

水中總氰化物檢測方法—分立式分析系統比色法

中華民國 105 年 12 月 23 日環署檢字第 1050104504 公告

自中華民國 106 年 4 月 15 日生效

NIEA W462.50B

一、方法概要

分立式氰化物分析系統 (Discrete analysis system) 為自動化的取樣、加藥及比色分析系統。在一系列各自獨立的反應槽 (Reaction cell)，分注預設體積且經前處理之樣品及試劑，經均勻混合後，再以比色法量測，即可求得樣品中總氰化物的濃度。水樣經酸化後加熱蒸餾，其中氰離子即轉化成揮發性的氰化氫 (HCN)，藉由氣沖 (Purging) 方式使其逸出，而被吸收於氫氧化鈉溶液中。在 pH 值小於 8 的條件下，氰離子會與氯胺 T (Chloramine-T) 反應形成氯化氰 (CNCl，註 1)，但不會進一步水解成氰酸鹽 (CNO⁻)。在此溶液中加入吡啶-丙二醯脲 (Pyridine barbituric acid) 試劑，即可使其與氰化物反應生成紫色產物。經此呈色反應後，可將一系列反應槽依序置於波長 570 nm (註 2) 處量測此紫色物質之吸光度，即可求得水樣中總氰化物濃度。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、飲用水水源、地面水體、地下水、放流水及廢 (污) 水中總氰化物之檢測。

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；非揮發性干擾物可經由蒸餾步驟移除或降低。
- (二) 水樣中的氧化劑會分解大部分之氰化物，在水樣中添加之抗壞血酸、亞砷酸鈉 (NaAsO₂) 或硫代硫酸鈉 (Na₂S₂O₃) 等可去除此干擾。
- (三) 水樣蒸餾過程，硫化物會隨氰化物同時蒸餾出來造成干擾。另蒸餾時水中硫化物亦可能分解而釋出 S、H₂S 或 SO₂，吸收液 (氫氧化鈉溶液) 吸收 SO₂ 會形成亞硫酸鈉，並消耗呈色過程添加之氯胺 T 試劑。於樣品中加醋酸鉛或碳酸鉛，可克服硫離子之干擾。
- (四) 水樣含高濃度碳酸鹽，在水樣前處理加酸時會產生大量二氧化碳氣體，降低吸收液之 pH，而致影響吸收氰化物之效果。可在水樣中緩慢加入氫氧化鈣，並加以攪拌，使水樣之 pH 值上升至 12.0 至 12.5 間，俟沈澱完全後，將上澄液倒出，作為檢測氰化物之用。

- (五) 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 (Nitril)，當水樣中甲醛濃度大於 0.5 mg/L 時，所形成的干擾更為顯著。另水樣中含葡萄糖及其他糖類亦會使氰化物與醛糖類反應形成氰醇，尤其在高鹼性環境下。於採樣加入氫氧化鈉時，每 100 mL 水樣中添加 2 mL 之 3.5% 乙二胺 (Ethylenediamine) 溶液，可克服此類干擾 (註 3)。
- (六) 在蒸餾過程中，水樣中之硝酸鹽及亞硝酸鹽將會形成亞硝酸，與有機物質反應形成肟類 (Oxims)，並分解產生氰化氫，形成正干擾，可於水樣蒸餾時添加胺磺酸 (Sulfamic acid) 去除。

四、設備與材料

(一) 分立式分析系統通常包含下列裝置：

1. 樣品注入器，可自動或手動操作。
2. 樣品容器。
3. 試劑容器，可設定冷藏或常溫。
4. 可溫控之恆溫箱，能保持固定的溫度，例如：37°C。
5. 紫外光／可見光偵測器或可在波長 570 nm (註 2) 偵測的偵測器。
6. 控制及數據處理單元。

(二) 蒸餾設備：可使用「水中氰化物檢測方法—分光光度計法」(NIEA W410) 之蒸餾設備或小型蒸餾設備，小型蒸餾設備包含蒸餾管、指狀冷凝器 (含指狀冷凝夾套)、試劑添加導管、曝氣連接管、吸收曝氣瓶、抽氣泵、調壓閥、加熱裝置 (配合蒸餾管且可加熱至沸騰之裝置)，設備組裝參考示意如圖一。

(三) 天平：可精秤至 0.1 mg。

(四) 碘化鉀—澱粉試紙 (Potassium iodide-starch test paper)。

(五) 醋酸鉛試紙 (Lead-acetate test paper)。

(六) pH 試紙：窄範圍 (Narrow-range) pH 試紙 (pH 變色間隔為 0.5 以內)。

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 $\geq 16 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

