

水中氰化物檢測方法－預蒸餾後之流動注入分析比色法

中華民國 107 年 2 月 9 日環署授檢字第 1070000787 號公告
自中華民國 107 年 5 月 15 日生效
NIEA W440.51C

一、方法概要

水樣預先經酸化加熱蒸餾後，氰化氫從水樣中蒸發而被吸收於 0.25 M 氫氧化鈉溶液中。蒸餾液中之氰離子被引入流動注入分析儀 (Flow injection analysis, FIA) 中使氰離子與氯胺-T (Chloramine-T) 在 pH 值 < 8 之條件下反應而被轉化成氯化氰 (CNCl)，再混入吡啶-丙二醯脲 (Pyridine-barbituric acid) 溶液使其反應產生紫色高吸光度之產物，於 570 nm 波長量測其波峰吸光值並定量水樣中之氰化物含量。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、地面水、地下水、放流水及廢（污）水中氰化物之檢測。

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蒸餾步驟移除或降低。
- (三) 水樣貯存及檢測過程中，氧化劑會分解大部分之氰化物。在水樣中添加硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 或亞砷酸鈉 (NaAsO_2)，可去除此干擾。
- (四) 水樣蒸餾時，硫化物會隨氰化物一起蒸餾出來而造成干擾。於氫氧化鈉吸收液中添加醋酸鉛 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 或碳酸鉛 (PbCO_3)，可克服硫離子之干擾。
- (五) 在水樣蒸餾過程中，含硫化合物可能會分解而釋出 S、 H_2S 或 SO_2 ，吸收液中的 SO_2 會形成亞硫酸鈉 (Na_2SO_3) 而消耗添加於吸收液中之氯胺-T (註 1)。
- (六) 在水樣蒸餾過程中，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，可於水樣蒸餾時添加 2 g 胺磺酸 (Sulfamic acid, $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$)
- (七) 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，干擾水樣之蒸餾；此外，二氧化碳也可能降低吸收液中氫氧化鈉之含量。可在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 值上升到 12.0 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。

- (八) 蒸餾時，水樣中之醛類會使氰化物轉變為氰醇(Cyanohydrin)，再轉變為腈類化合物(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(Ethylenediamine, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)溶液，可克服濃度高達 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之醛類干擾 (註 2)。
- (九) 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% 乙二胺溶液，可除去此項干擾。

四、設備與材料

- (一) 加熱蒸餾裝置：詳見方法 NIEA W410，亦可使用方法 NIEA W462 之小型蒸餾設備 (註 3)。
- (二) 流動注入分析儀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：具管式加熱套與流穿式樣品槽(Flow cell)之 FIA 設備，組裝架構如圖一。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)。
 4. 具 570 nm 波段吸收度之偵測器，帶通(band pass)寬 10 nm。
 5. 含注入閥之控制以及數據擷取系統。
- (三) 天平：可精稱至 0.1 mg。
- (四) 過濾裝置：適用之過濾漏斗。
- (五) 碘化鉀-澱粉試紙(KI-starch test paper)。
- (六) 醋酸鉛試紙(Lead acetate test paper)。

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。下述試劑 (二) 至 (十一) 係測試干擾或去除干擾用

藥劑。

- (一) 試劑水：比電阻值 $\geq 16 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 之純水，作為載流液並以其配製所有之溶液。
- (二) 亞砷酸鈉。（注意：亞砷酸鈉有毒，應避免皮膚接觸及吸入）。
- (三) 硫代硫酸鈉。
- (四) 醋酸緩衝溶液，pH 4.0：溶解 146 g 無水醋酸鈉($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)，或 243 g 醋酸鈉($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)於 400 mL 試劑水，俟完全溶解後，加 480 g 濃醋酸，以試劑水稀釋至 1L。
- (五) 醋酸鉛。
- (六) 碳酸鉛。
- (七) 氫氧化鈣。
- (八) 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。
- (九) 胺磺酸。
- (十) 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。
- (十一) 乙二胺溶液，3.5%：取乙二胺 3.5 mL，以試劑水定容至 100 mL。
- (十二) 氫氧化鈉溶液，1 M：溶解 40 g 氫氧化鈉(NaOH)於適量試劑水中，再定容至 1 L。
- (十三) 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。
- (十四) 氯化鎂溶液，2.52 M：溶解 510 g 氯化鎂($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)於適量試劑水中，再定容至 1 L。
- (十五) 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。
- (十六) 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。
- (十七) 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。

