



氰化鉀化學製劑檢測方法－吡啶比色法／原子吸收光譜法

中華民國94年11月30日環署檢字第0940097070號公告
自公告日起實施
NIEA T405.11C



一、方法概要

氰化鉀化學製劑樣品經酸化轉為氰化氫，蒸餾出後，被吸收於氫氧化鈉溶液中，此氰化物之濃度可用吡啶比色法測定之。

此法係將氯胺-T (Chloramine-T) 加入收集之蒸餾溶液中，與氰離子作用，生成氯化氰 (CNCl) 後，再加入吡啶－巴比妥酸試劑 (Pyridine-barbituric acid reagent)，生成紅藍色複合物後，使用分光光度計於波長578nm處測其吸光度並定量之〔注意氯化氰 (CNCl) 係有毒氣體，避免吸入！〕

氰化鉀中鉀離子含量之測定係將樣品溶解於鹼性溶液後，直接吸入原子吸收光譜儀，於波長766.5nm處測其吸光度並定量之。

二、適用範圍

吡啶比色法適用於氰化鉀化學製劑中氰離子濃度範圍0.02~1.0mg/L樣品之檢驗。
原子吸收光譜法適用於氰化鉀化學製劑中鉀離子濃度高於0.2mg/L以上樣品之檢驗。

三、干擾

註：去除干擾時，必須在排煙櫃內操作，並應避免吸入氣體而致中毒。

- (一) 樣品溶液中如有氧化劑（如氯）存在時，會將大部分的氰化物分解。其測試方法是取一滴溶液滴在一小片先以pH4的醋酸緩衝溶液潤濕後的碘化鉀－澱粉試紙上，如試紙呈藍色則表示需先行處理，可在樣品溶液中加入適量（每250mL樣品中不得大於0.025g）硫代硫酸鈉，再依上述方法測試。
- (二) 樣品溶液中如有硫化物存在時，會將氰離子轉變為硫氰離子。其測試方法是取一滴溶液滴在以pH4的醋酸緩衝溶液潤濕後的醋酸鉛試紙上，如試紙呈黑色，可在樣品溶液中加入碳酸鉛（粉末），再依上述方法測試，直至試紙不再呈黑色反應。過濾除去沈澱物（PbS）後，再將pH值升高至12.7~13.0間。
- (三) 硝酸鹽及亞硝酸鹽可能形成干擾，可加入50mL 0.4N胺基磺酸（Sulfamic acid）後，才進行蒸餾。
- (四) 脂肪酸蒸餾出後於鹼性溶液中形成皂化，使滴定終點不易辨別。可在抽風櫥操作將樣品以醋酸溶液稀釋1+9並調整pH至6.0~7.0，然後以水樣五分之一體積之有機溶劑如：異辛烷、正己烷或氯仿萃取一次，以除去脂肪酸之干擾。萃取完後，隨即加入氫氧化鉀溶液，使pH值大於12。
- (五) 其他如碳酸鹽、醛類、醣類等也會干擾氰離子之測定。
- (六) 陰離子如Cl⁻、SO₄²⁻以及HCO₃⁻若大量存於樣品時，會干擾鉀離子之測定，可加入Li⁺溶液，以抑制干擾。

四、設備

- (一) 氰鹽蒸餾設備（含抽氣裝置）：如圖一。
- (二) 分光光度計：使用波長578nm。

(三) 原子吸收光譜儀：使用波長766.5nm；狹縫為0.7nm。

(四) 移液吸量管：1mL,2mL,5mL,10mL,20mL,50mL。

五、試劑

(一) 溶劑

1.蒸餾水或同等級之純水。

2.0.04M氫氧化鈉溶液：溶解1.6g氫氧化鈉於蒸餾水，稀釋至1000mL。

3.0.25M氫氧化鈉溶液：溶解10g氫氧化鈉於蒸餾水，稀釋至1000mL。

4.1M氫氧化鈉溶液：溶解40g氫氧化鈉於蒸餾水，稀釋至1000mL。

5.氯化鎂溶液：溶解510g氯化鎂（ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ）於蒸餾水，稀釋至1000mL。

6.硫酸溶液：1+1。

7.羅丹寧指示劑：溶解0.02g對二甲胺基苯叉羅丹寧（P-dimethylaminobenzalrhodanine）於100mL丙酮。

8.0.0192M氯化鈉標準溶液：在1000mL量瓶內，溶解1.122g無水氯化鈉（先於140°C乾燥一夜）於蒸餾水，稀釋至刻度。

9.鉻酸鉀指示劑：溶解5.0g鉻酸鉀於少量蒸餾水，加入硝酸銀滴定溶液，直至生成紅色沈澱；靜置12小時過濾，將濾液以蒸餾水稀釋至100mL。

10.0.0192M硝酸銀滴定溶液：在1000mL量瓶內，溶解3.27g硝酸銀於蒸餾水，稀釋至刻度，貯存於棕色玻璃瓶；可用已知濃度（如0.0192M）之氯化鈉標準溶液標定之。

