

水中氰化物檢測方法—分光光度計法

中華民國 107 年 2 月 9 日環署授檢字第 1070000790 號公告
自中華民國 107 年 5 月 15 日生效
NIEA W410.54A

一、方法概要

水中氰化物經酸化加熱蒸餾時，氰離子反應生成氰化氫(HCN)再經氣滌(Purging)方式被吸收於氫氧化鈉溶液中，在 pH 值小於 8 的情況下，氰離子會與氯胺-T(Chloramine-T)反應形成氯化氰(CNCl)，且不會再進一步水解成氰酸離子(CNO⁻)，若續在此反應溶液中加入吡啶-丙二醯脲(Pyridine-barbituric acid)試劑即可產生紫色產物，使用分光光度計在波長 578 nm 處測其吸光度，即可求得水樣中氰化物濃度。

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(Na₂S₂O₃)或亞砷酸鈉(NaAsO₂)等，可去除此干擾。
- (二) 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(Pb(CH₃COO)₂·3H₂O)或碳酸鉛(PbCO₃)，可克服硫離子之干擾。
- (三) 在水樣蒸餾過程中，含硫化合物(Sulfur compounds)可能會分解而釋出 S、H₂S 或 SO₂，吸收液中的 SO₂ 會形成亞硫酸鈉(Na₂SO₃)而消耗添加於吸收液中之氯胺-T。(註 1)
- (四) 在水樣蒸餾過程中，水樣中之亞硝酸鹽(Nitrite)可能會與有機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, NH₂SO₂OH)。
- (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，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(Ca(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，可排除本項干擾。

- (六) 蒸餾時，水樣中之醛類(Aldehydes)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(Ethylenediamine, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)溶液，可去除濃度在 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下之醛類干擾。(註 2)
- (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% 乙二胺溶液，可除去此項干擾。

四、設備與材料

- (一) 蒸餾設備，如圖一所示，包括下列組件(亦可使用 NIEA W462 之小型蒸餾設備，註 3)：
1. 雙頭蒸餾瓶：容積 1 L 之改良式 Claissen 蒸餾瓶，附 Allihn 水冷式冷凝管。
 2. 氣體吸收管：3.8 cm (內徑) \times 20 cm (長) 之試管或大小類似之試管，附玻璃製曝氣管(Gas-dispersion tube)。
 3. 加熱裝置：可控溫且附有外罩之電熱器。
 4. 抽氣裝置：抽氣泵及抽氣瓶。
- (二) 微量滴定管：經校正之自動微量滴定器或刻度小於或等於 0.01 mL 之滴定管。
- (三) 分光光度計：使用波長 578 nm，附 1、2、5 cm 或更長光徑之樣品槽。
- (四) 排煙櫃。
- (五) 天平：可精秤至 0.1 mg。
- (六) 過濾裝置：適用之過濾漏斗。
- (七) 碘化鉀-澱粉試紙(KI-starch test paper)。
- (八) 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 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 之純水。
- （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（I），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 1 L。
- （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(K₂CrO₄)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：

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

M₁：氯化鈉標準溶液莫耳濃度(M)，M₁=0.0192 M。

A：滴定時氯化鈉標準溶液消耗硝酸銀溶液之體積(mL)。

B：滴定時空白試驗消耗硝酸銀溶液之體積(mL)。

- (二十) 醋酸緩衝溶液(II)，pH 4.5：溶解 82 g 醋酸鈉(NaC₂H₃O₂·3H₂O)於 100 mL 試劑水，俟完全溶解後，加入冰醋酸均勻混合，並將 pH 調至 4.5，約需加入冰醋酸 100 mL。
- (二十一) 氯胺-T 溶液：溶解 1.0 g 氯胺-T 於 100 mL 試劑水，置於 4°C 冷藏。本溶液應於每週重新配製。
- (二十二) 吡啶-丙二醯脲試劑：取 15 g 丙二醯脲(Barbituric acid)置於 250 mL 量瓶中，以適量試劑水淋洗量瓶內壁並溼潤丙二醯脲後，加入 75 mL 吡啶(C₅H₅N)，使混合均勻，續加

入 15 mL 濃鹽酸，均勻混合後冷卻至室溫，再以試劑水定容至 250 mL。本試劑冷藏並保存於棕色瓶可穩定 6 個月，如產生沈澱時，應重新配製。

- (二十三) 氰化物儲備溶液：溶解 1.255 g 氰化鉀及 0.8 g 氫氧化鈉於 500 mL 試劑水（注意：氰化鉀有劇毒，避免皮膚接觸或吸入）（此溶液 1 mL \doteq 1 mg CN^- ）。每週以已知莫耳濃度之硝酸銀溶液標定，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：