- (十八) 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。
- (十九) 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 值到 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)。

- (二十) 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，1 L 之溶液除氣時間約為 1 分鐘。
- (二十一) 載流液(Carrier) / 氫氧化鈉溶液，0.25 M：在 1 L 塑膠容器中置 10.0 g 氫氧化鈉於 1.00 L 試劑水中。
- (二十二) 磷酸鹽緩衝溶液，0.71 M：在 1 L 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，以磁子攪拌直到溶解。每月製備以保新鮮。
- (二十三) 氯胺-T 溶液：在 500 mL 試劑水中置入 2.0 g 氯胺-T 水合物(Chloramine-T hydrate, 分子量 227.65)，每日製備以保新鮮。
- (二十四) 吡啶-丙二醯脲溶液：在抽氣櫃內，於 1 L 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)攪拌直到丙二醯脲完全溶解。加入 18 g 濃鹽酸後再加入 825 g 試劑水混合均勻之。每週製備以保新鮮。
- (二十五) 氰化物儲備溶液，100 mg CN⁻/L：在 1 L 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：

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

M_2 ：標定後之硝酸銀溶液莫耳濃度(M)。

C：氰化物儲備溶液消耗硝酸銀溶液體積(mL)。

D：空白試驗消耗硝酸銀溶液體積(mL)。

V：氰化物儲備溶液取用體積(mL)。

(二十六) 氰化物標準溶液：使用上述(二十五)小節之氰化物儲備溶液，再以(二十一)小節之載流液稀釋到所需求之工作範圍濃度。

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) 氧化劑測試與前處理

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(如 Cl_2 、 MnO_2 及 NaOCl 等)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 I 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(每 1 L 水樣中添加 0.02 g)，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(NaAsO_2)，每 1 L 水樣中添加 0.1 g，

代替硫代硫酸鈉。

(三) 硫化物測試與前處理

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(S^{2-})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. 靜置俟沈澱後，取上澄液或過濾樣品，以去除硫化鉛沈澱。

(四) 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 到 12.0 至 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) 後，置於暗處及 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 保存，其最長保存期限為 14 天。

(五) 若欲分析水樣中之氯化氰 (註 4) 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、(三) 1. 步驟完成分析。

七、步驟

(一) 手動酸化加熱蒸餾步驟(註 5)詳見方法 NIEA W410，亦可使用方法 NIEA W462。

(二) 建立如同圖一之 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。

(三) 檢量線製備

1. 至少應配製 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。

- (四) 水樣中氰化物濃度之測定：依七、(三) 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，再依下式計算水樣中氰化物之濃度：

$$\text{水樣中氰化物濃度 (mg/L)} = C \times \frac{V_2}{V_1} \times F$$

C：檢量線求得之氰化物濃度(mg/L)

V₁：水樣前處理時取用之原水樣體積(mL)

V₂：水樣前處理後吸收液之體積(mL)

F：呈色反應時之稀釋倍數

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 ±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 1 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 ±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 次重覆分析，其差異百分比應在其 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 次查核樣品分析，並求其回收率。回收率應在 85 至 115% 範圍內。
- (六) 添加樣品分析：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 至 115% 範圍內。

十、精密度與準確度

回收率與相對標準偏差：單一實驗室在特定基質之研究結果，見表一。

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 - A, B, C, D & N, pp. 4 - 37 ~ 4 - 43 & 4 - 55 ~ 4 - 56 , APHA, Washington, DC, USA, 2012.

