



氰化鉀化學製劑檢測方法－滴定法／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 T404.11C



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滴定法測定之。

此滴定法以經標定之硝酸銀溶液滴定鹼性溶液中之氰離子，形成可溶之 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 錯離子，使用對銀離子最敏感的二甲胺基苯叉羅丹寧（P-dimethylaminobenzylrhodanine）作為指示劑，達滴定終點時，溶液由淡黃色轉為淡黃粉紅色。

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測其吸光度並定量之。

二、適用範圍

滴定法適用於氰化鉀化學製劑中氰離子濃度高於1.0mg/L以上樣品之檢驗。

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50mL0.4N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^- 、 SO_4^{2-} 以及 HCO_3^- 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) 滴定管10.0mL（精密度0.02mL），50mL（精密度0.1mL）。
- (三) 原子吸收光譜儀：使用波長766.5nm；狹縫寬度可設在0.7nm。
- (四) 移液吸量管：10mL,20mL,30mL,50mL。

五、試劑

(一) 試劑

- 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）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：空白試驗消耗硝酸銀滴定溶液之體積（mL）

- 11、氯化鉀儲備溶液：稱取1.9066g之氯化鉀，以蒸餾水稀釋至1000mL。

(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。請在排煙櫃內操作。
- 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) 氰離子滴定法：

- 1、取適量吸收液（設為 V_3 mL）（約需1.0~10.0mL之硝酸銀滴定液），用0.04M氫氧化鈉溶液稀釋至適量體積（如100mL）加入0.5mL羅丹寧指示劑，必要時需作多次稀釋。若氰鹽濃度 ≤ 5 mg/L時，可不用稀釋。
- 2、以經標定（如0.0192M）硝酸銀溶液滴定至由淡黃色轉為淡黃粉紅色，即為滴定終點。所用硝酸銀溶液的體積為AmL。
- 3、同時對相同體積之0.4M氫氧化鈉溶液作空白試驗，所用硝酸銀溶液體積為BmL。

(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0.04M NaOH調整pH>12後，再以蒸餾水稀釋。

八、結果處理

(一) 氰離子濃度：

$$\text{氰離子濃度 (mg/L)} = \frac{(A - B) \times M \times 2 \times 26 \times 1000}{V_1} \times \frac{V_2}{V_3}$$

A：由樣品消耗硝酸銀滴定溶液之體積（mL）

B：空白試劑消耗硝酸銀滴定溶液之體積（mL）

M：硝酸銀滴定溶液莫耳濃度

V₁：未蒸餾前，在蒸餾瓶中水樣之體積，以mL表示

V₂ / V₃：稀釋倍數，V₂和V₃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) 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。
- (二) 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。
- (三) 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。

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

- (四) 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。
- (五) 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。

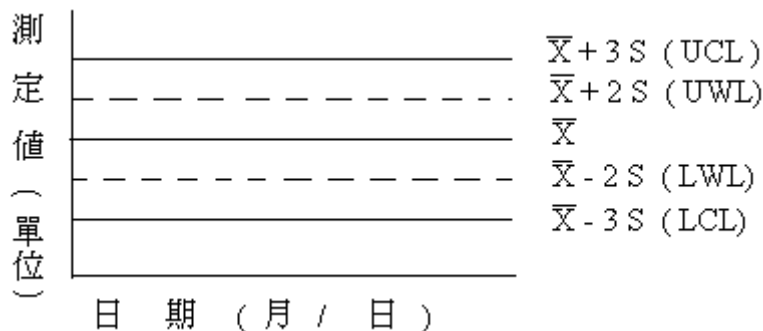
$$R(\%) = 100 \times \frac{(A - B)}{T}$$

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：樣品中添加標準溶液濃值

- (六) 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。



$$\text{管制上限值UCL} = \bar{X} + 3S$$

$$\text{警告上限值UWL} = \bar{X} + 2S$$

$$\text{警告下限值LWL} = \bar{X} - 2S$$

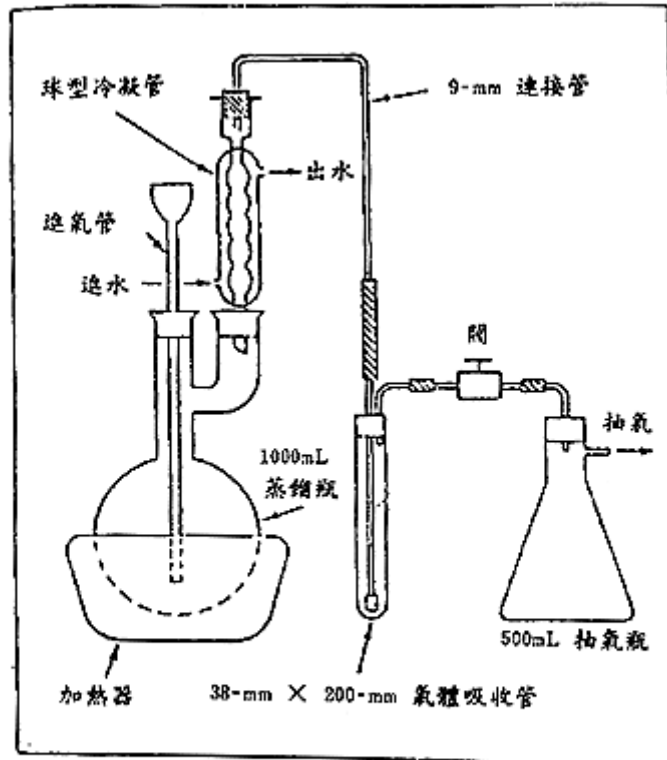
$$\text{管制下限值LCL} = \bar{X} - 3S$$

十、精密度及準確度

略。

十一、參考文獻

- (一) The American Society for Testing and Material, D4192-82 (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 17thEd., P3-125, P3-145~P3-146.
- (三) APHA. (1989). Standard Method for the Examination of Water and Waste water 17thEd., P4-21.
- (四) Frant, M.S., Ross Jr., J.W. and Riseman, J.H. 1972. Electrode Indicator Technique for Mesuring 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, 3rded. Method 9010.



圖一、氰鹽蒸餾裝置

圖一、氰鹽蒸餾裝置