

水中總氰化物與弱酸可解離氰化物檢測方法—流動注入分析比色法

中華民國 106 年 1 月 9 日環署檢字第 1060000469 號公告

自中華民國 106 年 4 月 15 日生效

NIEA W441.51C

一、方法概要

總氰化物包含各種金屬氰化錯合物 (Metal cyanide complexes)。水樣混合熱磷酸並用紫外線照射，以分解或消化這些錯合物，使其轉化成氫氰酸 (HCN (aq))，含有氫氰酸之捐輸流體 (Donor stream)，通過矽膠製成之透氣膜，其中之氫氰酸以 HCN (g) 型態透析，並以含有稀氫氧化鈉之接受流體 (Acceptor stream) 吸收 (此程序等同消化蒸餾) 後，再進入流動分析系統 (Flow injection analysis, FIA)。氰離子和氯胺-T (Chloramine-T) 於 pH 值小於 8 條件下，反應形成氯化氰 (CNCl)，此化合物與吡啶-丙二醯脲 (Pyridine-barbituric acid) 溶液反應，即可產生紫色物質，使用分光光度計於 570 nm 波長量測其吸光度，可求得水樣中之總氰化物含量。弱酸可解離 (Weak acid dissociable, WAD) 氰化物之發色原理與上述方法相似，但在捐輸流體中不用磷酸，也不使用紫外線照射，而改用磷酸二氫鹽溶液。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、地面水、地下水及廢 (污) 水中總氰化物與弱酸可解離氰化物之檢測。

三、干擾

- (一) 水樣中較大及纖維性之粒子會造成干擾，可使用玻璃棉濾除之。
- (二) 非揮發性干擾物可經由氣體滲透膜移除或降低。
- (三) 水樣貯存及檢測過程中，氧化劑會分解大部分之氰化物，在水樣中添加之硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 或亞砷酸鈉 (NaAsO_2) 等可去除此干擾。

- (四) 硫化物之氧化產物會快速將自由氰化物轉換為硫氰酸鹽 (SCN^-) (尤其於高 pH 值下)，此干擾可於樣品中加入碳酸鉛或醋酸鉛，以產生不溶性硫化鉛 (PbS)，並藉由過濾加以去除。
- (五) 水樣若含高濃度碳酸鹽，在水樣前處理加酸時會產生大量二氧化碳氣體，而干擾水樣之透析；此外，二氧化碳也可能顯著降低吸收液中氫氧化鈉之含量。於水樣中徐徐加入氫氧化鈣 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)，同時攪拌之，使水樣 pH 值上升至 12 至 12.5 之間，俟沈澱完全後，將上澄液倒入樣品瓶中，作為檢測氰化物之用，可排除本項干擾。
- (六) 水樣中之醛類 (Aldehydes) 會使氰化物轉變為氰醇 (Cyanohydrin)，並於水樣透析過程中續轉變為腈類化合物 (Nitrile)，當水樣中醛類濃度大於 0.5 mg/L 時，其所造成的干擾更為顯著。若於每 100 mL 水樣中添加 2 mL 之 3.5% 乙二胺溶液，可去除濃度在 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下之醛類干擾。(註 1)
- (七) 水樣中若含葡萄糖及其他糖類會造成分析上之干擾，尤其是水樣呈高 pH 值時。於每 100 mL 水樣中添加 2 mL 之 3.5% 乙二胺 (Ethylenediamine) 溶液，可除去此項干擾。
- (八) 在水樣透析過程中，水樣中之亞硝酸鹽 (Nitrite) 可能會與有機物物質反應形成氰化氫，同時水樣中之硝酸鹽 (Nitrate) 亦可能還原為亞硝酸鹽，而造成上述干擾。為避免亞硝酸鹽之干擾，可於水樣添加至少 2 g 胺磺酸 (Sulfamic acid)。
- (九) 在水樣透析過程中，含硫化合物 (Sulfur compounds) 可能會分解而釋出 S、 H_2S 或 SO_2 ，吸收液中的 SO_2 會形成亞硫酸鈉 (Na_2SO_3) 而消耗添加接受流體中之氯胺-T。(註 2)
- (十) 總氰化物之干擾：硫化物 (Sulfide) 10 mg/L 及硫氰酸 (SCN^-) 20 mg/L 並不干擾 100 $\mu\text{g CN}^-/\text{L}$ 之測定。已知濃度為 100 $\mu\text{g CN}^-/\text{L}$ 之水樣含有 100 mg $\text{NO}_3^--\text{N}/\text{L}$ 及 20 mg/L 硫氰酸 (SCN^-) 以胺磺酸處理

