

空氣中氰化物檢驗方法－電極法

中華民國 104 年 8 月 19 日環署檢字第 1040067427 號公告

自中華民國 104 年 12 月 15 日生效

NIEA A713.12C

一、方法概要

空氣中氰化物經內含 10 mL 0.1 M NaOH 溶液之吸收瓶加以吸收，再以氰離子選擇電極加以分析定量。

二、適用範圍

本方法適用於分析大氣及周界中氰化物，適用範圍為 0.013 mg/m³ 至 13 mg/m³。

三、干擾

- (一) 硫離子會對氰離子選擇電極造成不可恢復之傷害，因而樣品中若有硫離子存在就必須加以去除。硫離子之存在與否，可將一小滴樣品滴於醋酸鉛試紙上加以測試，若有硫離子存在，則試紙上之顏色會消退。
- (二) 硫離子之去除，可將樣品之 pH 值調整為 11 至 13 間，並加入少量碳酸鎘粉末而達成。待固體顆粒沈降後，可以另一片醋酸鉛試紙測試，若硫化物未完全去除，可再加更多量之碳酸鎘粉末，但需避免過量之碳酸鎘及長時間與樣品溶液接觸。
- (三) 當樣品接觸醋酸鉛試紙後不再退色，則將溶液通過一含玻璃綿之滴管，以去除碳酸鎘固體並繼續進行分析。

四、設備與材料

(一) 採樣設備

1. 預過濾(Prefilter)單元，包含過濾材質及其固定器。
2. 衝擊式吸收瓶(Midget Impinger)，用於盛裝吸收液或試劑。
3. 採樣泵，能具有適當之採樣體積流率，在採樣泵與吸收瓶間應有一除水保護裝置，如寬鬆填塞有玻璃棉之吸收瓶。
4. 流量計，乾式流量計或濕式流量計。

- 5.溫度計。
- 6.氣體壓力計。
- 7.馬錶。
- (二) 氰離子選擇電極，如 Orion 94 - 06。
- (三) 單接面(single junction)參考電極，如 Orion 90 - 01。
- (四) pH 計。
- (五) 適當之玻璃皿。
- (六) 塑膠瓶。
- (七) 磁石攪拌器及磁石。

五、試劑

- (一) 試劑水：電阻值 > 16 megohm - cm 之純水。
- (二) 氫氧化鈉(0.1 M): 溶解 2.0g 氫氧化鈉於水中並稀釋至 500 mL。
- (三) 氰化鉀標準溶液
 - 1.溶解 0.65 g 氰化鉀於氫氧化鈉(0.1 M)溶液中，並以氫氧化鈉(0.1 M)稀釋至 100 mL，此溶液之濃度為 $2600 \mu\text{gCN}^-/\text{mL}$ ，亦即 0.10 M。此溶液應每週查核乙次，其他稀釋溶液應每天配製。
 - 2.取 10 mL 0.10 M CN^- 溶液以氫氧化鈉(0.1 M)溶液稀釋至 100 mL，此溶液之濃度為 $2.6 \times 10^2 \mu\text{gCN}^-/\text{mL}$ ，亦即 0.010 M。
 - 3.取 10 mL 0.010 M CN^- 溶液以氫氧化鈉(0.1 M)溶液稀釋至 100 mL，此溶液之濃度為 $26 \mu\text{gCN}^-/\text{mL}$ ，亦即 0.0010 M。
 - 4.取 10 mL 0.0010 M CN^- 溶液以氫氧化鈉(0.1 M)溶液稀釋至 100 mL，此溶液之濃度為 $2.6 \mu\text{gCN}^-/\text{mL}$ ，亦即 1.0×10^{-4} M。
 - 5.取 10mL 1.0×10^{-4} M CN^- 溶液以氫氧化鈉(0.1 M)溶液稀釋至 100 mL，此溶液之濃度為 $0.26 \mu\text{gCN}^-/\text{mL}$ ，亦即 1.0×10^{-5} M。
- (四) 醋酸鉛試紙。
- (五) 碳酸鎘。

