%)		90.0		88.3		95.2		97.4	

注 1: $\bar{X}_6$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_6$ 为加标样品测试均值。

表 1-4-12 固体废物碱溶液实际样品加标测试数据

验证单位: 南京市江宁区环境监测站

测试日期: 2014 年 11-12 月

平行样编号		固废样品 1				固废样品 2			
		易释放氰		总氰化物		易释放氰		总氰化物	
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
测定结果 (mg/kg)	1	4.90	9.10	105	201	43.1	89.2	1.75×10^3	2.71×10^3
	2	5.70	10.1	111	207	44.4	90.4	1.70×10^3	2.64×10^3
	3	6.20	10.9	99.0	199	47.3	91.5	1.68×10^3	2.64×10^3
	4	5.10	10.2	114	200	50.4	94.9	1.83×10^3	2.79×10^3
	5	6.10	10.7	109	194	41.1	85.2	1.72×10^3	2.65×10^3
	6	5.40	8.90	101	189	43.5	87.9	1.85×10^3	2.81×10^3
平均值 $\bar{X}_6$ 、 $\bar{Y}_6$ (mg/kg)		5.57	9.98	107	198	45.0	89.9	1.76×10^3	2.71×10^3
加标量 μ (mg/kg)		5.00		100		50.0		1.00×10^3	
加标回收率 P6 (%)		88.3		91.8		89.8		95.2	

注 1: $\bar{X}_6$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_6$ 为加标样品测试均值。

2. 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限测试数据汇总

按照 HJ168 的检出限确定方法, 六家实验室分别测定《固体废物 氰化物的测定 容量法和分光光度法》中易释放和总氰化物。

六家实验室数据汇总表见表 2-1-1、2-1-2。

表 2-1-1 浸出法检出限、测定下限测试数据汇总表

实验室 编号	硝酸银滴定法		异烟酸-吡啶啉酮 分光光度法		异烟酸-巴比妥酸 分光光度法	
	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.21	0.84	0.004	0.016	0.002	0.008
2	0.19	0.76	0.004	0.016	0.001	0.004
3	0.21	0.84	0.003	0.012	0.002	0.008

4	0.25	1.00	0.003	0.012	0.002	0.008
5	0.21	0.84	0.002	0.008	0.001	0.004
6	0.21	0.84	0.002	0.008	0.002	0.008

表 2-1-2 碱溶法检出限、测定下限测试数据汇总表

实验室 编号	硝酸银滴定法		异烟酸-吡唑啉酮 分光光度法		异烟酸-巴比妥酸 分光光度法	
	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
1	2.1	8.4	0.04	0.16	0.02	0.08
2	1.9	7.6	0.04	0.16	0.01	0.04
3	2.1	8.4	0.03	0.12	0.02	0.08
4	2.5	10.0	0.03	0.12	0.02	0.08
5	2.1	8.4	0.02	0.08	0.01	0.04
6	2.1	8.4	0.02	0.08	0.02	0.08

结论：用硝酸银滴定法、异烟酸-吡唑啉酮及异烟酸-巴比妥酸分光光度法测定固废浸出液，所得数据的检出限最高值分别为 0.25mg/L、0.004 mg/L、0.002mg/L，将检出限分别定为 0.25mg/L、0.004 mg/L、0.002mg/L，测定下限为 1.00 mg/L、0.016 mg/L、0.008mg/L。

用硝酸银滴定法、异烟酸-吡唑啉酮及异烟酸-巴比妥酸分光光度法测定固废碱溶液，所得数据的检出限最高值分别为 2.5mg/kg、0.04mg/kg、0.02mg/kg，将检出限分别定为 2.5mg/kg、0.04mg/kg、0.02mg/kg，测定下限为 10.0mg/kg、0.16mg/kg、0.08mg/kg。

2.2 精密度数据汇总

六家实验室数据汇总表见表 2-2-1、2-2-2。

表 2-2-1 固体废物浸出液精密度测试数据汇总表

实验室 编号	固废样品 1(mg/L)						固废样品 2(mg/L)					
	易释放氰化物			总氰化物			易释放氰化物			总氰化物		
	$\bar{X}_i$	Si	RSDi	$\bar{X}_i$	Si	RSDi	$\bar{X}_i$	Si	RSDi	$\bar{X}_i$	Si	RSDi
1	0.025	0.0031	12.3	0.026	0.0033	12.8	0.207	0.007	3.6	3.24	0.099	3.1
2	0.018	0.0024	13.1	0.033	0.0041	12.4	0.200	0.011	5.3	3.58	0.085	2.4
3	0.019	0.0024	12.5	0.037	0.0051	13.8	0.193	0.010	5.0	3.45	0.115	3.3
4	0.021	0.0023	10.6	0.029	0.0029	10.0	0.198	0.011	5.4	3.50	0.088	2.5
5	0.023	0.0031	13.2	0.029	0.0034	11.8	0.183	0.009	4.9	3.43	0.119	3.5
6	0.018	0.0018	9.6	0.025	0.0015	5.9	0.187	0.010	5.4	3.57	0.109	3.1
$\bar{X}$	0.021			0.030			0.195			3.46		
S'	0.0029			0.0045			0.0088			0.1245		
Sr	0.0026			0.0036			0.0097			0.1033		
SR	0.0037			0.0055			0.0125			0.1562		
RSD'	13.9			15.1			4.5			3.6		
重复性限 _r	0.007			0.010			0.027			0.29		
再现性限 _R	0.010			0.016			0.035			0.44		

