

行政院環境保護署公告

中華民國 106 年 6 月 5 日

環署檢字第 1060041298 號

主 旨：預告訂定「水中總氟預蒸餾後之流動注入分析法－比色法（NIEA W440.51C）」草案。

依 據：行政程序法第 154 條第 1 項。

公告事項：

- 一、訂定機關：行政院環境保護署。
- 二、訂定依據：水污染防治法第 68 條、土壤及地下水污染整治法第 10 條第 3 項、飲用水管理條例第 12 條之 1 第 3 項。
- 三、草案如附件。本案另詳載於本署環境檢驗所網站（[http://www.niea.gov.tw/niea/epa\\_www.asp](http://www.niea.gov.tw/niea/epa_www.asp)）「環境檢測方法草案預告」網頁及公共政策網路參與平台之眾開講（<https://join.gov.tw/policies/>）。
- 四、對於本草案內容有任何意見或修正建議者，請於本預告刊登公報之次日起 60 日內陳述意見或洽詢：
  - (一) 承辦單位：行政院環境保護署環境檢驗所
  - (二) 地址：桃園市中壢區民族路 3 段 260 號
  - (三) 電話：(03)4915818 分機 2117
  - (四) 傳真號碼：(03)4910419
  - (五) 電子郵件：tjlin@epa.gov.tw

署 長 李應元

## 水中總氰預蒸餾後之流動注入分析法—比色法（NIEA W440.51C）草案總說明

行政院環境保護署於八十九年十二月十五日公告檢測方法「水中總氰預蒸餾後之流動注入分析法—比色法（NIEA W440.50C）」，為配合執行法規管制及檢測實務需求，修正樣品保存期限，並增列部分其他相關檢測干擾、去除干擾試劑及執行方式等內容，爰依水污染防治法第六十八條、土壤及地下水污染整治法第十條第三項、飲用水管理條例第十二條之一第三項規定，擬具「水中總氰預蒸餾後之流動注入分析法—比色法（NIEA W440.51C）」草案，俾使與近期增修訂公告相關氰化物方法撰寫一致性。

## 水中總氰預蒸餾後之流動注入分析法－比色法（NIEA W440.51C）草案

公 告	說明
主旨：公告「水中總氰預蒸餾後之流動注入分析法－比色法（NIEA W440.51C）」，並自中華民國一百零七年一月十五日生效。	方法名稱及生效日期。
依據：水污染防治法第六十八條、土壤及地下水污染整治法第十條第三項、飲用水管理條例第十二條之一第三項。	法源依據。
公告事項：方法內容詳如附件。	方法內容。

## 水中總氰預蒸餾後之流動注入分析法—比色法草案

NIEA W440.51C

## 一、方法概要

含氰化物之水樣，預先經酸化加熱蒸餾後，氰化氫從水樣中蒸發而被吸收於 0.25 M 氫氧化鈉溶液中。蒸餾液中之氰離子被引入流動注入分析（Flow injection analysis, FIA）系統中使氰離子與氯胺-T（Chloramine-T）在 pH 值 < 8 之條件下反應而被轉化成氯化氰（CNCl，註 1），再混入吡啶-丙二醯脲（Pyridine-barbituric acid）溶液使其反應產生紅藍色高吸光度之產物，於 570 nm 波長量測其波峰吸光值並定量水樣中之總氰含量。

## 二、適用範圍

本方法適用於飲用水、地面水、地下水、放流水及廢（污）水中氰化物之檢測。

## 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蒸餾步驟移除或降低。
- （三）水樣貯存及檢測過程中，氧化劑會分解大部分之氰化物。在水樣中添加硫代硫酸鈉（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）或亞砷酸鈉（ $\text{NaAsO}_2$ ），可去除此干擾。
- （四）水樣蒸餾時，硫化物會隨氰化物一起蒸餾出來而造成干擾。於氫氧化鈉吸收液中添加醋酸鉛或碳酸鉛，可克服硫離子之干擾。
- （五）在水樣蒸餾過程中，含硫化合物可能會分解而釋出 S、 $\text{H}_2\text{S}$  或  $\text{SO}_2$ ，吸收液中的  $\text{SO}_2$  會形成亞硫酸鈉（ $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ）而消耗添加於吸收液中之氯胺-T。（註 2）
- （六）在水樣蒸餾過程中，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，可於水樣蒸餾時添加 2 g 胺磺酸（Sulfamic acid）
- （七）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，而致影響吸收氰化物之效果，干擾水樣之蒸餾；此外，二氧化碳也可能顯著降低吸收液中氫氧化鈉之含量。可在水樣中徐徐加入氫氧化鈣（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ），同時攪拌之，使水樣 pH 值上升到 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。