(二) 行政院環境保護署，水中氰化物檢測方法—分光光度計法 NIEA W410.53A，中華民國 102 年。

(三) 行政院環境保護署，水中總氰化物檢測方法—分立式分析系統比色法 NIEA W462. 50B，中華民國 105 年。

註 1：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-澱粉試紙上，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 2：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 10mL 水樣添加硫酸溶液（1+1）調整其 pH 值，使 pH < 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，靜置十分鐘後，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 3：若使用方法 NIEA W462 之小型蒸餾設備進行，所添加之相關試劑，須酌量減為方法 NIEA W410 加藥量之 1/10，蒸餾樣品取用樣量為 50 mL 或適當體積（設為 V_1 ）稀釋至 50 mL，另取 50 mL（設為 V_2 ）之 0.25 M 氫氧化鈉溶液為吸收液，置於曝氣吸收瓶中。

註 4：氯化氰為毒性氣體，應避免吸入人體。

註 5：有些和氰化物之複合物的結合力很強，若蒸餾一小時仍未獲得理想之回收率時，可使用新的氫氧化鈉吸收液，再次蒸餾一小時，以提高回收率。

註 6：廢液分類處理原則 — 本檢驗廢液依一般無機廢液處理。

註 7：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。

表一 單一實驗室對特定基質水樣之檢測結果

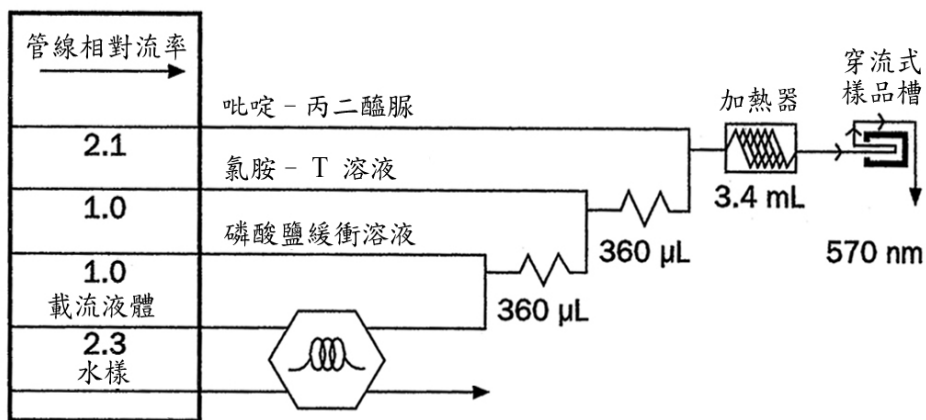
樣品種類	樣品/空白	已知添加濃度 mg CN ⁻ /L	回收率 %
廢水處理廠 進水口水樣	參考樣品*	—	94
	空白 ⁺	0.050	96
		0.10	96
	取樣點 A [‡]	0.0	—
		0.010	104
		0.020	104
	取樣點 B [‡]	0.0	—
		0.010	101
		0.020	106
	取樣點 C [‡]	0.0	—
		0.10	103
		0.20	108
廢水處理廠 出水口水樣	參考樣品*	—	95
	空白 ⁺	0.050	88
		0.10	95
	取樣點 A [‡]	0.0	—
		0.010	112
		0.020	106
	取樣點 B [‡]	0.0	—
		0.10	110
0.20		105	

		0.0	—
	取樣點 C [‡]	0.010	101
		0.020	106
垃圾掩埋場 滲漏水	參考樣品*	—	98
	空白 ⁺	0.050	96
		0.10	98
垃圾掩埋場 滲漏水	取樣點 A [‡]	0.0	—
		0.050	114
		0.10	106
	取樣點 B [‡]	0.0	—
		0.050	104
		0.10	104
	取樣點 C [‡]	0.0	—
		0.050	103
		0.10	107

*. 美國環保署品管樣品，0.498 mg CN/L，稀釋 5 倍。

+. 重複樣品。

‡. 樣品稀釋 5 倍，未添加已知濃度者測定 4 次，添加已知濃度者測定 2 次。重複樣品間相對差異值為 < 0.5%。



圖一 水中氰化物之 FIA 系統組裝架構