標定方法如下：

精取氯化鈉標準溶液10.0mL，以蒸餾水稀釋至100mL，加入1.0mL鉻酸鉀指示劑，以硝酸銀滴定溶液滴定至帶桃紅色之終點；同時以蒸餾水作空白試驗，再以下式計算，求得本硝酸銀滴定溶液之莫耳濃度。

$$\text{經標定硝酸銀滴定溶液之莫耳濃度 } M = \frac{10.0 \times M_1}{A - B}$$

M_1 ：氯化鈉標準溶液莫耳濃度

A：氯化鈉標準溶液消耗硝酸銀滴定溶液之體積（mL）

B：空白試液消耗硝酸銀滴定溶液之體積（mL）

11.氰鹽儲備溶液（應在排煙櫃中進行）：溶解約2.51g氰化鉀及1.6g氫氧化鈉於1L蒸餾水；1mL約含有1mg CN^- 。（註：氰化鉀有毒，應避免吸入或直接接觸。）其標定方法如下：取適量此儲備溶液（ V_1 mL）用0.04MNaOH稀釋至一定體積（ V_2 mL）後，取出適量（ V_3 mL），加入0.5mL羅丹寧指示劑後，用經標定之硝酸銀溶液（濃度為M莫耳/升）滴定至指示劑剛由澄清的淡黃色轉為淡黃粉紅色，所需硝酸銀之體積為AmL。以含有相同量之氫氧化鈉之溶液作空白試驗，所需硝酸銀之體積為BmL。此氰鹽儲備溶液的濃度

$$(\text{mg/L } CN^-) = \frac{(A - B) \times M \times 2 \times 26 \times 1000}{V_1} \times \frac{V_2}{V_3}$$

12.氰鹽中間溶液：取適量（如10.0mL）氰鹽儲備溶液放入1000mL量瓶內，以0.04M氫氧化鈉溶液稀釋至刻度；使濃度靠近1.00mL=10.0 $\mu\text{g}CN^-$ ，使用前配製。

13.氰鹽標準溶液：取10.0mL氰鹽中間溶液在100mL量瓶內，以0.04M氫氧化鈉溶液稀釋至刻度；1.00mL=1.00 $\mu\text{g}CN^-$ ，每天配製。

14.氯化鉀儲備溶液：秤取1.9066g之氯化鉀，以蒸餾水稀釋至1000mL。

15. 1M磷酸二氫鈉溶液，溶解138g磷酸二氫鈉 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 於1L蒸餾水，貯存於冰箱，每週配製。
16. 氯胺-T (Chloramine-T) 溶液：溶解1.0g氯胺-T白色水溶性粉末於100mL蒸餾水，貯存於冰箱中，每週配製。
17. 吡啶—巴比妥酸試劑 (Pyridine-barbituric acid reagent)：在250mL量瓶內，放15.0g巴比妥酸，以少量並足以將巴比妥酸潤濕之蒸餾水沖洗量瓶內壁。加入75.0mL吡啶，混合均勻後，以蒸餾水稀釋至刻度。配製本試劑時，最後之稀釋步驟，需以蒸餾水稀釋至接近250mL之刻度，才可見溶液頓時澄清。本試劑之安定性約為一個月，若有沈澱出現應棄置，重新配製。

(二) 作業安全

1. 氰化物由吸入、食入和皮膚接觸都具有高度毒性。氰化物與酸反應會放出氫氰酸，係劇毒物。必需在排煙櫃內操作。
2. 使用個人呼吸裝置和安全緊密的服裝、橡膠手套。
3. 洗滌以及廢液須依照有毒溶液之銷毀程序作業。

六、採樣及保存

- (一) 樣品運送過程：樣品必需放在耐壓之密閉容器內。必需在排煙櫃內開啟。
- (二) 液體採樣量視濃度而定，約需1L。因氰離子不穩定，應於採液體樣品後儘速檢驗。如需貯存，則加入氫氧化鈉調整水樣之pH值至12.0~12.5於4°C冷藏。樣品應貯存於高密度聚乙烯瓶內，避免使用玻璃器皿。
- (三) 樣品若含有氧化劑，按照三、(一)之方法除去。