表 2-2-2 固体废物碱溶液精密度测试数据汇总表

实验室编号	固废样品 1(mg/kg)						固废样品 2(mg/kg)					
	易释放氰化物			总氰化物			易释放氰化物			总氰化物		
	$\bar{X}_i$	Si	RSDi	$\bar{X}_i$	Si	RSDi	$\bar{X}_i$	Si	RSDi	$\bar{X}_i$	Si	RSD
1	4.42	0.39	8.9	122	6.23	5.1	48.4	6.64	13.7	1.74×10^3	38.8	2.2
2	5.08	0.26	5.0	95.5	3.08	3.2	58.6	5.11	8.7	1.94×10^3	67.4	3.5
3	5.80	0.64	11.1	103	5.13	5.0	50.7	4.72	9.3	1.81×10^3	43.1	2.4
4	6.45	0.54	8.4	113	10.2	9.1	44.2	4.95	11.2	1.83×10^3	78.3	4.3
5	5.28	0.52	9.8	111	6.59	5.9	49.2	2.41	4.9	1.73×10^3	68.2	3.9
6	5.57	0.53	9.5	107	5.86	5.5	45.0	3.34	7.4	1.76×10^3	70.1	4.0
$\bar{x}$	5.43			106			49.4			1.80×10^3		
S'	0.69			9.06			5.17			77.3		
Sr	0.49			6.53			4.72			62.7		
SR	0.82			10.8			6.73			97.0		
RSD'	12.6			8.3			10.5			4.3		
重复性限 r	1.37			18.3			13.2			176		
再现性限 R	2.30			30.2			18.8			272		

结论：六家实验室对固废浸出液中易释放氰化物含量为 0.021 mg/L（固废样品 1）、0.195mg/L（固废样品 2）的统一实际样品进行测定。实验室间相对标准偏差为 13.9%和 4.5%；重复性限依次为 0.007mg/L 和 0.027mg/L；再现性限依次为 0.010mg/L 和 0.035mg/L。

六家实验室对固废浸出液中总氰化物含量为 0.030 mg/L（固废样品 1）、3.46mg/L（固废样品 2）的统一实际样品进行测定。实验室间相对标准偏差为 15.1%和 3.6%；重复性限依次为 0.010mg/L 和 0.29mg/L；再现性限依次为 0.016mg/L 和 0.44mg/L。

六家实验室对固废碱溶液中易释放氰化物含量为 5.43mg/kg（固废样品 1）、49.4mg/kg（固废样品 2）的统一实际样品进行测定。实验室间相对标准偏差为 12.6%和 10.5%；重复性限依次为 1.37mg/kg 和 13.2mg/kg；再现性限依次为 2.30mg/kg 和 18.8mg/kg。

六家实验室对固废碱溶液中总氰化物含量为 106mg/kg（固废样品 1）、 1.80×10^3 mg/kg（固废样品 2）的统一实际样品进行测定。实验室间相对标准偏差为 8.3%和 4.3%；重复性限依次为 18.3mg/kg 和 176mg/kg；再现性限依次为 30.2mg/kg 和 272mg/kg。

2.3 准确度数据汇总

六家实验室对实际固废样品加标测试数据汇总，见表 2-3-1、2-3-2。

表 2-3-1 固废浸出液氰化物准确度测试数据汇总表

实验室编号	固废样品 1		固废样品 2	
	易释放 P_i %	总氰 P_i %	易释放 P_i %	总氰 P_i %
1	92.5	93.3	88.8	95.1
2	95.0	87.5	91.5	93.6
3	89.2	93.3	92.2	92.7
4	93.3	85.0	91.0	91.8
5	87.5	94.2	96.1	93.7
6	90.0	88.3	95.2	97.4
$\bar{P}$, %	91.3	90.3	92.5	94.1

$s \bar{P}$	2.82	3.82	2.73	1.98
-------------	------	------	------	------

表 2-3-2 固废碱溶液氰化物准确度测试数据汇总表

实验室编号	固废样品 1		固废样品 2	
	易释放 P_i %	总氰 P_i %	易释放 P_i %	总氰 P_i %
1	101	92.2	102	92.8
2	97.3	90.8	94.8	92.3
3	86.0	95.0	101	96.5
4	97.3	91.0	88.4	98.0
5	91.7	89.8	95.4	92.0
6	88.3	91.8	89.8	95.2
$\bar{P}$, %	93.6	91.8	95.2	94.5
$s \bar{P}$	5.86	1.79	5.58	2.48