後，測得氰化物濃度為 138.2 $\mu\text{g/L}$ 。若以乙二胺前處理，水樣雖含有 50 mg/L 之甲醛亦不干擾氰化物之測定。

(十一) 弱酸可解離氰化物之干擾：硫化物 10 mg/L 以及硫氰酸 50 mg/L 並不干擾 100 $\mu\text{g CN}^-$ 之測定。

四、設備與材料

(一) 流動注入分析系統之設備包含下列各樣裝置：

1. 附有樣品環或同等裝置之 FIA 注入閥。
2. 多管式蠕動泵。
3. 流動注入分析設備：具管式加熱套、線上紫外線消化管、矽膠製成之透氣膜與其固定架以及流穿式樣品槽 (Flow cell) 等之 FIA 設備，組裝架構如圖一、二。圖中所示之各管徑體積及相對流率可視實際需要依其相對比例調整。組裝之管材 (除蠕動泵使用 Tygon 管外) 應使用惰性材質，如 TFE (鐵氟龍或同級品)。標示 "UV" 之單元須使用 TFE 管材而以汞放電燈管於 254 nm 照射之。
4. 具 570 nm 波段吸收度之偵測器，光學狹縫寬 10 nm。
5. 含注入閥之控制以及數據擷取系統。

(二) 天平：可精稱至 0.1 mg。

五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則必須為試藥級。若使用其他等級試劑，在使用前須確認該試劑具足夠高之純度，才不致對檢測結果造成影響。

(一) 試劑水：比電阻值 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ，以其配製載流液與所有之溶液。

- (二) 用氮氣吹除載流液與緩衝溶液中之氣體並防止氣泡生成。氮氣之使用壓力為 140 kPa (20 psi)，流經一氮氣除氣管，一升之溶液除氣時間約為一分鐘。
- (三) 乙二胺溶液，3.5%：100 mL 定量瓶中置入約 80 mL 試劑水後再加入 3.5 g 乙二胺 (Ethylenediamine)，以試劑水定量至標線。
- (四) 磷酸捐輸流體溶液 (分析總氰化物)：一升之定量瓶中置入約 700 mL 試劑水後再置入 30 mL 磷酸 (H_3PO_4) 混合後靜置冷卻，然後再加試劑水至標線，每月製備以保新鮮。
- (五) 磷酸二氫鹽捐輸流體溶液 (分析弱酸可解離氰化物)：一升容器中置入 97.0 g 磷酸二氫鉀無水鹽 (KH_2PO_4) 及 975 g 試劑水，以磁子攪拌二小時或直到溶解，以氮除氣。每月製備以保新鮮。
- (六) 氫氧化鈉接受流體、載流液 (Carrier) 以及稀釋液 (分析總氰化物與弱酸可解離氰化物)，0.025 M：一升容器中置入 1.0 g NaOH 與 999 g 試劑水，以磁子攪拌 5 分鐘或直到溶解，以氮除氣。以實驗室用保護膜蓋口。每日製備以保新鮮。
- (七) 磷酸鹽緩衝溶液 (分析總氰化物與弱酸可解離氰化物)，0.71 M：一升容器中置入 97.0 g 磷酸二氫鉀無水鹽及 975 g 試劑水，以磁子攪拌直到溶解。每月製備以保新鮮。
- (八) 氯胺-T 溶液 (分析總氰化物與弱酸可解離氰化物)：在 500 mL 試劑水中置入 3.0 g 氯胺-T 水合物 (Chloramine-T hydrate，分子量 227.65)，以氮除氣。每日製備以保新鮮。