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

M_2 ：硝酸銀溶液之莫耳濃度(M)。

C：滴定時儲備溶液消耗硝酸銀溶液之體積(mL)。

D：滴定時空白試驗消耗硝酸銀溶液之體積(mL)。

V：滴定時使用之氰化物儲備溶液體積(mL)。

- (二十四) 氰化物中間溶液：精取 10.0 mL 儲備溶液，以 0.04 M 氫氧化鈉溶液定容至 1 L。本溶液應於每一工作日重新配製（此溶液 1 mL \doteq 10 $\mu\text{g CN}^-$ ）。

- (二十五) 氰化物標準溶液 (I)：精取氰化物中間溶液 20.0 mL，以 0.04 M 氫氧化鈉溶液定容至 100 mL。本溶液應於每一工作日重新配製。（此溶液 1 mL \doteq 2 $\mu\text{g CN}^-$ ）。

- (二十六) 氰化物標準溶液 (II)：精取氰化物中間溶液 5.0 mL，以 0.04 M 氫氧化鈉溶液定容 250 mL。本溶液應於每一工作日重新配製。（此溶液 1 mL \doteq 0.2 $\mu\text{g CN}^-$ ）

注意事項：本方法使用之部分試劑具有毒性，對人體健康

有害，故應於排煙櫃內進行實驗。

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(I)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，並儘速依七、(二) 2.至 4.步驟完成分析。

七、步驟

(一) 水樣蒸餾

1. 取 500 mL 或適當體積水樣 (設為 V_1 mL) 稀釋至 500 mL (若水樣中氰化物濃度大於 10 mg/L 時，應以試劑水稀釋)，置於蒸餾瓶。
2. 取 10 mL 1 M 氫氧化鈉溶液 (吸收液)，置於氣體吸收管內。若需要維持適當高度時，可加入試劑水，但吸收液之總體積勿大於 225 mL。若預知水樣蒸餾時會有硫離子進入吸收液，可於吸收液中加入 50 mg 以上之碳酸鉛粉末，使硫離子形成硫化鉛沈澱，以避免干擾。
3. 依圖一所示在排煙櫃中組合蒸餾裝置 (亦可使用 NIEA W462 之小型蒸餾設備)，調整抽氣泵之抽氣速率，使蒸餾瓶內之進氣速率為每秒鐘 1 個氣泡，若前述進氣速率無法抑制蒸餾瓶中之 HCN 逆流至薊形漏斗 (進氣管) 時，宜提高進氣速率為每秒鐘 2 個氣泡，並應保持氣體吸收管內吸液之液面在抽氣時僅高出原液面 6.5 至 10 mm。水樣蒸餾時應維持穩定的抽氣速率。
4. 由進氣管添加 2 g 胺磺酸於蒸餾瓶中，以試劑水淋洗管壁。
5. 由進氣管注入 50 mL 硫酸溶液 (1+1)，以試劑水淋洗管壁後，通氣 3 分鐘使蒸餾瓶內反應溶液均勻混合。
6. 續由進氣管注入 20 mL 氯化鎂溶液，以蒸餾水淋洗管壁。(此時可能會有沈澱產生，但在加熱時會被溶解)。
7. 迅速加熱至沸騰，但勿使蒸餾瓶內容物沸漲至冷凝管或使蒸氣上升至冷凝管之中段。加熱迴流之速率以冷凝管口每分鐘滴下 40 至 50 滴冷凝液為宜。
8. 加熱迴流至少一小時 (註 5)。停止加熱後仍須維持抽氣狀態，冷卻 15 分鐘後，將吸收液倒入 250 mL 量瓶。
9. 以試劑水淋洗連接管及氣體吸收管，洗液併入上述量瓶中，以試劑水稀釋至刻度 (設為 V_2 mL)。

(二) 檢量線製備

- 1.取氰化物標準溶液 (I) 或 (II)，配製至少 5 種不同濃度的檢量線標準溶液，其濃度範圍如 0.01 至 0.2 mg/L，或其他適當範圍，分別置於 50 mL 量瓶中，以 0.04 M 氫氧化鈉溶液稀釋至 25 mL。
- 2.加入 1.0 mL pH 4.5 之醋酸緩衝溶液(II)，均勻混合。
- 3.加入 2.0 mL 氯胺-T 溶液，覆上瓶蓋，上下顛倒使混合均勻，靜置 2 分鐘後，立刻加入 5 mL 吡啶-丙二醯脲試劑，和緩地搖盪使混合均勻，以試劑水定容至 50 mL (設為 V_4 mL)，搖盪使混合均勻。
- 4.於 8 至 15 分鐘內，以分光光度計在波長 578 nm 處測定吸光度。
- 5.繪製吸光度對應氰化物濃度(mg/L)之檢量線。
- 6.檢量線確認：檢量線製備完成，應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度來作確認。

