

水中氰化物檢測方法—線上分解／氣體擴散／流動注入分析法

中華民國 111 年 6 月 20 日環署授檢字第 1117103499 號

自公告日生效

NIEA W468.50C

一、方法概要

氰化物包含自由氰化物及錯合氰化物，水中錯合氰化物於 pH 值 3.8 以紫外線照射分解成氰化氫 (HCN)，連同原水樣中自由氰化物於 pH 值 3.8 所轉化之氰化氫，於 30 °C 至 40 °C 以氣體擴散 (Gas diffusion) 之方式通過疏水性薄膜，再由含有氫氧化鈉之吸收液吸收，分離後氰化氫與氯胺-T 反應形成氯化氰 (CNCl，此為毒性氣體，應避免吸入人體)，此化合物與吡啶-4-羧酸及 1,3-二甲基巴比妥酸反應產生紅色物質，於波長 600 nm ± 10 nm 測其吸光度。本方法利用線上分解／氣體擴散／流動注入分析系統，依上述之檢測原理混合、緩衝、分解、反應、氣體擴散、加熱、呈色，最後流經流穿式樣品槽 (Flow cell) 測定吸光度，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、飲用水水源、地面水體、地下水、放流水及廢（污）水中氰化物檢測。

三、干擾

- (一) 水樣中較大及纖維性粒子會造成干擾，可過濾去除。
- (二) 水樣中之氧化劑會分解大部分氰化物。在水樣中添加硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)，可去除此干擾。
- (三) 水樣於氣體擴散過程，硫化物會伴隨氰化物分離出來而造成干擾。另水樣中硫化物亦可能分解而釋出硫、硫化氫或二氧化硫，吸收液（氫氧化鈉溶液）吸收二氧化硫會形成亞硫酸鈉，並消耗呈色過程添加之氯胺-T 溶液。在水樣中加醋酸鉛 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 或碳酸鉛 (PbCO_3)，可克服此干擾。
- (四) 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，降低吸收液之 pH 值，而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 至 12.5 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。
- (五) 水樣中之醛類會使氰化物轉變為氰醇，再轉變為腈，當水樣中醛

類濃度大於 0.5 mg/L 時，所形成之干擾更為顯著（註 1）。另水樣中含葡萄糖及其他糖類亦會使氰化物與醛醣類反應形成氰醇，尤其在強鹼性環境下。於採樣加入氫氧化鈉時，每 100 mL 水樣中添加 2 mL 之 3.5 % 乙二胺溶液，可克服此干擾。

- (六) 水樣中之亞硝酸鹽於氣體擴散過程可能會與有機物反應形成氰化氫，同時水樣中硝酸鹽亦可能還原為亞硝酸鹽，而造成上述干擾。為避免亞硝酸鹽干擾，可於每 500 mL 水樣添加至少 2 g 胺磺酸。

四、設備與材料

(一) 線上分解／氣體擴散／流動注入分析系統

1. 自動進樣器。
2. 試劑容器。
3. 多管式蠕動泵。
4. 紫外線燈：波長 > 300 nm 至 400 nm 範圍內（註 2）。
5. 熱反應器 1：溫度可調整至 85 °C（註 3）。
6. 熱反應器 2：溫度可調整至 65 °C。
7. 氣體擴散槽：具疏水性半透膜（如聚丙烯或鐵氟龍 (PTFE) 製），一般厚度為 90 μm 至 200 μm，孔徑為 0.1 μm 至 1 μm。
8. 歧管：能夠高度再現樣品和試劑劑量，並具化學惰性高分子材質之適當傳輸系統和連接組件。
9. 光度偵測器：具流穿式樣品槽，波長範圍 600 nm ± 10 nm。
10. 數據擷取系統。

(二) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。

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

(四) 醋酸鉛試紙 (Lead-acetate test paper)。

(五) pH 計或變色間隔為 0.5 pH 單位以內之 pH 試紙。

(六) 過濾裝置：聚碳酸酯 (Polycarbonate) 或醋酸酯纖維素 (Cellulose acetate) 材質之濾膜，孔徑為 0.4 μm 至 0.45 μm。

五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則至少必須為試藥級。使用之溶液或指示劑，可依試藥配製比例製備所需使用體積。