注意：氯胺-T 為空氣敏感固體，建議開封後六個月須丟棄。

- (九) 吡啶-丙二醯脲溶液 (分析總氰化物與弱酸可解離氰化物)：在排煙櫃內，一升容器中置入 15.0 g 丙二醯脲 (Barbituric acid) 與 100 g 試劑水後，再置入 73 g 吡啶 (C_5H_5N) 並攪拌之直到丙二醯脲完全溶

解。加入 18 g 濃鹽酸後再加入 825mL 試劑水混合均勻之。每星期製備以保新鮮。

- (十) 氫氧化鈉溶液，0.04 M：溶解 1.6 g 氫氧化鈉於適量試劑水中，再定容至 1 L。
- (十一) 氫氧化鈉溶液，1 M：溶解 40 g 氫氧化鈉於適量試劑水中，再定容至 1 L。
- (十二) 硫酸溶液，1 + 1：以等體積方式，緩緩將濃硫酸加入攪拌之試劑水中。
- (十三) 羅丹寧指示劑：溶解 0.02 g 對-二甲胺苯羅丹寧 (p-Dimethylaminobenzalrhodanine) 於 100 mL 丙酮。
- (十四) 氯化鈉標準溶液，0.0192 M：溶解 1.122 g 經 105°C 烘乾之一級標準品級氯化鈉於適量試劑水中，再定容至 1 L。
- (十五) 鉻酸鉀指示劑：溶解 5.0 g 鉻酸鉀 (K_2CrO_4) 於適量試劑水中，持續加入硝酸銀溶液，直到生成紅色沈澱為止。靜置 12 小時後過濾之，濾液再以試劑水定容至 100 mL。
- (十六) 硝酸銀滴定溶液，0.0192 M：溶解 3.27 g 硝酸銀於適量試劑水中，再定容至 1 L，貯存於棕色玻璃瓶。使用前以 0.0192 M 氯化鈉溶液標定之，標定方法如下：

精取 0.0192 M 氯化鈉標準溶液 10.0 mL，稀釋至 100 mL，以 1 M 氫氧化鈉溶液調整其 pH 值至 7 至 8，加入 1.0 mL 鉻酸鉀指示劑，以硝酸銀溶液滴定至帶桃紅色之黃色終點；同時以試劑水執行空白試驗。依下式計算硝酸銀溶液之莫耳濃度：

$$\text{硝酸銀溶液莫耳濃度}(M) = \frac{10.0 \times M_1}{A - B}$$

M_1 ：氯化鈉標準溶液莫耳濃度 (M)， $M_1 = 0.0192$ M。

A：氯化鈉標準溶液消耗之硝酸銀溶液體積 (mL)。

B：空白試驗消耗之硝酸銀溶液體積（mL）。

- (十七) 氰化物儲備溶液，100 mg CN⁻/L：一升之定量瓶置入 2.0 g KOH 於約 800 mL 試劑水中，再加入 0.250 g KCN 溶解混合均勻後以試劑水定量至標線（注意：氰化鉀有劇毒，避免皮膚接觸或吸入）每週以已知濃度之硝酸銀溶液標定之。標定方法如下：（如購買濃度經確認之市售標準儲備溶液，並依原廠建議保存方式及保存期限者可不需標定）

