

# 水中總氰化物與弱酸可解離氰化物檢測方法—流動分析比色法 (草案)

NIEA W441.51C

## 一、方法概要

總氰化物包含各種金屬氰化錯合物 (Metal-cyanide complexes)，水樣混合熱磷酸並用紫外線照射，以分解或消化這些錯合物，使其轉化成氫氰酸  $\text{HCN (aq)}$ ，含有氫氰酸之捐輸流體 (Donor stream)，通過矽膠製成之透氣膜，捐輸流體中之氫氰酸以  $\text{HCN (g)}$  型態透析，並以含有稀氫氧化鈉之接受流體 (Acceptor stream) 吸收。捐輸流體進入流動分析系統 (Flow injection analysis, FIA)，氰離子和氯胺-T (Chloramine-T) 於 pH 值  $< 8$  條件下，反應形成氯化氰 ( $\text{CNCl}$ )，此化合物與吡啶-丙二醯脲 (Pyridine-barbituric acid) 溶液反應，即可產生紫色物質，使用分光光度計於 570 nm 波長量測其吸光度，可求得水樣中之總氰化物含量。弱酸可解離 (Weak acid dissociable, WAD) 氰化物之發色原理與上述方法相似，但在捐輸流體中不用磷酸、也不使用紫外線照射，而改用磷酸二氫鹽溶液。

## 二、適用範圍

本方法適用於飲用水、地面水、地下水及廢 (污) 水中總氰化物與弱酸可解離氰化物之檢測。FIA 系統中如使用 420  $\mu\text{L}$  樣品迴路 (Sample loop)，其總氰化物之方法偵測極限 (MDL) 為 2.7  $\mu\text{g CN}^-/\text{L}$ ，而弱酸可解離氰化物之 MDL 為 2.3  $\mu\text{g CN}^-/\text{L}$ 。欲獲得較低之 MDL 可經由增加樣品迴路體積以及增加載流液／試劑之流速比而達成。

## 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。

(二) 非揮發性干擾物可經由氣體滲透膜移除或降低。

(三) 水樣貯存及檢測過程中，氧化劑會分解大部分之氰化物。在每 1 L 水樣中添加 0.1 g (必要時可重複添加) 亞砷酸鈉 ( $\text{NaAsO}_2$ ) 或添加 0.1 g 之硫代硫酸鈉 (不可過量)，可除去本項干擾。(註 1)

(四) 硫化物之氧化產物會快速將自由氰化物轉換為硫氰酸鹽 ( $\text{SCN}^-$ )

(尤其於高 pH 值下)，此干擾可於樣品中加入碳酸鉛或醋酸鉛，以產生不溶性硫化鉛 (PbS)，並藉由過濾加以去除。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，應改用碳酸鉛，以避免降低吸收液之 pH 值。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，否則水樣中應再添加醋酸鉛或碳酸鉛。(註2)

