

《固体废物 氰化物的测定 硝酸银滴定法
(征求意见稿)》
编制说明

《固体废物 氰化物的测定 硝酸银滴定法》

编制组

二〇二五年四月

项目名称：固体废物 氰化物的测定 硝酸银滴定法

项目统一编号：1121

承担单位：江苏省南京环境监测中心

编制组主要成员：陆喜红、纪昉、徐荣、姚朝英、韩倩、赵明明、董
晶晶、王丽媛

国家环境分析测试中心技术管理负责人：贾岳清、周瑞

环境标准研究所技术管理负责人：雷晶

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制订的必要性分析	4
2.1	氰化物的环境危害	4
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	6
3	国内外相关分析方法研究	8
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	8
3.2	国内相关分析方法研究	11
3.3	文献资料研究	14
4	标准制订的基本原则和技术路线	16
4.1	标准制订的基本原则	16
4.2	标准制定的技术路线	16
5	方法研究报告	17
5.1	方法研究的目标	17
5.2	方法原理	18
5.3	试剂和材料	18
5.4	仪器和设备	18
5.5	样品	21
5.6	分析步骤	36
5.7	结果计算与表示	37
5.8	实验室内方法特性指标	37
5.9	质量保证和质量控制	42
6	方法比对	42
7	方法验证	44
7.1	方法验证方案	44
7.2	方法验证数据统计	46
7.3	方法验证结论	46
8	与开题报告的差异说明	49
9	标准实施建议	50
10	参考文献	50
	附件一：方法验证报告	53

《固体废物 氰化物的测定 硝酸银滴定法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2009年，原环境保护部发布了《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），下达了《固体废物 浸出毒性 氰化物的测定》标准制修订项目，列入环境保护部2009年计划，项目统一编号为：1121。本标准制修订项目承担单位为南京市环境监测中心站（自2018年7月已更名为江苏省南京环境监测中心）。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

江苏省南京环境监测中心接到此项标准制订任务后，立即成立标准编制组，专门承担此项标准的制定工作，完成了任务书和合同书的填报。编制组成员包括主持或参加过多项环境保护监测方法标准制修订工作的同事。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

根据原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、相关鉴别标准和控制规范。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 召开开题论证会

2010年10月由原环境保护部科技标准司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，专家组提出6条具体修改意见和建议：

（1）按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（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）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

（2）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”。

（3）通过实验确定浸出方式和条件，包括浸出介质和时间。

（4）如果适用，浸出液的检测方法可直接引用“HJ 484-2009 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法”和“水质 氰化物和总氰化物的测定 流动注射分析法”。

（5）完善质量保证质量控制的措施和指标，包括全程序空白实验的频次和控制指标、全程序平行样品的频次和控制指标、空白加标和基体加标及加标平行的频次和控制指标、校准曲线的初始校准和连续校准。

（6）实验室内方法验证工作使用有证标准物质和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质、用电镀污泥样品加标来评价准确度和精密度。

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，结合原《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、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 召开征求意见稿技术审查会

2015年5月12日，由原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技术审查会，专家组听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，专家组通过了该标准征求意见稿的技术审查，并提出以下修改意见和建议：

（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提取法，对原有提取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，补充国内外用提取法测定氰化物全量的相关依据及实验室内提取法与酸性蒸馏法的比对试验数据；说明提取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，将易释放氰化物和总氰化物的定义放入试样的制备中。

（4）按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（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，以及提取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。

1.2.8 征求意见并汇总，编写标准送审稿和编制说明

2015 年 12 月原环境保护部科技标准司向国务院有关部门及相关单位公开征求意见，具体内容见环办函（2015）2066 号“关于征求《固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》（征求意见稿）等六项国家环境保护标准意见的函”。共反馈 27 条书面意见，编制组认真处理和汇总所有反馈意见，修改完善标准征求意见稿和编制说明，形成标准送审稿和编制说明。

1.2.9 标准送审稿和编制说明专家函审

2016年8月对送审稿进行了专家函审。其中专家提出了本标准对于实际固体废物样品中氰化物的全程序加标回收率极低且不稳定的技术问题,应对全量分析的提取条件重新确定技术参数,以保证加标回收率的正常水平。针对专家提出的意见,编制组重新查阅文献研讨了提取条件,并进行酸性蒸馏提取条件试验,重新确定固体废物中氰化物提取方式的技术路线,补充开展了实验室内和实验室间方法验证工作。

1.2.10 补充开展实验研究和方法验证工作

2017年1月至2020年12月,根据新确定的固体废物中氰化物的提取条件,完成实验室内方法验证试验及单位内部技术审核;2021年9月至2021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。2022年1月至6月,本标准编制组进行了各实验室数据的汇总、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。

1.2.11 编写标准二次征求意见稿和专家函审

2023年12月,本标准编制组根据实验室方案及验证报告,编写完成了标准二次征求意见稿和编制说明。2024年7月对二次征求意见稿进行了专家函审,其中专家提出:请与评审中心确认,固体废物氰化物测定的3个方法是否起草在一个标准内。

1.2.12 标准技术内容讨论会

2024年8月,生态环境部监测司组织召开标准技术内容讨论会。专家组听取了标准主编单位关于标准主要技术内容、编制工作过程的汇报,经充分沟通、质询、讨论,形成如下意见和建议:

(1)根据目前生态环境监测标准命名要求,建议将《固体废物 氰化物的测定 容量法和分光光度法》修改为《固体废物 氰化物的测定 硝酸银滴定法》、《固体废物 氰化物的测定 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法》和《固体废物 氰化物的测定 异烟酸-巴比妥酸分光光度法》,分别进行研究和验证。

(2)建议《固体废物 氰化物的测定 硝酸银滴定法》按程序先行制定。另外《固体废物 氰化物的测定 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法》和《固体废物 氰化物的测定 异烟酸-巴比妥酸分光光度法》尽快推进。

1.2.13 补充《固体废物 氰化物的测定 硝酸银滴定法》方法研究与验证

2024年9月至2025年3月,针对《固体废物 氰化物的测定 硝酸银滴定法》这一标准补充方法研究及验证数据,完成征求意见稿的编制。

1.2.14 召开第二次征求意见稿技术审查会

2025年4月10日,生态环境部生态环境监测司组织召开标准征求意见稿技术审查会,专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明内容介绍,经质询、讨论,形成以下审查意见:

一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整;

二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；

三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

1、进一步完善氰化物的定义及确认样品的保存时间；

2、进一步完善标准文本干扰和消除章节中干扰物浓度的表述及质量保证和质量控制的要求；

3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后根据专家意见，补充部分实验、修改文本和编制说明，形成《固体废物 氰化物的测定 硝酸银滴定法》征求意见稿和编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 氰化物的环境危害

2.1.1 氰化物的基本理化性质

氰化物是指带有氰基(-C≡N)的化合物，其中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。

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。氰是一种无色且具有苦杏仁味的气体，熔点为-28℃，沸点为-21.2℃，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℃，沸点26.5℃，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。氰化钠为白色结晶性粉末，有微弱的苦杏仁气味，剧毒，皮肤伤口接触、吸入、吞食微量可中毒死亡，熔点为563.7℃，沸点1496℃。

络合氰化物有铜氰络合物[Cu(CN)₄]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。络合氰化物的毒性比简单氰化物小，不同络合氰化物的稳定性不尽相同，根据稳定常数的不同，可分为弱、较强和强络合物。

表2-1 常见无机氰化物类别与物种

类别	代表性物种
简单氰化物	氢氰酸、氰化钠、氰化钾、氰化铵、氰化钙等
络合氰化物	弱络合物：锌氰络合物、镉氰络合物、铅氰络合物等
	较强络合物：铜氰络合物、亚铜氰络合物、镍氰络合物、银氰络合物等
	强络合物：铁氰络合物、亚铁氰络合物、钴氰络合物、金氰络合物等

2.1.2 氰化物的环境危害

氰化物是一种剧毒物质。氰化物进入人体后析出氰离子，与细胞线粒体内高铁细胞色素

氧化酶结合，生成氰化高铁细胞色素氧化酶而失去传递氧的作用。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。在含有很低浓度（0.005 mg/L）氰化氢空气中，很短时间就会引起人头痛、不适、心悸等症状；在高浓度（>0.1 mg/L）氰化氢的空气中能使人在很短的时间内死亡；在中等浓度时 2~3 分钟内就会出现初期症状，大多数情况下，在 1 小时内死亡。氰化物对人的致死量从中毒病人的临床资料看，氰化钠的平均致死量为 150 mg、氰化钾 200 mg、氰化氢 100 mg 左右。人一次服氢氰酸和氰化物的平均致死量为 50 mg~60 mg 或 0.7 mg/kg~3.5 mg/kg 体重。

氰化物对其他生物的毒性也很大。例如，当氰化物浓度为 0.02 mg/L~1.0 mg/L 时（24 小时内），就会使鱼类致死；氰化物对鱼类的毒性与环境有关，这是因为氰化物的毒性主要是氢氰酸的形成而产生的，pH 值的变化能影响毒性，在碱性条件下氰化物的毒性较弱，而 pH 值低于 6 时则毒性增大。此外，据文献^[1]介绍牛一次摄入氰化物的致死量为 0.39 g~0.92 g，羊为 0.04 g~0.10 g，马为 0.39 g，狗为 0.03 g~0.04 g，浮游生物和甲壳类对水中的氰化物的最大容许浓度为 0.01 mg/L。

2.1.3 相关行业调研情况

查阅《国家危险废物名录（2025 年版）》，“无机氰化物废物”所属废物类别为 HW33，其行业来源、危险废物产生环节及危险特性等具体信息如下。

表 2-2 无机氰化物废物名录

废物类别	行业来源	废物代码	危险废物	危险特性
HW33（无机氰化物废物）	贵金属矿采选	092-003-33	采用氰化物进行黄金选矿过程中产生的含氰废水处理污泥和金精矿氰化尾渣	T
	金属表面处理及热处理加工	336-104-33	使用氰化物进行浸洗过程中产生的废液	T, R
	非特定行业	900-027-33	使用氰化物进行表面硬化、碱性除油、电解除油产生的废物	T, R
		900-028-33	使用氰化物剥落金属镀层产生的废物	T, R
900-029-33		使用氰化物和双氧水进行化学抛光产生的废物	T, R	

从上表可知，无机氰化物废物主要行业来源是贵金属矿采选，以及金属表面处理及热处理加工，此外还有一些使用氰化物进行处理的非特定行业。

贵金属矿采选行业方面，主要是指黄金冶炼行业。自 1887 年氰化法应用于提取金银以来，由于回收率高、对矿石适应性强、成本低、就地产金而广泛地应用于黄金行业。目前，世界黄金产量的 80% 以上是采用氰化提金技术获得的，美国、加拿大和澳大利亚等发达国家脉石金矿提金工艺均采用氰化法。目前还没有一种适宜的浸金溶剂能够代替氰化物，因此，短期内氰化提金工艺在世界黄金生产领域仍占主导地位。目前，国内外黄金行业氰化工艺主要有三种，分别是金矿石氰化工艺、金精矿氰化工艺、堆浸工艺。三种工艺均需加入氰化钠进行“氰化浸出”，并产生“氰化尾渣”。根据氰化工艺的不同，氰化尾渣大致能被细分为金矿石氰化尾渣、金精矿氰化尾渣以及堆浸氰化尾渣。据统计，全国黄金行业每年氰化尾渣产生量约 1 亿吨，其中金精矿氰化尾渣因其质量浓度显著高于金矿石氰化尾渣和堆浸氰化尾渣而被列入名录（2025 版）；后两者经固体废物属性鉴别可以“豁免”。

金属表面处理及热加工相关行业方面，以江苏省为例，全年由产废企业申报的含氰固体废物产生量在 37.78 吨，其废物类别在《国家危险废物名录》（2025 版）中以 HW33 为主，其次还有 HW13 和 HW49，行业类别涵盖电子设备制造业、金属制造业、废弃电路板再生利用等。主要利用氰化物能与金属离子形成稳定络合物的性质，对电路板等原材料进行电镀处理后，产生含氰化物的次生危废，这些样品中除了氰化物外，往往含较高浓度铜、铬、锌、铁等金属元素。企业一般设立危险废物贮存库房对废液、废物、废包装等物品进行临时性贮存，定期交由有资质的公司进行处置利用。

表 2-3 江苏省含氰固废产生情况调查表

废物类别	产生量占比, %	行业类别	废物名称
HW13 (有机树脂类废物)	0.2	电子设备制造业	电镀废弃物 (含金无机氰化物树脂)
HW33 (无机氰化物废物)	86.9	电子设备制造业、 电路板资源再生利用、 金属表面处理	电镀废弃物 (无机氰化物废液)、 无机氰化物废物、 氰化物包装
HW49 (非特定行业)	12.9	半导体、金属制造 冶炼	氰化物包装用空桶、清洗杂物

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 氰化物的相关生态环境标准

加强对固体废物污染的控制是我国生态环境保护工作的现实需要，有利于保障人体健康。我国于 2020 年修订颁布了《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，目的是为了防治固体废物污染环境，维护生态安全，促进经济社会可持续发展。为了全面贯彻实施该法律，对固体废物进行科学处置的前提是对其进行准确鉴定，包括浸出毒性和全量分析两大类。

在我国现行的生态环境标准中，《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB 5085.3-2007）^[2]中规定了固废浸出液中氰化物 5 mg/L 的鉴别标准值，《危险废物填埋污染控制标准》（GB 18598-2019）^[3]规定了固体废物浸出液中氰化物 6 mg/L 的控制限值，但上述两个标准均尚无配套的国家监测方法标准，暂按照 GB5085.3-2007 附录 G 方法执行，待国家监测方法标准发布实施后采用标准方法。

此外，《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6-2007）^[4]中对固体废物中含氰化物毒性物质含量鉴别标准值进行了规定，但尚无配套的国家监测方法标准，暂按照 GB5085.3-2007 附录 G 方法执行，待国家监测方法标准发布实施后采用标准方法。

另外，《黄金行业氰渣污染控制技术规范》（HJ 943-2018）^[5]中规定了黄金行业金矿石氰化、金精矿氰化、氰化堆浸过程产生的氰渣在贮存、运输、脱氰处理、利用和处置过程中的污染控制及监测制度要求，对氰渣固体废物在处置和利用过程中的氰化物进行了相应控制限值规定，但尚无配套的国家监测方法标准，其中浸出毒性根据《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299-2007）^[6]制备的浸出液按照《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）^[7]测定方法执行，全量根据《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》（HJ 745-2015）^[8]测定方法执行。

我国现有涉及固体废物中氰化物相关生态环境标准详见表 2-4、表 2-5、表 2-6。

表 2-4 固体废物中氰化物的鉴别（控制）标准

标准号	标准名称	限值	项目	分析方法
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）	GB5085.3-2007 附录 G
GB18598-2019	危险废物填埋污染控制标准	浸出液控制限值 6 mg/L	氰化物（以 CN ⁻ 计）	暂时按照 GB5085.3-2007 附录 G 方法执行，待国家固体废物氰化物监测方法标准发布实施后，应采用国家监测方法标准

表 2-5 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	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

表 2-6 黄金行业氰渣污染控制技术规范

控制项目	处置利用要求	控制值	分析方法
总氰化物	可进入尾矿库	浸出液浓度限值 ≤ 5 mg/L	HJ/T 299、HJ 484
总氰化物	可在尾矿库强化自然降解	浸出液浓度限值 ≤ 10 mg/L	HJ/T 299、HJ 484
总氰化物	氰渣水泥窑协同处置的投加位置为窑尾烟室/分解炉时	全量 ≤ 1500 mg/kg	HJ 745
总氰化物	氰渣作为有色金属、稀贵金属、黑色金属冶炼的替代原料	全量 ≤ 1500 mg/kg	HJ 745

2.2.2 相关生态环境管理工作的需要

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，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，对地表水、地下水或土壤等生态环境的影响不容忽视，因此固体废物中氰化物是新实施的《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》的重点监管项目，对判断是否属于危险废物而进行相应处置和监管至关重要。

现行有效的生态环境标准《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）和《危险废物填埋污染控制标准》（GB 18598-2019）中的固体废物氰化物测定，均要求暂按照 GB5085.3-2007 附录 G 方法执行，待国家监测方法标准发布实施后采用标准方法。该附录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，但是测定方法统一使用离子色谱法，离子色谱检测氰化物需要配置安培检测器，而该检测器不是常用阴离子检测器，且成本高，对人员技术要求也较高，推广性比较差，另外离子色谱检测的氰化物范围有限，仅适用低含量氰化物的测定，对于高含量的氰化物无法准确测定。《黄金行业氰渣污染控制技术规范》（HJ 943-2018）中固体废物氰化物的测定，其中浸出毒性根据《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299-2007）制备的浸出液按照《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）测定方法执行，全量根据《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》（HJ 745-2015）测定方法执行。

目前我国对于固体废物浸出液和固体废物全量中氰化物的测定，尚没有统一有效的国家或行业监测方法标准，因此制订固体废物氰化物测定的标准方法，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》和《危险废物填埋污染控制标准》（GB 18598-2019）等生态环境标准的要求势在必行。

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

固体废物中氰化物的测定包括固体废物样品的制备、固体废物浸出液及全量试样的制备、氰化物的测定三个部分。

3.1.1 浸出方法

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形成浸出液。关于国外固体废物浸出毒性的浸出方法，可查到的有 EPA1311^[9]毒性浸出程序（TCLP）、EPA1312^[10]合成沉降浸出程序（SPLP）、EPA1320^[11]多级提取程序（MEP）；美国材料与测试协会（ASTM）标准 D3987-85^[12]中用水振动提取固体废物的标准方法；欧盟（CEN）标准 BSEN 12457-1~4:2002^[13]等，具体见表 3-1。其中，EPA 1312 适用于测定液体、固体及多相废物中有机、无机物的迁移率，

其目的是模拟受酸沉降污染的土壤对地下水的影响，采用一定比例硝酸/硫酸配成弱酸浸提剂；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。

表 3-1 国外固体废物浸出相关分析方法

序号	标准编号	标准名称	浸提剂	提取时间
1	EPA 1311	TOXICITY CHARACTERISTIC LEACHING PROCEDURE	醋酸溶液 (pH2.88)； 醋酸盐缓冲溶液 (pH4.93)	(18±2) h
2	EPA 1312	SYNTHETIC PRECIPITATION LEACHING PROCEDURE	硝酸和硫酸水溶 (pH4.20、pH5.00)； 水 (挥发性有机物、氰化物)	(18±2) h
3	EPA1320	MULTIPLE EXTRACTION PROCEDURE	醋酸溶液 (第一级)； 硝酸和硫酸水溶液 (以后各级)	(18±2) h ×10
4	ASTM D3987-85	Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water	水	18 h
5	BS EN 12457-1~4:2002	Characterisation of waste-Leaching-Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges	水	(24±0.5) h

3.1.2 分析方法

对于固体废物试样的制备及氰化物的测定，EPA从蒸馏预处理、特殊基体提取及检测三方面进行了规范，分别有：总氰化物的蒸馏 (EPA 9010C^[14])；固体和油中氰化物的提取 (EPA 9013A^[15])；离线蒸馏-自动比色法 (EPA 9012B^[16])、滴定和分光光度法 (EPA 9014^[17])、离子色谱法 (EPA 9015^[18])、离子选择电极法 (EPA 9213^[19])等。EPA 9010C中采用氯化镁-硫酸蒸馏法进行前处理来提取固废和渗滤液中的总氰化物；通过用次氯酸钙氯化处理，可以得到样品中非氯化氰含量，并通过总氰与非氯化氰的差值计算可氯化氰含量。EPA 9013A是9010C的补充，主要介绍了固体、油类废物中可溶或不可溶氰化物的提取程序，采用氢氧化钠溶液为提取剂，通过约16小时的振荡来提取氰化物；如果已知固体样品含有较高浓度的氰化物，则可以省略浸提步骤，直接将固体按照9010C和9012B方法中的步骤进行蒸馏。EPA 9012B用于测定废液和渗滤液中总氰与可氯化氰的含量，样品经氯化镁-硫酸离线蒸馏、以氢氰酸形式释放后被氢氧化钠溶液吸收，用自动紫外比色法分析。EPA 9014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、土壤提取液中的氰化物和氢氰酸，也可用于测定9010C馏出液中氰化物含量。该标准指出，当氰化物含量高于0.1 mg/L时可采用硝酸银滴定法；当氰化物含量在0.02 mg/L~1 mg/L时可采用吡啶-巴比妥酸分光光度法。EPA 9015规定了水样中或者按9013A法制备的固废提取液中金属-氰配合物的测定，使用阴离子交换色谱柱分离、紫外可见检测器定量。EPA 9213采用离子选择电极法测定饮用水、地表水、生活污水与工业废水、土壤提取液中的氰化物和氢氰酸，也可用于测定9010C馏出液中氰化物含量。

ISO 标准《土壤 总氰化物的测定》 (ISO 11262-2011) ^[20]采用氯化亚锡-硫酸铜-磷酸蒸馏法提取土壤中总氰化物，用硝酸银滴定法或吡啶-巴比妥酸分光光度法定量，并在附录中

提出了碱性提取的方式。《土壤质量 总氰和易释放氰化物测定 连续流动法》(ISO 17380-2013^[21])则是先对土壤样品进行碱性浸提,并通通过在线蒸馏-连续流动法进行提取液中易释放和总氰化物的分析。ISO 标准《水质 总氰化物的测定 使用分体式流动注射、在线紫外消解分析、气体扩散和安培检测方法》(ISO 22066:2020^[22])规定了多种类型水体(如饮用水、地下水、地表水、废水、冶金尾矿回收液、堆浸贫液、磨浆尾矿滤液和浸出液)中总氰化物的测定方法。ISO 6703/1-1984^[23]、ISO 6703/2-1984^[24]分别介绍了“水质氰化物的测定”中第一部分总氰化物和第二部分易释放氰化物的测定,具体内容包含试样制备(即氰化氢的释放和吸收),以及试样分析(包括吡啶-巴比妥酸分光光度法及硝酸银滴定法)。

德国标准 DIN 38405-13-2011《检验水,废水,污泥的德国标准方法 阴离子(D组)-第13部分:氰化物的测定(D13)》^[25]采用硫酸锌-柠檬酸/氢氧化钠缓冲液进行易释放氰化物提取、硫酸铜-盐酸蒸馏法进行总氰化物提取,采用异烟酸-巴比妥酸光度法定量。

此外,日本标准 JIS K0400-38-10~40-1999^[26]分四个部分介绍了水质氰化物的测定,分别是:总氰化物的测定、易释放氰化物的测定、氯化氰的测定、pH为6时用扩散法对氰化物的测定。

国外与氰化物相关的分析方法具体情况见表3-2。

表3-2 国外氰化物相关分析方法

序号	标准编号	标准名称	标准适用范围
1	EPA 9010C	TOTAL AND AMENABLE CYANIDE: DISTILLATION	固废和渗滤液中可氯化氰和总氰化物的蒸馏
2	EPA 9013A	CYANIDE EXTRACTION PROCEDURE FOR SOLIDS AND OILS	固体、油类中可溶或不可溶氰化物的提取
3	EPA 9012B	TOTAL AND AMENABLE CYANIDE (AUTOMATED COLORIMETRIC, WITH OFF-LINE DISTILLATION)	离线蒸馏-自动比色测定废液和渗滤液中总氰与可氯化氰的含量
4	EPA 9014	TITRIMETRIC AND MANUAL SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATIVE METHODS FOR CYANIDE	容量法和分光光度法测定地表水、废水等样品中的氰化物和氢氰酸,也适用于9010C馏出液
5	EPA 9015	METAL CYANIDE COMPLEXES BY ANION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY AND UV DETECTION	水、固废提取液中金属-氰配合物的离子色谱法测定
6	EPA 9213	POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF CYANIDE IN AQUEOUS SAMPLES AND DISTILLATES WITH ION-SELECTIVE ELECTRODE	离子选择电极法测定地表水、废水等样品中的氰化物和氢氰酸,也适用于9010C馏出液
7	ISO 11262-2011	Soil quality — Determination of total cyanide	土壤中总氰化物的蒸馏与测定
8	ISO 17380-2013	Soil quality — Determination of total cyanide and easily liberatable cyanide — Continuous-flow analysis method	连续流动法测定土壤中易释放和总氰化物
9	ISO 22066:2020	Water quality — Determination of total cyanide — Method using segmented flow injection, in-line ultraviolet digestion analysis by gas diffusion and amperometric detection	使用分体式流动注射、在线紫外消解分析、气体扩散和安培检测方法测定水质中的总氰化物
10	ISO 6703/1-1984	Water quality — Determination of cyanide — Part1: Determination of total cyanide	水质 氰化物的测定 第一部分:总氰化物的测定

11	ISO 6703/2-1984	Water quality — Determination of cyanide — Part2: Determination of easily liberatable cyanide	水质 氰化物的测定 第二部分:易释放氰化物的测定
12	DIN 38405-13-2011	German standard methods for the examination of water, waste water and sludge – Anions (group D) – Part 13: Determination of cyanides (D 13)	水中易释放和总氰化物的异烟酸-巴比妥酸光度法测定
13	JIS K0400-38-10~ -40-1999	Water quality -- Determination of cyanide -- Part 1: Determination of total cyanide Part 2: Determination of easily liberatable cyanide Part 3: Determination of cyanogen chloride Part 4: Determination of cyanide by diffusion at pH 6	水质氰化物的测定

样品制备方面,《合成沉降浸出程序》(EPA 1312)在章节“2 样品制备”中指出:对于固体含量超过0.5%的样品,需先进行固液分离(若存在液相),液相部分单独保存待测;必要时对固相部分进行颗粒粒径的缩减处理。在章节“7分析步骤”中指出:取样品中的固体部分进行粒径分析,若固体样品的比表面积未达到3.1平方厘米/克,或最小尺寸超过1厘米(即无法通过9.5毫米/0.375英寸标准筛),则需通过破碎、切割或研磨等方式对样品进行预处理,直至其比表面积或粒径达到规定要求。《土壤 总氰化物的测定》(ISO 11262-2011)在章节4.1中指出:新鲜样品按照《土壤质量 有机物样品的预处理方法》(ISO 14507-2003)进行均匀化和预处理,去除可见的粗颗粒;还在章节7.2中指出:1)在分析和称重之前,不得打开含有新鲜样品的样品瓶;2)由于不稳定,不建议进行更严格的样品预处理,如粉碎、研磨和筛选。《土壤质量 总氰和易释放氰化物测定 连续流动法》(ISO 17380-2013)在章节7也同样指出:去除可见的粗颗粒,按照《土壤质量 有机物样品的预处理方法》(ISO 14507-2003)^[27]给出的“挥发性化合物程序进行操作”:即不进行样品预处理,采样后尽快分析以避免损失。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 浸出方法

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)^[28]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)^[29]及《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(GB 5086.2-1997)^[30]、《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 300-2007)^[31]。此后《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(GB 5086.2-1997)被《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557-2010)^[32]代替。我国现行有效的固体废物浸出方法标准见表3-3。

