

排放管道中氰化氫測定法－離子選擇電極法

中華民國 104 年 8 月 21 日環署檢字第 1040068101 號公告

自中華民國 104 年 12 月 15 日生效

NIEA A427.71C

一、方法概要

本方法以 0.1 N 氫氧化鈉吸收液吸收氰化氫，然後以氰離子電極測量電位差。依據電位差與氰離子活性的對數成線性關係的原理，以求得氰化氫的濃度。

二、適用範圍

本方法適用於分析排放管道所排廢氣或隨化學變化反應及燃燒後煙道排氣中的氰化氫濃度。其濃度範圍為 1 至 750 mg/Nm³（採樣體積 10 L），濃度小於 1 mg/Nm³ 時，可增加採樣氣體。濃度超過 750 mg/Nm³ 時，須將樣品溶液加以稀釋。

三、干擾

對於氧化性氣體（如鹵素）和還原性氣體（如乙醛、硫化氫和二氧化硫）濃度可忽略時，才適用本方法。

四、設備與材料

（一）氣體採樣設備：氣體採樣裝置如圖 一 所示，並應具備下列條件：

1. 氣體採樣管應採用不受排氣中腐蝕性氣體腐蝕之材質，如使用玻璃管、石英管或氟化塑膠管。
2. 為避免灰塵等的干擾物進入樣品氣體，於氣體採樣管與吸收瓶之間須填充適當的過濾材料，如四氟乙烯纖維濾紙 (ethylene tetrafluoride fiber filter)（註 1）、無鹼性(alkali-free) 的玻璃濾紙、無鹼性的石英濾紙、玻璃或金鋼砂濾板等。
3. 防止排氣中之氰化物及水份凝結，介於氣體採樣管與吸收瓶之間的部分必須加熱（註 2）。

（二）電位計：最小刻度 0.1 mV。

（三）氰離子電極

具碘化銀型的氰離子電極。當測量氰離子 $0.01 \text{ mgCN}^-/\text{mL}$ 的標準溶液與 $0.001 \text{ mgCN}^-/\text{mL}$ 的標準溶液時，兩者電位差應在 50 mV 以上。

(四) 參考電極

二電極溶液型的參考電極，其內外可皆為氯化鉀溶液 (3.3 mol/L 或飽和溶液) 或外部為 10% 的硝酸鉀溶液；或同級品。

(五) 電磁攪拌器：含有攪拌磁子的電磁攪拌器。

五、試劑

- (一) 0.1 N 氫氧化鈉吸收液：溶解 2.0 g 試藥級氫氧化鈉於水中並稀釋至 500 mL 。
- (二) $(15+85)$ 硫酸溶液：取 85 mL 試劑水緩緩加入 15 mL 試藥級濃硫酸。
- (三) $(3+97)$ 硫酸溶液：取 97 mL 試劑水緩緩加入 3 mL 試藥級濃硫酸。
- (四) $20\%(\text{w/v})$ 氫氧化鈉溶液：溶解 200 g 試藥級氫氧化鈉於水中並稀釋至 1 L 。
- (五) $0.4\%(\text{w/v})$ 氫氧化鈉溶液：溶解 4.0 g 試藥級氫氧化鈉於水中並稀釋至 100 mL 。
- (六) 鉬酸鈉(Sodium molybdate)溶液：溶解 10 g 試藥級鉬酸鈉 (二水合物) 於試劑水中定體積至 100 mL 。
- (七) 硫酸鋅-氨(Zinc sulfate-ammonia)溶液：溶解 20 g 試藥級硫酸鋅 (七水合物) 於 50 mL 的試劑水，再加入 35 mL $28\%(\text{w/v})$ 試藥級氨水及 10 g 試藥級硫酸銨，而得透明的溶液，再加試劑水定體積至 100 mL 。
- (八) 乙烯二胺四乙酸(EDTA)溶液：溶解 10 g 試藥級雙鈉鹽乙烯二胺四乙酸(Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt)於試劑水中，加 $10\%(\text{w/v})$ 氫氧化鈉溶液，配製成微鹼性溶液，然後再加試劑水定體積至 100 mL 。
- (九) 醋酸鉛(Lead acetate)-氫氧化鈉溶液：溶解 1 g 試藥級醋酸鉛 (三水合物) 於 100 mL $0.8\%(\text{w/v})$ 氫氧化鈉溶液中，然後過濾之。