- (五) 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，而干擾水樣之透析；此外，二氧化碳也可能顯著降低吸收液中氫氧化鈉之含量。於水樣中徐徐加入氫氧化鈣 (Ca(OH)<sub>2</sub>)，同時攪拌之，使水樣 pH 值上升至12至12.5之間，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，可排除本項干擾。
- (六) 水樣中之醛類 (Aldehydes) 會使氰化物轉變為氰醇 (Cyanohydrin)，並於水樣透析過程中續轉變為腈類化合物 (Nitrile)，當水樣中醛類濃度大於0.5 mg/L 時，其所造成的干擾更為顯著。若於每100 mL 水樣中添加2 mL 之3.5%乙二胺溶液，可去除濃度在50 µg/mL 以下之醛類干擾。(註3)
- (七) 水樣中若含葡萄糖及其他糖類會造成分析上之干擾，尤其是水樣呈高 pH 值時。於每100 mL 水樣中添加2 mL 之3.5%乙二胺 (Ethylenediamine) 溶液，可除去此項干擾。
- (八) 在水樣透析過程中，水樣中之亞硝酸鹽 (Nitrite) 可能會與有機物物質反應形成氰化氫，同時水樣中之硝酸鹽 (Nitrate) 亦可能還原為亞硝酸鹽，而造成上述干擾。為避免亞硝酸鹽之干擾，可於水樣添加2 g 胺磺酸 (Sulfamic acid)。
- (九) 在水樣透析過程中，含硫化合物 (Sulfur compounds) 可能會分解而釋出 S、H<sub>2</sub>S 或 SO<sub>2</sub>，吸收液中的 SO<sub>2</sub>會形成亞硫酸鈉 (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) 而消耗添加接受流體中之氯胺-T。(註4)
- (十) 總氰化物之干擾：硫化物 (Sulfide) 10 mg/L 及硫氰酸 (SCN<sup>-</sup>) 20 mg/L 並不干擾100 µg CN<sup>-</sup>/L 之測定。已知濃度為100 µg CN<sup>-</sup>/L 之水樣含有100 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/L 及20 mg/L 硫氰酸 (SCN<sup>-</sup>) 以胺磺酸處理後，測得氰化物濃度為138.2 µg/L。若以乙二胺前處理，水樣雖含有50 mg/L 之甲醛亦不干扰氰化物之測定。
- (十一) 弱酸可解離氰化物之干擾：硫化物10 mg/L 以及硫氰酸50 mg/L 並不干擾100 µg CN<sup>-</sup>之測定。

#### 四、設備與材料

(一) 流動注入分析系統之設備包含下列各樣裝置：

1. 附有樣品環或同等裝置之 FIA 注入閥。
2. 多管式蠕動泵。
3. 流動注入分析設備：具管式加熱套、線上紫外線消化管、矽膠製成之透氣膜與其固定架以及流穿式樣品槽 (Flow cell) 等之 FIA 設備，組裝架構如圖一。圖中所示之各管徑體積及相對流率可視實際需要依其相對比例調整。組裝之管材 (除蠕動泵使用 Tygon 管外) 應使用惰性材質，如 TFE (鐵氟龍或同級品)。標示 "UV" 之單元須使用 TFE 管材而以汞放電燈管於 254 nm 照射之。
4. 具 570 nm 波段吸收度之偵測器，光學狹縫寬 10 nm。
5. 含注入閥之控制以及數據擷取系統。

(二) 天平：可精稱至 0.1 mg。

#### 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：比電阻值  $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ，以其配製載流液與所有之溶液。
- (二) 用氮氣吹除載流液與緩衝溶液中之氣體並防止氣泡生成。氮氣之使用壓力為 140 kPa (20 psi)，流經氮氣除氣管，1 升之溶液除氣時間約為 1 分鐘。
- (三) 乙二胺溶液，3.5%：100 mL 定量瓶中置入約 80 mL 試劑水後再加入 3.5 g 乙二胺 (Ethylenediamine)，以試劑水定量至標線。
- (四) 磷酸捐輸流體溶液 (分析總氰化物)，0.25 M：1 升之定量瓶中置入約 700 mL 試劑水後再置入 30 mL 磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 混合後靜置冷卻，然後再加試劑水至標線，每月製備以保新鮮。
- (五) 磷酸二氫鹽捐輸流體溶液 (分析弱酸可解離氰化物)：1 升容器中置入 97.0 g 磷酸二氫鉀無水鹽 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 及 975 g 試劑水，以磁子攪拌 2 小時或直到溶解，以氮除氣。每月製備以保新鮮。