- (一) 試劑水：電阻率 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。
- (二) 硫代硫酸鈉。
- (三) 冰醋酸。
- (四) 醋酸緩衝溶液，pH 值 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 ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 於約 400 mL 試劑水，完全溶解後，加 480 g 冰醋酸，以試劑水定容至 1 L。
- (五) 醋酸鉛。
- (六) 碳酸鉛。
- (七) 氫氧化鈣。
- (八) 硫酸溶液，1 + 1：將 1 體積濃硫酸緩緩加入 1 體積試劑水中，混合均勻。
- (九) MBTH 指示劑：溶解 0.05 g MBTH (3-Methyl-2-benzothiazolone hydrazone hydrochloride) 於 100 mL 試劑水，若有混濁現象，應過濾之。
- (十) 胺磺酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$)。
- (十一) 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。
- (十二) 乙二胺溶液，3.5 %：取 3.5 mL 乙二胺 ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$)，以試劑水定容至 100 mL。
- (十三) 鹽酸溶液，1.0 M：於 1 L 定量瓶中加入適量試劑水，再加入 98.5 mL 濃鹽酸 (37 %)，以試劑水定容至標線。
- (十四) 氫氧化鈉溶液，0.4 M：溶解 16 g 氫氧化鈉於適量試劑水中，再定容至 1 L。
- (十五) 氫氧化鈉溶液，1.0 M：溶解 40 g 氫氧化鈉於適量試劑水中，再定容至 1 L。
- (十六) 氫氧化鈉溶液，0.01 M：溶解 0.4 g 氫氧化鈉於適量試劑水中，再定容至 1 L。
- (十七) 丁二酸－檸檬酸緩衝溶液，pH 值 3.8：溶解 10.5 g 氫氧化鈉、12.0 g 乙二胺四乙酸二鈉鹽 (EDTA-2Na, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$)、15.2 g 丁二酸 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$)、27.0 g 檸檬酸一水化物 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 及 12.5 g 胺磺酸於約 350 mL 試劑水中，再定容至 500 mL。此溶液於 $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 冷藏可保存 1 週。
- (十八) 丁二酸－檸檬酸緩衝稀釋溶液：取丁二酸－檸檬酸緩衝溶液

200 mL，以試劑水定容至 500 mL。

- (十九) 丁二酸緩衝溶液，pH 值 4.3：溶解 7.0 g 氫氧化鈉於約 250 mL 試劑水中，加入 35.4 g 丁二酸，以試劑水定容至 500 mL。此溶液儲存於棕色瓶於 $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏，可保存 1 個月。
- (二十) 氯胺 - T 溶液：溶解 0.14 g 氯胺 - T 三水合物 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NCINa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 於 100 mL 試劑水。此溶液於 $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏，可保存 1 週。
- (二十一) 呈色試劑：溶解 7.0 g 氫氧化鈉於約 500 mL 試劑水中，加入 $16.8\text{ g} \pm 0.1\text{ g}$ 1,3-二甲基巴比妥酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$) 與 $13.6\text{ g} \pm 0.1\text{ g}$ 吡啶-4-羧酸 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CO}_2\text{H})$)，以試劑水稀釋至約 975 mL，以 1.0 M 鹽酸溶液或 1.0 M 氫氧化鈉溶液調整溶液 pH 值至 5.2，以試劑水定容至 1 L。此試劑於 $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏，可保存 3 個月，如產生沈澱時，應重新配製。
- (二十二) 硫氰酸鉀溶液，100 mg CN^-/L ：溶解 $0.373\text{ g} \pm 0.001\text{ g}$ 硫氰酸鉀 (KSCN) 於適量 0.01 M 氫氧化鈉溶液中，以 0.01 M 氫氧化鈉溶液定容至 1 L。此溶液儲存於棕色瓶，於 $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏，可保存 2 個月。
- (二十三) 鐵氰化鉀溶液，1000 mg CN^-/L ：溶解 $0.211\text{ g} \pm 0.001\text{ g}$ 鐵氰化鉀 ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) 於適量 0.01M 氫氧化鈉溶液，以 0.01M 氫氧化鈉溶液定容至 100 mL。
- (二十四) 鐵氰化鉀溶液，10 mg CN^-/L ：取 1 mL 1000 mg CN^-/L 鐵氰化鉀溶液，以 0.01M 氫氧化鈉溶液定容至 100 mL。此溶液儲存於棕色瓶，於 $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏，可保存 2 個月。
- (二十五) 測試溶液 A，0.2 mg CN^-/L ：取 2 mL 10 mg CN^-/L 鐵氰化鉀溶液，以 0.01 M 氫氧化鈉溶液定容至 100 mL。
- (二十六) 測試溶液 B，2 mg CN^-/L ：取 2 mL 100 mg CN^-/L 硫氰酸鉀溶液，以 0.01M 氫氧化鈉溶液定容至 100 mL。
- (二十七) 羅丹寧指示劑：溶解 0.02 g 對-二甲胺苯羅丹寧 ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}_2$) 於 100 mL 丙酮。
- (二十八) 氯化鈉標準溶液，0.0192 M：溶解 1.122 g 經 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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。
- (二十九) 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，直至生成紅色沈澱為止。靜置 12 小時後過濾，濾液再以試劑水定容至 100 mL。