表 3-3 国内固体废物浸出方法标准

序号	方法名称	浸出方法	浸提剂	适用范围
----	------	------	-----	------

1	《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 8 h, 静置 16 h	蒸馏水或去离子水	未明确
2	《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》(GB 5086.1-1997)	翻转式振荡 18 h, 静置 30 min	蒸馏水或去离子水	无机污染物(氰化物、硫化物等不稳定污染物除外)
3	《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(GB 5086.2-1997)	水平式振荡 8 h, 静置 16 h	蒸馏水或去离子水	无机污染物(氰化物、硫化物等不稳定污染物除外)
4	《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	氰化物
5	《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 18±2 h	浸提剂 1#: 浓硫酸+浓硝酸混合液; 浸提剂 2#: 试剂水(氰化物和挥发性有机物)	氰化物
6	《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ 300-2007)	翻转式振荡 18±2 h	根据条件确定一定浓度冰醋酸浸提剂	有机物和无机物(不含氰化物)
7	《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557-2010)	水平式振荡 8 h, 静置 16 h	蒸馏水或去离子水	无机污染物(氰化物、硫化物等不稳定污染物除外)

其中《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ 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”。在《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557-2010)中明确“本标准适用于评估在受到地表水和地下水浸沥时,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)的浸出风险”。在《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》(GB 5086.1-1997)也明确了“本标准适用于固体废物中无机污染物(氰化物、硫化物等不稳定污染物除外)的浸出毒性鉴别,亦适用于危险废物贮存、处置设施的环境影响评价”。GB 15555.1-1995及GB 5085.3-2007虽以附录形式提出了浸出液制备方法,但对适用范围、试剂设备、质量控制等方面规定不够明确,只能参考、不足以引用。而在《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)中明确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内标准方法。

3.2.2 氰化物试样制备方法

目前,我国固体废物中氰化物和总氰化物测定,尚没有正式的国家标准分析方法,可参考的有《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(5085.3-2007)标准的附录 G 方法。该方法使用浓硫酸蒸馏法测定氰化物总含量,符合危废鉴别的最大风险评价原则。不过该标准对试剂与设备、质量控制等方面的限定较少,需进一步细化。

《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》(HJ745-2015)规定了土壤中氰化物和总氰化物的制备方法,氰化物、总氰化物分别采用硝酸锌-酒石酸蒸馏法、氯化亚锡-硫酸铜-磷酸蒸馏法进行制备。

《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009)第一部分规定了水质易

释放氰化物和总氰化物的制备方法，易释放、总氰化物分别采用硝酸锌-酒石酸蒸馏法、EDTA-磷酸蒸馏法进行制备。

3.2.3 分析方法

查阅国内环境、地质、卫生、食品、城建、化工等各行业与氰化物测定相关的分析方法，汇总于表 3-4。

表 3-4 国内氰化物测定相关分析方法

序号	方法标准号	适用范围	测定形式	分析方法
1	GB 5085.3-2007	固体废物	氰化物	离子色谱法
2	HJ 484-2009	地表水、生活污水与工业废水	易释放氰化物/ 总氰化物	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
3	HJ 745-2015	土壤	氰化物/ 总氰化物	异烟酸-吡啶啉酮分光光度法 异烟酸-巴比妥酸分光光度法
4	HJ 823-2017 ^[33]	地表水、地下水、生活污水和工业废水	易释放氰化物/ 总氰化物	流动注射法
5	DZ/T 0064.52-2021 ^[34]	地下水	氰化物	吡啶-吡啶啉酮分光光度法
6	GB/T 5750.5-2023 ^[35]	生活饮用水及其水源水	氰化物	异烟酸-吡啶啉酮分光光度法 异烟酸-巴比妥酸分光光度法
7	GB 5009.36-2016 ^[36]	食品	氰化物	异烟酸-吡啶啉酮分光光度法 气相色谱法
8	CJ/T 221-2023 ^[37]	污水处理厂和城市其他污泥	氰化物/总氰化物	吡啶-巴比妥酸分光光度法 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法
9	DB 43/T 1404-2018 ^[38]	水和土壤	总氰化物	异烟酸-吡啶啉酮分光光度法
10	HG/T 5544-2019 ^[39]	含氰废液	易释放氰化物/ 总氰化物	硝酸银滴定法 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法 吡啶-巴比妥酸分光光度法 离子色谱法
11	DB 22/T 3427-2023 ^[40]	含硫氰酸盐废水	易释放氰化物/ 总氰化物	硝酸银滴定法 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法 吡啶-巴比妥酸分光光度法

由上表可知，在氰化物分析方法方面可分为化学分析和仪器分析两类。在化学分析中，主要涉及的是硝酸银滴定法和分光光度法；而在仪器分析中涉及的主要有流动注射分析法、气相色谱法、离子色谱法等。

在《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》（GB 5085.3-2007）附录 G 中，规定的分析方法是离子色谱法。该法具有检出限低、操作快速、选择性好，中间过程不用有毒试剂、减少二次污染等特点。但选用的安培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。

流动注射分析具有分析速度快、准确度高、精密度高、操作简单等特点，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，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，目前我国已发布标准为《水质 氰化物和总氰化物的测定 流动注射分析-分光光度法》（HJ 823-2017）。但方法在线蒸馏模块只能测定总氰化物、易释放氰化物，预处理操作需按照 HJ 484-2009 进行；有明显颗粒物或沉淀的样品需应用超声仪超声粉碎、对于基体较为复杂的固废提取液可能会引起管路堵塞；且仪器价格昂贵、应用普及性不高。

化学分析方面，容量法和分光光度法成熟、完善，成本低，应用广泛，是氰化物测定的首选方法，在水质、土壤、食品等标准中得到广泛应用。其中HJ 484-2009在环境监测氰化物分析中广泛应用，其第二部分规定了试液中氰化物的硝酸银滴定法、异烟酸-吡啶啉酮分光光度法、异烟酸-巴比妥酸分光光度法和吡啶-巴比妥酸分光光度法。分光光度法灵敏度高、检出限低；容量法测定步骤简单、测定范围大，适合高浓度样品的测定，两者组合可有效覆盖固体废物氰化物浸出液、全量测定范围。

样品制备方面，《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299-2007）在章节7“浸出步骤”中指出：样品应经过9.5毫米孔径的筛，对于粒径大的颗粒可通过破碎、切割或碾压降低粒径。在《城镇污泥标准检验方法》（CJ/T 221-2023）章节4“污泥样品的采集和制备”中，将污泥样品按检测项目分为三类，其中氰化物被归为第二类“易挥发或易变化的分析项目”，同时指出：不能采用自然风干的方法来脱水和进行样品制备，样品采集后应尽快进行检测分析。

3.3 文献资料研究

王炜^[41]采用气液分离吸收-异烟酸吡啶啉酮分光光度法测定固体废物浸出液中总氰化物的含量。与传统蒸馏装置相比，该方法所采用的气液分离吸收装置具有操作简便、运行稳定、节能环保等优点，测定结果令人满意。

韩少强、杨璟爱等^[42]建立了一种利用连续流动-分光光度法测定固废中氰化物的浸出毒性的方法。以蒸馏水为浸提剂，利用翻转振荡法对固体废物中的氰化物进行浸提，模拟固体废物在填埋堆存后，其含有的氰化物在降水的影响下，从废物中进入环境的过程。用在线蒸馏代替手工蒸馏，节约了分析时间；封闭的反应系统减少了氰化物在人为操作过程中的损失，降低了外界环境对实验的干扰。因此该方法具有分析时间短、操作简单、数据处理简单、能够实现大批量样品连续测定等优点。

戴杰^[43]采用纯水为浸提剂、零顶空提取器为提取容器，结合流动注射法建立了适合固体废物中氰化物的测定方法。作者分别使用零顶空提取器和聚乙烯瓶，于固体废物中加标并浸提，对浸出液进行测定。结果显示两种提取器的加标回收率均较低，可能原因是样品基体较复杂、对氰化物存在吸附作用。但是采用零顶空提取器浸提测定的精密度要优于聚乙烯瓶的测定结果。

魏鑫^[44]建立了顶空进样-气相色谱法测定固体废物中氰化物的方法。固体废物中的氰化物经零顶空提取后，含氰化物滤液经氯胺 T 衍生，生成具有挥发性的氯化氰，顶空进样后，经气相色谱柱分离，采用电子捕获检测器 (ECD) 检测，以外标法定量。

师慧^[45]采用硫酸镁-硫酸蒸馏、异烟酸-吡啶啉酮分光光度法测定含氰废渣中的总氰化

物，方法去干扰能力强、操作简便省时、准确可靠，适用于工业固体废物中总氰化物的测定。

刘烁^[46]优化了固体废物氰化物测定的前处理方法，明确了固体废物氰化物总量、氰化物浸出毒性测定时的样品粒径、浸提方法（翻转振荡法、超声法）和消解方法（硫酸蒸馏法、硫酸铜-磷酸蒸馏法）。建立了容量法、分光光度法、流动注射法的测定方法，并与离子色谱法进行了比较，结果表明方法间无显著差异，4种方法均能够满足固体废物氰化物总量和氰化物浸出毒性的测定要求。

葛仲义^[47]研究建立了氰渣中总氰化物的测定方法，通过与硫酸蒸馏法的比较，确定使用磷酸和 EDTA-2Na 作为预蒸馏试剂、乙醇作为分散剂；确定氰化物质量分数较高的样品采用硝酸银滴定法、质量分数较低的样品采用异烟酸-吡唑啉酮或异烟酸-巴比妥酸分光光度法进行测定。

柳华丽^[48]采用微波超声对固体废物进行前处理，EDTA-2Na 溶液和磷酸作为预蒸馏试剂，掩蔽剂或掩蔽剂和二次蒸馏相结合的方法进行硫化物、硫氰酸盐干扰的去除。通过优化前处理方式、称样量，去除硫氰酸盐、硫化物的干扰等，保证了方法的精密度和准确度。

时燕华^[49]建立了氮吹水浴-离子色谱法测定黄金冶炼产物氰化渣中氰化物的方法，用氮吹-水浴加热取代常规高温蒸馏降低了氰化渣蒸馏时易燃易爆的潜在危险性；利用除硫装置和对淋洗液浓度、流速来消除 S²⁻对 CN⁻谱峰测量的干扰；分析结果与气相色谱法结果相符。但当氰化渣样品中 S²⁻和有机物相对含量较高时，除硫装置吸附硫化物易饱和，除硫不彻底，CN⁻测试结果偏低，解决方法有待进一步研究。

3.4 与本方法标准的关系

国内现行标准《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299-2007）适用于固体废物中氰化物浸出液的制备，可直接引用，该标准与 EPA 1312 等效。浸出液中易释放、总氰化物的制备可直接引用《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）第一部分。

国内尚无固体废物中氰化物试样的制备方法，参考《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB 5085.3-2007）附录 G、《TOTAL AND AMENABLE CYANIDE: DISTILLATION》（EPA 9010C）、《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》（HJ 745-2015）、《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）等标准，建立适合固体废物中氰化物、总氰化物试样制备的方法。

HJ 484-2009 第二部分介绍了用“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”等方法对氰化物进行测定。方法检出限及测定范围能满足相关标准要求，并符合我国监测系统现状，可参考引用。

调研国内外相关分析方法的文献资料可为确定本标准技术路线提供支持。固体废物氰化物测定方面，国内开展较多的是针对其浸出毒性的研究。浸提方法以纯水-翻转振荡法为主；另外零顶空提取技术、气液分离吸收装置在浸提、蒸馏步骤得到了应用；测定方面，除容量法、光度法外，流动注射分析法、气相色谱法也有所使用。针对固体废物中氰化物全量的研究开展较少，主要围绕其总氰化物蒸馏方法展开，具体有硫酸法、硫酸铜-磷酸法、EDTA-磷酸法等；在测定方面，高含量氰化物样品适用硝酸银滴定法，低含量样品可选择异烟酸-吡唑啉酮或异烟酸-巴比妥酸分光光度法、流动注射分析法或离子色谱法等。文献资料中涉

及对氰化物全量蒸馏试剂以及干扰去除措施等研究的成果也可为本标准的研究提供很好的参考和借鉴。

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》（HJ168-2020）^[50]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》（HJ168-2020）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》（GB18598-2019）、《黄金行业氰渣污染控制技术规范》（HJ 943-2018）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。

6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，精密度和正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。

本标准结合氰化物分析技术发展阶段和国内生态环境监测机构能力现状，确保制订的固体废物中氰化物监测方法，能适应我国生态环境监测技术和环境管理发展需要，并满足实验室仪器设备和技术能力的要求，具有广泛的适用性。

4.2 标准制定的技术路线

4.2.1 拟采取的分析方法与其他方法的比较

本方法是新制订标准，方法规定了测定固体废物及其浸出液中氰化物和总氰化物的硝酸银滴定法。涉及的技术要点是固体废物中易释放氰化物和总氰化物的制备方法，主要是易释放氰化物和总氰化物蒸馏试剂的确定。

在固废试样制备方面，GB5085.3-2007附录G及国内文献、EPA 9010C中都是以酸蒸馏的方式进行；而在EPA 9013A提出对部分油类和大颗粒固体在酸蒸馏前进行碱性提取。在本标准的研究中，为使提取效率最大化、并确保分析结果的准确性，拟采用酸蒸馏方式进行易释放氰化物和总氰化物的制备。

4.2.2 技术路线图

通过查阅国内外相关标准及文献资料，制定优化方案、开展条件实验并对实验结果进行分析；进一步确定检出限、测定下限、精密度、正确度等技术特性指标及质量保证和质量控制内容；并组织6家外部实验室进行方法验证，最终确定先进性、适用性、可操作性和实用性强的方法。

本标准制订的技术路线图，见图4-1。

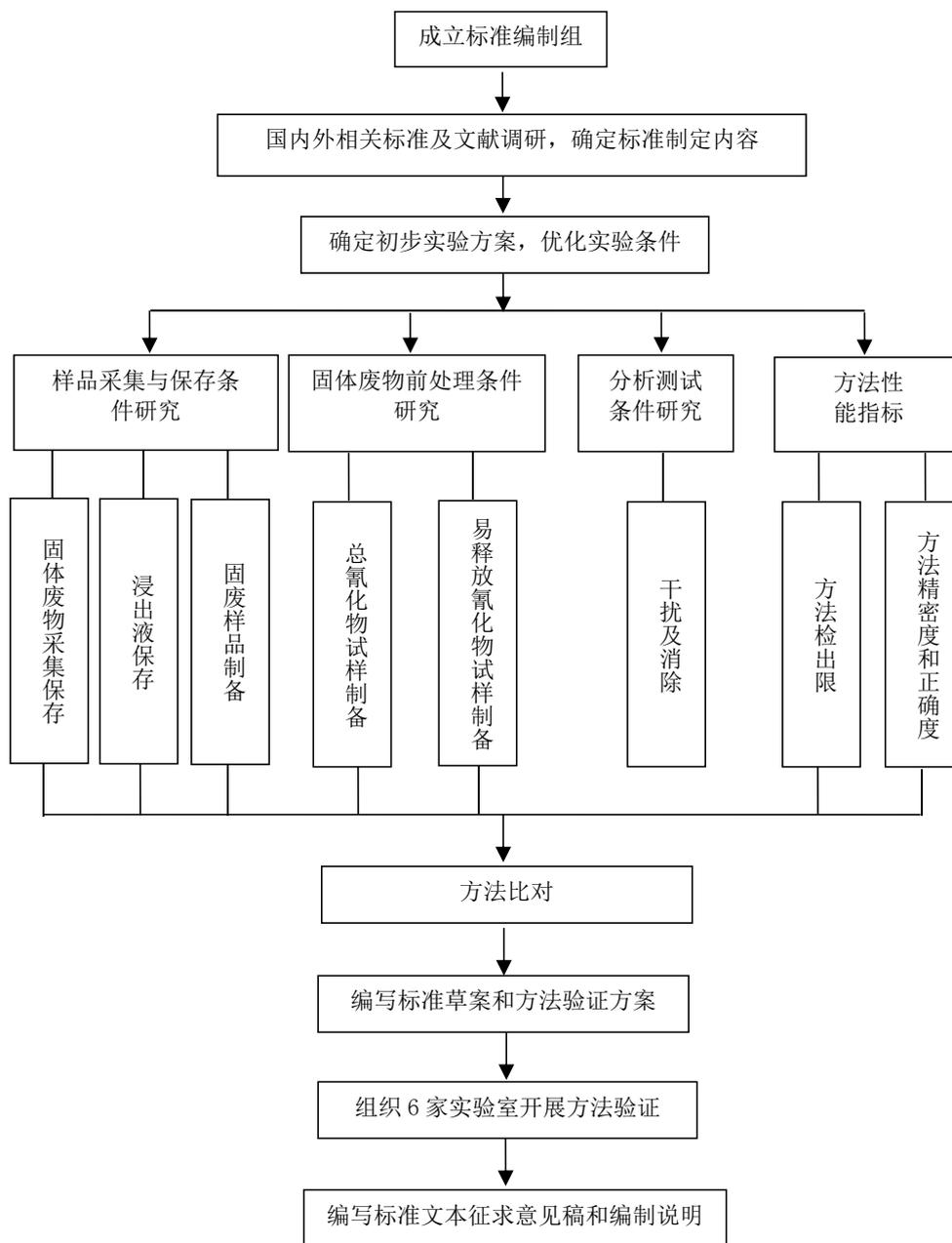


图 4-1 技术路线图

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测定的硝酸银滴定法。
- (2) 根据《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》(GB18598-2019)、《黄金行业氰渣污染控制技术规范》(HJ 943-2018)对氰化物的限值要求，以及本实验室和方法验证单位测定结果综合确定方法检出限，确保本标准方法检出限能满足上述鉴别(控制)标准规范的要求，同时规范操作步骤以保证方法的精密度和正确度。

5.2 方法原理

5.2.1 易释放氰化物

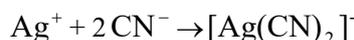
向固体废物或浸出液中加入酒石酸和硝酸锌，在pH≈4条件下，加热蒸馏，简单氰化物和部分络合氰化物（如锌氰络合物）以氰化氢形式被蒸馏出，用氢氧化钠溶液吸收。

5.2.2 总氰化物

向固体废物或浸出液中加入磷酸和乙二胺四乙酸二钠（EDTA-2Na），在pH<2条件下，加热蒸馏，利用金属离子与EDTA络合能力比氰离子络合能力强的特点，使络合氰化物解离出氰离子，并以氰化氢形式被蒸馏出，用氢氧化钠溶液吸收。

5.2.3 硝酸银滴定法

固体废物或浸出液在酸性条件下经加热蒸馏，释放出的氰化氢气体被氢氧化钠溶液吸收，得到的碱性试样用硝酸银标准溶液滴定，氰离子与硝酸银作用生成可溶性的银氰络合离子 $[Ag(CN)_2]$ ，过量的银离子与试银灵指示剂反应，溶液由黄色变为橙红色，指示滴定终点。



5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。实验用水为新制备的去离子水。

- 5.3.1 氨基磺酸（ NH_2SO_2OH ）。
- 5.3.2 氢氧化钠（ $NaOH$ ）。
- 5.3.3 乙二胺四乙酸二钠盐（EDTA-2Na， $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ ）。
- 5.3.4 硝酸锌 $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 。
- 5.3.5 酒石酸（ $C_4H_6O_6$ ）。
- 5.3.6 氯化钠（ $NaCl$ ）：基准试剂。
- 5.3.7 硝酸银（ $AgNO_3$ ）。
- 5.3.8 铬酸钾（ K_2CrO_4 ）。
- 5.3.9 甲基橙（ $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ）。
- 5.3.10 试银灵（对二甲氨基亚苄基罗丹宁， $C_{12}H_{12}N_2OS_2$ ）。
- 5.3.11 氯化镁（ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ）：用于方法研究。
- 5.3.12 氯化亚锡（ $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ）：用于方法研究。
- 5.3.13 硫酸铜（ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ）：用于方法研究。
- 5.3.14 碳酸镉（ $CdCO_3$ ）：用于方法研究。
- 5.3.15 磷酸： $\rho(H_3PO_4) = 1.69 \text{ g/ml}$ 。
- 5.3.16 盐酸： $\rho(HCl) = 1.19 \text{ g/ml}$ ，用于方法研究。
- 5.3.17 硫酸： $\rho(H_2SO_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。
- 5.3.18 丙酮（ C_3H_6O ）。
- 5.3.19 盐酸溶液：（ HCl ）=1 mol/L

量取83 ml盐酸（5.3.16）缓慢注入水中，放冷后稀释至1 000ml，常温可保存12个月。

根据《化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备》(GB/T 603-2023)^[51]中的一般规定“试液和缓冲溶液在10℃~30℃下,使用期一般为12个月。”

5.3.20 氢氧化钠(NaOH)溶液I: $\rho(\text{NaOH})=20\text{ g/L}$ 。

称取20.0 g氢氧化钠(5.3.2)溶于水中,稀释至1 000ml,摇匀。贮于聚乙烯容器中,常温可保存12个月。

根据《化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备》(GB/T 603-2023)^[51]中的一般规定“试液和缓冲溶液在10℃~30℃下,使用期一般为12个月。”

5.3.21 氢氧化钠(NaOH)溶液II: $\rho(\text{NaOH})=100\text{ g/L}$ 。

称取100.0 g氢氧化钠(5.3.2)溶于水中,稀释至1000ml,摇匀。贮于聚乙烯容器中,常温可保存12个月。

根据《化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备》(GB/T 603-2023)^[51]中的一般规定“试液和缓冲溶液在10℃~30℃下,使用期一般为12个月。”

5.3.22 乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)溶液: $\rho(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})=100\text{ g/L}$ 。

称取10.0 g乙二胺四乙酸二钠盐(5.3.3)溶于水中,稀释定容至100 ml,摇匀,常温可保存12个月。

根据《化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备》(GB/T 603-2023)^[51]中的一般规定“试液和缓冲溶液在10℃~30℃下,使用期一般为12个月。”

5.3.23 硝酸锌溶液: $\rho[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]=100\text{ g/L}$ 。

称取10.0g硝酸锌(5.3.4)溶于水中,稀释定容至100 ml,摇匀,常温可保存6个月。

5.3.24 酒石酸溶液: $\rho(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=150\text{ g/L}$ 。

称取15.0 g酒石酸(5.3.5)溶于水中,稀释定容至100 ml,摇匀,常温可保存6个月。

5.3.25 氯化钠标准溶液: $c(\text{NaCl})=0.0100\text{ mol/L}$ 。

将氯化钠(5.3.6)置瓷坩埚内,经500℃~600℃灼烧40~50 min,在干燥器内冷却,称取0.5844 g溶于水中,稀释定容至1000 ml,摇匀,常温可保存2个月。

《化学试剂 标准滴定溶液的制备》(GB/T 601-2016)^[52]标准滴定溶液贮存要求:“标准滴定溶液在10℃~30℃下,开封使用过的标准滴定溶液保存时间一般不超过2个月(倾出溶液后立即盖紧);当标准滴定溶液出现浑浊、颜色变化等现象时,应重新制备。”

5.3.26 硝酸银溶液: $c(\text{AgNO}_3)=0.10\text{ mol/L}$ 。

称取17.0 g硝酸银(5.3.7)溶于水中,稀释定容至1 000 ml,摇匀。贮于棕色试剂瓶中,常温可保存12个月。

根据《化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备》(GB/T 603-2023)^[51]中的一般规定“试液和缓冲溶液在10℃~30℃下,使用期一般为12个月。”

5.3.27 硝酸银标准溶液: $c(\text{AgNO}_3)\approx 0.0100\text{ mol/L}$ 。

称取1.699 g硝酸银(5.3.7)溶于适量水中,移至1000 ml容量瓶中,用水稀释定容至标线,贮于棕色试剂瓶中,于4℃以下冷藏保存,临用前标定。也可直接购买市售有证标准物质。

硝酸银溶液的标定:吸取氯化钠标准溶液(5.3.25)10.00 ml于锥形瓶中,加入50 ml水。另取60 ml实验用水做空白试验。

向溶液中加入3~5滴铬酸钾指示剂(5.3.33),将待标定的硝酸银溶液(5.3.27)加入棕色酸式滴定管(5.4.6)中,在不断旋摇下,滴定直至氯化钠标准溶液由黄色变成浅砖红色为止,记下读数(V)。同样滴定空白溶液,记下读数(V_0)。

硝酸银标准溶液浓度按式(1)计算:

$$c_1 = \frac{c \times 10.00}{V - V_0} \quad (1)$$

式中: c_1 ——硝酸银标准溶液浓度, mol/L;

c ——氯化钠标准溶液浓度, mol/L;

V ——滴定氯化钠标准溶液时硝酸银溶液的用量, ml;

V_0 ——滴定空白溶液时硝酸银溶液的用量, ml。

5.3.28 氯化镁溶液: $\rho(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 2.5 \text{ mol/L}$, 用于方法研究。

称取510 g氯化镁(5.3.11)溶于水中,稀释至100 ml,摇匀。

5.3.29 氯化亚锡溶液: $\rho(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ g/L}$, 用于方法研究。

称取5.0 g氯化亚锡(5.3.12)溶于40 ml盐酸溶液(5.3.19)中,用水稀释至100 ml,使用期为14d。

5.3.30 硫酸铜溶液: $\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 200 \text{ g/L}$, 用于方法研究。

称取200 g硫酸铜(5.3.13)溶于水中,稀释至1 000 ml,摇匀。

5.3.31 氰化物(CN^-)标准溶液: $\rho(\text{CN}^-) = 1\ 000 \text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准物质,如需自行配制,可参考HJ 484执行。

5.3.32 铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)标准溶液: $\rho(\text{TCN}) = 1\ 000 \text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准物质。如需自行配制,可参考HJ 745执行。

5.3.33 铬酸钾指示剂: $\rho(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 50 \text{ g/L}$ 。

称取5.0 g铬酸钾(5.3.8)溶于少量水中,滴加硝酸银标准溶液(5.3.27)至产生橙红色沉淀为止,放置过夜后,过滤,弃去沉淀,滤液用水稀释定容至100 ml,贮存于棕色试剂瓶中,于4℃以下冷藏可保存6个月。

5.3.34 甲基橙指示剂: $\rho(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}) = 0.5 \text{ g/L}$ 。

称取0.05 g甲基橙(5.3.9)溶于水中,稀释至100 ml,摇匀,常温可保存12个月。变色范围为pH 3.2~4.4。

根据《化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备》(GB/T 603-2023)^[51]中的一般规定“试液和缓冲溶液在10℃~30℃下,使用期一般为12个月。”

5.3.35 试银灵指示剂。

称取0.02 g试银灵(5.3.10)溶于100 ml丙酮(5.3.17)中。贮存于棕色瓶并于暗处可稳定1个月。

5.4 仪器和设备

5.4.1 采样瓶: 具塞(盖)的聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶,容量不小于1 L。