七、步驟

(一) 樣品前處理：

1. 精秤樣品約1.5g以蒸餾水稀釋至500mL (設為 V_1 mL)，置於蒸餾瓶；取50.0mL 0.25M氫氧化鈉溶液置於氣體吸收管，連接蒸餾裝置如圖一。
2. 調整抽氣，使空氣進入蒸餾瓶之流動速率為每秒1~2氣泡；蒸餾時空氣流動速率必須防止水樣逆流至進氣管，同時氣體吸收管中之液面僅能高於抽氣前蒸餾液面約6.5~10mm。
3. 從進氣管中緩慢加入50mL 1+1 (V:V) 硫酸溶液，以蒸餾水沖洗管壁，抽氣3分鐘，使蒸餾瓶中物質混合均勻。
4. 從進氣管中加入20mL氯化鎂試劑，以蒸餾水沖洗管壁。
5. 加熱迴流至少1小時，冷凝管口迴流速率為每分鐘約40~50滴。
6. 停止加熱並繼續抽氣15分鐘後，將氣體吸收液倒入250mL之量瓶。
7. 以蒸餾水沖洗連接管及氣體吸收管，將洗液併入上述量瓶，以蒸餾水稀釋至刻度 (稱為吸收液，其體積設為 V_2 mL)。

(二) 氰離子比色法：

1. 檢量線製備：

分別精取1.00, 2.00, 5.00, 10.0, 15.0, 20.0mL 氰鹽標準溶液，使含有約0.2至6 μgCN^- ，以0.04M氫氧化鈉溶液稀釋至20.0mL置於50.0mL量瓶內，再依下列步驟(二) 2~4操作，讀取吸光度，同時以相同體積之0.04M氫氧化鈉溶液依步驟(二) 2~4作空白試驗，繪製吸光度與氰離子濃度之檢量線。

2. 加入4.0mL磷酸二氫鈉溶液，充分混合。(使pH約達6.5) 記錄其體積。

- 3.加入2.0mL氯胺-T溶液，以水平方向旋轉搖動使均勻混合後，立刻加入5.0mL吡啶—巴比妥酸試劑，以水平方向慢慢搖動，使之勻混合。再以純水稀釋至刻度，充分混合。
- 4.自加入吡啶—巴比妥酸試劑起15分鐘內，以分光光度計於波長578nm處讀取吸光度。
- 5.取適量吸收液（設為 V_3 mL）（必要時需作多次稀釋），以0.04M氫氧化鈉溶液稀釋至20.0mL，置於50mL量瓶內。依上述步驟（二）2~4操作，並作空白試驗後，由檢量線求得氰離子含量， A （ μg ）。

（三）鉀離子檢驗法

- 1.取氯化鉀儲備液10.0mL，以蒸餾水稀釋至100mL，作為標準溶液。
- 2.分別取氯化鉀標準溶液0.50,1.0,2.0,3.0,4.0mL，以蒸餾水稀釋至100mL。
- 3.直接以原子吸收光譜儀於766.5nm測其吸光度，並繪製吸光度與濃度之檢量線。
- 4.取適量（約0.5~1.0g）樣品，以蒸餾水稀釋至適當體積使其濃度落於檢量線範圍內，以原子吸收光譜儀於波長766.5nm處測其吸光度，由檢量線決定樣品中鉀離子濃度。
- 5.若樣品為化學原料以0.04MNaOH調整pH>12後，再以蒸餾水稀釋。

八、結果處理

（一）氰離子濃度：

$$\text{氰離子濃度 (mg/L)} = \frac{A}{V_1} \times \frac{V_2}{V_3}$$

A ：由檢量線求得氰離子含量（ μg ）

V_1 ：未蒸餾前，在蒸餾瓶中水樣之體積（mL）

V_2 / V_3 ：稀釋倍數， V_2 和 V_3 用相同單位（如mL）表示

（二）鉀離子濃度：

從標準溶液配製之檢量線，求得樣品中鉀離子濃度，再依不同稀釋倍數換算樣品中鉀離子之真實濃度。

九、品質管制

- （一）由已知濃度之儲備溶液，以鹼液稀釋至所需之幾種濃度後，作一標準檢量線，作為樣品定量之依據，每工作日選擇檢量線上的一個濃度作檢量線校正，其吸光度相對偏差值在 $\pm 15\%$ 以上時需重新配製檢量線。
- （二）在樣品分析之同時，須有一組為空白樣品，此試驗之目的是用來查核前處理過程中是否遭受污染。
- （三）每批或每組樣品中須作1~2個重複分析，若樣品數目超過10個時，在每10個樣品中須再作一個重複分析，由測試結果了解此實驗室所得之精密度。
- （四）以另一標準品及試劑配製查核標準品，依檢驗步驟計算其回收率（ r ），以確保分析結果之可信度。

$$r(\%) = 100 \times \left(\frac{\text{實測值}}{\text{理論值}} \right)$$

- （五）購買已被確認濃度之品質管制查核樣品，用以檢查方法之準確度，若經分析結果超過該查核樣品之容許偏差範圍以上時，則需重新查核每一個實驗步驟，找尋問題發生之原因並解決之。
- （六）分析任何一批或一組樣品時必須作樣品添加分析，若一批或一組樣品的數目超過10個時，至少每10個樣品須作一個樣品添加分析，且其添加回收率（ R ）需落在80~120%之間。