精取 25.0 mL 或適當體積之氰化物儲備溶液，以 0.04 M 氫氧化鈉溶液稀釋至 100 mL 或適當體積，加入 0.5 mL 羅丹寧指示劑後，續以已知莫耳濃度之硝酸銀溶液滴定之，直到反應溶液第一次由黃色轉變為橙紅色，即為滴定終點；同時以 0.04 M 氫氧化鈉溶液執行空白試驗。依下式計算氰化物儲備溶液之氰離子濃度：

$$\text{氰化物儲備溶液之氰離子濃度 (mg/L)} = \frac{(C-D) \times M_2 \times 2 \times 26000}{V}$$

M₂：標定後之硝酸銀溶液莫耳濃度（M）。

C：氰化物儲備溶液消耗之硝酸銀溶液體積（mL）。

D：空白試驗消耗之硝酸銀溶液體積（mL）。

V：氰化物儲備溶液取用體積（mL）。

- (十八) 氰化物標準溶液：使用上述（十七）小節之氰化物儲備溶液，再以（六）小節之載流液稀釋到所需求之工作範圍濃度。

(十九) 亞砷酸鈉。（注意：亞砷酸鈉有毒，應避免皮膚接觸及吸入）

(二十) 硫代硫酸鈉。

- (二十一) 醋酸緩衝溶液（pH 4.0）：溶解 27.2 g 醋酸鈉（NaC₂H₃O₂·3H₂O）於 1,000 mL 試劑水，俟完全溶解後，取 9.0 mL 前述溶液與 41.0 mL 之 0.2 M 醋酸溶液（使用試劑水

將 1 mL 冰醋酸 (Glacial acetic acid) 稀釋至 100 mL) 均勻混合。

(二十二) 碘化鉀-澱粉試紙 (KI-starch test paper) 。

(二十三) 醋酸鉛試紙 (Lead acetate test paper) 。

(二十四) MBTH 指示劑：溶解 0.05 g 3-Methyl-2-benzothiazolone hydrazone hydrochloride 於 100 mL 試劑水，若有混濁現象，應過濾之。

(二十五) 氯化鐵氧化劑溶液：溶解 1.6 g 胺磺酸和 1.0 g 氯化鐵 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 於 100 mL 試劑水。

(二十六) 醋酸鉛 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 。

(二十七) 碳酸鉛 (PbCO_3) 。

注意：試劑之劑量配製方式可選擇 "重量/體積" 代替 "重量/重量" 。

六、採樣與保存

(一) 樣品應以塑膠或玻璃容器採集。所有容器採樣前應清潔並潤洗，必要時以酸、試劑水或不含金屬之清潔劑預洗。

(二) 氧化劑測試與處理

1. 當樣品來源或組成分未知，於樣品採集時應測試是否含氧化劑 (例如餘氯) 。

2. 水樣中氧化劑之檢測方法詳述如下：取一小片碘化鉀-澱粉試紙，先以 pH 4 之醋酸緩衝溶液潤溼，將 1 滴水樣置於試紙上，若呈現藍紫色時，即表示水樣中含有氧化劑。

3. 水樣中添加少量硫代硫酸鈉溶液 (0.02 g/L)，重複測試直至試紙不產生變色情形(氧化劑消除)，須避免硫代硫酸鈉過量。也可用亞砷酸鈉溶液 (0.1 g/L) 代替硫代硫酸鈉。

(三) 硫化物測試與處理

1. 當樣品來源或組成分未知，於氧化劑測試與處理後，應測試是否含硫化物。
2. 水樣中硫離子之檢測方法詳述如下：取一小片醋酸鉛試紙，先以 pH 4 之醋酸緩衝溶液潤溼，將 1 滴水樣置於試紙上，若呈暗色或黑色時，即表示水樣中含有硫離子。此時應於水樣中添加醋酸鉛，可克服低濃度硫離子之干擾；當硫離子濃度太高時，為避免使用過多醋酸鉛，致水樣之 pH 值驟降，應改用碳酸鉛。醋酸鉛或碳酸鉛的使用量因水樣而異，添加後須確認水樣不含硫離子，否則水樣中應再重複測試與添加醋酸鉛或碳酸鉛，直到試紙不再變黑。
3. 過濾樣品，以去除硫化鉛沈澱。