5.4.2 分析天平: 实际分度值为0.01 g。

5.4.3 预蒸馏装置: 由500 ml蒸馏烧瓶、冷凝管、导管和接收瓶等组成,或等效的蒸馏装

置。

5.4.4 接收瓶：100 ml 容量瓶。

5.4.5 棕色酸式滴定管：25 ml；或使用数字滴定仪。

5.4.6 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 固体废物样品的采集和制备

《工业固体废物采样制样技术规范》（HJ/T 20-1998）规定了工业固体废物采样和制样的相关技术要求，《危险废物鉴别技术规范》（HJ 298-2019）进一步规定了危险废物鉴别过程中样品采集对象、份样数、份样量、采样时间和频次、不同采样对象的采样方法，因此，固体废物应按照 HJ/T 20 和 HJ 298 的规定进行工业固体废物和危险废物样品的采集。样品制备方面，考虑到氰化物的剧毒性，对相关标准中制备步骤进行调研，具体见下表 5-1。

表 5-1 固体废物样品的制备方法列表

序号	标准名称	样品制备内容
1	《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299-2007）	样品应经过 9.5 mm 孔径的筛，对于粒径大的颗粒可通过破碎、切割或碾压降低粒径。
2	《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》（HJ745-2015）	无“样品制备”章节
3	《城镇污泥标准检验方法》（CJ/T 221-2023）	1) 待测组分为氰化物等易挥发物质时，不能采用自然风干的方法来脱水和进行样品制备，样品采集后应尽快进行检测分析。2) 湿污泥置于白色磁盘中均匀摊开，剔除碎石、砂砾和杂物等，划分成多个小方格，用小勺于每个方格中取等量的泥样（总量不得少于 20 g），置于研钵中研磨混匀后，直接取样检测分析。
4	《土壤 总氰化物的测定》（ISO 11262:2011）	1) 新鲜样品按照 ISO 14507 进行均匀化和预处理，去除可见的粗颗粒；2) 在分析和称重之前，不得打开含有新鲜样品的样品瓶；3) 由于不稳定，不建议进行更严格的样品预处理，如粉碎、研磨和筛选。
5	《土壤质量 总氰和易释放氰化物测定 连续流动法》（ISO 17380:2013 ^[21] ）	去除可见的粗颗粒，不进行样品预处理，采样后尽快分析以避免损失。

综上，因固体废物样品中氰化物具有易挥发且剧毒的特性，为避免损失并考虑安全性，本标准参考土壤中氰化物测定的相关标准，在样品制备步骤规定：称取鲜样直接进行分析；对于固态或半固态样品，若粒径过大，可通过破碎、切割或碾压降低粒径。

5.5.2 固体废物样品的保存

《工业固体废物采样制样技术规范》（HJ/T 20）在“6 样品保存”中规定“样品保存期为 1 个月，易变质的不受此限制”。《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299-2007）中表 1 规定“挥发性物质从野外采集到浸出，最大保留时间为 14 天”，并在 6.1 中规定了“除非冷藏会使样品性质发生不可逆改变，样品应于 4℃冷藏保存”。《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB 5085.3-2007）附录 G “固体废物 氰根离子和硫离子的测定 离子色谱法”中 6.2 规定“固体废物样品 4℃冷藏保存并于 1 月内进行分析”。此外，《固废和渗滤液中可氯化氰化物和总氰化物的蒸馏》（EPA 9010C）在“6 样品采集、保存与处

理”中规定“样品应在 4℃以下冷藏保存，在预处理前最多可保存 14 d”；《固体和油中氰化物的提取》（EPA 9013A）在“8 样品采集与保存”中规定“样品应在 4℃以下冷藏保存，保存期不超过 14 d”。

综上，在国内外固体废物相关标准规范中，样品保存条件主要为 4℃冷藏保存并于 14 天~30 天内进行分析；为此，编制组选择不同类型样品进行固体废物的保存时间实验。具体步骤为：取 5 g 石英砂若干份，向每份样品分别加入不同浓度易释放氰化物及总氰化物标样；另取 5 g 黄金氰渣、造币厂固废、液态固废（某资源再生利用有限公司处理线路板产生的无机氰化物废液）实际样品若干份。将所有样品放置于 4℃以下冷藏保存，定期取出样品进行固体废物中易释放氰化物及总氰化物测定，以首次分析的原始结果为 100%进行归一化处理，结果见下表。4 类样品中，石英砂为市售固体粉末，黄金氰渣和造币厂固废为经冷冻干燥，研磨过 60 目筛后均质化样品，液态固废为碱性混合均匀样品。

表 5-2 石英砂样品保存试验结果

保存天数	易释放氰化物（加标量：60 mg/kg）		总氰化物（加标量：60 mg/kg）	
	测定结果，mg/kg	归一化，%	测定结果，mg/kg	归一化，%
首次分析	55	100	62	100
1d	54	98	59	95
2d	52	95	61	98
4d	55	100	62	100
7d	58	105	58	94
14d	51	93	58	94
21d	47	85	56	90

表 5-3 黄金氰渣及造币厂固废保存试验结果

保存天数	黄金氰渣-易释放氰化物		黄金氰渣-总氰化物		造币厂固废-易释放氰化物		造币厂固废-总氰化物	
	测定结果，mg/kg	归一化，%	测定结果，mg/kg	归一化，%	测定结果，mg/kg	归一化，%	测定结果，mg/kg	归一化，%
首次分析	221	100	2.39×10^3	100	150	100	2.85×10^3	100
1d	219	99	2.35×10^3	98	151	101	2.86×10^3	100
2d	213	96	2.29×10^3	96	147	98	2.62×10^3	92
4d	207	94	2.30×10^3	96	146	97	2.72×10^3	95
7d	218	99	2.34×10^3	98	150	100	2.66×10^3	93
14d	209	95	2.31×10^3	97	141	94	2.71×10^3	95
21d	206	93	2.31×10^3	97	137	91	2.65×10^3	93

表 5-4 无机氰化物废液保存试验结果

保存天数	易释放氰化物		总氰化物	
	测定结果，mg/kg	归一化，%	测定结果，mg/kg	归一化，%
首次分析	93	100	108	100
1d	93	100	108	100

2d	92	99	108	100
4d	92	99	107	99
7d	90	97	106	98
14d	89	96	106	98
21d	87	94	105	97

表 5-2~表 5-4 试验结果表明：黄金氰渣、造币厂固废、无机氰化物废液这 3 类实际样品中，易释放氰化物和总氰化物 21 d 内测定结果变化在 10%以内；石英砂加标样品中，易释放氰化物在 14 d 内测定结果变化在 10%以内，总氰化物在 21 d 内测定结果变化在 10%以内。

综合考虑固体废物中氰化物的挥发特性、最大程度减少损失，结合《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299-2007）等标准中的样品保存要求，本标准将样品采集与保存条件确定为：按照 HJ/T 20 和 HJ 298 的规定进行固体废物样品的采集；样品采集后用具塞（盖）的聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶（5.4.1）密封保存，尽快分析；若不能及时分析，将采集的样品 4℃以下冷藏保存，保存期为 14 d。

5.5.3 固体废物浸出液样品的制备和保存

按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299-2007）的相关规定，使用实验用水为浸提剂和淋洗剂，按照“除挥发性有机物外的其他物质的浸出步骤”（HJ/T 299 7.4）进行浸出液的制备。

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 24 h 内分析样品。为研究浸出液中氰化物的稳定性，编制组开展了浸出液的保存实验。收集金矿氰渣、电镀氰渣、物化污泥这三类样品的浸出液（其 pH 值都在 12~12.5）于洁净干燥的聚乙烯塑料瓶中，其中在物化污泥浸出液中加入 0.8 mg/L 易释放氰化物标液，置冰箱 4℃冷藏保存。间隔 1 至 4 天测定其中易释放氰化物、总氰化物浓度，连续 2 周，以首次分析的原始结果为 100%进行归一化处理，结果如下表 5-5。

表 5-5 浸出液保存实验

保存天数	金矿氰渣-易释放氰化物		金矿氰渣-总氰化物		电镀氰渣-易释放氰化物		电镀氰渣-总氰化物		物化污泥-易释放氰化物	
	测定结果, mg/L	归一化, %	测定结果, mg/L	归一化, %	测定结果, mg/L	归一化, %	测定结果, mg/L	归一化, %	测定结果, mg/L	归一化, %
首次分析	0.28	100	3.52	100	1.10	100	5.63	100	0.82	100
1d	0.26	93	3.45	98	1.05	95	5.59	99	0.75	91
2d	0.20	71	3.32	94	0.95	86	5.52	98	0.65	79
4d	0.20	71	3.15	89	0.85	77	5.45	97	0.59	72
7d	ND	0	3.01	86	0.76	69	5.39	96	0.48	59
14d	ND	0	2.88	82	0.62	56	4.62	82	0.25	30

可见，在 14 天保存实验周期内，金矿氰渣、电镀氰渣及物化污泥加标这三类浸出液中，易释放氰化物和总氰化物浓度都呈下降趋势。其中，金矿氰渣和物化污泥加标浸出液中，易释放氰化物在 1 d 后下降幅度分别为 7%和 9%，而 2 d 后下降分别为 29%和 21%，2 d 下降幅度超过 20%。

综上，为确保实验数据的准确性，降低样品潜在不稳定性，确定本标准保存方法：固体废物样品制备的浸出液需贮存于用蒸馏水清洗并干燥后的聚乙烯塑料瓶中，应加氢氧化钠固定，使其 pH>12；若不能及时分析，将浸出液 4℃以下冷藏保存，保存期为 24 h。

5.5.4 试样制备

5.5.4.1 固体废物浸出液试样的制备

根据标准开题论证会议纪要，浸出液的检测方法可直接引用《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009），故浸出液中的易释放氰化物及总氰化物试样的制备按该标准第一部分（样品的采集与制备）中“氰化氢的释放和吸收”进行。

5.5.4.2 固体废物试样的制备

（1）总氰化物

经查阅相关标准资料，固体样品中氰化物的提取主要包括《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB 5085.3-2007）附录 G、《TOTAL AND AMENABLE CYANIDE: DISTILLATION》（EPA 9010C）、《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》（HJ 745-2015）、《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）等标准，均通过不同蒸馏体系建立适合固体样品中易释放氰化物、总氰化物试样制备的方法。蒸馏提取过程对结果影响主要有以下几个方面：

（a）蒸馏体系的选择

《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（5085.3-2007）附录 G 采用浓硫酸蒸馏法测定固体废物中氰根离子的总含量；EPA 9010C 采用氯化镁催化下硫酸蒸馏法进行前处理来提取固废和渗滤液中的总氰化物。

《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）第一部分规定了水质易释放氰化物和总氰化物的制备方法，其中总氰化物采用磷酸蒸馏法进行制备，并利用金属离子与 EDTA 络合能力比与氰离子络合能力强的特点加入 EDTA-2Na。

《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》（HJ 745-2015）规定了土壤中氰化物和总氰化物的制备方法，其中总氰化物采用磷酸蒸馏法进行制备，同时加入氯化亚锡-硫酸铜以抑制含硫化化合物的干扰及催化复杂氰化物的分解。

综上，编制组将固体废物中的总氰化物蒸馏体系分为 A、B、C 三种，主要试剂分别为氯化镁-浓硫酸、EDTA-2Na-磷酸及氯化亚锡-硫酸铜-磷酸，具体步骤见表 5-6，并针对代表性实际样品开展实验。

表 5-6 总氰化物蒸馏体系

蒸馏体系	主要试剂	具体用量
------	------	------

方法 A	氯化镁-硫酸	10 ml 氯化镁溶液 (5.3.28) + 20 ml 硫酸 (5.3.17)
方法 B	EDTA-2Na-磷酸	10 ml EDTA-2Na 溶液 (5.3.22) + 10 ml 磷酸 (5.3.15)
方法 C	氯化亚锡-硫酸铜-磷酸	2 ml 氯化亚锡溶液 (5.3.29) + 10 ml 硫酸铜溶液 (5.3.30) + 10 ml 磷酸 (5.3.15)

选择经冷冻干燥研磨过筛均质化处理的电镀固废、黄金氰渣两个行业代表性样品，以及氰化物未检出的物化污泥加标样品（加标量为 25 mg/kg）。按照方法 A、B、C 各进行 3 次平行实验，结果见下表 5-7。

表 5-7 不同蒸馏体系比对实验

样品名称	平行号	方法 A	方法 B	方法 C
电镀固废	1	624	610	590
	2	603	630	581
	3	598	625	579
	平均值 (mg/kg)	608	622	583
	标准偏差 (mg/kg)	13.8	10.4	5.9
	相对标准偏差 (%)	2.3	1.7	1.0
黄金氰渣	1	1.32×10^3	2.34×10^3	2.12×10^3
	2	1.50×10^3	2.38×10^3	2.12×10^3
	3	1.59×10^3	2.37×10^3	2.02×10^3
	平均值 (mg/kg)	1.47×10^3	2.36×10^3	2.09×10^3
	标准偏差 (mg/kg)	137	20.8	57.7
	相对标准偏差 (%)	9.4	0.9	2.8
物化污泥加标	1	19.7	23.0	22.7
	2	20.2	23.2	21.9
	3	18.5	22.7	21.6
	平均值 (mg/kg)	19.5	23.0	22.1
	标准偏差 (mg/kg)	0.9	0.3	0.6
	相对标准偏差 (%)	4.5	1.1	2.6

由上表可见，电镀固废及物化污泥加标这两类样品用三种方法测定结果均值分别在 583 mg/kg~622 mg/kg 和 19.5 mg/kg~23.0 mg/kg，结果差异较小；黄金氰渣方法间差异较前两者要大，方法 A、C 分别占方法 B 结果的 62.3%和 88.6%。可见，蒸馏方法 B 对固体废物中总氰化物的酸性提取具有较高的提取效果；另考虑到本标准浸出液部分，检测方法直接引用《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009），为保持标准的一致性，编制组选择方法 B（即 EDTA-2Na 溶液-磷酸）作为固体废物中总氰化物的蒸馏方法。

(b) 称样量的选择

首先进行固态或半固态固体废物样品称样量实验。分别称取质量为 2 g、5 g、10 g、20 g 的电镀固废、黄金氰渣样品若干份于蒸馏瓶中，按总氰化物制备方式测定样品含量，同时增加乙醇比对实验，结果见表 5-8。

表 5-8 固态样品称样量实验

样品名称	称样量, g	乙醇, ml	测定结果, mg/kg			平均值, mg/kg	RSD, %
			1	2	3		
电镀固废	2	5	634	625	610	623	1.9
	5	5	635	632	627	631	0.6
	5	0	613	629	625	622	1.3
	10	5	578	569	556	568	1.9
	20	5	552	525	541	539	2.5
黄金氰渣	2	5	2.36×10 ³	2.37×10 ³	2.25×10 ³	2.33×10 ³	2.9
	5	5	2.38×10 ³	2.36×10 ³	2.39×10 ³	2.38×10 ³	0.6
	5	0	2.37×10 ³	2.39×10 ³	2.37×10 ³	2.38×10 ³	0.5
	10	5	2.10×10 ³	2.16×10 ³	2.29×10 ³	2.18×10 ³	4.4
	20	5	1.99×10 ³	1.88×10 ³	2.02×10 ³	1.96×10 ³	3.8

由上表可知, 在 2 g~5 g 范围内总氰化物测定结果接近且稳定, 5 g 精密度更好; 称样量达到 10 g 以上时, 测定均值会出现明显下降, 可能原因是称样量过大会导致蒸馏提取效率下降。此外, 当称样量达到 10 g 时, 蒸馏过程中样品在瓶内反应剧烈, 对于粒径小的轻质粉末状样品, 会出现样品从蒸馏瓶斜口喷出或进入冷凝管的现象, 导致前处理不能正常完成。为确保蒸馏提取效果并兼顾样品代表性, 确定称样量在 5 g, 如样品中易释放氰化物或总氰化物含量较高, 可适当减少称样量。此外针对电镀固废、黄金氰渣这 2 类样品, 当称样量同为 5 g 时, 开展蒸馏时是否加入乙醇的比对实验。通过计算得到两者相对偏差分别为 0.7% 和 0.0%, 结果表明是否加入乙醇无明显差异。

其次进行液态固体废物样品称样量实验。以无机氰化物废液作为实验对象, 开展不同称样量实验, 按总氰化物制备方式进行测定, 结果见下表 5-9。

表 5-9 液态样品称样量实验

样品名称	称样量, g	测定结果, mg/kg			平均值, mg/kg	RSD, %
		1	2	3		
无机氰化物废液	2	108	111	93	104	9.3
	5	102	104	99	102	2.5
	10	101	102	98	100	2.1
	20	98	95	94	96	2.2
	50	99	97	103	100	3.1
	100	104	100	98	101	3.0
	200	101	99	96	99	2.6

由上表可知, 当液态样品称样量在 2 g~200 g 范围时, 测定结果平均值在 96 mg/kg~104 mg/kg 范围内波动, 不同称样量的测定结果平均值无明显差异。但当称样量在 2 g 时, 测定结果 RSD 为 9.3%, 较其他称样量波动要大, 表明称样量过低会影响代表性。

综合考虑 2 类固废的统一性, 本标准将称样量定在 5 g。即称取 5 g (精确到 0.01 g) 固体废物样品于 500 ml 蒸馏瓶中, 加入 200 ml 实验用水。

(c) EDTA-2Na 溶液、磷酸蒸馏试剂用量

选用铁氰化钾标准溶液 (5.3.32) 配制浓度为 50.0 mg/L 的总氰溶液 200 ml 若干份于蒸

馏瓶中，分别按照表 5-10 加入不同体积的 EDTA-2Na 溶液（5.3.22）和磷酸（5.3.15），选用硝酸银滴定法测定总氰化物含量，每种方案平行测定 3 次。

表 5-10 总氰化物蒸馏试剂用量实验

组别	EDTA-2Na 溶液, ml	磷酸, ml	测定结果, mg/L			平均值, mg/L	RSD, %
			1	2	3		
1	5	10	47.4	47.9	48.2	47.8	0.8
	10	10	49.8	49.4	49.9	49.7	0.5
	15	10	50.0	48.9	49.3	49.4	1.1
2	10	5	50.0	49.4	49.5	49.6	0.6
	10	10	50.1	48.9	49.6	49.5	1.2
	10	15	50.0	49.4	49.7	49.7	0.6

由上表可知，用铁氰化钾标准溶液配制总氰化物溶液，EDTA-2Na 溶液和磷酸用量变化在 5 ml~15 ml，除 EDTA-2Na 溶液 5 ml+磷酸 10 ml 的组合，平均值 47.8 mg/L 偏低外，其余 5 组实验测定结果无显著差异，平均值范围在 49.4 mg/L~49.7 mg/L，RSD 范围在 0.5%~1.2%。此外，选取普通土壤、电镀固废、黄金氰渣这三类实际样品，各称 5 g 后加入 200 ml 纯水、10 ml 磷酸，摇匀测定其 pH 值，结果均小于 2。表明针对一般样品，磷酸用量在 10 ml 能满足总氰化物制备条件。

综上，考虑到实际固废样品的复杂性，为确保蒸馏效率、并与水质标准保持一致性，选取 EDTA-2Na 溶液和磷酸的加入体积都为 10 ml，当样品碱性强时，可适当多加磷酸，使 pH 小于 2。

(d) 氢氧化钠吸收液浓度和体积的选择

吸收液碱性的提高有利于对氰化氢的吸收，同时硝酸银滴定反应也需要在碱性条件下进行。为确定合适的吸收液浓度，开展比对实验如下：配制氰化物浓度均为 1.00 mg/L 而加入氢氧化钠吸收液浓度不同的一系列溶液，分别进行滴定比对实验，吸收液浓度及测定值见表 5-11。

表 5-11 吸收液浓度比对实验

组别	氢氧化钠吸收液浓度, g/L	理论值, mg/L	测定值, mg/L	相对误差, %	终点情况
1	0	1.00	1.30	30	终点颜色变化不明显
2	10		1.05	5	终点明显
3	20		1.03	3	
4	40		1.00	0	
5	50		1.01	1	
6	60		1.03	3	

由上表可见，若吸收液为纯水，滴定临近终点时颜色变化不明显，会导致终点判断滞后、结果偏高。而氢氧化钠吸收液浓度在 10 g/L 至 60 g/L 之间，滴定终点颜色变化明显，测定

相对误差 $\leq 5\%$ ，均可准确定量。考虑到按本标准所制备的试样，能同时适用于异烟酸-吡唑啉酮及异烟酸-巴比妥酸这两种分光光度法的测定，而分光光度法的显色需要在中性或弱酸性条件下进行，当吸收液浓度超过 40 g/L 会导致显色反应不能正常进行。为保证对于氰化氢吸收的完全性，氢氧化钠吸收液浓度选择为 20 g/L。

除浓度外，吸收液体积的选择是另一个待确定的条件。选用铁氰化钾配制浓度为 10.0 mg/L 的含氰溶液 200 ml 若干份于蒸馏瓶中，分别加入 10 ml EDTA-2Na 溶液和磷酸进行总氰化物蒸馏，用不同体积氢氧化钠吸收液（浓度统一为 20 g/L）进行吸收，用硝酸银滴定法进行测定，结果见表 5-12。

表 5-12 吸收液体积实验

实验编号	氢氧化钠吸收液体积, ml	测定结果, mg/L			平均值, mg/L	RSD, %
		1	2	3		
1	5	9.75	9.88	9.69	9.77	1.0
2	10	9.86	9.87	9.82	9.85	0.3
3	15	9.93	9.81	9.85	9.86	0.6

由上表可见，吸收液体积自 5 ml 至 15 ml，测定平均值差异并不显著；其中 5 ml 吸收液的测定值较低、RSD 较大，故编制组将吸收液浓度及体积确定为：20 g/L 氢氧化钠吸收液 10 ml。

(2) 易释放氰化物

与总氰化物不同，易释放氰化物制备在《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009)、《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》(HJ 745-2015) 等国内标准中定义及蒸馏方式基本一致，其中最关键的因素是对 pH 值的控制。根据氰化物定义，蒸馏需在 pH ≈ 4 介质中进行，相关标准对易释放氰化物制备中 pH 的控制方式见下表 5-13。

表 5-13 相关标准中易释放氰化物制备方法对 pH 的控制

标准名称及编号	章节	内容
《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009)	7 样品的采集和制备	水质样品采集后必须立即加氢氧化钠固定，一般每升水样加 0.5g 固体氢氧化钠。当水样酸度高时，应多加固体氢氧化钠，使样品的 pH > 12 。
	8.1.4.2 易释放氰化物样品的制备步骤	取 200 ml 样品，将 10 ml 硝酸锌溶液（100 g/L）加入蒸馏瓶内，加入 7-8 滴甲基橙指示剂。再迅速加入 5ml 酒石酸溶液（150 g/L），立即盖好瓶塞，使瓶内溶液保持红色。
《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》(HJ 745-2015)	8.3 氰化物试样制备	在加入试样后的蒸馏瓶中依次加入 200 ml 水、3.0 ml 氢氧化钠溶液（100 g/L）和 10 ml 硝酸锌溶液（100 g/L），摇匀，迅速加入 5.0 ml 酒石酸溶液（150 g/L），立刻盖塞。
《水质 氰化物的测定 第二部分 易释放氰化物的测定》(ISO 6703/2-1984)	7.1 氰化氢的释放与吸收	将 10 ml 氢氧化钠溶液（1 mol/L）倒入蒸馏烧瓶中，按顺序加入：10 ml 硫酸锌和硫酸镉溶液（100 g/L）、10 ml 乙二胺四乙酸二钠溶液（100 g/L）、50 ml 缓冲溶液（邻苯二甲酸氢钾，80 g/L，pH=4）和 100 ml 样品。逐滴加入盐酸溶液（1 mol/L）或氢氧化钠溶液（1 mol/L）调节 pH 值至 3.9 ± 0.1 。

由上表可见，《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484-2009) 在样品集中加氢氧化钠固定，使样品 pH > 12 ，在制备中选用甲基橙来指示蒸馏过程 pH 情况；《土

壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》(HJ 745-2015)对所有样品均加入 3.0 ml 氢氧化钠溶液,将 pH 统一调节至相同水平,蒸馏过程不加指示剂。《水质 氰化物的测定 第二部分 易释放氰化物的测定》(ISO 6703/2-1984)在统一加入氢氧化钠和 pH=4 缓冲液后,对每个样品分别加盐酸溶液或氢氧化钠溶液进行 pH 值调节。

对于固态或半固态固体废物样品,当称取 5 g 样品加入 200 ml 水加热时,蒸馏瓶内往往呈现灰黑色浑浊状,加入甲基橙指示剂后无法判断颜色;而对于液态固废样品,因组成复杂、自身带有颜色的状况较普遍,也无法通过观察指示剂颜色判断酸碱性,故用甲基橙指示酸性的方式在本标准中可操作性不强。为保证不同类型样品在加入 5 ml 酒石酸溶液后 pH 能保持在 4,编制组首选参考《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》(HJ 745-2015),采取在固废样品蒸馏前统一加入氢氧化钠溶液II(5.3.21)的方式进行控制,并通过实验确定合适的氢氧化钠加入体积。

在纯水中加入盐酸溶液(5.3.19)或氢氧化钠溶液II(5.3.21),配制成 pH 值分别为 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 和 12.0 的原始溶液,pH 值的测定用 pH 计完成。取 5 组样品,命名为组 1~组 5,每组含 pH 值为 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 和 12.0 的原始溶液各 200 ml。向组 1 的 6 份原始溶液中统一加入 0.1 ml 氢氧化钠溶液II(5.3.21),测定各溶液 pH 值;统一加入 5 ml 酒石酸溶液(5.3.24),再次测定 pH 值。组 2~组 5 实验步骤与组 1 相同,仅将加入的氢氧化钠溶液II(5.3.21)体积分别改为 2、2.5、3、4 ml,记录所有 pH 结果于表 5-14。

表 5-14 氢氧化钠溶液加入量实验

组别	实验步骤	pH 值					
	原始溶液 pH 值	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0
组 1	加 0.1 mlNaOH 溶液后	2.1	11.3	11.4	11.4	11.5	12.2
	加酒石酸溶液后	1.9	2.4	2.4	2.4	2.4	2.8
组 2	加 2 mlNaOH 溶液后	12.4	12.4	12.4	12.5	12.6	12.6
	加酒石酸溶液后	3.1	3.6	3.6	3.6	3.6	4.0
组 3	加 2.5 mlNaOH 溶液后	12.5	12.5	12.5	12.6	12.6	12.7
	加酒石酸溶液后	3.5	3.9	3.9	3.9	3.9	4.3
组 4	加 3 mlNaOH 溶液后	12.6	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7
	加酒石酸溶液后	3.9	4.3	4.3	4.3	4.3	4.7
组 5	加 4 mlNaOH 溶液后	12.7	12.8	12.8	12.8	12.9	12.9
	加酒石酸溶液后	4.7	11.1	11.2	11.3	11.3	12.0