(三十) 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，以試劑水定容至 100 mL，以 1 M 氫氧化鈉溶液調整 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：

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

M_1 ：氯化鈉標準溶液莫耳濃度 (M)， $M_1 = 0.0192 \text{ M}$

A：氯化鈉標準溶液消耗之硝酸銀溶液體積 (mL)

B：空白試驗消耗之硝酸銀溶液體積 (mL)

(三十一) 氰化物儲備溶液，1000 mg CN^-/L ：購買具可追溯濃度確認證明文件之市售標準儲備溶液或溶解 1.255 g 氰化鉀於 250 mL 0.01 M 氫氧化鈉溶液，續以 0.01 M 氫氧化鈉溶液定容至 500 mL（注意：氰化鉀有劇毒，避免皮膚接觸或吸入）。每週或使用前以已知濃度之硝酸銀溶液標定之。標定方法如下：（如購買可追溯濃度確認之市售標準儲備溶液，依原廠建議方式保存並於保存期限內者，可不需標定）

精取 25.0 mL 或適當體積之氰化物儲備溶液，以 0.01 M 氫氧化鈉溶液定容至 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，直至反應溶液第 1 次由黃色轉變為橙紅色，即為滴定終點；同時以 0.01 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 ：標定後之硝酸銀溶液莫耳濃度 (M)

C：氰化物儲備溶液消耗之硝酸銀溶液體積 (mL)

D：空白試驗消耗之硝酸銀溶液體積 (mL)

V：氰化物儲備溶液取用體積 (mL)

(三十二) 氰化物標準溶液：依需求取氰化物儲備溶液，以 0.01 M 氫氧化鈉溶液稀釋到所需工作濃度。

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。
2. 水樣中氧化劑（如氯、二氧化錳或次氯酸鈉等）之檢測方法詳述如下：取一小片碘化鉀—澱粉試紙，先以 pH 值 4 之醋酸緩衝溶液潤溼，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。

(三) 硫化物測試與處理

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 值 4.0 之醋酸緩衝溶液潤溼，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，應以氫氧化鈉調整水樣 pH 值至大於 12.0，置於暗處及 $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存，最長保存期限為 14 天。

七、步驟

(一) 線上分解／氣體擴散／流動注入分析系統組裝架構示意如附圖，依據本方法及儀器製造廠商之指引所建立之標準操作程序，進行

分析儀器之測試及操作。

(二) 依檢測原理混合、緩衝、分解、反應、氣體擴散、加熱、呈色，最後流經流穿式樣品槽而於波長 $600\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$ 測定吸光度。

(三) 分析系統適用性檢查

新購儀器、更換零件或重大維修後，且最長 6 個月週期須進行分析系統適用性檢查，包含系統空白測試及系統感度測試。

1. 系統空白測試

(1) 先將分析系統處於運行狀態，所有試劑及樣品管線皆注入試劑水，等待基線穩定後將基線歸零。

(2) 導入所有試劑，樣品部分使用試劑水，待系統穩定後測量吸光度，其吸光度須小於 $0.003/\text{cm}$ (註 4)。

2. 系統感度測試：將 0.1 mg/L 之氰化物標準溶液注入系統，其吸光度須大於 $0.027/\text{cm}$ (註 4)。

(四) 檢量線製備

1. 取氰化物標準溶液，配製至少 5 種不同濃度檢量線標準溶液，其濃度範圍如 0.02 mg/L 至 0.2 mg/L (檢量線標準溶液於 $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏，可保存 2 天)，或其他適當範圍。將各標準溶液，注入流動注入分析系統，測定吸光度。檢量線之線性相關係數應大於或等於 0.995。

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標準品進行確認，相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。

(五) 線上分解效率確認

檢量線製備完成後，使用測試溶液 A 及 B 進行線上分解效率確認，若測試溶液 A 之氰化物測值回收率大於等於 90%，則該系統適用於氰化物之檢測，若回收率小於 90% 表示紫外線分解效率不足。另測試溶液 B 之氰化物測值應小於等於 0.02 mg/L ，以確認硫氰酸鹽不被轉化為氰化物。

(六) 水樣中氰化物濃度之測定：依七、(二) 步驟操作測定序列樣品，並由檢量線求得樣品濃度。分析完成後，應以試劑水沖洗系統。

八、結果處理

經流動注入分析系統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：

水樣中氰化物濃度 (mg CN⁻/L) = E × F

E：檢量線求得之氰化物濃度 (mg CN⁻/L)