(十) 0.02%(w/v)對-二甲胺基苯叉羅單寧溶液(p-Dimethyl-aminobenzylidenerhodanine)：溶解 0.02 g 試藥級對-二甲胺基苯叉羅單寧於 100 mL 試藥級丙酮溶液中。

(十一) 胺基磺酸銨(Ammonium sulfamate)溶液：溶解 10 g 試藥級胺基磺酸銨於 100 mL 試劑水中。

(十二) 0.1 N 硝酸銀(Silver nitrate)溶液：溶解 17 g 試藥級硝酸銀於少量的試劑水中，然後倒入 1 L 棕色量瓶中，再加試劑水至標線。標定：先製備 0.1 mol/L 氯化鈉標準溶液，其方法是將氯化鈉加熱到 500 至 650°C 約 40 至 50 分鐘，在乾燥器中自然冷卻，溶解 1.169 g 於適量試劑水中，倒入 200 mL 的量瓶中，加試劑水至標線。量取 20 mL 上述之溶液，加試劑水使體積達到 50 mL，再加 5 mL 2%(w/v)糊精(Dextrin)溶液和 3 至 4 滴 0.2%(w/v) fluorescein sodium 溶液當作指示劑，並以配製好的 0.1 N 硝酸銀溶液滴定，當黃綠色的螢光消失而稍微紅色出現時，即是達到滴定終點。

計算硝酸銀溶液參數(f)：以下面公式代入滴定所需的 0.1 N 硝酸銀溶液的(x)mL 數，求得

$$f = a \times (b/100) \times (20/200) \times (1/0.005844x)$$

其中 a：NaCl 的用量(g)

b：NaCl 的含量(%)

0.005844：相當於 1 mL 0.1 N 硝酸銀溶液的氯化鈉含量(g)

(十三) 氰離子檢量線儲備標準溶液(1 mgCN⁻/mL)：儲備標準溶液是溶解 0.63 g 試藥級氰化鉀於 250 mL 試劑水中。儲備標準溶液應該每次使用都要配製，而它的濃度應由以下的步驟求得：量取 100 mL 的儲備標準溶液及 1 mL 2%(w/v)氫氧化鈉溶液和 0.5 mL 0.02%(w/v)對-二甲基苯叉羅單寧溶液當作指示劑。並用 0.1 N 硝酸銀溶液滴定之。當由黃色轉紅色時即是達到滴定終點。藉著 0.1 N 硝酸銀在滴定中所需的(a)mL 數，從以下的公式中計算出在 1 mL 的儲備標準溶液中氰離子的含量(mg)。

$$c = a \times f \times 5.204 \times 1/100$$

其中 c：氰離子儲備標準溶液濃度 (mgCN⁻/mL)

f：0.1 N 硝酸銀溶液的參數

5.204：相當於 1 mL 0.1 N 硝酸銀溶液中氰離子的含量(mg)