- (二) 抗壞血酸。
- (三) 亞砷酸鈉 (NaAsO_2)。
- (四) 硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。
- (五) 醋酸鉛 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。
- (六) 碳酸鉛 (PbCO_3)。
- (七) 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。
- (八) 氫氧化鈉溶液，0.25 M：溶解 5.0 g 氫氧化鈉 (NaOH) 於 500 mL 試劑水中。
- (九) 氫氧化鈉溶液，0.04 M：溶解 1.6 g 氫氧化鈉 (NaOH) 於 1 L 試劑水中。
- (十) 磷酸鹽緩衝溶液：溶解 13.8 g 磷酸二氫鈉 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 於 100 mL 試劑水中，此溶液冷藏可保存 1 個月。
- (十一) 氯胺 T 溶液：溶解 0.4 g 氯胺 T 水合物 (Chloramine-T hydrate) 於 100 mL 試劑水中，每日製備以保新鮮。
- (十二) 吡啶-丙二醯脲溶液：秤取 1.5 g 丙二醯脲 (Barbituric acid) 加入約 10 mL 水後，再加入 7.5 mL 吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) 混合均勻，續加入 1.5 mL 濃鹽酸並加以攪拌，加水至約 90 mL，攪拌直到丙二醯脲完全溶解。將溶液定量至 100 mL (註 4)。
- (十三) 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。
- (十四) 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。
- (十五) 硝酸銀溶液，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：

$$\text{硝酸銀溶液莫耳濃度 (M)} = \frac{10 \times M_1}{A - B}$$

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

A：滴定时氯化鈉標準溶液消耗硝酸銀溶液之體積 (mL)。

B：滴定时空白試驗消耗硝酸銀溶液之體積 (mL)。

(十六) 氰化物儲備溶液，1000 mg/L：溶解 1.255 g 氰化鉀 (或 0.945 g 氰化鈉) 於 250 mL 0.04 M 氫氧化鈉溶液，續以 0.04 M 氫氧化鈉溶液定容至 500 mL (注意：氰化鉀或氰化鈉有劇毒，避免皮膚、眼睛接觸或吸入)。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出現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 ：標定後硝酸銀溶液之莫耳濃度 (M)

C：滴定时儲備溶液消耗硝酸銀溶液之體積 (mL)

D：滴定时空白試驗消耗硝酸銀溶液之體積 (mL)

V：滴定时使用之氰化物儲備溶液體積 (mL)

(十七) 氰化物標準溶液：依需求取氰化物儲備溶液，以 0.25M 氫氧化鈉溶液稀釋到所需求之工作濃度 (檢量線儲備液或檢量線各點標準溶液)。

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) 氧化劑測試與去除

1. 當樣品來源或組成份未知，於樣品採集時應測試是否存在氧化劑 (例如氯)。
2. 滴一滴樣品於碘化鉀-澱粉試紙上，若藍色褪色表示含有氧化劑，此時每 500 mL 樣品中添加 0.03 g 的抗壞血酸或 0.05 g 亞砷酸鈉。
3. 重複測試與添加抗壞血酸或亞砷酸鈉步驟，直至試紙不產生變

色情形（註5）。

（三）硫化物測試與去除

1. 當樣品來源或組成份未知，於氧化劑測試與處理後，應測試是否存在硫化物。
2. 滴一滴樣品於醋酸鉛試紙上，若顏色變黑表示含有硫化物，此時添加醋酸鉛。
3. 重複測試與添加醋酸鉛步驟，直至試紙不再變黑（註6）。
4. 過濾樣品，以去除硫化鉛沈澱。

（四）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 50% 氫氧化鈉溶液調整樣品 pH 值至 12.0 至 12.5 後，置於暗處 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 貯存，最長保存期限為 14 天。

（五）若欲分析水樣中之氯化氫時，應個別採集水樣，不必調整水樣 pH 值，以避免氯化氫在高 pH 值時迅速轉變為氫酸離子，並儘速依七、（二）之步驟完成分析。

七、步驟

（一）水樣前處理步驟：蒸餾步驟詳見「水中氰化物檢測方法—分光光度計法」（NIEA W410）七、步驟（一）水樣前處理，其中蒸餾步驟亦可改以小型蒸餾設備進行，惟此時所添加之相關試劑須酌量減為原加藥量之 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。

（二）使用分立式分析比色法量測水樣中總氰化物濃度：依下列建議設定加藥量、分析程序、反應時間及波長等操作參數，參數可依實際需要適當調整：

1. 反應溫度在 30 至 40°C 間。
2. 取 2 份體積之七、（一）所述吸收液，加入 (0.84 ± 0.2) 份體積之磷酸鹽緩衝溶液，混合均勻，再取 (0.2 ± 0.1) 份體積之氯胺 T 溶液，混合均勻後，靜置 120 秒，續加入 (2 ± 0.5) 份體積之吡啶-丙二醯脲溶液，待混合均勻後，靜置 540 秒（註7）。
3. 呈色反應後之樣品溶液於波長 570 nm（註2）處量測吸光度。