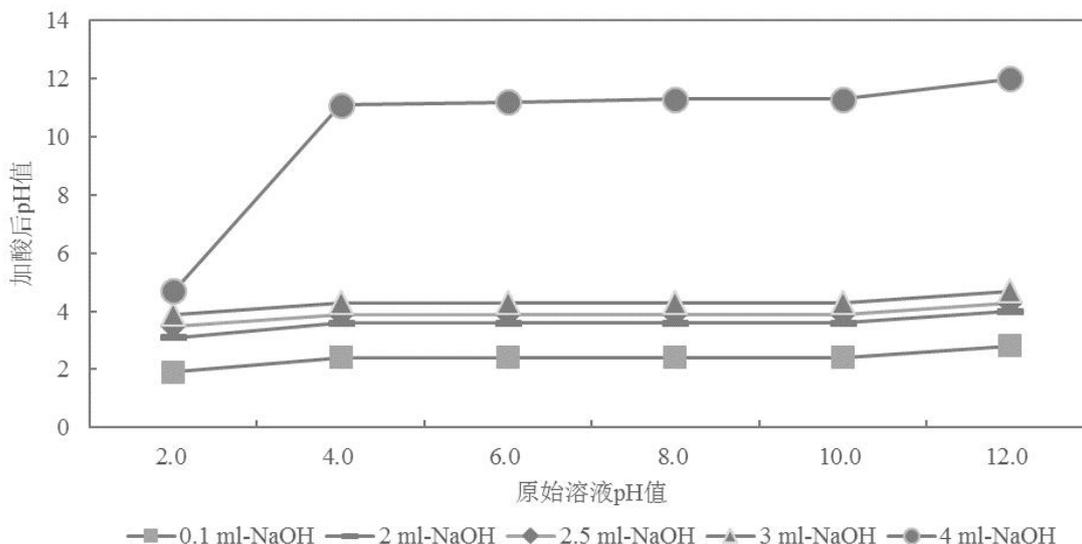


图 5-1 加入酒石酸后 pH 变化实验

由上述图表可见，在组 1 各原始溶液中加入 0.1 ml 氢氧化钠溶液 II（5.3.21）后，pH 值变为 2.1、11.3、11.4、11.4、11.5、12.2，再各加入 5 ml 酒石酸溶液后，溶液 pH 变为 1.9、2.4、2.4、2.4、2.4、2.8。此时溶液 pH 小于 4，不能满足氧化物的蒸馏条件。同理，在组 5 各原始溶液中加入 4 ml 氢氧化钠溶液 II（5.3.21）后，溶液 pH 变为 12.7~12.9，再各加入 5 ml 酒石酸溶液（5.3.24）后，溶液 pH 变为 4.7、11.1、11.2、11.3、11.3、12.0，各溶液 pH 都大于 4，也不满足氧化物的蒸馏条件。在组 2~组 4 中分别加入 2ml、2.5ml、3ml 氢氧化钠溶液 II（5.3.21）后，溶液 pH 稳定在 12.4~12.7。加入 5 ml 酒石酸溶液（5.3.24）后，组 2 溶液 pH 范围在 3.1~4.0；组 3 溶液 pH 范围在 3.5~4.3；组 4 溶液 pH 范围在 3.9~4.7。综上，当氢氧化钠溶液 II（5.3.21）加入量为 2.5 ml 时，可以将 pH 值范围在 2.0 至 12.0 范围内的原始溶液调节到 12.5~12.7，此时加入 5 ml 酒石酸溶液（5.3.24），可将溶液 pH 控制在 4 左右。为验证上述结果在固体废物中的准确性，选择风干过筛的典型固态样品，加水搅拌 1 小时使其充分混匀后，加氢氧化钠溶液 II（5.3.21）和酒石酸溶液（5.3.24），考虑实际工作便利性用 pH 试纸测定各步骤 pH 值，结果见下表 5-15。

表 5-15 固态样品 pH 值测定结果

序号	固废名称	称样量, g	加水量, ml	搅拌 1 小时后 pH 值	加 2.5 ml 氢氧化钠溶液 II 后 pH 值	加 5 ml 酒石酸后 pH 值
1	造币厂固废	5	200	6	11	4
2	电镀固废	5	200	7	12	4
3	黄金氰渣	5	200	7	12	4

上述结果表明，在 5 g 固态样品中加 200 ml 水后样品 pH 在 6~7，加 2.5 ml 氢氧化钠溶液 II（5.3.21）后样品 pH 在 11~12，加 5 ml 酒石酸（5.3.24）后能将样品 pH 值调至 4。

针对液态废物样品，以无机氧化物废液为对象，对称样量在 5 g~200 g 范围进行 pH 值测定实验。首先根据不同称样量（据测量，该废液密度约为 1 g/ml），补足 200 ml 实验用水，其次加入 5 ml 酒石酸溶液（5.3.24）。针对 pH 值大于 4 的情况，补加酒石酸溶液（5.3.24）

直至 pH 值达到 4，记录补加溶液体积，最后加硝酸锌进行蒸馏与滴定，结果如下表 5-16。

表 5-16 液态样品不同称样量 pH 实验

序号	称样量, g	加水量, ml	pH 值	加 5 ml 酒石酸后 pH 值	补加酒石酸后 pH 值	结果, mg/kg
1	5	195	8	4	未补加	93.7
2	10	190	8	4	未补加	91.1
3	20	180	9	4	未补加	89.8
4	50	150	10	6	补加 5 ml 后 pH 为 4	93.5
5	100	100	11	9	补加 15 ml 后 pH 为 4	92.1
6	200	0	11	10	补加 25 ml 后 pH 为 4	86.4

上述结果表明，该液态样品本身是碱性的，其 pH 值为 11。当称样量在 5 g~20 g 时，加水后 pH 在 8~9，加入 5 ml 酒石酸（5.3.24）后溶液 pH 值都在 4。当称样量在 50 g~200 g 时，加水后 pH 值在 10~11，加入 5 ml 酒石酸（5.3.24）后 pH 值在 6~10，并不满足 pH=4 的蒸馏条件，需分别补加 5 ml、15 ml 和 25 ml，pH 才能达到 4。但补加酸步骤较繁琐且存在安全隐患，为满足 pH 条件编制组将液体固废称样量定为 5 g。此外考虑到固废样品复杂性，有必要在蒸馏前测定溶液 pH 值，若溶液 pH 值不在中性范围，则加入氢氧化钠溶液 II（5.3.21）或盐酸溶液（5.3.19）调至中性。从表 5-14~表 5-16 结果看，将中性范围定在 pH 值 6~8。

综上，固体废物中易释放氰化物的测定步骤如下：称取 5 g（精确到 0.01 g）固体废物样品于 500 ml 蒸馏瓶中，加入 200 ml 实验用水；检查溶液 pH 为 6~8，必要时加入氢氧化钠溶液 II（5.3.21）或盐酸溶液（5.3.19）进行调节。在蒸馏瓶中依次加入 2.5 ml 氢氧化钠溶液 II（5.3.21）、10 ml 硝酸锌溶液（5.3.23），摇匀，迅速加入 5 ml 酒石酸溶液（5.3.24），立即盖好瓶塞，加热蒸馏。

5.5.5 干扰与消除

参考《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》（HJ 745-2015）和《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）中干扰影响物质及消除方法，并通过实验及查阅文献发现，含氰固体废物中较常见的干扰物质为碳酸根离子、亚硝酸根离子、硫化物和硫氰酸根离子。

（1）碳酸根离子

碳酸根离子在酸性条件下蒸馏时，易释放出二氧化碳，消耗氢氧化钠吸收液，造成氰化氢吸收不完全，此外馏出液碱性下降也将影响滴定终点的判断。分别配制易释放氰化物、总氰化物含量为 1.00 mg/L 和 10.0 mg/L 的样品溶液 1、2，加入不同体积碳酸钠溶液，使碳酸根离子浓度分别为 200 mg/L、1000 mg/L、1500 mg/L、2000 mg/L 和 2500 mg/L，选择氢氧化钠吸收液浓度为 20 g/L，分别测定溶液中氰化物和总氰化物浓度，并计算回收率。

表 5-17 碳酸根离子干扰实验

序号	1	2	3	4	5

碳酸根浓度, mg/L	200	1000	1500	2000	2500
氢氧化钠吸收液浓度, g/L	20				
易释放氰化物回收率, %	97	100	98	96	81
总氰化物回收率, %	100	98	99	97	92

结果表明, 当待测样中碳酸根离子浓度达到 2500 mg/L 时, 会对易释放氰化物和总氰化物的测定产生负干扰, 考虑通过提高氢氧化钠吸收液浓度予以消除。针对碳酸根离子浓度为 2500 mg/L, 易释放氰化物、总氰化物浓度为 1.00 mg/L 和 10.0 mg/L 的样品溶液开展实验, 将吸收液中氢氧化钠浓度由 20 g/L 提高至 40 g/L, 同步开展氢氧化钠浓度为 10 g/L 的对比, 滴定前用 pH 试纸测定馏出液 pH 值。

表 5-18 碳酸根离子干扰消除实验

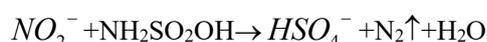
序号	1	2	3	4	5	6
碳酸根浓度, mg/L	2500					
测定形式	易释放氰化物 (1.00 mg/L)			总氰化物 (10.0 mg/L)		
氢氧化钠吸收液浓度, g/L	10	20	40	10	20	40
馏出液 pH 值	9	11	> 12	9	11	> 12
回收率, %	75	81	96	88	92	99

由上表可知, 当氢氧化钠吸收液浓度分别为 10 g/L、20 g/L 和 40 g/L 时, 馏出液 pH 分别为 9、11 和 >12, 表明 2500 mg/L 碳酸根的存在会对馏出液 pH 值产生明显影响。而提高吸收液浓度, 可使易释放氰化物回收率从 81% 提高至 96%; 总氰化物回收率由 92% 提高至 99%。

结论: 当浸出液中碳酸根浓度大于 2000 mg/L, 或者固体废物中碳酸根含量大于 8×10^4 mg/kg (按称 5 g 加入 200 ml 实验用水进行折算), 对易释放氰化物或总氰化物测定有负干扰, 可通过提高氢氧化钠吸收液浓度至 40 g/L 予以消除。

(2) 亚硝酸根离子

亚硝酸根在酸性条件下具有一定的氧化性, 可以将氰化物氧化为低毒的中间产物。分别配制易释放氰化物、总氰化物含量为 1.00 mg/L 和 10.0 mg/L 的样品溶液, 加入不同体积亚硝酸钠溶液, 使亚硝酸根离子浓度分别为 100 mg/L、200 mg/L、400 mg/L、1000 mg/L、2000 mg/L。实验表明, 100 mg/L~2000 mg/L 亚硝酸根对易释放氰化物测定没有干扰, 但自 200 mg/L 起, 对总氰化物定存在干扰。查阅文献可知, 氨基磺酸能够分解亚硝酸根离子, 可作为抗干扰剂使用。氨基磺酸和亚硝酸根离子的反应方程如下:



理论上每克亚硝酸根会与 2.1 g 氨基磺酸反应，据此编制组按每克亚硝酸根加入 2.5 g 氨基磺酸（5.3.1）来消除干扰。配制总氰化物含量为 10.0 mg/L 的样品溶液，加入亚硝酸钠溶液，使亚硝酸根含量为 200 mg/L，加入 100 mg（2.5×40 mg）氨基磺酸（5.3.1）消除干扰，再按步骤进行蒸馏操作。

表 5-19 亚硝酸根离子干扰实验

序号	1	2	3	4	5	6
亚硝酸根浓度, mg/L	100	200	400	1000	2000	200
是否加入氨基磺酸	否					是
易释放氰化物回收率, %	100	104	100	99	101	/
总氰化物回收率, %	100	82	77	70	61	98

结论：当浸出液中亚硝酸根浓度大于 100 mg/L（或固体废物中含量大于 4×10^3 mg/kg），对总氰化物测定有负干扰，可在蒸馏时加入亚硝酸根质量 2.5 倍的氨基磺酸（5.3.1）予以消除。

（3）硫化物

分别配制易释放氰化物、总氰化物含量为 1.00 mg/L 和 10.0 mg/L 的样品溶液系列，加入不同体积市售硫化物标准溶液，使硫离子浓度为 1 mg/L~200 mg/L，分别按易释放氰化物、总氰化物步骤进行蒸馏、滴定。对于易释放氰化物测定，当硫化物浓度大于 10 mg/L 时发现随着硝酸银滴定液加入，溶液颜色变深、无法判断终点。对于总氰化物测定，当硫化物浓度大于 2.5 mg/L 时同出现相同现象。可能原因是硫化物在易释放氰化物、总氰化物蒸馏过程中，以 H₂S 形式蒸出后被 NaOH 吸收液吸收，并与硝酸银滴定液反应，产生 Ag₂S（黑色沉淀），严重影响颜色判断，导致无法读取滴定体积。

表 5-20 硫化物干扰实验

硫化物浓度, mg/L	易释放氰化物 (1.00 mg/L) 回收率, %	总氰化物 (10.0 mg/L) 回收率, %
1	99	98.9
2.5	101	溶液颜色变深、无法判断终点
5	99	
10	溶液颜色变深、无法判断终点	
25		
50		
200		

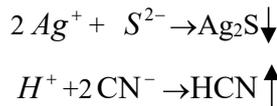
针对硫化物对易释放氰化物、总氰化物干扰现象，折中选取硫化物浓度为 50 mg/L 时进行干扰消除实验。配制硫化物浓度为 50 mg/L、总氰化物浓度为 10.0 mg/L 的溶液，参考《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）和《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》（HJ 745-2015）中去除硫化物干扰所使用试剂的种类及用量进行实验。

表 5-21 去除硫化物干扰试剂的选择

溶液组成	去干扰试剂加入量	测定回收率, %
------	----------	----------

总氰化物 (10.0 mg/L) + 硫化物 (50 mg/L)	0.2 g 碳酸镉固体 (5.3.14)	溶液颜色变深、无法判断终点
	5 ml 100 g/L 硫酸铜溶液 (5.3.15)	14.3%
	2 ml 50 g/L 氯化亚锡溶液 (5.3.29)	溶液颜色变深、无法判断终点

上述结果表明，碳酸镉、硫酸铜、氯化亚锡的加入并不能有效去除硫化物对总氰化物的干扰。编制组继而考虑利用硝酸银对硫化物的沉淀作用，尝试在蒸馏时加入浓度较高的硝酸银溶液去除干扰。在总氰化物蒸馏瓶内，银离子与硫化物发生沉淀反应，多余银离子与 EDTA 发生络合反应，而氰根在强酸性条件下形成氢氰酸逸出，实现 S²⁻干扰的去除。



继续使用硫化物浓度为 50 mg/L、总氰化物浓度为 10.0 mg/L 的溶液进行干扰消除实验，加入 5 ml~15 ml 浓度为 0.10 mol/L 的硝酸银溶液 (5.3.26) 后进行蒸馏及滴定实验，结果见表 5-22。表明在总氰化物蒸馏中，当硝酸银溶液加入体积达 10 ml 以上时，可以判断终点到达，回收率恢复正常，过量加入硝酸银对结果无影响。

对于易释放氰化物测定，在硫化物浓度为 50 mg/L、易释放氰化物浓度为 1.0 mg/L 的样品溶液系列中，加入 5 ml 硝酸银溶液 (5.3.26) 后进行蒸馏，终点颜色、回收率都能恢复正常；但当硝酸银溶液 (5.3.26) 加入量增加为 10 ml 时，回收率反而降为 36%。同步开展无硫化物干扰的比对实验，即在易释放氰化物浓度为 1.00 mg/L 的氰化物溶液中，直接加入 10 ml 硝酸银溶液 (5.3.26) 进行蒸馏，其回收率仅 26%。表明过量硝酸银的存在会对氰化物测定产生影响。其原因可能是：在易释放氰化物蒸馏条件下，与硫化物反应后剩余的银离子因缺少 EDTA 的络合作用，会形成氰化银络合物难以完全蒸出，从而导致测定结果偏低。这一实验结果与易释放氰化物定义相吻合，表明在易释放氰化物蒸馏时，不能引入能与游离氰根离子形成稳定络合物的金属元素，否则会转化为总氰化物从而使易释放氰化物回收率降低。

为此，编制组开展了二次蒸馏实验，即：第一次按易释放氰化物蒸馏条件开展、不加硝酸银溶液；蒸馏结束后将全部馏出液转入另一蒸馏瓶中，补加 100 ml 水后，加入 5 ml~10 ml 硝酸银溶液 (5.3.26)、10 ml EDTA-2Na 溶液 (5.3.22) 和 10 ml 磷酸 (5.3.15) 进行蒸馏。结果可见，第二次蒸馏时加入 5 ml 或 10 ml 硝酸银溶液，回收率分别为 92% 和 102%，表明采用该方式能有效消除硫化物干扰，硝酸银加入量以 10ml 为宜。

表 5-22 硝酸银去除硫化物干扰方案及结果

测定形式	硫化物浓度, mg/L	蒸馏方式	硝酸银溶液加入量, ml	测定回收率, %
总氰化物 (10.0 mg/L)	50	一次总氰化物蒸馏	5	溶液颜色变深、无法判断终点
			10	96
			15	99
易释放氰化物 (1.00 mg/L)	50	一次氰化物蒸馏	5	95
	50		10	36
	0		10	26
	50	第一次氰化物蒸馏	0+5	92

	50	+第二次总氰蒸馏	0+10	102
--	----	----------	------	-----

结论：当测定易释放氰化物时，浸出液中硫化物浓度大于 5 mg/L（或固体废物中硫化物含量大于 200 mg/kg）会影响滴定终点判定，制备时需先进行一次蒸馏，并对馏出液补加 100 ml 实验用水，再加 10 ml 硝酸银溶液（5.3.26）按总氰化物条件进行二次蒸馏。当测定总氰化物时，浸出液中硫化物浓度大于 1 mg/L（或固体废物中硫化物含量大于 40 mg/kg）会影响滴定终点判定，可在蒸馏时加入 10 ml 硝酸银溶液（5.3.26）予以消除。

（4）硫氰酸盐

分别配制易释放氰化物、总氰化物含量为 1.00 mg/L 和 10.0 mg/L 的样品溶液系列，加入不同体积硫氰酸钠溶液，使硫氰酸根离子浓度为 25 mg/L~1000 mg/L，分别按易释放氰化物、总氰化物步骤进行蒸馏、滴定。对于易释放氰化物测定，当硫氰酸根浓度大于 500mg/L；对于总氰化物测定，当硫氰酸根浓度大于 50 mg/L 时，均发现随着硝酸银滴定液加入，溶液颜色变深、无法判断终点。可能原因是硫氰酸盐在易释放氰化物、总氰化物蒸馏过程中，少量以硫氰酸形式蒸出后被 NaOH 吸收液吸收，并与硝酸银滴定液反应，产生沉淀影响颜色判断，导致无法读取滴定体积。

表 5-23 硫氰酸盐干扰实验

测定形式	硫氰酸根浓度, mg/L	回收率, %
易释放氰化物 (1.00 mg/L)	50	99
	100	101
	200	98
	500	104
	1000	溶液颜色变深、无法判断终点
总氰化物 (10.0 mg/L)	25	95
	50	103
	100	溶液颜色变深、无法判断终点
	200	
	500	

配制总氰化物浓度为 10.0 mg/L 的溶液，加入 500 mg/L 硫氰酸盐干扰物，利用硝酸银能掩蔽硫氰酸盐的性质，蒸馏时加入 5、10 及 15 ml 浓度为 0.10 mol/L 的硝酸银溶液（5.3.26）掩蔽干扰。实验结果表明，当硝酸银溶液加入量为 5 ml 时，终点无法判断；当硝酸银加入量达到 10 ml 时，终点情况有所改善但依旧不够明显，测定回收率为 112%，干扰未完全消除；当硝酸银溶液加入量达到 15 ml 时，终点颜色较明显，测定回收率达到 97%。此外，编制组还考虑对馏出液进行二次蒸馏，即：取 200 ml 溶液至蒸馏瓶，加入 10 ml 硝酸银溶液后按照总氰化物方法进行一次蒸馏；对一次馏出液补加 100 ml 实验用水后，加入 5 ml 硝酸银溶液再按照总氰化物的方法二次蒸馏。对二次蒸馏后的馏出液进行滴定时，发现其终点颜色突变情况较一次直接加 15 ml 硝酸银溶液蒸馏时要明显，终点更易判断，表明二次蒸馏去除干扰效果更好。

配制易释放氰化物浓度为 1.00 mg/L 的样品溶液，加入 1000 mg/L 硫氰酸盐干扰物。在易释放氰化物蒸馏条件下加入 10 ml 硝酸银溶液（5.3.26）后，回收率达到 98%，终点明显。但当硫氰酸盐干扰物浓度降为 200 mg/L 时，加入 10ml 硝酸银溶液（5.3.26）回收率仅 20%。

表明与硫化物干扰类似，易释放氰化物制备时不能有过量银离子存在，否则结果偏低。为此编制组开展了二次蒸馏比对实验，即：一次蒸馏只加 10 ml 硝酸锌溶液和 10 ml 酒石酸溶液蒸馏，蒸馏结束后将全部馏出液转入另一蒸馏瓶中，加入 10 ml 硝酸银溶液（5.3.26）、10 ml EDTA-2Na 溶液（5.3.22）和 10 ml 磷酸（5.3.15）进行蒸馏。当硫氰酸根浓度分别为 200 mg/L、500 mg/L 至 1000 mg/L，采用二次蒸馏的方式，回收率分别为 95%、101%、98%，终点明显。上述结果表明，1000 mg/L 硫氰酸盐的存在会对易释放氰化物测定产生干扰，加入 10 ml 硝酸银溶液（5.3.26）进行二次蒸馏，能有效去除干扰。

表 5-24 硫氰酸盐干扰去除方案及结果

测定形式	硫氰酸根浓度, mg/L	蒸馏方式	硝酸银溶液加入量, ml	测定回收率, %	终点情况
总氰化物 (10.0 mg/L)	500	一次总氰蒸馏	5	/	溶液颜色变深、无法判断终点
			10	112	终点不明显
			15	97	终点较明显
		第一次总氰蒸馏+第二次总氰蒸馏	10+5	99	终点明显
易释放氰化物 (1.00 mg/L)	500	一次易释放氰化物蒸馏	10	98	终点明显
	200	一次易释放氰化物蒸馏	10	20	终点明显
	200	第一次易释放氰化物+第二次总氰蒸馏	0+10	95	终点明显
	500	第一次易释放氰化物+第二次总氰蒸馏	0+10	101	终点明显
	1000	第一次易释放氰化物+第二次总氰蒸馏	0+10	98	终点明显

结论：当测定易释放氰化物时，浸出液中硫氰酸根浓度大于 500 mg/L（或固体废物中硫氰酸根含量大于 2×10^4 mg/kg）会影响滴定终点判定，制备时需先进行一次蒸馏，并对馏出液补加 100 ml 实验用水，再加 10 ml 硝酸银溶液（5.3.26）按总氰化物条件进行二次蒸馏。当测定总氰化物时，浸出液中硫氰酸根浓度大于 50 mg/L（或固体废物中硫氰酸根含量大于 2×10^3 mg/kg）会影响滴定终点判定，制备时需先加入 10 ml 硝酸银溶液（5.3.26）进行一次蒸馏，并对馏出液补加 100 ml 实验用水，再加 5 ml 硝酸银溶液（5.3.26）进行二次蒸馏。

5.6 分析步骤

硝酸银滴定法的分析步骤引用《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）第二部分中方法 1 相关内容。具体是：取 100 ml 试样（如试样中氰化物含量高时，可少取试样，用水稀释至 100 ml）于锥形瓶中。加入 0.2 ml 试银灵指示剂（5.3.35），摇匀，在不断旋摇下，用硝酸银标准溶液滴定至溶液由黄色变为橙红色为止，记下硝酸银用量。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 固体废物浸出液

固体废物浸出液中氰化物的质量浓度 ρ (mg/L), 以氰离子 (CN⁻) 计, 按式 (2) 计算:

$$\rho = \frac{c \times (V_a - V_0) \times 52.04 \times V_1 \times 1000}{V_2 \times V} \quad (2)$$

式中: ρ ——固体废物浸出液中氰化物的质量浓度, mg/L;

c ——硝酸银标准溶液的浓度, mol/L;

V_a ——滴定试样时硝酸银标准溶液的用量, ml;

V_0 ——滴定空白试样时硝酸银标准溶液的用量, ml;

V ——样品的体积, ml;

V_1 ——待测试样的总体积, ml;

V_2 ——试料 (滴定时, 分取待测试样) 的体积, ml;

52.04 ——氰离子 (2CN⁻) 摩尔质量, g/mol。

5.7.2 固体废物

固体废物中氰化物的含量 ω (mg/kg), 以氰离子 (CN⁻) 计, 按式 (3) 计算:

$$\omega = \frac{c \times (V_a - V_0) \times 52.04 \times V_1 \times 1000}{V_2 \times m} \quad (3)$$

式中: ω ——固体废物中氰化物的含量, mg/kg;

c ——硝酸银标准溶液的浓度, mol/L;

V_a ——滴定试样时硝酸银标准溶液的用量, ml;

V_0 ——滴定空白试样时硝酸银标准溶液的用量, ml;

V_1 ——待测试样的总体积, ml;

V_2 ——试料 (滴定时, 分取待测试样) 的体积, ml;

52.04 ——氰离子 (2CN⁻) 摩尔质量, g/mol;

m ——固体废物样品质量, g;

5.7.3 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限保持一致, 最多保留3位有效数字。

5.8 实验室内方法特性指标

5.8.1 检出限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 附录 A 中 A.1.1 方法检出限的一般确定方法, 由于本标准空白试验中未检出目标化合物, 故采用空白加标试验进行检出限确定。

用石英砂作为固废空白样品, 按照样品分析的全部步骤, 重复 7 次空白加标实验。以估计方法检出限的 3~5 倍含量进行加标, 再按照样品分析的全部步骤进行测定。本方法测定

目标物为易释放氰化物和总氰化物，样品经不同前处理后，最终生成氰化物（以 CN⁻计）进行测定，故统一采用市售氰化物标准溶液加标，按氰化物试样制备步骤，结合浸出液和固体废物 2 种不同处理体系，对浸出液空白加标浓度为 0.50 mg/L、固体废物空白加标含量为 20 mg/kg 的样品进行检出限测定。

按下列公式计算方法检出限（MDL），以 4 倍检出限作为方法测定下限。结果见表 5-25。

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

其中， $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值；n 为重复分析的样品数，连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t_{(6, 0.99)} = 3.143$ ；S 为 7 次平行测定的标准偏差。