- (十四) 氰離子檢量線標準溶液(0.1 mgCN⁻/mL)：取 20 mL 1 mgCN⁻/mL 的氰離子檢量線儲備溶液於 200 mL 的量瓶中，再加入 0.1 N 氫氧化鈉溶液至標線。每次使用時須配製。
- (十五) 氰離子檢量線標準溶液(0.01 mgCN⁻/mL)：取 20 mL 0.1 mgCN⁻/mL 的氰離子檢量線標準溶液於 200 mL 的量瓶中，再加入 0.1 N 氫氧化鈉溶液至標線。每次使用時須配製。
- (十六) 氰離子檢量線標準溶液(0.001 mgCN⁻/mL)：取 20 mL 0.01 mgCN⁻/mL 的氰離子檢量線標準溶液於 200 mL 的量瓶中，再加入 0.1 N 氫氧化鈉溶液至標線。每次使用時須配製。
- (十七) 氰離子檢量線標準溶液(0.0001 mgCN⁻/mL)：取 20 mL 0.001 mgCN⁻/mL 的氰離子檢量線標準溶液於 200 mL 的量瓶中，再加入 0.1 N 氫氧化鈉溶液至標線。每次使用時須配製。

六、採樣及保存

採樣步驟如下所述：

- (一) 氣體採樣的位置應選在一個可獲得代表性氣體樣品的位置（註 3），例如，位在氣體流率改變不顯著和不堆積粒狀物的地方。
- (二) 準備兩個吸收瓶，每瓶中應放置 70 至 80 mL 的 0.1 N 氫氧化鈉吸收液（註 4）。
- (三) 吸收瓶應具有 200 mL 體積且和過濾板相連接，見圖二。
- (四) 氣體採樣裝置應儘量接近採樣位置，若氣體樣品溫度較高或含有較多的蒸氣時，吸收瓶應置於冷浴中。
- (五) 在氣體樣品被導入吸收瓶之前，使用旁路管(bypass)置換氣體，使管路內部充滿氣體樣品。當採樣管較長時應特別注意此步驟。
- (六) 吸進氣體樣品的流率大約是 0.5 至 1 L/min，氣體的體積大約為 10 至 50 L，而且這個體積應根據在氣體樣品中氰化氫的濃度，而適度調整。
- (七) 在氣體採樣時，同時要記錄流量計上的溫度及壓力（註 5）。

七、步驟

(一) 樣品溶液的前處理：將吸收瓶內的溶液倒入 250 mL 的量瓶，吸收瓶應以試劑水淋洗，並把淋洗液同樣倒入量瓶，並加試劑水至標線。此溶液經下列步驟 1 的初步測試後，再經步驟 2 處理。

1、初步測試：取 5 mL 上述溶液於試管後，逐滴加入(3+97)硫酸溶液中中和，再加 5 mL(3+97)硫酸溶液及 1 mL 的鉬酸鈉溶液，並搖動溶液以混和均勻。如這時溶液顏色不會由綠轉到藍，分析用的樣品溶液應以七、(一) 2、(1) 處理。如果溶液的顏色會轉變，分析用的樣品溶液應由步驟七、(一) 2、(2) 處理。

2、前處理

(1) 硫離子或其它還原物不共存時

取 50 mL 溶液於燒杯中，逐滴加入(15+85)的硫酸溶液以調整 pH 值到 12.7 至 13，再加 10 mL 的醋酸鉛-氫氧化鈉溶液，混合攪拌 5 分鐘後，移至 250 mL 的量瓶中，並加入 0.4%(w/v)氫氧化鈉溶液至標線。此溶液作為分析樣品溶液用。

(2) 硫離子共存時

取 50 mL 溶液於燒杯中，加試劑水使總體積為 200 mL，逐滴加入(15+85)硫酸溶液調整 pH 值到 12.7 至 13，然後加 10 mL 硫酸鋅-氨溶液，再逐滴加入硫酸鋅-氨溶液直到不再有沉澱產生，搖動混合並靜置 30 分鐘，然後過濾。用 10 mL 0.4%(w/v)氫氧化鈉溶液清洗沉澱三次，將濾液和洗滌液倒入 1 L 的蒸餾瓶並連接一個加藥漏斗，加入 10 mL 氨基磺酸銨溶液，蒸餾裝置裝置好後，從加藥漏斗小心地滴入 50 mL(15+85)的硫酸溶液，如此 CO₂ 才不會同時產生。然後從加藥漏斗加入 50 mL 乙烯二胺四乙酸溶液和 20 mL(3+97)硫酸溶液，並馬上以每分鐘 2 至 3 mL 的蒸餾速率蒸餾。量取 50 mL 20%(w/v)氫氧化鈉溶液至蒸餾收集容器中，並把冷卻器的末端浸入溶液中。當容器中的液體體積達到約 150 mL 時，停止蒸餾，將蒸餾液移至燒杯中，逐滴加入(15+85)硫酸溶液以調整 pH 值到 12.7 至 13，加 10 mL 醋酸鉛-氫氧化鈉溶液，混合後攪拌 5