- (六) 氫氧化鈉接受流體、載流液 (Carrier) 以及稀釋液 (分析總氰化物與弱酸可解離氰化物), 0.025 M: 1升容器中置入1.0 g NaOH 與999 g 試劑水, 以磁子攪拌5分鐘或直到溶解, 以氮除氣。以實驗室用保護膜蓋口。每日製備以保新鮮。
- (七) 磷酸鹽緩衝溶液 (分析總氰化物與弱酸可解離氰化物), 0.71 M: 1升容器中置入97.0 g 磷酸二氫鉀無水鹽及975 g 試劑水, 以磁子攪拌直到溶解。每月製備以保新鮮。
- (八) 氯胺-T 溶液 (分析總氰化物與弱酸可解離氰化物): 在 500 mL 試劑水中置入3.0 g 氯胺-T 水合物 (Chloramine- T hydrate, 分子量227.65), 以氮除氣。每日製備以保新鮮。
- 注意: 氯胺-T 為空氣敏感固體, 建議開封後六個月須丟棄。
- (九) 吡啶-丙二醯脲溶液 (分析總氰化物與弱酸可解離氰化物): 在排煙櫃內, 1升容器中置入15.0 g 丙二醯脲 (Barbituric acid) 與 100 g 試劑水後, 再置入73 g 吡啶 ( $C_5H_5N$ ) 並攪拌之直到丙二醯脲完全溶解。加入 18 g 濃鹽酸後再加入825 g 試劑水混合均勻之。每星期製備以保新鮮。
- (十) 氫氧化鈉溶液, 0.04 M: 溶解 1.6 g 氫氧化鈉於適量試劑水中, 再定容至 1 L。
- (十一) 氫氧化鈉溶液, 1 M: 溶解 40 g 氫氧化鈉於適量試劑水中, 再定容至 1 L。(十七) 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。
- (十二) 羅丹寧指示劑: 溶解 0.02 g 對-二甲胺苯羅丹寧 (p-Dimethylaminobenzalrhodanine) 於 100 mL 丙酮。
- (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, 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：

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

$M_1$ ：氯化鈉標準溶液莫耳濃度。

A：滴定時氯化鈉標準溶液消耗硝酸銀溶液之體積（mL）。

B：滴定時空白試驗消耗硝酸銀溶液之體積（mL）。

- （十六）氰儲備溶液，100 mg CN<sup>-</sup>/L：1升之定量瓶置入2.0 g KOH 於約800 mL 試劑水中，再加入0.250 g KCN 溶解混合均勻後以試劑水定量至標線（注意：氰化鉀有劇毒，避免皮膚接觸或吸入）。每星期製備以保新鮮，或以已知濃度之硝酸銀溶液標定之。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：

氰化物儲備溶液之氰離子濃度(μg/mL)

$$= \frac{(C - D) \times M_2 \times 2 \times 26000}{V}$$

$M_2$ ：硝酸銀溶液之莫耳濃度（M）。

C：滴定時儲備溶液消耗硝酸銀溶液之體積（mL）。

D：滴定時空白試驗消耗硝酸銀溶液之體積（mL）。

V：滴定時使用之氰化物儲備溶液體積（mL）。

- （十七）氰標準溶液：使用上述（十六）小節之氰儲備溶液，再以（六）小節之載流液稀釋到所需求之工作範圍濃度。

- （十八）亞砷酸鈉。（注意：亞砷酸鈉有毒，應避免皮膚接觸及吸入）

- （十九）硫代硫酸鈉。

- （二十）醋酸緩衝溶液（pH 4.0）：溶解 27.2 g 醋酸鈉（NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O）於 1,000 mL 試劑水，俟完全溶解後，取 9.0 mL 前述溶液與 41.0 mL 之 0.2 M 醋酸溶液（使用試劑水將 1 mL 冰醋酸（Glacial acetic acid）稀釋至 100 mL）均勻混合。

(二十一) 碘化鉀－澱粉試紙 (KI-starch test paper)。

(二十二) 醋酸鉛試紙 (Lead acetate test paper)。

(二十三) MBTH 指示劑：溶解 0.05 g 3-Methyl-2-benzothiazolone hydrazone hydrochloride 於 100 mL 試劑水，若有混濁現象，應過濾之。