表 5-25 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		方法名称	硝酸银滴定法	
			浸出液, mg/L	固体废物, mg/kg
测定结果	1		0.49	19.3
	2		0.50	18.2
	3		0.45	21.9
	4		0.53	17.7
	5		0.47	19.8
	6		0.46	18.2
	7		0.55	20.8
平均值 \bar{x}_i			0.49	19.4
标准偏差 S_i			0.037	1.54
t 值			3.143	
检出限			0.2	5
测定下限			0.8	20

综合表5-25中的测定结果可知，用硝酸银滴定法测定固体废物浸出液中氰化物，易释放氰化物和总氰化物的检出限均为0.2 mg/L，测定下限均为0.8 mg/L；当样品量为5 g时，用硝酸银滴定法测定固体废物中氰化物，易释放氰化物和总氰化物的检出限为5 mg/kg，测定下限均为20 mg/kg。

5.8.2 方法精密度和正确度

分别测定不同浓度浸出液及固体废物实际样品中氰化物的浓度，通过计算相对标准偏差来检验方法的精密度；通过实际样品加标测定来检验正确度，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市售氰化物标准溶液，总氰化物的加标物使用铁氰化钾标准溶液。

(1) 固体废物浸出液中氰化物

经综合筛选，选择浓度合适的代表性行业实际样品即金矿氰渣、电镀氰渣和物化污泥（编号分别为“固废样品 1”、“固废样品 2”和“固废样品 5”）用于浸出液方法精密度和正

确度测试，实验内容及结果等具体信息见表 5-26、5-27、5-28。

表 5-26 浸出液实际样品准确度验证实验内容

样品编号	样品类型	样品性状	目标化合物	加标量 (mg/L)
固废样品 1	金矿氰渣	固体粉末 (经冷冻干燥、研磨 过 60 目筛及混匀处 理)	易释放氰化物	0.5
			总氰化物	3.0
固废样品 2	电镀氰渣		易释放氰化物	1.0
			总氰化物	4.0
固废样品 5	物化污泥		易释放氰化物	5.0
			总氰化物	1.0

表 5-27 浸出液实际样品易释放氰化物准确度

样品名称		固废样品 1		固废样品 2		固废样品 5	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	0.17	0.65	0.95	1.82	ND	4.66
	2	0.18	0.59	1.03	1.95	ND	4.28
	3	0.19	0.64	1.04	2.04	ND	4.84
	4	0.21	0.72	0.98	1.90	ND	4.63
	5	0.22	0.70	0.94	1.91	ND	4.69
	6	0.19	0.66	1.17	1.90	ND	4.78
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.19	0.66	1.02	1.92	ND	4.65
标准偏差 S_i (mg/L)		0.019	0.046	0.085	0.072	/	0.20
相对标准偏差 RSD (%)		9.6	7.0	8.3	3.8	/	4.2
加标量 μ (mg/L)		0.50		1.00		5.00	
加标回收率 P (%)		93.3		90.2		92.9	

表 5-28 浸出液实际样品总氰化物准确度

样品名称	固废样品 5	固废样品 1	固废样品 2
------	--------	--------	--------

		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.86	3.55	6.39	4.87	8.38
	2	ND	1.03	3.39	6.47	5.03	8.85
	3	ND	0.83	3.28	6.12	4.93	8.72
	4	ND	0.83	3.33	6.14	5.07	8.81
	5	ND	0.92	3.51	6.61	4.94	8.68
	6	ND	1.00	3.28	6.22	5.23	8.29
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		ND	0.91	3.39	6.33	5.01	8.62
标准偏差 S_i (mg/L)		/	0.09	0.12	0.20	0.13	0.23
相对标准偏差 RSD (%)		/	9.5	3.4	3.1	2.6	2.7
加标量 μ (mg/L)		1.0		3.0		4.0	
加标回收率 P (%)		91.2		97.8		90.2	

由表 5-26~表 5-28 可见，固废浸出液中易释放氰化物测定结果的相对标准偏差在 3.8%~9.6%之间；加标回收率在 90.2%~93.3%之间。总氰化物测定结果相对标准偏差在 2.6%~9.5%之间；加标回收率在 90.2%~97.8%之间。

(2) 固体废物中易释放氰化物和总氰化物

经综合筛选，选择浓度合适的代表性行业实际样品即电镀氰渣、电镀固废、黄金氰渣、物化污泥、无机氰化物废液用于固体废物方法精密度和正确度测试，实验内容及结果等具体信息见表 5-29、5-30、5-31。

表 5-29 固体废物实际样品准确度验证实验内容

样品名称	样品类别	样品性状	目标化合物	加标量 (mg/kg)
固废样品 2	电镀氰渣	固体粉末 (经冷冻干燥、研磨 过 60 目筛及混匀处 理)	易释放氰化物	40
固废样品 3	电镀固废		总氰化物	500
固废样品 4	黄金氰渣		易释放氰化物	250
			总氰化物	2000
固废样品 5	物化污泥		易释放氰化物	20
			总氰化物	20
固废样品 6	无机氰化物废液	液体	易释放氰化物	60
			总氰化物	60

表 5-30 固体废物实际样品易释放氰化物准确度

样品名称		固废样品 5		固废样品 2		固废样品 6		固废样品 4	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/kg)	1	ND	18.1	39.6	78.1	93.2	144	221	433
	2	ND	17.9	40.6	73.5	93.7	146	233	409
	3	ND	15.3	39.0	75.2	97.8	150	238	441
	4	ND	19.6	40.6	79.6	91.1	140	246	428
	5	ND	17.1	43.7	69.3	89.8	142	216	422
	6	ND	18.3	44.8	74.4	92.5	146	228	445
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		ND	17.7	41.4	75.0	93.0	145	230	430
标准偏差 S_i (mg/kg)		/	1.4	2.3	3.6	2.7	3.5	11.0	13.1
相对标准偏差 RSD (%)		/	8.1	5.6	4.8	3.0	2.4	4.8	3.1
加标量 μ (mg/kg)		20		40		60		250	
加标回收率 P (%)		88.6		84.1		86.1		79.7	

表 5-31 固体废物实际样品总氰化物准确度

样品名称		固废样品 5		固废样品 6		固废样品 3		固废样品 4	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/kg)	1	ND	17.3	99.0	163	606	1.02×10^3	2.39×10^3	4.28×10^3
	2	ND	19	108	157	633	1.03×10^3	2.38×10^3	4.21×10^3
	3	ND	17.7	106	155	624	1.10×10^3	2.37×10^3	4.30×10^3
	4	ND	18.4	111	159	609	991	2.32×10^3	4.31×10^3
	5	ND	17.1	102	161	598	1.11×10^3	2.36×10^3	4.28×10^3
	6	ND	19.5	104	160	619	1.10×10^3	2.37×10^3	4.33×10^3
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		ND	18.2	105	159	615	1.06×10^3	2.36×10^3	4.28×10^3

标准偏差 S_i (mg/kg)	/	0.96	4.3	2.9	12.9	51	24	41
相对标准偏差 RSD (%)	/	5.3	4.1	1.8	2.1	4.8	1.0	1.0
加标量 μ (mg/kg)	20	60		500		2×10^3		
加标回收率 P (%)	90.8	90.3		89.0		96.0		

由表 5-29~5-31 可见，固体废物中易释放氰化物测定结果的相对标准偏差在 2.4%~8.1%之间；加标回收率在 79.7%~88.6%之间。总氰化物测定结果相对标准偏差在 1.0%~5.3%之间；加标回收率在 89.0%~96.0%之间。

5.9 质量保证和质量控制

5.9.1 采样过程

采样过程严格按照 HJ/T 20 和 HJ 298 的相关规定进行，充分保证样品的均匀性。

5.9.2 空白控制

每批样品应至少分析一个实验室空白样品，实验室空白中易释放氰化物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。

5.9.3 平行样

统计分析了 6 家实验室内的相对偏差最大绝对值，再取 6 家实验室中的最大绝对值，3 种统一实际样品的相对偏差最大绝对值范围分别为：7.0%~11%(固废浸出液中易释放氰化物)、7.2%~16%(固废浸出液总氰化物)、13%~16%(固废中易释放氰化物)和 8.6%~15%(固废中总氰化物)。综合考虑各地仪器和实验室的实际情况，本标准规定：每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个实验室平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。6 家实验室相对偏差最大值统计结果见《固体废物 氰化物的测定 硝酸银滴定法》方法验证报告附表 2-5、2-6、2-9、2-10。

5.9.4 基体加标

统计分析了 6 家实验室加标回收率的范围，再取 6 家实验室中的最小值作为下限，6 家实验室中的最大值为上限，6 家实验室加标回收率下限和上限分别为：72.0%和 110%(固废浸出液中易释放氰化物)、72.0%和 104%(固废浸出液总氰化物)、71.2%和 118%(固废中易释放氰化物)、76.0%和 114%(固废中总氰化物)。综合考虑各地仪器和实验室的实际情况，本标准规定：每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个基体加标样品，加标回收率应控制在 70%~120%之间。6 家实验室加标回收率的范围统计结果见《固体废物 氰化物的测定 硝酸银滴定法》方法验证报告附表 2-13、2-14、2-17、2-18。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

本标准属于新制定标准，使用硝酸银滴定法（新方法）与异烟酸-巴比妥酸分光光度法（比对方法）进行方法比对。这两种方法在样品制备、试样制备方面完全一致，仅分析步骤不同。比对方法具体分析过程如下：首先按本标准要求对样品制备和试样制备，得到待测试样及空白试样。其次按照《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）“方法 3 异烟酸-巴比妥酸分光光度法”进行试样分析。

6.2 方法比对过程及结论

首先，选取易释放氰化物和总氰化物未检出的金属表面处理企业污水处理站物化污泥实际样品，经风干混匀处理后，通过加标方式获得 7 组样品，使用硝酸银滴定法（新方法）、异烟酸-巴比妥酸分光光度法（比对方法）分别进行浸出液及固体废物中易释放氰化物和总氰化物的测定，比对结果见表 6-1。

表 6-1 加标样品比对结果

样本数量 n	浸出液-易释放氰化物			浸出液-总氰化物			固体废物-易释放氰化物			固体废物-总氰化物		
	新方法测定值 A (mg/L)	比对方法测定值 B (mg/L)	配对差值 d (mg/L)	新方法测定值 A (mg/L)	比对方法测定值 B (mg/L)	配对差值 d (mg/L)	新方法测定值 A (mg/kg)	比对方法测定值 B (mg/kg)	配对差值 d (mg/kg)	新方法测定值 A (mg/kg)	比对方法测定值 B (mg/kg)	配对差值 d (mg/kg)
1	0.46	0.546	-0.09	6.28	6.01	0.27	35.3	36.4	-1.1	622	568	54
2	0.78	0.911	-0.13	6.99	7.12	-0.13	44.0	47.5	-3.5	582	591	-9
3	0.97	1.24	-0.27	7.45	7.56	-0.11	59.2	76.3	-17.1	638	611	27
4	1.21	1.27	-0.06	8.45	8.32	0.13	68.3	68.7	-0.4	638	654	-16
5	1.47	1.44	0.03	9.12	9.01	0.11	84.4	79.3	5.1	629	633	-4
6	1.88	1.93	-0.05	9.56	9.67	-0.11	102	104	-2.0	628	681	-53
7	2.16	2.11	0.05	10.2	10.5	-0.30	132	153	-21.0	734	716	18
T 值	1.83			0.27			1.58			0.19		

给定 $\alpha=0.05$ ，查 $t_{0.05(6)}=2.447$ 。根据 HJ 168 计算 t 值，新方法 with 比对方法测定结果的 t 值在 0.19~1.83，均小于 $t_{0.05(6)}$ 。

其次，选取有检出的实际样品进行 2 种方法的比对。选取 5.8.2 中电镀氰渣、黄金氰渣及无机废液，分别使用硝酸银滴定法（新方法）和异烟酸-巴比妥酸分光光度法（比对方法），进行浸出液中易释放氰化物和总氰化物，固体废物中易释放氰化物和总氰化物的测定，比对结果见表 6-2。

表 6-2 实际样品比对结果

样品编号	测定指标	测定结果		相对偏差, %
		新方法	比对方法	
电镀氰渣	浸出液-易释放氰化物	0.95 mg/L	0.90 mg/L	2.7
电镀氰渣	浸出液-总氰化物	4.87 mg/L	4.65 mg/L	2.3
黄金氰渣	固体废物-易释放氰化物	191 mg/kg	195 mg/kg	-1.0
无机废液	固体废物-总氰化物	108 mg/kg	102 mg/kg	2.9

上述结果表明，2 种方法没有显著差异，具有较好的可比性。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 方法验证实验室、验证人员基本情况

根据固体废物中氰化物主要分布在电镀、黄金行业的特点，综合选择华东地区涉省、市两级政府监测机构和社会化环境检测机构，以及东北地区的长春黄金行业检测机构等代表性实验室作为本标准方法的验证单位。包括：1.长春黄金研究院有限公司，2.江苏省泰州环境监测中心，3.江苏省南通环境监测中心，4.江苏新锐环境监测有限公司，5.江苏省无锡环境监测中心，6.南京市生态环境监测监控中心。

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表 7-1。

表 7-1 参与方法验证的实验室、人员情况表

验证单位	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
长春黄金研究院有限公司	陈永红	男	43	正高级工程师	分析化学	17
	王菊	女	41	正高级工程师	分析化学	15
	张灵芝	女	40	正高级工程师	环境工程	17
江苏省泰州环境监测中心	杨文武	男	42	高级工程师	环境监测	21
	毛慧	女	36	高级工程师	物理化学	12
	钱姝君	女	40	工程师	化学工程与工艺	17
江苏省南通环境监测中心	刘琳娟	女	42	高级工程师	环境工程	19
	吴鹏	男	40	高级工程师	环境监测	18
江苏新锐环境监测有限公司	戴玄吏	男	44	高级工程师	环境科学	17
	周肖宇	女	32	工程师	化学工程与工艺	9
	季陶	男	34	工程师	应用化工技术	12
江苏省无锡环境监测中心	潘鸣岐	男	37	工程师	微生物学	10
南京市生态环境监测监控中心	张正美	女	45	工程师	环境工程	23
	项华均	男	43	高级工程师	生态学	16

7.1.2 方法验证方案

2021年9月至12月，组织了原标准《固体废物 氰化物的测定 容量法和分光光度法》的方法验证工作，内容包含硝酸银滴定法、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这3种分析方法的检出限、精密度、正确度实验。2024年8月标准技术内容讨论会专家意见，3个方法分别进行验证。编制组于2024年9月至11月，组织原6家验证实

实验室补充方法验证，所用实际样品见下表 7-2。

表 7-2 验证样品情况

样品编号	样品类型	样品性状	行业来源	测试年份
固废样品 1	金矿氰渣	固体粉末 (经冷冻干燥、研磨过 60 目筛及混匀处理)	青岛金矿开采场	2021 年
固废样品 2	电镀氰渣		南京金属表面处理企业	2024 年
固废样品 3	电镀固废		南京电镀企业	2021 年
固废样品 4	黄金氰渣		长春黄金开采氰渣尾矿库	2021 年
固废样品 5	物化污泥		苏州金属表面处理企业污水 水处理站	2024 年

7.1.2.1 方法检出限和测定下限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中 A.1.1 方法检出限的一般确定方法，由于本标准空白试验中未检出目标化合物，故采用空白加标试验进行检出限确定。

用石英砂作为固废空白样品，按照样品分析的全部步骤，重复 7 次空白加标实验。以估计方法检出限的 3~5 倍含量进行加标，再按照样品分析的全部步骤进行测定。本方法测定目标物为易释放氰化物和总氰化物，样品经不同前处理后，最终生成氰化物（以 CN⁻计）进行测定，故统一采用市售氰化物标准溶液加标，按氰化物试样制备步骤，结合浸出液和固体废物 2 种不同处理体系，对浸出液空白加标浓度为 0.5 mg/L、固体废物空白加标含量为 20 mg/kg 的样品进行检出限测定。

按下公式计算方法检出限，以 4 倍检出限作为方法测定下限。

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

其中， $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值； n 为重复分析的样品数，连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t_{(6, 0.99)} = 3.143$ ； S 为 7 次平行测定的标准偏差。

最终方法的检出限为各验证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。

7.1.2.2 方法精密度

(1) 固体废物浸出液

由编制组统一提供浓度合适的代表性行业实际样品，即金矿氰渣、电镀氰渣和物化污泥（编号分别为“固废样品 1”、“固废样品 2”和“固废样品 5”），制备浸出液后用于方法精密度测试。当分析易释放氰化物时，固废样品 2 浸出液直接测试；固废样品 1 浸出液和固废样品 5 浸出液加标后测试，加标浓度分别为 0.5 mg/L、5.0 mg/L。当分析总氰化物时，固废样品 1 浸出液和固废样品 2 浸出液直接测试；固废样品 5 浸出液加标后测试，加标浓度为 1.0 mg/L。按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

(2) 固体废物

由编制组统一提供浓度合适的代表性行业实际样品，即电镀氰渣、电镀固废、黄金氰渣

和物化污泥(编号分别为“固废样品 2”、“固废样品 3”、“固废样品 4”和“固废样品 5”),用于固体废物方法精密度测试。当分析易释放氰化物时,固废样品 2 和固废样品 4 直接测试,固废样品 5 加标后测试,加标量为 20 mg/kg。当分析总氰化物时,固废样品 3 和固废样品 4 直接测试,固废样品 5 加标后测试,加标量为 20 mg/kg。按全程序每个样品平行测定 6 次,分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

7.1.2.3 方法正确度

用于正确度验证的实际样品与精密度验证相同。当分析浸出液中易释放氰化物时,固废样品 1、固废样品 2 和固废样品 5 的加标浓度分别是 0.5 mg/L、1.0 mg/L 和 5.0 mg/L。当分析浸出液中总氰化物时,固废样品 1、固废样品 2 和固废样品 5 的加标浓度分别是 3.0 mg/L、4.0 mg/L 和 1.0 mg/L。当分析固体废物中易释放氰化物时,固废样品 2、固废样品 4 和固废样品 5 的加标量分别是 40 mg/kg、250 mg/kg 和 20 mg/kg。当分析固体废物中总氰化物时,固废样品 3、固废样品 4 和固废样品 5 的加标量分别是 500 mg/kg、 2.00×10^3 mg/kg 和 20 mg/kg。

按全程序每个样品平行测定 6 次,分别计算各浓度样品测定的平均值、加标回收率等参数。加标物的形态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,总氰化物的加标物使用铁氰化钾标准溶液。

7.2 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。

7.2.1 方法验证数据的取舍

(1) 编制组在进行方法验证报告数据统计时,异常值的检验和处理按照 GB/T6379.6-2009 标准进行,在统计分析时未发现异常值,所有数据全部采用,未进行取舍。

(2) 方法精密度和正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》。

7.2.2 方法验证结论

本验证方法采用硝酸银滴定法测定固体废物浸出液及固体废物中的易释放氰化物及总氰化物,现将方法验证结论归纳如下。

7.2.2.1 检出限

6 家实验室计算的浸出液中氰化物方法检出限在 0.10 mg/L~0.12 mg/L 之间,计算的固体废物中氰化物方法检出限在 4.3 mg/kg~4.7 mg/kg 之间。6 家实验室测定浓度与计算所得方法检出限的比值分别为 4.0~5.0 和 4.3~4.6,满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)“单一组分分析方法,测定浓度应在计算出的方法检出限 3~5 倍”这一合理性判别要求。

6 家实验室用硝酸银滴定法测定固废浸出液中氰化物的方法检出限最大值为 0.12 mg/L,

测定固废中氰化物的方法检出限最大值为 4.8 mg/kg。最终方法的检出限为各实验室所确定方法检出限数据的最高值，测定下限为方法检出限值的 4 倍。本标准拟规定固体废物浸出液中易释放氰化物和总氰化物的检出限均为 0.2 mg/L，测定下限均为 0.8 mg/L。当取样量为 5 g 时，固体废物中易释放氰化物和总氰化物的检出限均为 5 mg/kg，测定下限均为 20 mg/kg。

表 7-3 方法检出限和测定下限

类别	浸出液 (mg/L)	固体废物 (mg/kg)
检出限	0.2	5
测定下限	0.8	20

7.2.2.2 方法精密度

6 家实验室分别对浸出液中易释放氰化物测定浓度为 0.6 mg/L、1.2 mg/L 和 4.5 mg/L 的金矿氰渣加标、电镀氰渣、物化污泥加标统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 5.2%~9.7%，4.0%~7.9%，3.0%~5.0%；实验室间相对标准偏差分别为 5.5%，8.3%，5.1%；重复性限分别为 0.1 mg/L，0.2 mg/L，0.5 mg/L；再现性限分别为 0.2 mg/L，0.3 mg/L、0.8 mg/L。

6 家实验室分别对浸出液中总氰化物测定浓度为 0.9 mg/L、3.5 mg/L、5.2 mg/L 的物化污泥加标、金矿氰渣、电镀氰渣统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 4.6%~12%，3.3%~6.0%，3.6%~4.7%；实验室间相对标准偏差分别为 6.1%，3.5%，4.7%；重复性限分别为 0.2 mg/L，0.4 mg/L，0.6 mg/L；再现性限分别为 0.2 mg/L，0.5 mg/L，0.9 mg/L。

6 家实验室分别对固体废物中易释放氰化物测定含量为 19 mg/kg、40 mg/kg、239 mg/kg 的物化污泥加标、电镀氰渣、黄金氰渣统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 5.0%~12%，5.2%~12%，6.6%~9.4%；实验室间相对标准偏差分别为 10%，4.1%，7.2%；重复性限分别为 4 mg/kg，9 mg/kg，55 mg/kg；再现性限分别为 7 mg/kg，9 mg/kg，69 mg/kg。

6 家实验室分别对固体废物中总氰化物测定含量为 19 mg/kg、629 mg/kg、 2.32×10^3 mg/kg 的物化污泥加标、电镀固废、黄金氰渣统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 9.2%~11%，3.2%~8.3%，4.2%~6.1%；实验室间相对标准偏差分别为 7.1%，4.6%，3.7%；重复性限分别为 5 mg/kg，84 mg/kg，319 mg/kg；再现性限分别为 6 mg/kg，111 mg/kg，378 mg/kg。

见表 7-4、7-5。

表 7-4 固体废物浸出液方法精密度

目标化合物名称	浓度 (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 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
易释放氰化物	0.6	5.2~9.7	5.5	0.1	0.2

	1.2	4.0~7.9	8.3	0.2	0.3
	4.5	3.0~5.0	5.1	0.5	0.8
总氰化物	0.9	4.6~12	6.1	0.2	0.2
	3.5	3.3~6.0	3.5	0.4	0.5
	5.2	3.6~4.7	4.7	0.6	0.9

表 7-5 固体废物方法精密度

目标化合物名称	含量 (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 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
易释放氰化物	19	5.0~12	10	4	7
	40	5.2~12	4.1	9	9
	239	6.6~9.4	7.2	55	69
总氰化物	19	9.2~11	7.1	5	6
	629	3.2~8.3	4.6	84	111
	2.32×10^3	4.2~6.1	3.7	319	378

7.2.2.3 方法正确度

6家实验室对浸出液中易释放氰化物平均测定浓度分别为未检出、0.2 mg/L 和 1.2 mg/L，加标浓度为 5.0 mg/L、0.5 mg/L 和 1.0 mg/L 的物化污泥、金矿氰渣、电镀氰渣统一样品重复测定 6 次，加标回收率分别为 81.3%~94.7%、84.3%~96.8%、90.3%~95.3%，加标回收率最终值分别为 88.0%±10.0%、86.7%±10.8%、90.3%±9.2%。

6家实验室对浸出液中总氰化物平均测定浓度分别为未检出、3.5 mg/L 和 5.2 mg/L，加标浓度为 1.0 mg/L、3.0 mg/L、4.0 mg/L 的物化污泥、金矿氰渣、电镀氰渣统一样品重复测定 6 次，加标回收率分别为 79.5%~95.0%、85.2%~93.7%，84.5%~92.3%，加标回收率最终值分别为 87.2%±10.8%、90.7%±6.2%，88.8%±6.0%。

6家实验室对固体废物中易释放氰化物平均测定含量为未检出、40 mg/kg 和 239 mg/kg，加标量为 20 mg/kg、40 mg/kg、250 mg/kg 的物化污泥、电镀氰渣和黄金氰渣统一样品重复测定 6 次，加标回收率分别为 80.8%~107%、78.2%~89.9%，75.0%~85.1%，加标回收率

最终值分别为 94.0%±19.2%、84.5%±9.4%，82.0%±8.2%。

6 家实验室对固体废物中总氰化物平均测定含量为未检出、629 mg/kg、 2.32×10^3 mg/kg，加标量为 20 mg/kg、500 mg/kg、 2.00×10^3 mg/kg 的物化污泥、电镀固废和黄金氰渣统一样品重复测定 6 次，加标回收率分别为 85.4%~101%、86.4%~98.9%，85.0%~101%，加标回收率最终值分别为 94.1%±13.2%、91.6%±10.0%，93.1%±11.4%。见表 7-6、7-7。

表 7-6 固体废物浸出液方法正确度

目标化合物名称	原始浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
易释放氰化物	ND	5.0	81.3~94.7	88.0±10.0
	0.2	0.5	84.3~96.8	86.7±10.8
	1.2	1.0	90.3~95.3	90.3±9.2
总氰化物	ND	1.0	79.5~95.0	87.2±10.8
	3.5	3.0	85.2~93.7	90.7±6.2
	5.2	4.0	84.5~92.3	88.8±6.0

表 7-7 固体废物方法正确度

目标化合物名称	原始含量 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
易释放氰化物	ND	20	80.8~107	94.0±19.2
	40	40	78.2~89.9	84.5±9.4
	239	250	75.0~85.1	82.0±8.2
总氰化物	ND	20	85.4~101	94.1±13.2
	629	500	86.4~98.9	91.6±10.0
	2.32×10^3	2.00×10^3	85.0~101	93.1±11.4

8 与开题报告的差异说明

开题时，专家建议将标准名称修改为《固体废物 氰化物的测定 容量法和分光光度法》，

另外建议剔除吡啶-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。

2024年8月标准技术内容讨论会上，专家组建议将《固体废物 氰化物的测定 容量法和分光光度法》修改为《固体废物 氰化物的测定 硝酸银滴定法》、《固体废物 氰化物的测定 异烟酸-吡啶酮分光光度法》和《固体废物 氰化物的测定 异烟酸-巴比妥酸分光光度法》，本标准按程序先行制定。

9 标准实施建议

目前国内尚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。

本标准的实施，提供了固体废物浸出液和固体废物中易释放氰化物和总氰化物的测定方法，以配合《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB 5085.3-2007）、《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》（GB18598-2019）中危险废物的鉴别和《黄金行业氰渣污染控制技术规范》（HJ 943-2018）的污染控制。

10 参考文献

- [1] 仲崇波,王成功,陈炳辰.氰化物得危害及其处理方法综述[J]. 金属矿山,2001,299(5):44-47.
- [2] 环境保护部. 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别:GB 5085.3-2007[S].北京: 中国环境科学出版社,2007.
- [3] 生态环境部. 危险废物填埋污染控制标准:GB18598-2019[S].北京: 中国环境科学出版社,2019.
- [4] 环境保护部. 危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别:GB 5085.6-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2007.
- [5] 生态环境部. 黄金行业氰渣污染控制技术规范: HJ 943-2018[S].北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [6] 环境保护部. 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法:HJ/T 299-2007[S].北京:中国环境科学出版社.2007.
- [7] 生态环境部. 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法:HJ 484-2009[S].北京:中国环境科学出版社.2009.
- [8] 生态环境部. 土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法:HJ 745-2015[S].北京:中国环境科学出版社.2015.
- [9] US EPA. toxicity characteristic leaching procedure, method 1311[S]. 1992.
- [10] US EPA. Synthetic Precipitation Leaching Procedure, method 1312[S].1994.
- [11] US EPA. multiple extraction procedure,method1320[S],1986.
- [12] ASTM. Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water :D3987-85 [S].2004
- [13] BS.Characterisation of waste-Leaching-Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges : BS EN 12457-1~4:2002[S].2002.
- [14] US EPA. total and amenable cyanide: distillation ,method 9010C[S].2004.