分鐘，再加入 0.4%(w/v)氫氧化鈉溶液至總體積為 250 mL。此溶液作為分析樣品溶液用。過濾一部分的樣品溶液，並用過濾液完成七、(一) 1、初步測試，假若溶液的顏色由綠轉到藍，表示有其它還原物質共存。在此情況下，進行下一步 (3) 的步驟。

- (3) 有其它還原物質共存時取 200 mL 由 (2) 步驟得到之樣品溶液，置入 1 公升的蒸餾瓶中，與蒸餾裝置連接，再從加藥漏斗中小心地滴入 50 mL(15+85)硫酸溶液，如此 CO_2 才不會同時產生。然後從加藥漏斗中加入 50 mL 乙烯二胺四乙酸溶液、10 mL 鉬酸鈉溶液和 20 mL(3+97) 硫酸溶液，並以每分鐘 2 至 3 mL 的蒸餾速率蒸餾。量取 50 mL 20%(w/v)的氫氧化鈉溶液至蒸餾收集瓶中，並把冷卻器的末端浸入溶液中。當容器中的液體體積達到約 150 mL 時，停止蒸餾，將蒸餾液移到燒杯中，加入 (15+85)硫酸溶液以調整 pH 值到 12.7 至 13，加 10 mL 醋酸鉛-氫氧化鈉，混合後攪拌 5 分鐘，再加入 0.4%(w/v)氫氧化鈉溶液至總體積為 250 mL。此溶液作為分析樣品溶液用。

(二) 檢量線的製備

製作氰離子檢量線，是將三種不同濃度 0.001、0.01 及 0.1 mgCN^-/mL 氰離子檢量線標準溶液，分別放入 100 mL 燒杯中，以氰離子電極和參考電極插入每一個溶液中，並緩和的攪拌混合，當指示穩定時，記錄其電位值。以毫伏特(millivolts)記錄，氰離子濃度(mgCN^-/mL)應點在半對數方格紙的 X 軸上，且把電位點在 Y 軸，而得到氰離子濃度(mgCN^-/mL)和電位間的關係線。這關係線即為檢量線 (註 6、註 7、註 8)。

(三) 定量測定

- 1、取與六、(二)相同量的 0.1 N 氫氧化鈉吸收液於 250 mL 量瓶中，並加試劑水至標線。取 50 mL 並完成如在七、(一) 2、的 (1)、(2) 或 (3) 的相同步驟。此溶液用來作為空白測試溶液。取 40 mL 空白測試溶液於 100 mL 燒杯中，加入 10 mL 0.001 mgCN^-/mL 的氰離子檢量線標準溶液，讀出指示值，並從檢量線，而得空白測試液之濃度 (mgCN^-/mL)， a_0 (即八、結果處理公式中之 a_0)。

- 2、取 40 mL 分析用樣品溶液於 100 mL 燒杯中，加入 10 mL 0.001 mgCN⁻/mL 的氰離子檢量線標準溶液，插入氰離子電極（註 9）和參考電極（註 10），以電磁攪拌器緩和攪拌均勻，當指示值穩定時讀出電位值，依檢量線求得樣品溶液加入檢量線標準溶液之氰離子濃度(mgCN⁻/mL)（註 11），a（公式中之 a）。