结论：六家实验室对固废浸出液中易释放氰化物含量为 0.021 mg/L（固废样品 1）、0.195mg/L（固废样品 2）的统一样品进行了加标回收分析测定，加标回收率分别为 87.5%~95.0%和 88.8%~96.1%，加标回收率最终值为（91.3±5.64）%和（92.5±5.46）%。

六家实验室对固废浸出液中总氰化物含量为 0.030 mg/L（固废样品 1）、3.46mg/L（固废样品 2）的统一样品进行了加标回收分析测定，加标回收率分别为 85.0%~94.2%和 91.8%~97.4%，加标回收率最终值为（90.3±7.64）%和（94.1±3.96）%。

六家实验室对固废碱溶液中易释放氰化物含量为 5.43mg/kg（固废样品 1）和 49.4mg/kg（固废样品 2）的统一样品进行了加标回收分析测定，加标回收率分别为 86.0%~101%和 88.4%~102%，加标回收率最终值为（93.6±11.7）%和（95.2±11.2）%。

六家实验室对固废碱溶液中总氰化物含量为 106mg/kg（固废样品 1）和 1.80×10^3 mg/kg（固废样品 2）的统一样品进行了加标回收分析测定，加标回收率分别为 89.8%~95.0%和 92.0%~98.0%，加标回收率最终值为（91.8±3.58）%和（94.5±4.96）%。

3. 方法验证结论

3.1 方法检出限

本标准的检出限及测定下限见表 3-1。

表 3-1 方法检出限及测定下限

分析方法	硝酸银滴定法		异烟酸-吡唑啉酮 分光光度法		异烟酸-巴比妥酸 分光光度法	
	浸出法, mg/L	碱溶法, mg/kg	浸出法, mg/L	碱溶法, mg/kg	浸出法, mg/L	碱溶法, mg/kg
检出限	0.25	2.5	0.004	0.04	0.002	0.02
测定下限	1.00	10.0	0.016	0.16	0.008	0.08
测定范围	1.00~ 25.0	10.0~250	0.016~1.00	0.16~10.0	0.008~1.00	0.08~10.0

3.2 方法精密度

六家实验室对统一固废浸出液、碱溶液样品进行了测定，方法的重复性、再现性等精密度指标见表 3-2-1、3-2-2。

表 3-2-1 固体废物浸出液方法精密度汇总数据

项目	平均值 (mg/L)	实验室内 相对标准偏 差 (%)	实验室间 相对标准偏 差 (%)	重复性限 r(mg/L)	再现性限 R (mg/L)
易释放 氰化物	0.021	9.6-13.2	13.9	0.007	0.010
	0.195	3.6-5.4	4.5	0.027	0.035
总氰化物	0.030	5.9-13.8	15.1	0.010	0.016
	3.46	2.4-3.5	3.6	0.29	0.44

表 3-2-2 固体废物碱溶液方法精密度汇总数据

项目	平均值 (mg/kg)	实验室内 相对标准偏 差 (%)	实验室间 相对标准偏 差 (%)	重复性限 r(mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
易释放 氰化物	5.43	5.0-11.1	12.6	1.37	2.30
	49.4	4.9-13.7	10.5	13.2	18.8
总氰化物	106	3.2-9.1	8.3	18.3	30.2
	1.80×10^3	2.2-4.3	4.3	176	272

3.3 方法准确度

六家实验室对不同含量的固废样品进行易释放、总氰化物加标回收测定，加标回收率汇总见表 3-3-1、3-3-2。

表 3-3-1 固体废物浸出液方法准确度汇总数据

项目	实际样品平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终 值 $\bar{P} \pm S\bar{P}$ (%)
易释放 氰化物	0.021	0.020	87.5-95.0	91.3 $\pm$ 5.64
	0.195	0.200	88.8-96.1	92.5 $\pm$ 5.46
总氰化物	0.030	0.020	85.0-94.2	90.3 $\pm$ 7.64
	3.46	3.00	91.8-97.4	94.1 $\pm$ 3.96

表 3-3-2 固体废物碱溶液方法准确度汇总数据

项目	实际样品平均值 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终 值 $\bar{P} \pm S\bar{P}$ (%)
易释放 氰化物	5.43	5.00	86.0-101	93.6 $\pm$ 11.7
	49.4	50.0	88.4-102	95.2 $\pm$ 11.2
总氰化物	106	100	89.8-95.0	91.8 $\pm$ 3.58
	1.80×10^3	1.00×10^3	92.0-98.0	94.5 $\pm$ 4.96

3.4 该方法具有较好地重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。