- [15] US EPA. cyanide extraction procedure for solids and oils, method 9013A[S].2004.
- [16] US EPA. total and amenable cyanide (automated colorimetric, with off-line distillation, method 9012B[S].2004.
- [17] US EPA. titrimetric and manual spectrophotometric determinative methods for cyanide, method 9014[S].1996.
- [18] US EPA. metal cyanide complexes by anion exchange chromatography and UV detection 9015[S].2004.
- [19] US EPA. potentiometric determination of cyanide in aqueous samples and distillates with ion-selective electrode 9213[S].1996.
- [20] ISO. Soil quality — Determination of total cyanide :ISO 11262-2011[S]. [2011-11-15].
- [21] ISO. Soil quality — Determination of total cyanide and easily liberatable cyanide — Continuous-flow analysis method :ISO 17380-2013[S]. [2013-06-15].
- [22] ISO. Water quality — Determination of total cyanide — Method using segmented flow injection, in-line ultraviolet digestion analysis by gas diffusion and amperometric detection:ISO 22066-2020[S].1984.
- [23] ISO. Water quality — Determination of cyanide-Part1: Determination of total cyanide: ISO 6703/1-1984[S]. 1984.
- [24] ISO. Water quality — Determination of cyanide-Part2: Determination of easily liberatable cyanide: ISO 6703/2-1984[S]. [2020-09].
- [25] German Standard Chemical Society. German standard methods for the examination of water, waste water and sludge – Anions (group D) – Part 13: Determination of cyanides (D 13):DIN 38405-13-2011[S].2011.
- [26] Japan Industrial Standards Investigation Committee. Water quality -- Determination of cyanide -- Part 1: Determination of total cyanide, Part 2: Determination of easily liberatable cyanide, Part 3: Determination of cyanogen chloride, Part 4: Determination of cyanide by diffusion at pH 6:JIS K0400-38-10~-40-1999[S].1999.
- [27] ISO. Soil quality — Pretreatment of samples for determination of organic contaminants: ISO 14507/1-1984[S]. [2003-03-15].
- [28] 国家环境保护局. 固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法:GB/T 15555.1-1995[S].北京: 中国环境科学出版社,1995.
- [29] 国家环境保护局. 固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转振荡法:GB 5086.1-1997[S]. 北京: 中国环境科学出版社,1997.
- [30] 国家环境保护局. 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法:GB 5086.2-1997[S]. 北京: 中国环境科学出版社,1997.
- [31] 环境保护部. 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法:HJ 300-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2007.
- [32] 环境保护部. 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法:HJ 557-2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2010.

- [33] 生态环境部. 水质 氰化物和总氰化物的测定 流动注射分析-分光光度法:HJ 823-2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2017.
- [34] 自然资源部.DZ/T 0064.52-2021, 地下水水质分析方法 第 52 部分:氰化物的测定吡啶-吡啉酮分光光度法[S]. 2021.
- [35] 环境保护部.生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标:GB/T 5750.5-2023[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2023.
- [36] 环境保护部. 食品安全国家标准 食品中氰化物的测定:GB 5009.36-2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2016.
- [37] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 城镇污泥标准检验方法:CJ/T 221-2023[S]. 2023.
- [38] 湖南省环境保护厅.水和土壤 总氰化物的测定 气液分离收集分光光度法:DB 43/T 1404-2018[S]. 2018.
- [39] 中国石油和化学工业联合会. 含氰废水中氰化物含量的测定:HG/T 5544-2019[S].2019.
- [40] 吉林省市场监督管理厅.水质 含硫氰酸盐废水中氰化物的测定 容量法和分光光度法 :DB 22/T 3427-2023[S]. 2023.
- [41] 王 炜,朱晓丹,魏 君,等. 气液分离吸收-异烟酸-吡啉酮分光光度法测定固体废物浸出液中氰化物[J]. 理化检验-化学分册, 2021,57(02):183-186.
- [42] 韩少强,杨璟爱,杨健安.连续流动-分光光度法测定固体废物中氰化物浸出毒性的研究[J].中国无机分析化学,2020,10(3):23-27.
- [43] 戴杰,张敏,张付海.固体废物中氰化物的浸出特性研究[J]. 环境监测管理与技术,2018,30(3):50-52.
- [44] 魏鑫,王遥雪,凌约涛,等. 顶空气相色谱法测定固体废物中氰化物[J]. 化学分析计量,2020,29(6):15-18.
- [45] 师慧.提金废渣中总氰化物的测定[J]. 绿色科技,2018,20:101-102.
- [46] 刘 烁,刘亚梅,陶雪梅,等. 固体废物氰化物总量和浸出毒性测定方法的比较[J]. 中国环境监测,2020, 36(6):36-43.
- [47] 葛仲义,陈永红,芦新根,等. 氰渣中总氰化物的测定[J]. 黄金,2018, 39(11):75-78.
- [48] 柳华丽,葛仲义,陈永红,等.含硫氰酸盐、硫化物固体废物中总氰化合物测定方法[J].黄金,2022, 43(05):97-100.
- [49] 时燕华,张若焯,吴赞华,等.氮吹水浴-离子色谱法测定黄金冶炼产物氰化渣中氰化物[J].冶金分析,2023,43(08):79-85.
- [50] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ 168-2020 [S]. 北京: 中国环境科学出版社,2020.
- [51] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.化学试剂 试验方法中所制剂及制品的制备:GB/T603-2023[S].北京:中国标准出版社,2023.
- [52] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.化学试剂 标准滴定溶液的制备:GB/T601-2016[S].北京:中国标准出版社,2016.

附件一

方法验证报告

方法名称：固体废物 氰化物的测定 硝酸银滴定法

项目承担单位：江苏省南京环境监测中心

验证单位：长春黄金研究院有限公司、江苏省泰州环境监测中心、江苏省南通环境监测中心、江苏新锐环境监测有限公司、江苏省无锡环境监测中心、南京市生态环境监测监控中心

项目负责人及职称：陆喜红（高级工程师）

通讯地址及电话：南京市建邺区中和路 98 号 电话：025-83336980

报告编写人及职称：陆喜红（高级工程师）、纪昶（高级工程师）

报告日期：2024 年 11 月 28 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

依照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2020）的要求，2021年9月至12月组织6家有资质的实验室进行原标准《固体废物 氰化物和总氰化物的测定 容量法和分光光度法》的验证。其中实验室1为长春黄金研究院有限公司、2为江苏省泰州环境监测中心、3为江苏省南通环境监测中心、4为江苏新锐环境监测有限公司、5为江苏省无锡环境监测中心、6为南京市生态环境监测监控中心。2024年8月标准技术内容讨论会专家意见，3个方法分别进行验证。编制组于2024年9月至11月，组织原6家验证实验室补充方法验证。

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	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
1	陈永红	男	43	正高级工程师	分析化学	17
	王菊	女	41	正高级工程师	分析化学	15
	张灵芝	女	40	正高级工程师	环境工程	17
2	杨文武	男	42	高级工程师	环境监测	21
	毛慧	女	36	高级工程师	物理化学	12
	钱姝君	女	40	工程师	化学工程与工艺	17
3	刘琳娟	女	42	高级工程师	环境工程	19
	吴鹏	男	40	高级工程师	环境监测	18
4	戴玄吏	男	44	高级工程师	环境科学	17
	周肖宇	女	32	工程师	化学工程与工艺	9
	季陶	男	34	工程师	应用化工技术	12
5	潘鸣岐	男	37	工程师	微生物学	10
6	张正美	女	45	工程师	环境工程	23
	项华均	男	43	高级工程师	生态学	16

附表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况(计量/校准 状态、量程、灵敏度 等)	验证单位
翻转振荡器	3740-12BRE-IV	04122298	良好	1
分析天平	BSA224S	26190748	良好	
翻转振荡器	34R4BFCI-Z3	00455PXNC0009	良好	2
分析天平	XS105DU	SNR1129070276	良好	

翻转振荡器	ADM	3740-12-BRE-11	良好	3
分析天平	XP504	1117312750	良好	
翻转振荡器	TCLP-08 II	20140717.1	良好	4
分析天平	MS204S	B250612885	良好	
翻转振荡器	密理博 YT310RAHW	CP9KN4091	良好	5
分析天平	AEL-200	AG104	良好	
翻转振荡器	密理博 34R4BFC1-Z3	0455KSJD0004	良好	6
分析天平	FA2004N	52232	良好	

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
氰化物标准溶液	山东星菲化学有限公司、1000 mg/L	无	1
铁氰化钾	国药集团化学有限公司、500 g/分析纯	无	
石英砂	上海凌峰化学试剂有限公司、500 g/分析纯	无	
氢氧化钠	国药集团化学有限公司、500 g/分析纯	无	
磷酸	上海展云化工有限公司、500 ml/分析纯	无	
乙二胺四乙酸二钠盐	国药集团化学有限公司、500 g/分析纯	无	
酒石酸	西亚化学科技(山东)有限公司、500 g/优级纯	无	
硝酸锌	湖化众诚实业有限公司、500 g/分析纯	无	
甲基橙指示剂	国药集团化学有限公司、25 g/分析纯	无	
硝酸银	国药集团化学有限公司、25 g/分析纯	无	
氯化钠	天津市化学试剂研究所、50 g/工作基准试剂	无	
铬酸钾	国药集团化学有限公司、500 g/分析纯	无	
试银灵指示剂	国药集团化学有限公司、10 g/分析纯	无	
氰化物标准溶液	山东星菲化学有限公司、1000 mg/L	无	2
铁氰化钾	上海安谱 CNW、500 g/分析纯	无	
石英砂	国药集团化学试剂、500 g/分析纯	无	
氢氧化钠	国药集团化学试剂、500 g/分析纯	无	
磷酸	国药集团化学试剂、500 ml/分析纯	无	
乙二胺四乙酸二钠盐	天津市化学试剂研究所、500 g/分析纯	无	
酒石酸	国药集团化学试剂、500 g/分析纯	无	
硝酸锌	无锡亚盛化工有限公司、500 g/分析纯	无	
甲基橙指示剂	国药集团化学试剂、25 g/分析纯	无	

硝酸银	国药集团化学试剂、25 g/分析纯	无	3
氯化钠	天津市化学试剂研究所、50 g/工作基准试剂	无	
铬酸钾	国药集团化学试剂、500 g/分析纯	无	
试银灵指示剂	国药集团化学试剂、10 g/分析纯	无	
氰化物标准溶液	山东星菲化学有限公司、1000 mg/L	无	
铁氰化钾	上海安谱 CNW、500 g/分析纯	无	
石英砂	国药集团化学试剂、500 g/分析纯	无	
氢氧化钠	国药集团化学试剂、500 g/分析纯	无	
磷酸	上海中试化工总公司、500 ml/分析纯	无	
乙二胺四乙酸二钠盐	国药集团化学试剂、500 g/分析纯	无	
酒石酸	上海试剂四厂、500 g/分析纯	无	
硝酸锌	国药集团化学试剂、500 g/分析纯	无	
甲基橙指示剂	天津科密欧化学试剂有限公司、25 g/分析纯	无	
硝酸银	上海化学试剂一厂、25 g/分析纯	无	
氯化钠	天津市化学试剂研究所、50 g/工作基准试剂	无	
铬酸钾	西陇化工股份有限公司、500 g/分析纯	无	4
试银灵指示剂	上海化学试剂总厂、10 g/分析纯	无	
氰化物标准溶液	山东星菲化学有限公司、1000 mg/L	无	
铁氰化钾	国药集团化学有限公司、500 g/分析纯	无	
石英砂	上海凌峰化学试剂有限公司、500 g/分析纯	无	
氢氧化钠	国药集团化学有限公司、500 g/分析纯	无	
磷酸	上海展云化工有限公司、500 ml/分析纯	无	
乙二胺四乙酸二钠盐	国药集团化学有限公司、500 g/分析纯	无	
酒石酸	西亚化学科技(山东)有限公司、500 g/优级纯	无	
硝酸锌	湖化众诚实业有限公司、500 g/分析纯	无	
甲基橙指示剂	国药集团化学有限公司、25 g/分析纯	无	
硝酸银	国药集团化学有限公司、25 g/分析纯	无	
氯化钠	国药集团化学试剂有限公司、50 g/工作基准试剂	无	
铬酸钾	国药集团化学有限公司、500 g/分析纯	无	
试银灵指示剂	国药集团化学有限公司、10 g/分析纯	无	
氰化物标准溶液	山东星菲化学有限公司、1000 mg/L	无	
铁氰化钾	国药集团化学试剂有限公司、500 g/分析纯	无	
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司、500 g/分析纯	无	

磷酸	国药集团化学试剂有限公司、500 ml/优级纯	无	
乙二胺四乙酸二钠盐	西陇化工股份有限公司、500 g/分析纯	无	
酒石酸	天津科密欧化学试剂有限公司、500 g/分析纯	无	
硝酸锌	国药集团化学试剂有限公司、500 g/分析纯	无	
甲基橙指示剂	天津科密欧化学试剂有限公司、25 g/分析纯	无	
硝酸银	上海化学试剂一厂、25 g/优级纯	无	
氯化钠	天津市化学试剂研究所、50 g/工作基准试剂	无	
铬酸钾	西陇化工股份有限公司、500 g/分析纯	无	
试银灵指示剂	上海化学试剂总厂、10 g/分析纯	无	
氰化物标准溶液	山东星菲化学有限公司、1000 mg/L	无	
铁氰化钾	阿拉丁、100 g/优级纯	无	
石英砂	国药集团化学试剂有限公司、500 g/分析纯	无	
氢氧化钠	上海久亿化学方剂有限公司、500 g/分析纯	无	
磷酸	西陇化工股份有限公司、500 ml/分析纯	无	
乙二胺四乙酸二钠盐	国药集团化学试剂有限公司、500 g/分析纯	无	
酒石酸	天津科密欧化学试剂有限公司、500 g/分析纯	无	
硝酸锌	国药集团化学试剂有限公司、500 g/分析纯	无	
甲基橙指示剂	天津科密欧化学试剂有限公司、25 g/分析纯	无	
硝酸银	上海化学试剂一厂、25 g/优级纯	无	
氯化钠	国药集团化学试剂有限公司、50 g/工作基准试剂	无	
铬酸钾	西陇化工股份有限公司、500 g/分析纯	无	
试银灵指示剂	上海化学试剂总厂、10 g/分析纯	无	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中 A.1.1 方法检出限的一般确定方法，由于本标准空白试验中未检出目标化合物，故采用空白加标试验进行检出限确定。2021 年，各验证实验室结合浸出液和固体废物 2 种不同处理体系，用石英砂作为固废空白样品，统一采用市售氰化物标准溶液加标，对浸出液空白加标浓度为 0.5 mg/L、固体废物空白加标含量为 20 mg/kg 的样品进行 7 次平行测定，计算方法的检出限并判断其合理性。

最终方法的检出限为各验证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。附表 1-4~附表 1-9 为 6 家验证实验室对方法检出限、测定下限的测试数据。

附表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：长春黄金研究院有限公司

测试日期：2021年10-11月

平行样品编号		试样		备注
		浸出液 (mg/L)	固体废物 (mg/kg)	
测定结果	1	0.50	18.4	
	2	0.46	19.2	
	3	0.45	20.8	
	4	0.50	19.2	
	5	0.48	17.6	
	6	0.52	21.2	
	7	0.54	18.0	
平均值 \bar{x}_i		0.49	19.2	
标准偏差 S_i		0.032	1.4	
t 值		3.143		
计算的方法检出限		0.11	4.3	
仪器检出限		/	/	
方法检出限		0.11	4.3	
测定下限		0.44	17.2	

附表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021年10-11月

平行样品编号		试样		备注
		浸出液 (mg/L)	固体废物 (mg/kg)	
测定结果	1	0.45	20.8	
	2	0.52	18.4	
	3	0.48	21.2	
	4	0.44	19.2	
	5	0.53	18.0	
	6	0.46	18.8	
	7	0.51	21.2	
平均值 \bar{x}_i		0.48	19.7	
标准偏差 S_i		0.036	1.4	
t 值		3.143		
计算的方法检出限		0.12	4.4	
仪器检出限		/	/	
方法检出限		0.12	4.4	
测定下限		0.48	17.6	

附表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省南通环境监测中心

测试日期：2021 年 10-11 月

平行样品编号		试样		备注
		浸出液 (mg/L)	固体废物 (mg/kg)	
测定结果	1	0.48	19.6	
	2	0.53	17.6	
	3	0.52	20.8	
	4	0.46	17.6	
	5	0.54	20.0	
	6	0.55	18.0	
	7	0.48	20.8	
平均值 \bar{x}_i		0.51	19.2	
标准偏差 S_i		0.035	1.4	
t 值		3.143		
计算的方法检出限		0.11	4.6	
仪器检出限		/	/	
方法检出限		0.11	4.6	
测定下限		0.44	18.4	

附表 1-7 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：2021 年 10-11 月

平行样品编号		试样		备注
		浸出液 (mg/L)	固体废物 (mg/kg)	
测定结果	1	0.49	21.2	
	2	0.46	21.6	
	3	0.53	20.4	
	4	0.46	19.2	
	5	0.52	20.8	
	6	0.55	18.0	
	7	0.47	18.4	
平均值 \bar{x}_i		0.50	19.9	
标准偏差 S_i		0.036	1.4	
t 值		3.143		
计算的方法检出限		0.12	4.5	
仪器检出限		/	/	
方法检出限		0.12	4.5	
测定下限		0.48	18.0	

附表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2021 年 10-11 月

平行样品编号		试样		备注
		浸出液 (mg/L)	固体废物 (mg/kg)	
测定结果	1	0.51	19.6	
	2	0.48	18.0	
	3	0.45	19.2	
	4	0.52	17.2	
	5	0.48	20.8	
	6	0.53	20.4	
	7	0.52	18.0	
平均值 \bar{x}_i		0.50	19.0	
标准偏差 S_i		0.029	1.3	
t 值		3.143		
计算的方法检出限		0.10	4.3	
仪器检出限		/	/	
方法检出限		0.10	4.3	
测定下限		0.40	17.2	

附表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：南京市生态环境监测监控中心

测试日期：2021 年 10-11 月

平行样品编号		试样		备注
		浸出液 (mg/L)	固体废物 (mg/kg)	
测定结果	1	0.48	22.0	
	2	0.51	20.8	
	3	0.46	20.4	
	4	0.54	19.2	
	5	0.48	18.0	
	6	0.53	20.4	
	7	0.45	18.0	
平均值 \bar{x}_i		0.49	19.8	
标准偏差 S_i		0.035	1.5	
t 值		3.143		
计算的方法检出限		0.11	4.7	
仪器检出限		/	/	
方法检出限		0.11	4.7	
测定下限		0.44	18.8	

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 固体废物浸出液

经综合筛选，选择浓度合适的代表性行业统一实际样品，即金矿氰渣、电镀氰渣、某金属表面处理企业污水处理站物化污泥（简称物化污泥）样品类型（分别编号为“固废样品1”、“固废样品2”及“固废样品5”），由编制组统一提供实际样品用于方法精密度测试。按全程序每个样品平行测定6次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

固废浸出液样品1-金矿氰渣加标、样品2-电镀氰渣和样品5-物化污泥加标中易释放氰化物精密度验证数据见表附表1-10~附表1-15。

固废浸出液中样品5-物化污泥加标、样品1-金矿氰渣、样品2-电镀氰渣中总氰化物精密度验证数据见表附表1-16~附表1-21。

附表1-10 固体废物浸出液精密度测试数据（易释放氰化物）

验证单位：长春黄金研究院有限公司

测试日期：2021年10-11月、2024年10-11月

平行号		实际样品			备注
		固废样品1加标	固废样品2	固废样品5加标	
测定结果 (mg/L)	1	0.67	1.17	4.36	
	2	0.65	1.20	4.25	
	3	0.59	1.12	4.18	
	4	0.65	1.30	4.21	
	5	0.69	1.22	3.92	
	6	0.64	1.17	4.06	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.65	1.20	4.16	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.034	0.061	0.15	
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.2	5.1	3.7	
注 1：浓度：固废样品1加标<固废样品2<固废样品5加标。 注 2：i为实验室编号。					

附表1-11 固体废物浸出液精密度测试数据（易释放氰化物）

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021年10-11月、2024年10-11月

平行号		实际样品			备注
		固废样品1加标	固废样品2	固废样品5加标	
测定结果 (mg/L)	1	0.55	1.07	4.55	
	2	0.65	1.16	4.29	
	3	0.68	1.01	4.37	
	4	0.64	1.05	4.63	
	5	0.57	0.94	4.42	
	6	0.65	0.99	4.82	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.62	1.04	4.51	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.051	0.076	0.19	
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.2	7.3	4.3	
注 1：浓度：固废样品1加标<固废样品2<固废样品5加标。 注 2：i为实验室编号。					

附表 1-12 固体废物浸出液精密度测试数据（易释放氟化物）

验证单位：江苏省南通环境监测中心

测试日期：2021年10-11月、2024年10-11月

平行号		实际样品			备注
		固废样品1加标	固废样品2	固废样品5加标	
测定结果 (mg/L)	1	0.61	1.04	4.87	
	2	0.55	1.17	4.82	
	3	0.65	1.12	4.93	
	4	0.66	1.12	4.70	
	5	0.63	1.09	4.75	
	6	0.57	1.14	4.53	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.61	1.11	4.77	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.044	0.045	0.14	
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.2	4.0	3.0	

注 1：浓度：固废样品1加标<固废样品2<固废样品5加标。
注 2：i为实验室编号。

附表 1-13 固体废物浸出液精密度测试数据（易释放氟化物）

验证单位：江苏新锐环境监测有限公司

测试日期：2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品			备注
		固废样品1加标	固废样品2	固废样品5加标	
测定结果 (mg/L)	1	0.65	1.07	4.61	
	2	0.56	1.14	4.78	
	3	0.56	1.11	4.75	
	4	0.64	1.26	4.38	
	5	0.54	1.27	4.43	
	6	0.68	1.18	4.58	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.61	1.17	4.59	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.059	0.081	0.16	
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.7	6.9	3.5	
注 1：浓度：固废样品1加标<固废样品2<固废样品5加标。 注 2：i为实验室编号。					

附表 1-14 固体废物浸出液精密度测试数据（易释放氟化物）

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品			备注
		固废样品1加标	固废样品2	固废样品5加标	
测定结果 (mg/L)	1	0.62	1.18	4.47	
	2	0.72	1.26	4.21	
	3	0.67	1.26	4.27	
	4	0.73	1.39	4.21	
	5	0.74	1.39	4.37	

	6	0.72	1.42	4.53	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.70	1.32	4.34	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.046	0.096	0.14	
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.6	7.3	3.1	
注 1: 浓度: 固废样品1加标<固废样品2<固废样品5加标。 注 2: i 为实验室编号。					

附表 1-15 固体废物浸出液精密度测试数据 (易释放氰化物)

验证单位: 南京市生态环境监测监控中心

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品			备注
		固废样品1加标	固废样品2	固废样品5加标	
测定结果 (mg/L)	1	0.69	1.11	4.74	
	2	0.62	1.03	4.68	
	3	0.65	1.12	4.48	
	4	0.63	1.27	5.15	
	5	0.63	1.17	4.72	
	6	0.74	1.04	4.54	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.66	1.12	4.72	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.046	0.089	0.24	
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.0	7.9	5.0	
注 1: 浓度: 固废样品1加标<固废样品2<固废样品5加标。 注 2: i 为实验室编号。					

附表 1-16 固体废物浸出液精密度测试数据 (总氰化物)

验证单位: 长春黄金研究院有限公司

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品			备注
		固废样品 5 加标	固废样品 1	固废样品 2	
测定结果	1	0.87	3.66	5.31	

(mg/L)	2	0.93	3.41	5.13	
	3	1.04	3.33	5.33	
	4	0.76	3.89	5.23	
	5	0.94	3.48	5.66	
	6	0.77	3.75	5.64	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.89	3.59	5.38	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.11	0.22	0.22	
相对标准偏差 RSD_i (%)		12	6.0	4.1	
注 1: 浓度: 固废样品5加标<固废样品1<固废样品2。 注 2: i 为实验室编号。					

附表 1-17 固体废物浸出液精密度测试数据 (总氰化物)

验证单位: 江苏省泰州环境监测中心

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号	实际样品			备注	
	固废样品5加标	固废样品1	固废样品2		
测定结果 (mg/L)	1	0.85	3.18	5.66	
	2	1.04	3.39	5.70	
	3	0.91	3.09	5.31	
	4	0.81	3.35	5.14	
	5	0.88	3.29	5.46	
	6	0.94	3.27	5.14	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.91	3.26	5.40	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.08	0.11	0.25	
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.9	3.4	4.6	
注 1: 浓度: 固废样品5加标<固废样品1<固废样品2。 注 2: i 为实验室编号。					

附表 1-18 固体废物浸出液精密度测试数据 (总氰化物)

验证单位: 江苏省南通环境监测中心

测试日期：2021年10-11月、2024年10-11月

平行号		实际样品			备注
		固废样品5加标	固废样品1	固废样品2	
测定结果 (mg/L)	1	0.89	3.58	4.58	
	2	0.97	3.62	4.90	
	3	1.01	3.76	4.81	
	4	0.91	3.51	4.81	
	5	0.97	3.42	4.68	
	6	0.95	3.67	5.23	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.95	3.59	4.84	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.044	0.12	0.22	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.6	3.3	4.6	
注 1：浓度：固废样品5加标<固废样品1<固废样品2。 注 2： i 为实验室编号。					

附表 1-19 固体废物浸出液精密度测试数据（总氰化物）

验证单位：江苏新锐环境监测有限公司

测试日期：2021年10-11月、2024年10-11月

平行号		实际样品			备注
		固废样品5加标	固废样品1	固废样品2	
测定结果 (mg/L)	1	0.78	3.35	5.17	
	2	0.84	3.49	4.89	
	3	0.94	3.57	5.10	
	4	0.81	3.55	4.77	
	5	0.92	3.59	5.26	
	6	0.75	3.26	5.03	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.84	3.47	5.04	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.076	0.13	0.18	
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.1	3.9	3.6	