八、結果處理

氰化氫濃度應從以下公式計算，求至有效數字三位：

（一）依據七、（一）2、的（1）或（2）的樣品溶液

$$c = \frac{(a - a_0)250}{V_s} \times \frac{5}{4} \times \frac{250}{50} \times \frac{27}{26}$$

$$c' = c \times \frac{22.4}{27}$$

（二）依據七、（一）2、的（3）的樣品溶液

$$c = \frac{(a - a_0)250}{V_s} \times \frac{250}{200} \times \frac{5}{4} \times \frac{250}{50} \times \frac{27}{26}$$

$$c' = c \times \frac{22.4}{27}$$

c：氰化氫濃度(mg/Nm³)

c'：氰化氫濃度(ppm)

a：分析用樣品溶液（40 mL 樣品溶液加 10 mL 0.001 mgCN⁻/mL 氰離子檢量線標準溶液）中的氰化氫濃度 (mgCN⁻/mL)

a₀：空白測試用的樣品溶液中的氰化氫濃度(mgCN⁻/mL)

V_s：在標準狀態下乾燥樣品氣體的體積(L)，[0°C，760 mm-Hg{101.32KPa}]。

27：HCN 分子量

26：CN⁻分子量

九、品質管制

- (一) 檢量線：每次樣品分析前應重新製作檢量線，其線性相關係數（r 值）應大於或等於 0.995。檢量線製作完成應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品確認，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
- (二) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品應執行一次空白樣品分析，空白分析值應低於 2 倍方法偵測極限。
- (三) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。

十、精密度與準確度

略

十一、參考資料

- (一) JIS. 排ガス中のシアン化水素分析方法. K 0109, 1998.
- (二) JIS. 化学分析方法通則. K 0050, 2011.
- (三) JIS. 排ガス試料採取方法. K 0095, 1999.
- (四) JIS. 電位差・電流・電量・カールフィッシャー. K 0113, 2005.
- (五) 行政院環境保護署，固定污染源及環境空氣採樣方法研究，中華民國 83 年。

安全：因氫化氰具有毒性，實驗應在排氣櫃中進行，以策安全。

註 1：聚四氟乙烯纖維濾紙製過濾器，其孔徑應為 20 mm 或小於 20 mm。

註 2：導管（piping）應儘可能的短，並且需加熱到 120°C 或者更高，以避免有水凝結在其中。然而，在不須考慮水凝結時，加熱可以省略。

註 3：在測定燃燒廢氣時，使用攜帶型自動測氧計或其他類似的儀器，測量氧濃度的分佈，以確定採樣位置的代表性。

註 4：在氣體樣品中含有氧化性的氣體如氯時，1 mL 10%（w/v）亞砷酸（arsenious acid）溶液應預先加入吸收溶液中。[亞砷酸溶液是溶解 10 g 的試藥級三氧化二砷於 100mL 10%（w/v）氫氧化鈉的溶液中，並加熱使其溶解]。

註 5：為預防共存的酸性氣體使吸收率降低，故當氣體取樣完成時，在第二個吸收瓶溶液中的 pH 值應在 12 或大於 12。若氣體樣品中含較多 CO₂ 或其它類似物質時應特別小心。另外，由於吸收 CO₂ 改變了氣體樣品的量，因此必須作校正。

註 6：在使用離子電極型氰離子濃度計或離子濃度計等濃度直讀型儀器時，使 0.0001 mg/mL 的檢量線標準溶液與儀器的 0.1 mg/L 標示一致，而 0.01 mg/mL 與 10 mg/L 一致，這種全幅調整應重覆數次，才能使儀器正確顯示氰離子濃度，以此調整步驟取代檢量線。

註 7：檢量線或直讀儀器的全幅調整應每天完成。測量濃度不應超過氰離子檢量線標準溶液濃度範圍，或超過儀器全幅調整範圍。假如這些濃度範圍超過，分析用樣品溶液的氰離子濃度，應調整到這些濃度範圍內。