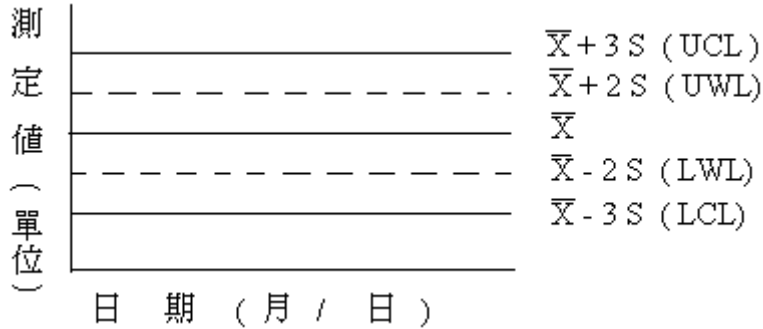
$$R (\%) = 100 \times \frac{(A - B)}{T}$$

A：樣品及添加已知濃度標準溶液之分析值

B：樣品之背景濃度值

T：樣品中添加標準溶度液濃值

(七) 分析樣品時，依樣品之濃度（或吸光度）及其相對標準偏差（S）製作管制圖表。



$$\text{管制上限值UCL} = \bar{X} + 3S$$

$$\text{警告上限值UWL} = \bar{X} + 2S$$

$$\text{警告下限值LWL} = \bar{X} - 2S$$

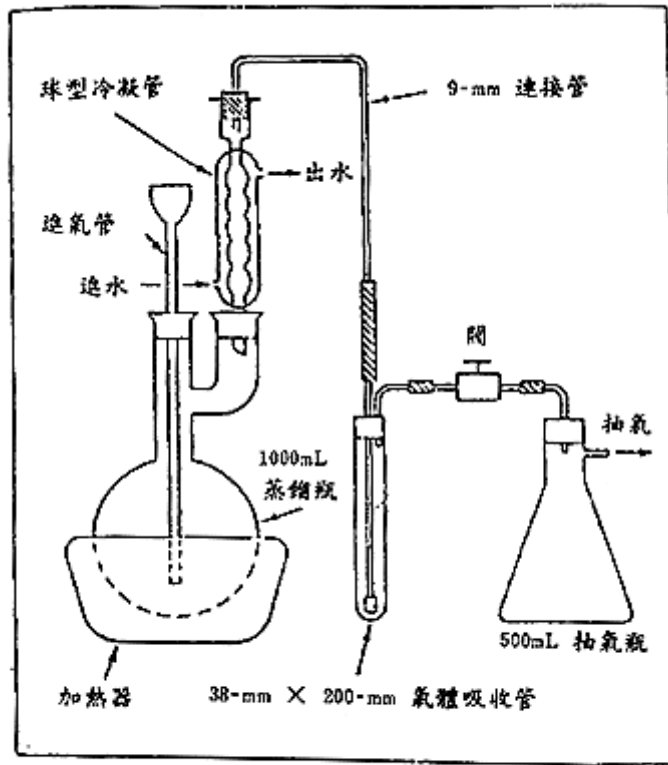
$$\text{管制下限值LCL} = \bar{X} - 3S$$

十、精密度及準確度

略。

十一、參考文獻

- (一) The American Society for Testing and Material, D4191-82.1990. Standard Test Method for Potassium in Water by Atomic Absorption Spectrophotometry.
- (二) APHA.1985. Standard Method for the Examination of Water and Waste water 17th Ed., P3-125, P3-145~P3-146.
- (三) APHA.1989. Standard Method for the Examination of Water and Waste water 17th Ed., P4-21.
- (四) Frant, M.S., Ross Jr., J.W. and Riseman, J.H., 1972. Electrode Indicator Technique for Measuring Low Levels of Cyanide. Anal. Chem. 44 (13) : 2227~2230.
- (五) 1982. 中華民國國家標準 CNS8420 工業廢水中氰化物檢驗方法.
- (六) US-EPA.1986. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, SW-846, 3rd ed. Method 9010.



圖一、氰鹽蒸餾裝置