注 1：浓度：固废样品5加标<固废样品1<固废样品2。
注 2：i为实验室编号。

附表 1-20 固体废物浸出液精密度测试数据（总氰化物）

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品			备注
		固废样品5加标	固废样品1	固废样品2	
测定结果 (mg/L)	1	0.91	3.42	5.20	
	2	0.86	3.58	5.07	
	3	0.78	3.64	5.44	
	4	0.91	3.47	5.22	
	5	0.75	3.24	4.71	
	6	0.94	3.46	5.13	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.86	3.47	5.13	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.077	0.14	0.24	
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.0	4.0	4.7	
注 1：浓度：固废样品5加标<固废样品1<固废样品2。 注 2：i为实验室编号。					

附表 1-21 固体废物浸出液精密度测试数据（总氰化物）

验证单位：南京市生态环境监测监控中心

测试日期：2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品			备注
		固废样品 5 加标	固废样品 1	固废样品 2	
测定结果 (mg/L)	1	0.77	3.27	5.53	
	2	0.82	3.47	5.75	
	3	0.85	3.38	5.49	
	4	0.76	3.66	5.46	
	5	0.72	3.48	5.07	

	6	0.85	3.49	5.46	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.80	3.46	5.46	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.053	0.13	0.22	
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.7	3.7	4.0	
注 1: 浓度: 固废样品5加标<固废样品1<固废样品2。 注 2: i 为实验室编号。					

1.3.2 固体废物

选择浓度合适的代表性行业统一实际样品,即电镀氰渣、电镀固废、黄金氰渣、物化污泥样品类型(分别编号为“固废样品2”、“固废样品3”、“固废样品4”、“固废样品5”),由编制组统一提供实际样品用于方法精密度测试。按全程序每个样品平行测定6次,分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

固废样品5-物化污泥加标、固废样品2-电镀氰渣和固废样品4-黄金氰渣中易释放氰化物精密度验证数据见表附表1-22~附表1-27。

固废样品5-物化污泥加标、固废样品3-电镀固废和固废样品4-黄金氰渣中总氰化物精密度验证数据见表附表1-28~附表1-33。

附表1-22 固体废物精密度测试数据(易释放氰化物)

验证单位: 长春黄金研究院有限公司

测试日期: 2021年10-11月、2024年10-11月

平行号	实际样品			备注	
	固废样品5加标	固废样品2	固废样品4		
测定结果 (mg/L)	1	19.6	36.4	261	
	2	20.2	39.6	220	
	3	21.8	40.6	283	
	4	23.5	37.5	255	
	5	21.7	36.4	248	
	6	21.6	40.6	252	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	21.4	38.5	253		
标准偏差 S_i (mg/kg)	1.4	2.0	20		
相对标准偏差 RSD_i (%)	6.4	5.2	8.1		

注 1: 含量: 固废样品5加标<固废样品2<固废样品4。
注 2: i 为实验室编号。

附表 1-23 固体废物精密度测试数据 (易释放氰化物)

验证单位: 江苏省泰州环境监测中心

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品			备注
		固废样品5加标	固废样品2	固废样品4	
测定结果 (mg/kg)	1	20.8	37.5	232	
	2	19.3	39.6	220	
	3	17.9	35.4	253	
	4	20.8	37.5	238	
	5	16.4	36.4	212	
	6	18.4	41.6	246	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		18.9	38.0	234	
标准偏差 S_i (mg/kg)		1.7	2.3	16	
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.1	5.9	6.6	
注 1: 含量: 固废样品5加标<固废样品2<固废样品4。 注 2: i 为实验室编号。					

附表 1-24 固体废物精密度测试数据 (易释放氰化物)

验证单位: 江苏省南通环境监测中心

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品			备注
		固废样品 5 加标	固废样品 2	固废样品 4	
测定结果 (mg/kg)	1	18.9	43.7	243	
	2	17.8	41.6	251	
	3	16.3	40.6	254	
	4	17.9	37.6	256	
	5	19.8	40.6	214	

	6	20.3	36.5	225	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		18.5	40.1	241	
标准偏差 S_i (mg/kg)		1.5	2.6	17	
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.9	6.6	7.2	
注 1: 含量: 固废样品5加标<固废样品2<固废样品4。 注 2: i 为实验室编号。					

附表 1-25 固体废物精密度测试数据 (易释放氰化物)

验证单位: 江苏新锐环境监测有限公司

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品			备注
		固废样品 5 加标	固废样品 2	固废样品 4	
测定结果 (mg/kg)	1	15.9	38.5	211	
	2	17.8	40.6	227	
	3	16.3	40.6	199	
	4	16.9	35.4	236	
	5	15.8	36.4	191	
	6	14.3	38.5	219	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		16.2	38.3	214	
标准偏差 S_i (mg/kg)		1.2	2.1	17	
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.3	5.6	7.9	
注 1: 含量: 固废样品5加标<固废样品2<固废样品4。 注 2: i 为实验室编号。					

附表 1-26 固体废物精密度测试数据 (易释放氰化物)

验证单位: 江苏省无锡环境监测中心

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品			备注
		固废样品 5 加标	固废样品 2	固废样品 4	
测定结果	1	17.9	36.4	253	

(mg/kg)	2	21.3	40.6	220	
	3	15.3	35.4	215	
	4	16.8	40.6	202	
	5	17.2	43.7	256	
	6	15.7	44.8	226	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		17.4	40.3	229	
标准偏差 S_i (mg/kg)		2.2	3.8	22	
相对标准偏差 RSD_i (%)		12	9.4	9.4	
注 1: 含量: 固废样品5加标<固废样品2<固废样品4。 注 2: i 为实验室编号。					

附表 1-27 固体废物精密度测试数据（易释放氰化物）

验证单位：南京市生态环境监测监控中心

测试日期：2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号	实际样品			备注	
	固废样品 5 加标	固废样品 2	固废样品 4		
测定结果 (mg/L)	1	19.8	45.8	232	
	2	20.3	37.9	284	
	3	20.9	35.8	256	
	4	20.5	47.9	295	
	5	21.9	40.6	242	
	6	18.9	45.8	261	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		20.4	42.3	262	
标准偏差 S_i (mg/kg)		1.0	4.9	24	
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.0	12	9.2	
注 1: 含量: 固废样品5加标<固废样品2<固废样品4。 注 2: i 为实验室编号。					

附表 1-28 固体废物精密度测试数据（总氰化物）

验证单位：长春黄金研究院有限公司

测试日期：2021年10-11月、2024年10-11月

平行号		实际样品			备注
		固废样品 5 加标	固废样品 3	固废样品 4	
测定结果 (mg/kg)	1	19.8	637	2.52×10^3	
	2	18.4	627	2.37×10^3	
	3	16.0	613	2.12×10^3	
	4	15.9	588	2.34×10^3	
	5	19.3	633	2.51×10^3	
	6	19.2	594	2.38×10^3	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		18.1	615	2.37×10^3	
标准偏差 S_i (mg/kg)		1.7	21	145	
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.5	3.4	6.1	
注 1：含量：固废样品5加标<固废样品2<固废样品4。 注 2：i为实验室编号。					

附表 1-29 固体废物精密度测试数据（总氰化物）

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021年10-11月、2024年10-11月

平行号		实际样品			备注
		固废样品 5 加标	固废样品 3	固废样品 4	
测定结果 (mg/kg)	1	21.3	612	2.48×10^3	
	2	22.9	617	2.38×10^3	
	3	20.8	626	2.25×10^3	
	4	17.7	654	2.33×10^3	
	5	18.7	609	2.20×10^3	
	6	20.3	653	2.31×10^3	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		20.3	629	2.32×10^3	
标准偏差 S_i (mg/kg)		1.9	20	99	

相对标准偏差 RSD_i (%)	9.2	3.2	4.2	
注 1: 含量: 固废样品5加标<固废样品2<固废样品4。 注 2: i 为实验室编号。				

附表 1-30 固体废物精密度测试数据 (总氰化物)

验证单位: 江苏省南通环境监测中心

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品			备注
		固废样品 5 加标	固废样品 3	固废样品 4	
测定结果 (mg/kg)	1	20.8	657	2.13×10^3	
	2	19.3	657	2.34×10^3	
	3	22.5	628	2.10×10^3	
	4	16.7	694	2.26×10^3	
	5	20.8	616	2.10×10^3	
	6	21.3	677	2.15×10^3	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		20.2	655	2.18×10^3	
标准偏差 S_i (mg/kg)		2.0	29	98	
相对标准偏差 RSD_i (%)		10	4.5	4.5	
注 1: 含量: 固废样品5加标<固废样品2<固废样品4。 注 2: i 为实验室编号。					

附表 1-31 固体废物精密度测试数据 (总氰化物)

验证单位: 江苏新锐环境监测有限公司

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品			备注
		固废样品 5 加标	固废样品 3	固废样品 4	
测定结果 (mg/kg)	1	20.3	582	2.61×10^3	
	2	19.8	576	2.35×10^3	
	3	17.2	576	2.38×10^3	
	4	22.9	615	2.35×10^3	

	5	18.7	566	2.26×10^3	
	6	18.2	613	2.35×10^3	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		19.5	588	2.38×10^3	
标准偏差 S_i (mg/kg)		2.0	21	118	
相对标准偏差 RSD_i (%)		10	3.5	5.0	
注 1: 含量: 固废样品5加标<固废样品2<固废样品4。 注 2: i 为实验室编号。					

附表 1-32 固体废物精密度测试数据 (总氰化物)

验证单位: 江苏省无锡环境监测中心

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品			备注
		固废样品 5 加标	固废样品 3	固废样品 4	
测定结果 (mg/kg)	1	17.3	634	2.52×10^3	
	2	16.6	548	2.35×10^3	
	3	16.7	618	2.34×10^3	
	4	17.7	704	2.28×10^3	
	5	21.9	612	2.58×10^3	
	6	16.9	593	2.34×10^3	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		17.9	618	2.40×10^3	
标准偏差 S_i (mg/kg)		2.0	51	119	
相对标准偏差 RSD_i (%)		11	8.3	5.0	
注 1: 含量: 固废样品5加标<固废样品2<固废样品4。 注 2: i 为实验室编号。					

附表 1-33 固体废物精密度测试数据 (总氰化物)

验证单位: 南京市生态环境监测监控中心

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品			备注
		固废样品 5 加标	固废样品 3	固废样品 4	

测定结果 (mg/kg)	1	16.9	635	2.22×10^3	
	2	15.4	665	2.43×10^3	
	3	19.8	676	2.19×10^3	
	4	17.9	711	2.17×10^3	
	5	17.3	671	2.28×10^3	
	6	15.2	646	2.20×10^3	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		17.1	667	2.25×10^3	
标准偏差 S_i (mg/kg)		1.7	26	97	
相对标准偏差 RSD_i (%)		10	4.0	4.3	
注 1: 含量: 固废样品5加标<固废样品2<固废样品4。 注 2: i 为实验室编号。					

1.4 方法正确度测试数据

正确度验证样品实际样品测定同精密度验证,按全程序每个样品平行测定 6 次,分别计算各浓度样品测定的平均值、加标回收率等参数。加标物的形态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,总氰化物的加标物使用铁氰化钾标准溶液。

1.4.1 固体废物浸出液

附表 1-34~附表 1-45 为 6 家验证实验室对固废样品 1-金矿氰渣、固废样品 2-电镀氰渣、固废样品 5-物化污泥样品中目标化合物进行正确度测试数据。

附表 1-34 固体废物浸出液加标测试数据表 (易释放氰化物)

验证单位: 长春黄金研究院有限公司

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号	实际样品						备注	
	固废样品1		固废样品2		固废样品5			
	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样		
测定结果 (mg/L)	1	0.21	0.67	1.17	1.98	ND	4.36	
	2	0.20	0.65	1.20	1.93	ND	4.25	
	3	0.19	0.59	1.12	1.98	ND	4.18	
	4	0.20	0.65	1.30	2.11	ND	4.21	
	5	0.19	0.69	1.22	2.03	ND	3.92	

	6	0.20	0.64	1.17	2.08	ND	4.06	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0.20	0.65	1.20	2.02	/	4.16	
加标量 μ (mg/L)		0.50		1.00		5.00		
加标回收率 P_i (%)		90.0		82.2		83.3		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-35 固体废物浸出液加标测试数据表 (易释放氟化物)

验证单位: 江苏省泰州环境监测中心

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号	实际样品						备注	
	固废样品1		固废样品2		固废样品5			
	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样		
测定结果 (mg/L)	1	0.18	0.55	1.07	1.96	ND	4.55	
	2	0.19	0.65	1.16	2.21	ND	4.29	
	3	0.18	0.68	1.01	2.08	ND	4.37	
	4	0.20	0.64	1.05	1.85	ND	4.63	
	5	0.21	0.57	0.94	1.98	ND	4.42	
	6	0.21	0.65	0.99	1.95	ND	4.82	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0.20	0.62	1.04	2.01	/	4.51	
加标量 μ (mg/L)		0.50		1.00		5.00		
加标回收率 P_i (%)		85.7		96.8		90.3		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-36 固体废物浸出液加标测试数据表 (易释放氟化物)

验证单位: 江苏省南通环境监测中心

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号	实际样品	备注
-----	------	----

		固废样品1		固废样品2		固废样品5		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/L)	1	0.19	0.61	1.04	2.03	ND	4.87	
	2	0.18	0.55	1.17	1.95	ND	4.82	
	3	0.19	0.65	1.12	1.90	ND	4.93	
	4	0.17	0.66	1.12	1.95	ND	4.70	
	5	0.19	0.63	1.09	1.87	ND	4.75	
	6	0.21	0.57	1.14	2.04	ND	4.53	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0.19	0.61	1.11	1.96	/	4.77	
加标量 μ (mg/L)		0.50		1.00		5.00		
加标回收率 P_i (%)		84.7		84.3		95.3		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-37 固体废物浸出液加标测试数据表 (易释放氰化物)

验证单位: 江苏新锐环境监测有限公司

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品						备注
		固废样品1		固废样品2		固废样品5		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/L)	1	0.21	0.65	1.07	2.04	ND	4.61	
	2	0.20	0.56	1.14	1.95	ND	4.78	
	3	0.19	0.56	1.11	2.04	ND	4.75	
	4	0.20	0.64	1.26	2.04	ND	4.38	
	5	0.18	0.54	1.27	2.05	ND	4.43	
	6	0.21	0.68	1.18	1.98	ND	4.58	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0.20	0.61	1.17	2.02	/	4.59	
加标量 μ (mg/L)		0.50		1.00		5.00		

加标回收率 P_i (%)	81.3	84.5	91.8	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。				

附表 1-38 固体废物浸出液加标测试数据表 (易释放氰化物)

验证单位: 江苏省无锡环境监测中心

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品						备注
		固废样品1		固废样品2		固废样品5		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/L)	1	0.22	0.62	1.18	2.12	ND	4.47	
	2	0.24	0.72	1.26	2.34	ND	4.21	
	3	0.21	0.67	1.26	2.17	ND	4.27	
	4	0.23	0.73	1.39	2.30	ND	4.21	
	5	0.24	0.74	1.39	2.12	ND	4.37	
	6	0.22	0.72	1.42	2.15	ND	4.53	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0.23	0.70	1.32	2.20	/	4.34	
加标量 μ (mg/L)		0.50		1.00		5.00		
加标回收率 P_i (%)		94.7		88.3		86.9		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-39 固体废物浸出液加标测试数据表 (易释放氰化物)

验证单位: 南京市生态环境监测监控中心

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品						备注
		固废样品1		固废样品2		固废样品5		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/L)	1	0.20	0.69	1.11	1.93	ND	4.74	
	2	0.19	0.62	1.03	1.95	ND	4.68	

	3	0.21	0.65	1.12	1.86	ND	4.48	
	4	0.22	0.63	1.27	2.03	ND	5.15	
	5	0.20	0.63	1.17	2.01	ND	4.72	
	6	0.19	0.74	1.04	1.99	ND	4.54	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0.20	0.66	1.12	1.96	/	4.72	
加标量 μ (mg/L)		0.50		1.00		5.00		
加标回收率 P_i (%)		91.7		83.8		94.4		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-40 固体废物浸出液加标测试数据表 (总氰化物)

验证单位: 长春黄金研究院有限公司

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品1		固废样品2		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.87	3.61	6.24	5.31	9.26	
	2	ND	0.93	3.68	6.15	5.23	8.57	
	3	ND	1.04	3.51	6.03	5.33	8.61	
	4	ND	0.76	3.56	5.94	5.23	8.52	
	5	ND	0.94	3.38	6.32	5.46	8.85	
	6	ND	0.77	3.65	6.04	5.44	9.09	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		/	0.89	3.57	6.12	5.33	8.82	
加标量 μ (mg/L)		1.00		3.00		4.00		
加标回收率 P_i (%)		88.5		85.2		87.1		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-41 固体废物浸出液加标测试数据表 (总氰化物)

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021年10-11月、2024年10-11月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品1		固废样品2		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.85	3.14	5.97	5.66	8.83	
	2	ND	1.04	3.29	6.10	5.70	8.98	
	3	ND	0.91	3.11	5.79	5.31	9.15	
	4	ND	0.81	3.37	6.14	5.14	9.17	
	5	ND	0.88	3.29	6.04	5.46	9.23	
	6	ND	0.94	3.22	5.89	5.14	9.05	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		/	0.91	3.24	5.99	5.40	9.07	
加标量 μ (mg/L)		1.00		3.00		4.00		
加标回收率 P_i (%)		90.5		91.7		91.7		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-42 固体废物浸出液加标测试数据表 (总氰化物)

验证单位：江苏省南通环境监测中心

测试日期：2021年10-11月、2024年10-11月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品1		固废样品2		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.89	3.55	6.33	4.58	8.12	
	2	ND	0.97	3.6	6.21	4.9	8.85	
	3	ND	1.01	3.68	6.14	4.81	8.61	
	4	ND	0.91	3.57	6.34	4.81	8.46	
	5	ND	0.97	3.43	6.19	4.68	8.68	
	6	ND	0.95	3.63	6.24	5.23	8.44	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		/	0.95	3.58	6.24	4.84	8.53	

加标量 μ (mg/L)	1.00	3.00	4.00	
加标回收率 P_i (%)	95.0	88.8	92.3	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。				

附表 1-43 固体废物浸出液加标测试数据表 (总氰化物)

验证单位: 江苏新锐环境监测有限公司

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品1		固废样品2		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.78	3.35	6.28	5.07	8.74	
	2	ND	0.84	3.49	6.33	4.97	8.98	
	3	ND	0.94	3.51	6.15	5.10	8.87	
	4	ND	0.81	3.50	6.21	4.97	8.22	
	5	ND	0.92	3.59	6.37	5.26	8.35	
	6	ND	0.75	3.28	6.07	5.03	8.72	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		/	0.84	3.45	6.24	5.07	8.65	
加标量 μ (mg/L)		1.00		3.00		4.00		
加标回收率 P_i (%)		84.0		92.7		89.5		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-44 固体废物浸出液加标测试数据表 (总氰化物)

验证单位: 江苏省无锡环境监测中心

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品1		固废样品2		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.91	3.66	6.24	5.20	8.22	

	2	ND	0.86	3.54	6.31	5.07	8.06	
	3	ND	0.78	3.45	6.14	5.44	8.65	
	4	ND	0.91	3.47	6.23	5.22	9.24	
	5	ND	0.75	3.41	6.29	4.71	8.74	
	6	ND	0.94	3.49	6.34	5.13	8.90	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		/	0.86	3.50	6.26	5.13	8.64	
加标量 μ (mg/L)		1.00		3.00		4.00		
加标回收率 P_i (%)		85.8		91.8		87.7		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-45 固体废物浸出液加标测试数据表 (总氰化物)

验证单位: 南京市生态环境监测监控中心

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品1		固废样品2		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.77	3.26	6.14	5.53	8.82	
	2	ND	0.82	3.43	6.29	5.75	8.99	
	3	ND	0.85	3.35	6.19	5.49	8.72	
	4	ND	0.76	3.61	6.29	5.46	8.91	
	5	ND	0.72	3.48	6.24	5.07	8.87	
	6	ND	0.85	3.45	6.29	5.46	8.74	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		/	0.80	3.43	6.24	5.46	8.84	
加标量 μ (mg/L)		1.00		3.00		4.00		
加标回收率 P_i (%)		79.5		93.7		84.5		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

1.4.2 固体废物

附表 1-46~附表 1-57 为 6 家验证实验室对固废样品 2-电镀氰渣、固废样品 3-电镀固废、固废样品 4-黄金氰渣、固废样品 5-物化污泥样品中目标化合物进行测定的正确度测试数据。

附表 1-46 固体废物加标测试数据表（易释放氰化物）

验证单位：长春黄金研究院有限公司

测试日期：2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品2		固废样品4		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/kg)	1	ND	19.6	36.4	67.7	261	446	
	2	ND	20.2	39.6	71.8	220	435	
	3	ND	21.8	40.6	72.9	283	472	
	4	ND	23.5	37.5	70.8	255	454	
	5	ND	21.7	36.4	68.7	248	458	
	6	ND	21.6	40.6	72.9	252	445	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/kg)		/	21.4	38.5	70.8	253.2	452	
加标量 μ (mg/kg)		20		40		250		
加标回收率 P_i (%)		107		80.7		79.4		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-47 固体废物加标测试数据表（易释放氰化物）

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品2		固废样品4		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/kg)	1	ND	20.8	37.5	72.9	232	434	
	2	ND	19.3	39.6	69.7	220	456	
	3	ND	17.9	35.4	68.7	253	447	
	4	ND	20.8	37.5	73.9	238	456	
	5	ND	16.4	36.4	72.9	212	442	

	6	ND	18.4	41.6	71.8	246	442	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/kg)	/	18.9	38	71.7	234	446		
加标量 μ (mg/kg)	20		40		250			
加标回收率 P_i (%)	94.7		84.1		85.1			
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-48 固体废物加标测试数据表 (易释放氰化物)

验证单位: 江苏省南通环境监测中心

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品2		固废样品4		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/kg)	1	ND	18.9	43.7	76.0	243	422	
	2	ND	17.8	41.6	78.1	251	433	
	3	ND	16.3	40.6	77.0	254	433	
	4	ND	17.9	37.6	78.1	256	439	
	5	ND	19.8	40.6	74.9	214	415	
	6	ND	20.3	36.5	71.8	225	426	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/kg)		/	18.5	40.1	76.0	241	428	
加标量 μ (mg/kg)		20		40		250		
加标回收率 P_i (%)		92.5		89.7		75.0		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-49 固体废物加标测试数据表 (易释放氰化物)

验证单位: 江苏新锐环境监测有限公司

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品2		固废样品4		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	

测定结果 (mg/kg)	1	ND	15.9	38.5	71.8	211	423	
	2	ND	17.8	40.6	71.8	227	431	
	3	ND	16.3	40.6	77.0	199	407	
	4	ND	16.9	35.4	71.8	236	420	
	5	ND	15.8	36.4	68.7	191	433	
	6	ND	14.3	38.5	71.8	219	440	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/kg)		/	16.2	38.3	72.2	214	426	
加标量 μ (mg/kg)		20		40		250		
加标回收率 P_i (%)		80.8		84.5		84.7		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-50 固体废物加标测试数据表 (易释放氰化物)

验证单位: 江苏省无锡环境监测中心

测试日期: 2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号	实际样品						备注	
	固废样品5		固废样品2		固废样品4			
	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样		
测定结果 (mg/kg)	1	ND	17.9	36.4	68.1	253	458	
	2	ND	21.3	40.6	71.8	220	442	
	3	ND	15.3	35.4	72.2	215	429	
	4	ND	16.8	40.6	70.9	202	433	
	5	ND	17.2	43.7	72.2	256	451	
	6	ND	15.7	44.8	73.9	226	434	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/kg)		/	17.4	40.3	71.5	229	441	
加标量 μ (mg/kg)		20		40		250		
加标回收率 P_i (%)		86.8		78.2		85.0		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-51 固体废物加标测试数据表 (易释放氰化物)

验证单位: 南京市生态环境监测监控中心

测试日期：2021年10-11月、2024年10-11月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品2		固废样品4		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/kg)	1	ND	19.8	45.8	76	232	457	
	2	ND	20.3	37.9	73.9	284	462	
	3	ND	20.9	35.8	76	256	468	
	4	ND	20.5	47.9	81.2	295	485	
	5	ND	21.9	40.6	83.3	242	472	
	6	ND	18.9	45.8	79.1	261	466	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/kg)		/	20.4	42.3	78.3	262	468	
加标量 μ (mg/kg)		20		40		250		
加标回收率 P_i (%)		102		89.9		82.7		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-52 固体废物加标测试数据表 (总氰化物)

验证单位：长春黄金研究院有限公司

测试日期：2021年10-11月、2024年10-11月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品3		固废样品4		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/kg)	1	ND	19.8	637	1.13×10^3	2.52×10^3	4.59×10^3	
	2	ND	18.4	627	1.08×10^3	2.37×10^3	4.33×10^3	
	3	ND	16.0	613	1.14×10^3	2.12×10^3	4.31×10^3	
	4	ND	15.9	588	1.08×10^3	2.34×10^3	4.29×10^3	
	5	ND	19.3	633	1.10×10^3	2.51×10^3	4.45×10^3	
	6	ND	19.2	594	1.12×10^3	2.37×10^3	4.39×10^3	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/kg)		/	18.1	615	1.11×10^3	2.37×10^3	4.39×10^3	
加标量 μ (mg/kg)		20		500		2.00×10^3		
加标回收率 P_i (%)		90.5		98.9		101		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-53 固体废物加标测试数据表（总氰化物）

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品3		固废样品4		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/kg)	1	ND	21.3	612	1.09×10^3	2.48×10^3	4.20×10^3	
	2	ND	22.9	617	1.12×10^3	2.38×10^3	4.24×10^3	
	3	ND	20.8	626	1.07×10^3	2.25×10^3	4.09×10^3	
	4	ND	17.7	654	1.11×10^3	2.33×10^3	4.17×10^3	
	5	ND	18.7	609	1.08×10^3	2.20×10^3	4.17×10^3	
	6	ND	20.3	653	1.12×10^3	2.31×10^3	4.13×10^3	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/kg)		/	20.3	629	1.10×10^3	2.32×10^3	4.17×10^3	
加标量 μ (mg/kg)		20		500		2.00×10^3		
加标回收率 P_i (%)		101		94.3		92.5		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-54 固体废物加标测试数据表（总氰化物）