(二十四) 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。

(二十五) 醋酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )。

(二十六) 碳酸鉛 ( $\text{PbCO}_3$ )。

注意：試劑之劑量配製方式可選擇 "重量／體積" 代替 "重量／重量"。

## 六、採樣與保存

由於大部分之氰化物均呈易反應性及不穩定性，因此水樣採集後宜儘速完成分析，否則應以氫氧化鈉顆粒或氫氧化鈉溶液調整水樣 pH 至 12.0 至 12.5 (如果要加去氯劑去除干擾時，須先添加去氯劑再調整 pH)。以塑膠瓶採集至少 1 L 水樣，調整 pH 值後置於暗處及 4°C 保存，其最長保存期限為 7 天 (若水樣含硫化物時則為 24 小時)。若確知水樣含有醛類時，應於每 100 mL 水樣中添加 2 mL 之 3.5% 乙二胺溶液。若欲分析水樣中之氯化氰時，應個別採集水樣，不必調整水樣 pH 值，以避免氯化氰在高 pH 值時迅速轉變為氰酸離子 ( $\text{CNO}^-$ )，並儘速依七、(一) 之步驟完成分析。

## 七、步驟

(一) 建立如同圖一之 FIA 設備組裝架構或同等裝備，並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 (SOP) 指示操作。

(二) 檢量線製備

1. 至少應配製 1 個空白及包括 5 種不同濃度適當範圍的標準溶液，首先將各標準品樣品，注入定體積之樣品迴路中，然後藉注入閥注入多管式 FIA 載流液內，依設計目的混合、緩衝、反應、加熱、萃取、呈色，最後流經流穿式樣品槽而於 570 nm 波長檢測定量。以標準溶液濃度 (mg/L) 為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製一吸光度對應總氰化物與弱酸可解離氰化物濃度 (mg/L) 之檢

量線。

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，其相對誤差值應在  $\pm 15\%$  以內。

(三) 水樣中總氰化物與弱酸可解離氰化物濃度之測定：依七、(二)

1.步驟操作測定序列樣品，並由檢量線求得樣品濃度。

## 八、結果處理

製作以本 FIA 設備組裝架構所建立氰濃度對應 570 nm 吸光度之檢量線，此檢量線為線性，再由檢量線求得水樣中之總氰化物與弱酸可解離氰化物含量。

## 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  $\pm 15\%$  以內。

(二) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行 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  $\pm 15\%$  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 次重複樣品分析，其差異百分比應在其 10% 以內。

(五) 查核樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行 1 次查核樣品分析，並求其回收率。回收率應在 85 至 115% 範圍內。

(六) 添加標準品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行 1 次添加標準品分析，其回收率應在 85 至 115% 範圍內。

## 十、精密度與準確度

(一) 總氰化物之 MDL：上述 FIA 系統中如使用 420  $\mu\text{L}$  樣品迴路並以 U.S. EPA 公告之"方法偵測極限之定義與測定步驟" (參看十一、

(二)) 重複分析 10.0  $\mu\text{g CN}^-/\text{L}$  標準品 21 次，得到其平均值為 9.69  $\mu\text{g CN}^-/\text{L}$ ，標準偏差為 0.86  $\mu\text{g CN}^-/\text{L}$ ，MDL 為 2.7  $\mu\text{g CN}^-/\text{L}$ 。

(二) 弱酸可解離氰化物之 MDL：上述 FIA 系統中如使用 420  $\mu\text{L}$  樣品迴路並以 U.S. EPA 公告之"方法偵測極限之定義與測定步驟"重複分析 10.0  $\mu\text{g CN}^-/\text{L}$  標準品 21 次，得到其平均值為 11.5  $\mu\text{g}$

$\text{CN}^-/\text{L}$ ，標準偏差為 $0.73 \mu\text{g CN}^-/\text{L}$ ，MDL 為 $2.3 \mu\text{g CN}^-/\text{L}$ 。