（三）檢量線製備

1. 配製一空白及至少 5 個濃度之氰化物標準溶液，濃度範圍如 0 至 0.5 mg/L，或其他適當範圍，亦可以儀器自動配製檢量線，依七、(二)之步驟測定其吸光度。以標準溶液濃度 (mg/L) 為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製一吸光度與氰化物濃度 (mg/L) 之檢量線，以供計算樣品中總氰化物之濃度。
 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來作確認。
- (四) 依樣品分析序列放置檢量線儲備液 (或檢量線各點標準溶液)、分析試劑、呈色試劑及樣品 (經前處理之吸收液) 等，依設定參數自動執行取樣、加藥及呈色反應，最後於波長 570 nm (註 2) 處量測其吸光度，求得總氰化物之濃度。

八、結果處理

經分立式分析系統測得之氰化物濃度，依下式計算水樣中總氰化物之濃度：

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

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，50 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，以檢量線中點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，其相對差異百分比應在其 20% 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 80 至 120% 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 次添加分

析，其回收率應在 75 至 125 % 範圍內。

十、精密度與準確度

- (一) 單一實驗室以試劑水經蒸餾之方法偵測極限為 0.002 mg/L。
- (二) 單一實驗室以分立式分析系統與小型蒸餾設備分別對試劑水執行添加樣品分析及市售品管樣品之精密度與準確度測試，所得結果如表一與表二所示。
- (三) 單一實驗室以真實水樣相同前處理後，再以分光光度計與分立式分析系統分別進行檢測，檢測結果及操作條件（註 8）分別如表三至表四所示。

十一、參考資料

- (一) U. S. EPA. Determination of Total Cyanide by Semi-automated colorimetry. Method 335.4, 1993.
- (二) 行政院環保署，水中氰化物檢測方法—分光光度計法 NIEA W410.53A，中華民國 102 年。

註 1：氯化氰（CNCl）為毒性氣體，應避免吸入人體。

註 2：檢測波長依個別儀器之操作手冊或該儀器廠商建議為之。

註 3：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 4：可於呈色試劑中適當加入儀器用清潔劑，如聚氧乙烯月桂醚（Polyoxyethylene lauryl ether），以避免樣品與試劑混合時在反應槽中產生氣泡附著於容器壁上。另如購置儀器廠商提供之呈色試劑，其使用相同原理並經檢驗室驗證可符合方法品質規範後，亦可使用。

註 5：抗壞血酸或亞砷酸鈉可以硫代硫酸鈉取代，惟每 500 mL 樣品中硫代硫酸鈉添加量不可以超過 0.05 g。

註 6：當硫離子濃度太高時，應改用碳酸鉛，以避免降低樣品之 pH 值。

註 7：呈色反應時間可依個別儀器之操作手冊或該儀器廠商建議為之。

註 8：此為單一實驗室分立分析系統之操作條件，可依七、（二）及儀器相關規範作適當調整。

註 9：廢液分類處理原則—本檢驗廢液依氰化物廢液處理。

表一 本分析系統對試劑水添加氰化物之精密度與準確度

配製值(mg/L)	精密度 RSD(%)	準確度(%)
0.010	3.8	92.6 ± 7.0
0.005	8.5	92.3 ± 15.8

*表中準確度與精密度執行 7 次。

表二 分析市售品管樣品之精密度與準確度

品管樣品編號	確認值(mg/L)	精密度 RSD(%)	準確度(%)
ERA-214-502	0.544	5.4	99.5± 10.6
ERA-215-502	0.456	3.4	95.9± 6.6