验证单位：江苏省南通环境监测中心

测试日期：2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品3		固废样品4		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/kg)	1	ND	20.8	657	1.06×10^3	2.13×10^3	4.03×10^3	
	2	ND	19.3	657	1.11×10^3	2.34×10^3	4.03×10^3	
	3	ND	22.5	628	1.11×10^3	2.10×10^3	3.98×10^3	
	4	ND	16.7	694	1.12×10^3	2.26×10^3	4.04×10^3	
	5	ND	20.8	616	1.10×10^3	2.10×10^3	3.95×10^3	
	6	ND	21.3	677	1.13×10^3	2.15×10^3	4.05×10^3	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/kg)		/	20.2	655	1.10×10^3	2.18×10^3	4.01×10^3	
加标量 μ (mg/kg)		20		500		2.00×10^3		
加标回收率 P_i (%)		101		89.0		91.5		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-55 固体废物加标测试数据表（总氰化物）

验证单位：江苏新锐环境监测有限公司

测试日期：2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品3		固废样品4		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/kg)	1	ND	20.3	582	1.00×10 ³	2.61×10 ³	4.27×10 ³	
	2	ND	19.8	576	981	2.35×10 ³	4.10×10 ³	
	3	ND	17.2	576	1.05×10 ³	2.38×10 ³	4.03×10 ³	
	4	ND	22.9	615	1.08×10 ³	2.35×10 ³	4.32×10 ³	
	5	ND	18.7	566	961	2.26×10 ³	4.17×10 ³	
	6	ND	18.2	613	1.08×10 ³	2.35×10 ³	4.24×10 ³	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/kg)		/	19.5	588	1.02×10 ³	2.38×10 ³	4.19×10 ³	
加标量 μ (mg/kg)		20		500		2.00×10 ³		
加标回收率 P_i (%)		97.6		86.4		90.5		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-56 固体废物加标测试数据表（总氰化物）

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品3		固废样品4		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/kg)	1	ND	17.3	634	1.08×10 ³	2.52×10 ³	4.58×10 ³	
	2	ND	16.6	548	1.06×10 ³	2.35×10 ³	4.34×10 ³	
	3	ND	16.7	618	1.08×10 ³	2.34×10 ³	4.22×10 ³	
	4	ND	17.7	704	1.16×10 ³	2.28×10 ³	4.32×10 ³	
	5	ND	21.9	612	1.10×10 ³	2.58×10 ³	4.38×10 ³	
	6	ND	16.9	593	1.07×10 ³	2.34×10 ³	4.34×10 ³	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/kg)		/	17.9	618	1.09×10 ³	2.40×10 ³	4.36×10 ³	
加标量 μ (mg/kg)		20		500		2.00×10 ³		
加标回收率 P_i (%)		89.3		94.4		98.0		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-57 固体废物加标测试数据表（总氰化物）

验证单位：南京市生态环境监测监控中心

测试日期：2021 年 10-11 月、2024 年 10-11 月

平行号		实际样品						备注
		固废样品5		固废样品3		固废样品4		
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/kg)	1	ND	16.9	635	1.06×10^3	2.22×10^3	3.95×10^3	
	2	ND	15.4	665	1.07×10^3	2.43×10^3	4.09×10^3	
	3	ND	19.8	676	1.09×10^3	2.19×10^3	3.83×10^3	
	4	ND	17.9	711	1.14×10^3	2.17×10^3	3.85×10^3	
	5	ND	17.3	671	1.10×10^3	2.28×10^3	3.83×10^3	
	6	ND	15.2	646	1.11×10^3	2.20×10^3	4.17×10^3	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/kg)		/	17.1	667	1.10×10^3	2.25×10^3	3.95×10^3	
加标量 μ (mg/kg)		20		500		2.00×10^3		
加标回收率 P_i (%)		85.4		86.6		85.0		
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 2-1 固体废物浸出液方法检出限、测定下限汇总表

实验室 编号	试样	
	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.11	0.44
2	0.12	0.48
3	0.11	0.44
4	0.12	0.48
5	0.10	0.40
6	0.11	0.44
最大值	0.12	0.48
最终值	0.2	0.8

附表 2-2 固体废物方法检出限、测定下限汇总表

实验室 编号	试样	
	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
1	4.3	17.2
2	4.4	17.6
3	4.6	18.4
4	4.5	18.0
5	4.3	17.2
6	4.7	18.8
最大值	4.7	18.8
最终值	5	20

结论：按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2020）附录 A.1.1 空白试验中未检测出目标物检出限的合理性判断规定：对于单一组分分析方法，样品测定浓度应在计算出的方法检出限 3~5 倍。6 家实验室计算的浸出液中氰化物方法检出限在 0.10 mg/L~0.12 mg/L 之间，计算的固体废物中氰化物方法检出限在 4.3 mg/kg ~4.7 mg/kg 之间。6 家实验室测定浓度与计算所得方法检出限的比值分别为 4.0~5.0 和 4.2~4.5，满足合理性判别要求。因此，6 家实验室空白加标浓度合适，计算的方法检出限合理、有效。6 家实验室用硝酸银滴定法测定固废浸出液中氰化物的方法检出限最大值为 0.12 mg/L，测定固废中氰化物的方法检出限最大值为 4.7 mg/kg。最终方法的检出限为各实验室所确定方法检出限数据的最高值，测定下限为方法检出限值的 4 倍。本标准拟规定固体废物浸出液中易释放氰化物和总氰化物的检出限均为 0.2 mg/L，测定下限均为 0.8 mg/L。当取样量为 5 g 时，固体废物中易释放氰化物和总氰化物的检出限均为 5 mg/kg，测定下限均为 20 mg/kg。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 固体废物浸出液方法精密度测试数据汇总

附表 2-3 固体废物浸出液精密度测试数据汇总表（易释放氰化物）

实验室编号	固废样品 1 加标			固废样品 2			固废样品 5 加标		
	\bar{x}_i (mg/L)	s_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	s_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	s_i (mg/L)	RSD_i (%)
1	0.65	0.034	5.2	1.20	0.061	5.1	4.16	0.15	3.1
2	0.62	0.051	8.2	1.04	0.076	7.3	4.51	0.19	4.3
3	0.61	0.044	7.2	1.11	0.045	4.0	4.77	0.14	3.0
4	0.61	0.059	9.7	1.17	0.081	6.9	4.59	0.16	3.5
5	0.70	0.046	6.6	1.32	0.096	7.3	4.34	0.14	3.0
6	0.66	0.046	7.0	1.12	0.089	7.9	4.72	0.24	5.0
\bar{x} (mg/L)	0.6			1.2			4.5		

S' (mg/L)	0.035	0.096	0.23
RSD' (%)	5.5	8.3	5.1
重复性限 r (mg/L)	0.1	0.2	0.5
再现性限 R (mg/L)	0.2	0.3	0.8

附表 2-4 固体废物浸出液精密度测试数据汇总表（总氰化物）

实验室编号	固废样品5加标			固废样品1			固废样品2		
	\bar{x}_i (mg/L)	s_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	s_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	s_i (mg/L)	RSD_i (%)
1	0.89	0.11	12	3.59	0.22	6.0	5.38	0.22	4.1
2	0.91	0.080	8.9	3.26	0.11	3.4	5.40	0.25	4.6
3	0.95	0.044	4.6	3.59	0.12	3.3	4.84	0.22	4.6
4	0.84	0.076	9.1	3.47	0.13	3.9	5.04	0.18	3.6
5	0.86	0.077	9.0	3.47	0.14	4.0	5.13	0.24	4.7
6	0.80	0.053	6.7	3.46	0.13	3.7	5.46	0.22	4.0
\bar{x} (mg/L)	0.9			3.5			5.2		
S' (mg/L)	0.053			0.12			0.24		
RSD' (%)	6.1			3.5			4.7		
重复性限 r (mg/L)	0.2			0.4			0.6		
再现性限 R (mg/L)	0.2			0.5			0.9		

结论：6家实验室分别对浸出液中易释放氰化物测定浓度为0.6 mg/L、1.2 mg/L和4.5 mg/L的金矿氰渣加标、电镀氰渣、物化污泥加标统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为5.2%~9.7%，4.0%~7.9%，3.0%~5.0%；实验室间相对标准偏差分别为5.5%，8.3%，5.1%；重复性限分别为0.1 mg/L，0.2 mg/L，0.5 mg/L；再现性限分别为0.2 mg/L，0.3 mg/L、0.8 mg/L。

6家实验室分别对浸出液中总氰化物测定浓度为0.9 mg/L、3.5 mg/L、5.2 mg/L的物化污泥加标、金矿氰渣、电镀氰渣统一样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为4.6%~12%，3.3%~6.0%，3.6%~4.7%；实验室间相对标准偏差分别为6.1%，3.5%，4.7%；重复性限分别为0.2 mg/L，0.4 mg/L，0.6 mg/L；再现性限分别为0.2 mg/L，0.5 mg/L，0.9 mg/L。

附表 2-5 平行双样相对偏差最大值汇总表（固体废物浸出液-易释放氰化物）

实验室 编号	平行双样相对偏差最大绝对值 (%)		
	固废样品 1 加标	固废样品 2	固废样品 5 加标
1	7.8	7.4	5.3
2	11	10	5.8
3	9.1	5.9	4.2
4	11	8.5	4.4
5	8.8	9.2	3.7
6	8.8	10	7.0
相对偏差 Max (%)	11	10	7.0

附表 2-6 平行双样相对偏差最大值汇总表 (固体废物浸出液-总氰化物)

实验室 编号	平行双样相对偏差最大绝对值 (%)		
	固废样品 5 加标	固废样品 3	固废样品 4
1	16	7.8	4.9
2	12	4.6	5.2
3	6.3	4.7	6.6
4	11	4.8	4.9
5	11	5.8	7.2
6	8.3	5.6	6.3
相对偏差 Max (%)	16	7.8	7.2

2.2.2 固体废物方法精密度测试数据汇总

附表 2-7 固体废物精密度测试数据汇总表 (易释放氰化物)

实验室编 号	固废样品5加标			固废样品2			固废样品4		
	\bar{x}_i (mg/kg)	s_i (mg/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	s_i (mg/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	s_i (mg/kg)	RSD_i (%)
1	21.4	1.4	6.4	38.5	2.0	5.2	253	20	8.1
2	18.9	1.7	9.1	38	2.3	5.9	234	16	6.6
3	18.5	1.5	7.9	40.1	2.6	6.6	241	17	7.2
4	16.2	1.2	7.3	38.3	2.1	5.6	214	17	7.9
5	17.4	2.2	12	40.3	3.8	9.4	229	22	9.4
6	20.4	1.0	5.0	42.3	4.9	12	262	24	9.2
\bar{x} (mg/kg)	19			40			239		
S' (mg/kg)	1.9			1.6			17		
RSD' (%)	10			4.1			7.2		

重复性限 r (mg/L)	4	9	55
再现性限 R (mg/L)	7	9	69

附表 2-8 固体废物精密度测试数据汇总表（总氰化物）

实验室编号	固废样品 5 加标			固废样品 3			固废样品 4		
	\bar{x}_i (mg/kg)	s_i (mg/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	s_i (mg/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	s_i (mg/kg)	RSD_i (%)
1	18.1	1.7	9.5	615	21	3.4	2.37×10^3	145	6.1
2	20.3	1.9	9.2	629	20	3.2	2.32×10^3	99	4.2
3	20.2	2.0	10	655	29	4.5	2.18×10^3	98	4.5
4	19.5	2.0	10	588	21	3.5	2.38×10^3	118	5.0
5	17.9	2.0	11	618	51	8.3	2.40×10^3	119	5.0
6	17.1	1.7	10	667	26	4.0	2.25×10^3	97	4.3
\bar{x} (mg/kg)	19			629			2.32×10^3		
S' (mg/kg)	1.3			29			86		
RSD' (%)	7.1			4.6			3.7		
重复性限 r (mg/L)	5			84			319		
再现性限 R (mg/L)	6			111			378		

结论：6家实验室分别对固体废物中易释放氰化物测定含量为 19 mg/kg、40 mg/kg、239 mg/kg 的物化污泥加标、电镀氰渣、黄金氰渣统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 5.0%~12%，5.2%~12%，6.6%~9.4%；实验室间相对标准偏差分别为 10%，4.1%，7.2%；重复性限分别为 4 mg/kg，9 mg/kg，55 mg/kg；再现性限分别为 7 mg/kg，9 mg/kg，69 mg/kg。

6家实验室分别对固体废物中总氰化物测定含量为 19 mg/kg、629 mg/kg、 2.32×10^3 mg/kg 的物化污泥加标、电镀固废、黄金氰渣统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 9.2%~11%，3.2%~8.3%，4.2%~6.1%；实验室间相对标准偏差分别为 7.1%，4.6%，3.7%；重复性限分别为 5 mg/kg，84 mg/kg，319 mg/kg；再现性限分别为 6 mg/kg，111 mg/kg，378 mg/kg。

附表 2-9 平行双样相对偏差最大值汇总表（固体废物-易释放氰化物）

实验室	平行双样相对偏差最大绝对值 (%)
-----	-------------------

编号	固废样品 5 加标	固废样品 2	固废样品 4
1	9.0	5.5	13
2	12	8.1	8.8
3	11	9.0	8.9
4	11	6.8	11
5	16	12	12
6	7.4	14	12
相对偏差 Max (%)	16	14	13

附表 2-10 平行双样相对偏差最大值汇总表（固体废物-总氰化物）

实验室 编号	平行双样相对偏差最大绝对值 (%)		
	固废样品 5 加标	固废样品 3	固废样品 4
1	11	4.0	8.6
2	13	3.6	6.0
3	15	6.0	5.4
4	14	4.1	7.2
5	14	12	6.2
6	13	5.6	5.7
相对偏差 Max (%)	15	12	8.6

2.3 方法正确度测试数据汇总

2.3.1 固体废物浸出液方法正确度测试数据汇总

附表 2-11 固体废物浸出液正确度测试数据汇总表（易释放氰化物）

实验室编号	固废样品1	固废样品2	固废样品5
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	90.0	82.2	83.3
2	85.7	96.8	90.3
3	84.7	84.3	95.3
4	81.3	84.5	91.8
5	94.7	88.3	86.9
6	91.7	83.8	94.4
\bar{P} (%)	88.0	86.7	90.3
$S_{\bar{P}}$ (%)	5.0	5.4	4.6

附表 2-12 固体废物浸出液正确度测试数据汇总表（总氰化物）

实验室编号	固废样品5	固废样品1	固废样品2
-------	-------	-------	-------

	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	88.5	85.2	87.1
2	90.5	91.7	91.7
3	95.0	88.8	92.3
4	84.0	92.7	89.5
5	85.8	91.8	87.7
6	79.5	93.7	84.5
\bar{P} (%)	87.2	90.7	88.8
$S_{\bar{P}}$ (%)	5.4	3.1	3.0

结论：6家实验室对浸出液中易释放氰化物平均测定浓度分别为未检出、0.2 mg/L 和 1.2mg/L，加标浓度为 5.0 mg/L、0.5 mg/L 和 1.0 mg/L 的物化污泥、金矿氰渣、电镀氰渣统一样品重复测定 6 次，加标回收率分别为 81.3%~94.7%、84.3%~96.8%、90.3%~95.3%，加标回收率最终值分别为 88.0%±10.0%、86.7%±10.8%、90.3%±9.2%。

6家实验室对浸出液中总氰化物平均测定浓度分别为未检出、3.5 mg/L 和 5.2 mg/L，加标浓度为 1.0 mg/L、3.0 mg/L、4.0 mg/L 的物化污泥、金矿氰渣、电镀氰渣统一样品重复测定 6 次，加标回收率分别为 79.5%~95.0%、85.2%~93.7%，84.5%~92.3%，加标回收率最终值分别为 87.2%±10.8%、90.7%±6.2%，88.8%±6.0%。

附表 2-13 实际样品加标测试数据汇总表（固体废物浸出液-易释放氰化物）

实验室 编号	固废样品 1		固废样品 2		固废样品 5	
	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)
1	80.0	100	73.0	91.0	78.4	87.2
2	72.0	100	80.0	107	85.8	96.4
3	72.0	98.0	78.0	99.0	90.6	98.6
4	72.0	94.0	78.0	97.0	87.6	95.6
5	80.0	100	73.0	108	84.2	90.6
6	82.0	110	74.0	95.0	89.6	103
最小值	72.0	/	73.0	/	78.4	/
最大值	/	110	/	108	/	103

附表 2-14 实际样品加标测试数据汇总表（固体废物浸出液-总氰化物）

实验室 编号	固废样品 5		固废样品 1		固废样品 2	
	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)
1	76.0	104	79.3	98.0	82.0	98.8
2	81.0	104	89.0	94.3	79.3	101
3	89.0	101	82.0	92.7	80.3	100

4	75.0	94.0	88.0	97.7	77.3	100
5	75.0	94.0	86.0	96.0	74.8	101
6	72.0	85.0	89.3	96.0	80.8	95.0
最小值	72.0	/	79.3	/	74.8	/
最大值	/	104	/	98.0	/	101

2.3.2 固体废物方法正确度测试数据汇总

附表 2-15 固体废物正确度测试数据汇总表（易释放氰化物）

实验室编号	固废样品5	固废样品2	固废样品4
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	107	80.7	79.4
2	94.7	84.1	85.1
3	92.5	89.7	75.0
4	80.8	84.5	84.7
5	86.8	78.2	85.0
6	102	89.9	82.7
\bar{P} (%)	94.0	84.5	82.0
$S_{\bar{P}}$ (%)	9.6	4.7	4.1

附表 2-16 固体废物正确度测试数据汇总表（总氰化物）

实验室编号	固废样品5	固废样品3	固废样品4
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	90.5	98.9	101
2	101	94.3	92.5
3	101	89.0	91.5
4	97.6	86.4	90.5
5	89.3	94.4	98.0
6	85.4	86.6	85.0
\bar{P} (%)	94.1	91.6	93.1
$S_{\bar{P}}$ (%)	6.6	5.0	5.7

结论：6家实验室对固体废物中易释放氰化物平均测定含量为未检出、40 mg/kg 和 239 mg/kg，加标量为 20 mg/kg、40 mg/kg、250 mg/kg 的物化污泥、电镀氰渣和黄金氰渣统一样品重复测定 6 次，加标回收率分别为 80.8%~107%、78.2%~89.9%，75.0%~85.1%，

加标回收率最终值分别为 94.0%±19.2%、84.5%±9.4%，82.0%±8.2%。

6 家实验室对固体废物中总氰化物平均测定含量为未检出、629 mg/kg、 2.32×10^3 mg/kg，加标量为 20 mg/kg、500 mg/kg、 2.00×10^3 mg/kg 的物化污泥、电镀固废和黄金氰渣统一样品重复测定 6 次，加标回收率分别为 85.4%~101%、86.4%~98.9%，85.0%~101%，加标回收率最终值分别为 94.1%±13.2%、91.6%±10.0%，93.1%±11.4%。

附表 2-17 实际样品加标测试数据汇总表（固体废物-易释放氰化物）

实验室 编号	固废样品 5		固废样品 2		固废样品 4	
	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)
1	98.0	118	78.2	83.2	74.0	86.0
2	82.0	104	75.2	91.2	77.6	94.4
3	81.5	102	80.8	101	71.6	80.4
4	71.5	89.0	78.0	91.0	73.6	96.8
5	76.5	106	71.2	92.0	78.0	92.4
6	94.5	110	75.5	107	71.2	92.0
最小值	71.5	/	71.2	/	71.2	/
最大值	/	118	/	107	/	96.8

附表 2-18 实际样品加标测试数据汇总表（固体废物-总氰化物）

实验室 编号	固废样品 5		固废样品 3		固废样品 4	
	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)
1	79.5	99.0	90.6	105	97.0	110
2	88.5	114	88.8	101	86.0	98.5
3	83.5	112	80.6	96.8	84.5	95.0
4	86.0	114	79.0	94.8	82.5	98.5
5	83.0	110	89.2	102	90.0	103
6	76.0	99.0	81.0	92.8	77.5	98.5
最小值	76.0	/	79.0	/	77.5	/
最大值	/	114	/	105	/	110

3 方法验证结论

3.1 验证过程中异常值的解释、更正或删除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

3.2 各测试水平的方法特性指标的最终结果

3.2.1 检出限

6 家实验室用硝酸银滴定法测定固废浸出液中氰化物的方法检出限最大值为 0.12 mg/L，测定固废中氰化物的方法检出限最大值为 4.8 mg/kg。最终方法的检出限为各实验室所确定

方法检出限数据的最高值，测定下限为方法检出限值的 4 倍。本标准拟规定固体废物浸出液中易释放氰化物和总氰化物的检出限均为 0.2 mg/L，测定下限均为 0.8 mg/L。当取样量为 5 g 时，固体废物中易释放氰化物和总氰化物的检出限均为 5 mg/kg，测定下限均为 20 mg/kg。见附表 3-1。

附表 3-1 方法检出限和测定下限

类别	固体废物浸出液 (mg/L)	固体废物 (mg/kg)
检出限	0.2	5
测定下限	0.8	20

3.2.2 方法精密度

6 家实验室分别对浸出液中易释放氰化物测定浓度为 0.6 mg/L、1.2 mg/L 和 4.5 mg/L 的金矿氰渣加标、电镀氰渣、物化污泥加标统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 5.2%~9.7%，4.0%~7.9%，3.0%~5.0%；实验室间相对标准偏差分别为 5.5%，8.3%，5.1%；重复性限分别为 0.1 mg/L，0.2 mg/L，0.5 mg/L；再现性限分别为 0.2 mg/L，0.3 mg/L、0.8 mg/L。

6 家实验室分别对浸出液中总氰化物测定浓度为 0.9 mg/L、3.5 mg/L、5.2 mg/L 的物化污泥加标、金矿氰渣、电镀氰渣统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 4.6%~12%，3.3%~6.0%，3.6%~4.7%；实验室间相对标准偏差分别为 6.1%，3.5%，4.7%；重复性限分别为 0.2 mg/L，0.4 mg/L，0.6 mg/L；再现性限分别为 0.2 mg/L，0.5 mg/L，0.9 mg/L。

6 家实验室分别对固体废物中易释放氰化物测定含量为 19 mg/kg、40 mg/kg、239 mg/kg 的物化污泥加标、电镀氰渣、黄金氰渣统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 5.0%~12%，5.2%~12%，6.6%~9.4%；实验室间相对标准偏差分别为 10%，4.1%，7.2%；重复性限分别为 4 mg/kg，9 mg/kg，55 mg/kg；再现性限分别为 7 mg/kg，9 mg/kg，69 mg/kg。

6 家实验室分别对固体废物中总氰化物测定含量为 19 mg/kg、629 mg/kg、 2.32×10^3 mg/kg 的物化污泥加标、电镀固废、黄金氰渣统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围分别为 9.2%~11%，3.2%~8.3%，4.2%~6.1%；实验室间相对标准偏差分别为 7.1%，4.6%，3.7%；重复性限分别为 5 mg/kg，84 mg/kg，319 mg/kg；再现性限分别为 6 mg/kg，111 mg/kg，378 mg/kg。

见附表 3-2、3-3。

附表 3-2 固体废物浸出液方法精密度

目标化合物名称	浓度 (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 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
易释放氰化物	0.6	5.2~9.7	5.5	0.1	0.2

	1.2	4.0~7.9	8.3	0.2	0.3
	4.5	3.0~5.0	5.1	0.5	0.8
总氰化物	0.9	4.6~12	6.1	0.2	0.2
	3.5	3.3~6.0	3.5	0.4	0.5
	5.2	3.6~4.7	4.7	0.6	0.9

附表 3-3 固体废物方法精密度

目标化合物名称	含量 (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 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
易释放氰化物	19	5.0~12	10	4	7
	40	5.2~12	4.1	9	9
	239	6.6~9.4	7.2	55	69
总氰化物	19	9.2~11	7.1	5	6
	629	3.2~8.3	4.6	84	111
	2.32×10^3	4.2~6.1	3.7	319	378

3.2.3 方法正确度

6 家实验室对浸出液中易释放氰化物平均测定浓度分别为未检出、0.2 mg/L 和 1.2 mg/L，加标浓度为 5.0 mg/L、0.5 mg/L 和 1.0 mg/L 的物化污泥、金矿氰渣、电镀氰渣统一样品重复测定 6 次，加标回收率分别为 81.3%~94.7%、84.3%~96.8%、90.3%~95.3%，加标回收率最终值分别为 88.0%±10.0%、86.7%±10.8%、90.3%±9.2%。

6 家实验室对浸出液中总氰化物平均测定浓度分别为未检出、3.5 mg/L 和 5.2 mg/L，加标浓度为 1.0 mg/L、3.0 mg/L、4.0 mg/L 的物化污泥、金矿氰渣、电镀氰渣统一样品重复测定 6 次，加标回收率分别为 79.5%~95.0%、85.2%~93.7%，84.5%~92.3%，加标回收率最终值分别为 87.2%±10.8%、90.7%±6.2%，88.8%±6.0%。

6 家实验室对固体废物中易释放氰化物平均测定含量为未检出、40 mg/kg 和 239 mg/kg，加标量为 20 mg/kg、40 mg/kg、250 mg/kg 的物化污泥、电镀氰渣和黄金氰渣统一样品重复测定 6 次，加标回收率分别为 80.8%~107%、78.2%~89.9%，75.0%~85.1%，加标回收率

最终值分别为 94.0%±19.2%、84.5%±9.4%，82.0%±8.2%。

6 家实验室对固体废物中总氰化物平均测定含量为未检出、629 mg/kg、 2.32×10^3 mg/kg，加标量为 20 mg/kg、500 mg/kg、 2.00×10^3 mg/kg 的物化污泥、电镀固废和黄金氰渣统一样品重复测定 6 次，加标回收率分别为 85.4%~101%、86.4%~98.9%，85.0%~101%，加标回收率最终值分别为 94.1%±13.2%、91.6%±10.0%，93.1%±11.4%。见附表 3-4、3-5。

附表 3-4 固体废物浸出液方法正确度

目标化合物名称	原始浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
易释放氰化物	ND	5.0	81.3~94.7	88.0±10.0
	0.2	0.5	84.3~96.8	86.7±10.8
	1.2	1.0	90.3~95.3	90.3±9.2
总氰化物	ND	1.0	79.5~95.0	87.2±10.8
	3.5	3.0	85.2~93.7	90.7±6.2
	5.2	4.0	84.5~92.3	88.8±6.0

附表 3-5 固体废物方法正确度

目标化合物名称	原始含量 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
易释放氰化物	ND	20	80.8~107	94.0±19.2
	40	40	78.2~89.9	84.5±9.4
	239	250	75.0~85.1	82.0±8.2
总氰化物	ND	20	85.4~101	94.1±13.2
	629	500	86.4~98.9	91.6±10.0
	2.32×10^3	2.00×10^3	85.0~101	93.1±11.4

3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

方法各项特性指标均达到预期要求。

- 3.4 根据各验证实验室提出的对方法的各种意见，考虑是否对方法进行改进及理由
- 各验证实验室均按照验证方案要求顺利完成方法验证工作，未提出改进建议。