(四) 由於大部分之氰化物均呈易反應性及不穩定性，因此水樣採集後宜儘速完成分析，否則在氧化劑與硫化物測試與處理後，應以氫氧化鈉顆粒或氫氧化鈉溶液調整水樣 pH 至 12.0~12.5 (如果要加去氯劑去除干擾時，須先添加去氯劑再調整 pH)。以塑膠瓶採集至少 1 L 水樣，調整 pH 值後置於暗處及 $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 保存，其最長保存期限為 14 天。

(五) 若欲分析水樣中之氯化氰時，應個別採集水樣，不必調整水樣 pH 值，以避免氯化氰在高 pH 值時迅速轉變為氰酸離子 (CNO^-)，並儘速依七、(一)之步驟完成分析。

七、步驟

- (一) 總氰化物測定建立如同圖一，另弱酸可解離氰化物測定建立如同圖二之 FIA 設備組裝架構或同等裝備，並依據本方法及儀器製造廠商之指引所建立之標準操作程序 (SOP) 指示操作。

(二)檢量線製備

- 1.至少應配製 1 空白及包括 5 種不同濃度適當範圍的標準溶液，首先將各標準品樣品，注入定體積之樣品迴路中，然後藉注入閥注入多管式 FIA 載流液內，依設計目的混合、緩衝、反應、加熱、萃取、呈色，最後流經流穿式樣品槽而於 570 nm 波長檢測定量。以標準溶液濃度 (mg/L) 為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製一吸光度對應總氰化物或弱酸可解離氰化物濃度 (mg/L) 之檢量線。
- 2.檢量線確認：完成檢量線製作後，應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度標準品進行確認。

- (三) 水樣中總氰化物與弱酸可解離氰化物濃度之測定：依七、(二) 1. 步驟操作測定序列樣品，並由檢量線求得樣品濃度。

八、結果處理

製作以本 FIA 設備組裝架構所建立氰化物濃度對應 570 nm 吸光度之檢量線，此檢量線為線性，再由檢量線求得水樣中之總氰化物與弱酸可解離氰化物含量。

九、品質管制

- (一) 檢量線：檢量線之相關係數應大於或等於 0.995，檢量線確認相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
- (二) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行一次檢量線查核，以檢量線中間濃度附近的標準溶液進行，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
- (三) 空白樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行 1 次空白樣品分析，空白分析值應小於方法偵測極限之 2 倍。
- (四) 重複樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行 1 次重複樣品分析，其相對差異百分比應在其 10% 以內。

(五) 查核樣品分析：每 10 個或每批次之樣品至少執行 1 個查核樣品分析，並求其回收率。回收率應在 85~115%範圍內。

(六) 添加標準品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行 1 次添加標準品分析，其回收率應在 85~115%範圍內。

十、精密度與準確度

(一) 總氰化物之精密度：注入 7 次 100.0 $\mu\text{g CN}^-/\text{L}$ 標準品得到之相對標準偏差為 1.0%。

(二) 弱酸可解離氰化物之精密度：注入 10 次 200.0 $\mu\text{g CN}^-/\text{L}$ 標準品得到之相對標準偏差為 1.3%。

(三) 總氰化物回收率：各注入 2 次 100.0 $\mu\text{g CN}^-/\text{L}$ 之鐵氰化鉀與亞鐵氰化鉀溶液，二者之平均回收率均為 98%。

十一、參考資料

(一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater, 22nd ed., Method 4500-CN⁻ O&B., pp.4-57~4-58&4-39~4-41, Washington, D.C,USA, 2012.