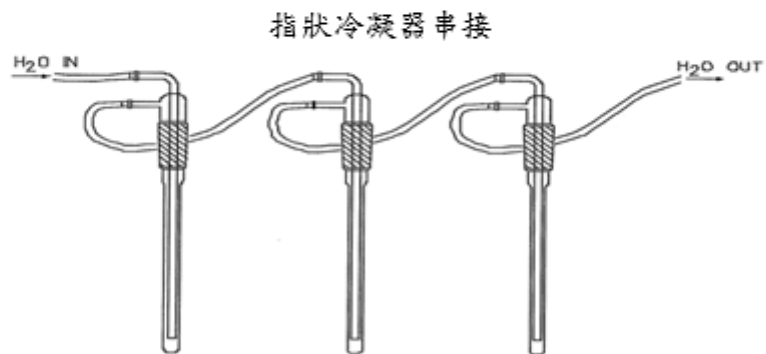
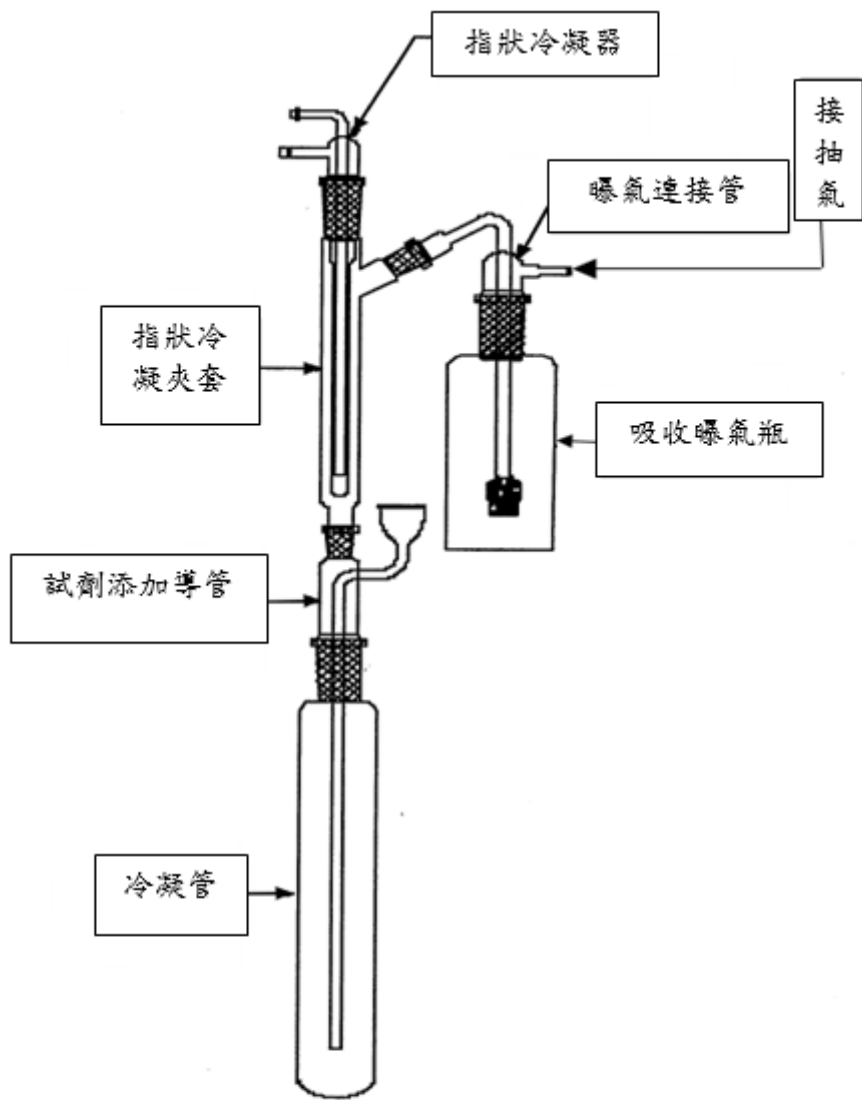
*表中準確度與精密度執行 6 次。

表三 真實樣品氰化物分光光度計與分立式分析系統檢測比對結果

樣品基質	樣品來源	分光光度計 檢測值 A(mg/L)	分立式分析系 統檢測值 B(mg/L)	相關係數 (A/B)
飲用水	自來水	N.D.	N.D.	***
放流水	地下儲槽	18.5	17.3	1.07
	放流口 A	0.022	0.016	1.38
	放流口 B	N.D.	N.D.	***
	放流口 C	N.D.	N.D.	***
	放流口 D	N.D.	N.D.	***
	放流口 E	9.80	9.23	1.06
	放流口 F	N.D.	N.D.	***
	放流口 G	1.88	1.97	0.95
	放流口 H	53.6	51.2	1.05
	放流口 I	0.062	0.056	1.10
	放流口 J	N.D.	N.D.	***
	放流口 K	21.8	20.5	1.06
	放流口 L	N.D.	N.D.	***
放流口 M	N.D.	N.D.	***	
原廢水	道路下方管道末端	4.00	3.73	1.07
	pH 調整池	N.D.	N.D.	***
	原廢水排出之陰井	85.0	80.4	1.06
	原廢水排出之陰井	312	298	1.05
	原廢水調整池	0.480	0.473	1.01
電鍍液	銅系鍍槽	5700	5370	1.06

表四 某單一實驗室以分立式分析系統建立之儀器操作條件

參數設定條件	樣品	磷酸鹽緩衝 溶液	氯胺 T 溶液	吡啶-丙二醯 脲溶液
取用體積(μ L)	200	73	20	150
靜置時間(sec)	—	36	108	540



圖一 總氰化物蒸餾組裝示意圖