註 8：此方法應適用於分析用樣品溶液的氰離子濃度在 0.001 到 0.01 mgCN⁻/mL 的範圍。如氰離子濃度在 0.01 到 0.1 mgCN⁻/mL，則需將分析用的樣品溶液加以稀釋。

註 9：當不溶的銀鹽被覆在氰離子電極的表面時，靈敏度降低並且電位須較長的穩定時間，或使檢量曲線偏移。在此情況下，氰離子電極的表面應用細顆粒的砂紙磨平。

註 10：當參考電極的液體介面阻塞時，由於電阻的增加而發生檢量線平行移動。當平行移動發生時，電極溶液界面必須清洗。

註 11：以下標準品添加法也可使用：取 40 mL 分析用樣品溶液於 100 mL 燒杯中，再加入 0.001 mgCN⁻/mL 氰離子檢量線標準溶液，插入氰離子電極和參考電極，並緩和的攪拌混合，當指示值穩定時讀出電位差 E₀。

然後分三次加入 0.1 mgCN⁻/mL 氰離子檢量線標準溶液，每次 1 mL，並分別讀出穩定電位差並標示為 E₁，E₂ 和 E₃，其與 E₀ 差異分別標示為 DE₁，DE₂ 和 DE₃。電位對個別濃度的斜率 S，可由檢量線上求得，其個別的氰離子的濃度 a₁,a₂,a₃ 及算術平均值，可由下列公式算出。

$$a_1 = \frac{100}{101 \times 10^{\frac{\Delta E_1}{S}} - 100}$$

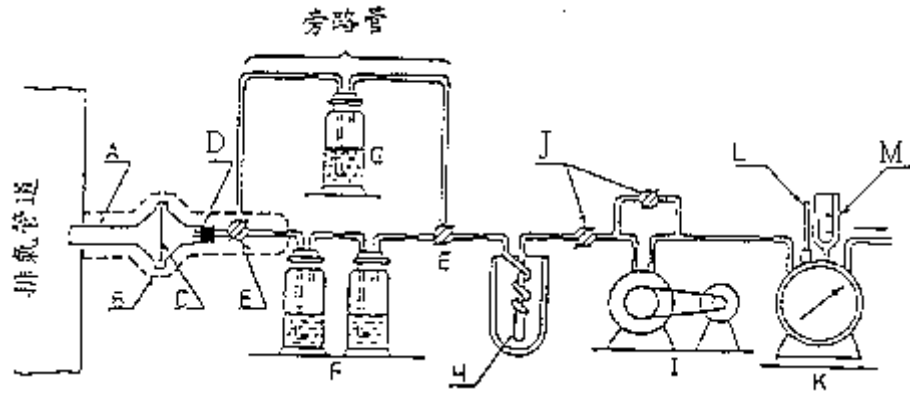
$$a_2 = \frac{100}{102 \times 10^{\frac{\Delta E_2}{S}} - 100}$$

$$a_3 = \frac{100}{103 \times 10^{\frac{\Delta E_3}{S}} - 100}$$

$$a = (a_1 + a_2 + a_3) / 3$$

其中 a：氰離子濃度 (mgCN⁻/mL) 空白溶液的測試依相同步驟完成。

此方法不適用於分析對氰離子有緩衝作用，或其他可與氰離子作用之物質存在時的樣品溶液。此外，對於添加的氰離子檢量線標準溶液要有所選擇，使得 DE₁ 在 20 到 60 mV 範圍內。



- | | |
|----------|-------------------------|
| A：氣體採樣管 | H：除霧瓶 |
| B：加熱器 | I：密閉式抽氣泵
(5L/min) |
| C：過濾裝置 | J：流率量調整活栓 |
| D：矽氧橡膠 | K：濕式氣體流量計 (1
到 5L/轉) |
| E：三通活栓 | L：溫度計 |
| F：吸收瓶 | M：壓力計 |
| G：旁路用洗滌瓶 | |

圖一 氣體採樣裝置範例



圖二 吸收瓶範例