(三) 水樣中氰化物濃度之測定

繼續七、(一) 9 之步驟，取適當體積 (5 至 25 mL，設為 V_3 mL) 七、(一) 9 所述之已稀釋吸收液，置於 50 mL 量瓶中，以 0.04 M 氫氧化鈉溶液稀釋至 25 mL。依上述七、(二) 2 至 4 步驟操作，並由檢量線求得氰化物濃度。

八、結果處理

經分光光度計測得之樣品吸光度可由檢量線求得氰化物濃度，依下式計算水樣中氰化物之濃度：

$$\text{水樣中氰化物濃度 (mg/L)} = C \times \frac{V_2}{V_1} \times \frac{V_4}{V_3}$$

C：檢量線求得之氰化物濃度(mg/L)。

V_1 ：水樣前處理時取用之原水樣體積(mL)。

V_2 ：水樣前處理後吸收液之最終定容體積(mL)。

V_3 ：呈色反應時取用之吸收液體積，5 至 25 mL。

V₄：呈色反應時反應溶液之最終定容體積，50 mL。

九、品質管制

- (一) 檢量線：每次樣品應重新製作檢量線，其線性相關係數（r 值）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：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次空白樣品分析，空白分析值應小於 2 倍方法偵測極限。
- (四) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。
- (五) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次查核樣品分析，回收率應在 80 至 120% 範圍內。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次添加樣品分析，其回收率應在 75 至 125% 範圍內。

十、精密度與準確度

國內單一實驗室在不同工作日以試劑水及河川水各執行 7 次添加分析所得之回收率及相對標準偏差如下表所示：

樣品基質	添加濃度 (mg/L)	平均回收率 %	相對標準偏差 %
試劑水	0.01*	95.5	3.67
河川水	0.01	88.1	7.51

*每工作日品管樣品標定值略有不同。

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, 22 nd ed., Method

4500-CN- A,B,C,D and E, pp.4-37~4-45, Washington, DC, USA, 2012.

(二) 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。

(三) 行政院環境保護署，飲用水中氰化物及酚類之檢驗法，EPA-83-1103-09-02-2，中華民國 83 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，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 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。

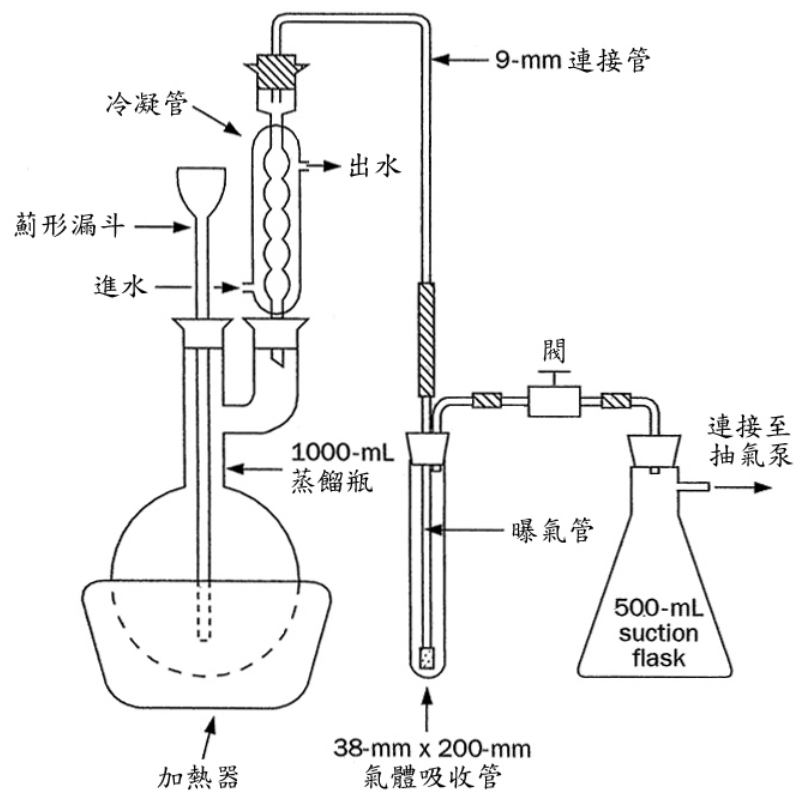
註 3：若使用 NIEA W462 之小型蒸餾設備進行，所添加之相關試劑，須酌量減為本方法加藥量之 1/10，蒸餾樣品取用樣量為 50 mL 或適當體積（設為 V_1 ）稀釋至 50 mL，另取 50 mL（設為 V_2 ）之 0.25 M 氫氧化鈉溶液為吸收液，置於曝氣吸收瓶中。蒸餾步驟結束，俟冷卻後，移開吸收曝氣瓶，關閉抽氣泵，取出吸收液。

註 4：氯化氰為毒性氣體，應避免吸入人體。

註 5：有些金屬和氰化物螯合成結合力很強之複合物，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—本檢驗廢液依氰化物廢液處理。

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。



圖一 氰化物蒸餾裝置之圖例