(三) 總氰化物之精密度：注入7次 $100.0 \mu\text{g CN}^-/\text{L}$ 標準品得到之相對標準偏差為1.0%。

(四) 弱酸可解離氰化物之精密度：注入10次 $200.0 \mu\text{g CN}^-/\text{L}$ 標準品得到之相對標準偏差為1.3%。

(五) 總氰化物回收率：各注入2次 $100.0 \mu\text{g CN}^-/\text{L}$ 之鐵氰化鉀與亞鐵氰化鉀溶液，二者之平均回收率均為98%。

## 十一、參考資料

(一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater, 22nd ed., Method 4500- $\text{CN}^-$  O&B., pp.4-57~4-58&4-39~4-41, Washington, D.C,USA, 2012.

(二) U.S. Environmental Protection Agency. "Definition and Procedure for the Determination of Method Detection Limits." Appendix B to 40 CFR 136 rev. 1.11 amended June 30, 1986. 49 CFR 43430, 1989.

註1：水樣中氧化劑（如 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 及 $\text{NOCl}$ 等）之檢測方法詳述如下：取一小片碘化鉀-澱粉試紙，先以 pH 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。

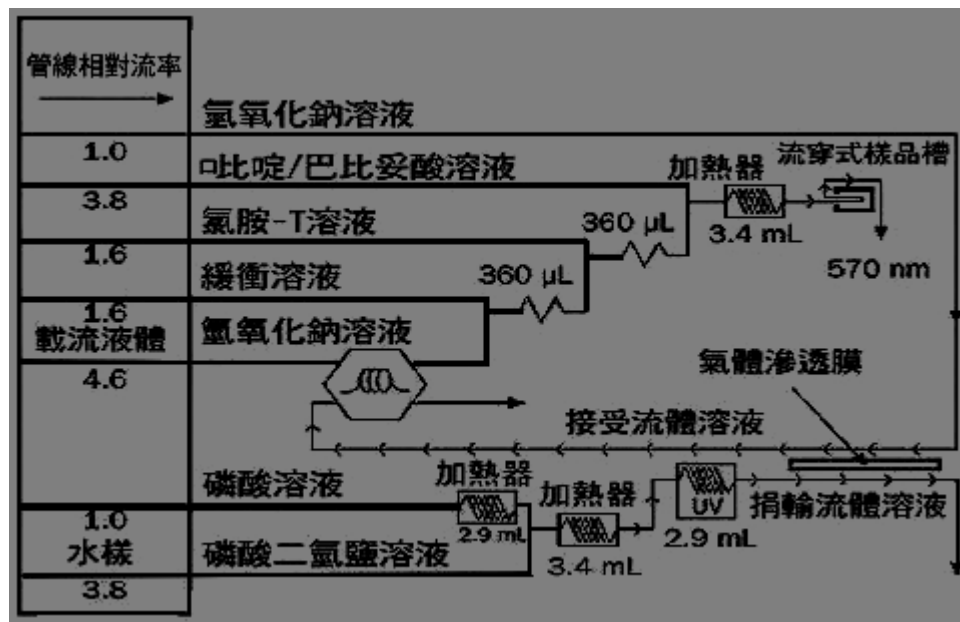
註2：水樣中硫離子之檢測方法詳述如下：取一小片醋酸鉛試紙，先以 pH 4之醋酸緩衝溶液潤溼，將 1 滴水樣置於試紙上，若呈暗色或黑色時，即表示水樣中含有硫離子。

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 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4：吸收液中氯胺-T 之檢測方法詳述如下：取1 滴 吸收液，置於碘化鉀-澱粉試紙，若試紙顏色不變時，即表示吸收液中氯胺-T 不足，應再添加工氯胺 T。

註5：廢液分類處理原則—本檢驗廢液依一般無機廢液處理。

註6：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。



圖一 水中總氰化物與 WAD 氰化物線上之 FIA 系統組裝架構