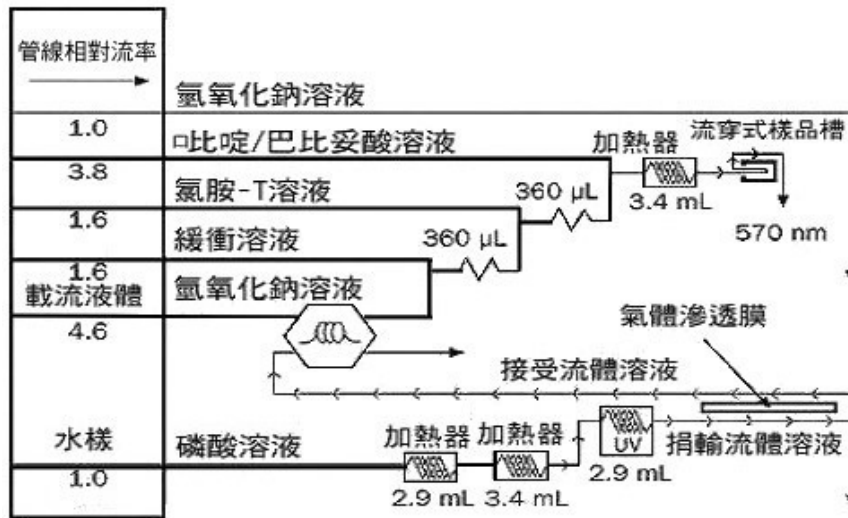
(二) U.S. Environmental Protection Agency. "Definition and Procedure for the Determination of Method Detection Limits." Appendix B to 40 CFR 136 rev. 1.11 amended June 30, 1986. 49 CFR 43430, 1989.

註 1：水樣中醛類之檢測方法詳述如下：取水樣（若水樣為鹼性時，取 10 mL 水樣添加硫酸溶液（1+1）調整其 pH 值，使 pH 小於 8）及試劑水各一滴，分別置於背景為白色之玻璃板上，各添加一滴 MBTH 指示劑及氯化鐵氧化劑溶液，靜置 10 分鐘後，試劑水部分仍呈黃色，而水樣若含醛類時將由淺黃綠色轉變為帶藍色之較深綠色。

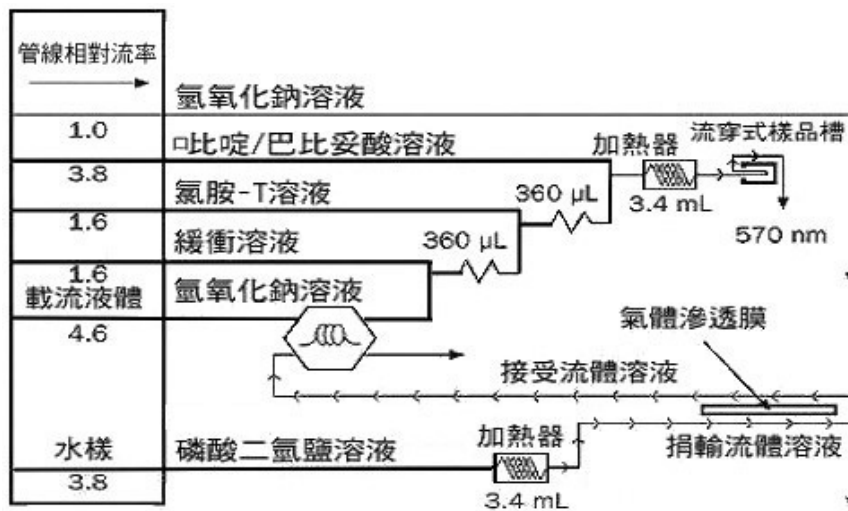
註 2：吸收液中氯胺-T 之檢測方法詳述如下：取一滴吸收液，置於碘化鉀-澱粉試紙，若試紙顏色不變時，即表示吸收液中氯胺-T 不足，應再添加氯胺 T。

註 3：廢液分類處理原則—本檢驗廢液依一般無機廢液處理。

註 4：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。



圖一 水中總氟化物線上 FIA 系統組裝架構



圖二 水中弱酸可解離氟化物線上 FIA 系統組裝架構