F：稀釋倍數

九、品質管制

- (一) 檢量線查核：每批次或每 10 個樣品分析結束時，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。
- (七) 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。
- (八) 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 10 % 以內。
- (九) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個查核樣品分析，其回收率應在 85 % 至 115 % 範圍內。
- (十) 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 85 % 至 115 % 範圍內。

十、精密度與準確度

不同實驗室以流動注入分析系統分析真實樣品中氰化物之檢測結果如附表。

十一、參考資料

- (一) International organization for standardization. Water quality — Determination of total cyanide and free cyanide using flow analysis (FIA and CFA) — Part 1: Method using flow injection analysis (FIA), International standard ISO 14403-1, 2012-07-15.
- (二) 行政院環境保護署，水中氰化物檢測方法—線上分解／蒸餾（或氣體擴散）／氣泡分隔式流動分析法 NIEA W466.50B，中華民國 110 年。
- (三) 行政院環境保護署，水中氰化物檢測方法—分光光度計法 NIEA W410.54A，中華民國 107 年。

註 1：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 1 + 1 硫酸溶液調整 pH 值至小於 8）及試劑水各 1 滴，分別置於背景為白色之玻璃板上，各添加 1 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 2：須確保無波長低於 290 nm 之紫外線照射到流動樣品，以避免硫氰酸鹽分解為氰化物。

註 3：若線上分解效率不足，溫度可適當增加。

註 4：若光度偵測器無法顯示吸光度值，則可使用外部光度計測定吸光度。

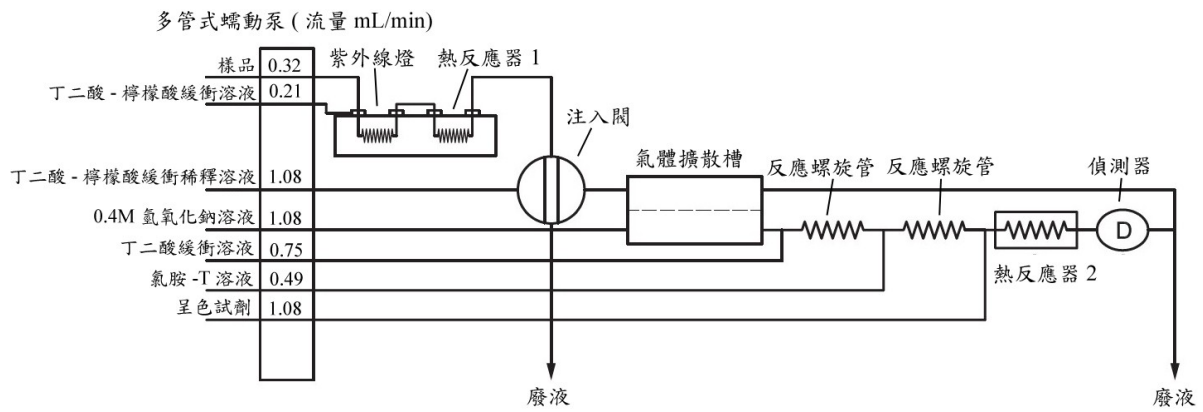
附表 真實樣品中氰化物檢測結果

樣品	基質	l	n	o %	X μg/L	\bar{x} μg/L	η %	S _R μg/L	CV _R %	S _r μg/L	CV _r %
1	飲用水	22	90	8.2	75	72.5	96.7	4.80	6.6	1.28	1.8
2	飲用水	22	89	8.2	63	63.0	100	5.22	8.3	1.39	2.2
3	地面水	22	89	12.7	113	110.6	97.9	7.26	6.6	2.00	1.8
4	地面水	24	98	3.9	75	76.7	102.2	5.41	7.1	1.65	2.1
5	廢水	22	89	12.7	150	143.0	95.3	9.54	6.7	2.54	1.8
6	廢水	23	93	7.9	63	64.0	101.6	7.28	11.4	1.98	3.1

符號說明：

- l 去除離群值之數量
- n 去除離群值後之測試數量
- o (%) 重複分析離群值百分比
- X (μg/L) 設定值 (Assigned value)
- \bar{x} (μg/L) 全部平均值 (去除離群值)
- η (%) 回收率
- S_R (μg/L) 再現性之標準偏差值
- CV_R (%) 再現性之變異係數
- S_r (μg/L) 重複性之標準偏差
- CV_r (%) 重複性之變異係數

資料來源：參考資料(一)



附圖 線上分解／氣體擴散／流動注入分析系統組裝架構示意圖