六、採樣及保存

- (一) 以量筒取 10 mL 0.1 M 氫氧化鈉吸收液，並移入吸收瓶中。
- (二) 將吸收瓶、採樣泵與預過濾裝置以彈性管連接，此連接管應儘可能短。所採集之氣體在進入吸收瓶前，不應通過吸收瓶以外之任何設備或管路。
- (三) 啟動抽氣泵開始採樣，儘可能小心量測流速、時間及體積。採樣之流速應為 2.5 L/min，採樣體積可介於 10 L 至 200 L 之間，最小之採樣體積至少可檢測濃度為 $0.1 \text{ mg/m}^3 (A/50, A=5 \text{ mg/m}^3)$ 。
- (四) 採樣後，將吸收瓶內之集氣管(Stem)取下，於吸收瓶內側輕敲，以儘量回收吸收液。以 1 至 2 mL 未使用過之吸收液沖洗集氣管，並將之收集於吸收瓶內。以鐵氟龍塞（不可用橡皮塞）將吸收瓶密封，以避免運送過程中濺出吸收液。若集氣管要連同吸收瓶一併運回，則此集氣管之出口應以石蠟(Parafilm)封閉，磨砂接頭處且需緊密封閉。
- (五) 所有時間，應儘量避免濺漏及揮發，若樣品不能在一天內完成分析，則需將樣品加以冷藏。
- (六) 如果可能應親自運送樣品，不然可依美國職業安全及衛生研究院 (NIOSH) 設計之特殊運送裝置運送樣品。
- (七) 採樣過程應有一空白吸收瓶伴隨著其吸收瓶一起處理，其內含物處理過程均與其它吸收瓶相同，唯一不同處是未經採樣。
- (八) 若需使用預過濾單元，則過濾材質需加以適當包裝、保存及運送。同樣地，應有一空白之預過濾單元做為對照。

七、步驟

- (一) 吸收液以量筒定量並加以記錄其體積。檢查是否有硫離子存在，若有則依三、干擾一節中所述之方式處理。以試劑水稀釋至 25 mL，並將之移入 50 mL 燒杯中。
- (二) 將氫離子選擇電極及單接面參考電極置入溶液中，並記錄其毫電位讀值。讀取讀值時，應在電極讀值穩定後才進行，並須加以攪拌。

八、結果處理

- (一) 檢量線建立

- 1.各取 10 mL 不同濃度之氰離子溶液 (五、(三)、2.~5.)，置入量筒中，以試劑水定量至 25 mL。從濃度最低之溶液開始，將之分別移入 50 mL 燒杯中，並將氰離子選擇電極及單接面參考電極置入，讀取其毫電位 mV 讀值。
- 2.於半對數表上，以毫安培讀值對氰離子濃度作圖，氰離子濃度單位為 $\mu\text{g/mL}$ ，繪於 X 軸上。最好能以最小平方偏差法計算其檢量線方程式。

(二) 樣品測定

- 1.將樣品分析所得之毫電位讀值，依檢量線或方程式轉換成氰離子濃度。
- 2.氰離子濃度乘上樣品體積，獲得樣品中總氰化合物之含量。
- 3.空氣樣品中氰化合物濃度可以 $\mu\text{g/L}$ 或 mg/m^3 表示

$$\text{氰化物濃度} = \frac{\text{總 CN}^- \text{ 含量}}{V}$$

V：採樣體積，L

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) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行一次檢量線查核，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 $\pm 15\%$ 以內。
- (三) 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。

十、精密度及準確度

(略)

十一、參考資料

- (一) James P. Lodge, Jr. Determination of Cyanide in Air. Methods of Air

Sampling and Analysis, Third Edition, 808, 1988.

(二) Cyanide Ion Specifications. Orion Research Inc., Cambridge, Mass.

(三) Frant, M.S. Detecting Pollutants with Chemical Sensing Electrodes.
Environmental Science & Technology 8:234, 1974.