（八）蒸餾時，水樣中之醛類會使氰化物轉變為氰醇（Cyanohydrin），再轉變為腈類化合物（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（Ethylenediamine,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ）溶液，可克服濃度高達 50  $\mu\text{g/mL}$  之醛類干擾。（註 3）

（九）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 % 乙二胺溶液，可除去此項干擾。

#### 四、設備與材料

（一）加熱蒸餾裝置：詳見方法 NIEA W410，亦可使用方法 NIEA W462 之小型蒸餾設備（註 4）。

（二）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：具管式加熱套與流穿式樣品槽（Flow cell）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）。
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。

（三）天平：可精稱至 0.1 mg。

（四）碘化鉀-澱粉試紙（KI-starch test paper）。

（五）醋酸鉛試紙（Lead acetate test paper）。

## 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。下述試劑（二）至（十一）係測試干擾或去除干擾用藥劑。

- （一）試劑水：比電阻值  $\geq 16 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  之純水，作為載流液並以其配製所有之溶液。
- （二）亞砷酸鈉 ( $\text{NaAsO}_2$ )。（注意：亞砷酸鈉有毒，應避免皮膚接觸及吸入）。
- （三）硫代硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )。
- （四）醋酸緩衝溶液，pH 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 400 mL 試劑水，俟完全溶解後，加 480 g 濃醋酸，以試劑水稀釋至 1L。
- （五）醋酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )。
- （六）碳酸鉛 ( $\text{PbCO}_3$ )。
- （七）氫氧化鈣。
- （八）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。
- （九）胺磺酸 ( $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ )。
- （十）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。
- （十一）乙二胺溶液，3.5%：取乙二胺 3.5 mL，以試劑水定容至 100 mL。
- （十二）氫氧化鈉溶液，1 M：溶解 40 g 氫氧化鈉 ( $\text{NaOH}$ ) 於適量試劑水中，再定容至 1 L。
- （十三）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。

- (十四) 氯化鎂溶液，2.52 M：溶解 510 g 氯化鎂 ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 於適量試劑水中，再定容至 1 L。
- (十五) 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。
- (十六) 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。
- (十七) 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。
- (十八) 鉻酸鉀指示劑：溶解 5.0 g 鉻酸鉀 ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) 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。
- (十九) 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 值到 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)。

- (二十) 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)，流經一氮氣除氣管，1 L 之溶液除氣時間約為 1 分鐘。
- (二十一) 載流液 (Carrier) / 氫氧化鈉溶液，0.25 M：在 1 L 塑膠容器中置 10.0 g 氫氧化鈉於 1.00 L 試劑水中。
- (二十二) 磷酸鹽緩衝溶液，0.71 M：在 1 L 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，以磁子攪拌直到溶解。每月製備以保新鮮。

(二十三) 氯胺 - T 溶液：在 500 mL 試劑水中置入 2.0 g 氯胺 - T 水合物 (Chloramine - T hydrate, 分子量 227.65)，每日製備以保新鮮。

(二十四) 吡啶 - 丙二醯脲溶液：在抽氣櫃內，於 1 L 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 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) 攪拌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。每週製備以保新鮮。

(二十五) 氰化物儲備溶液，100 mg  $\text{CN}^-/\text{L}$ ：在 1 L 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)。每週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 或適當體積之氰化物儲備溶液，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：

$$\text{氰化物儲備溶液之氰離子濃度 (mg/L)} = \frac{(C-D) \times M_2 \times 2 \times 26000}{V}$$

$M_2$ ：標定後之硝酸銀溶液莫耳濃度 (M)。

C：氰化物儲備溶液消耗硝酸銀溶液體積 (mL)。

D：空白試驗消耗硝酸銀溶液體積 (mL)。

V：氰化物儲備溶液取用體積 (mL)。

(二十六) 氰化物標準溶液：使用上述 (二十五) 小節之氰化物儲備溶液，再以 (二十一) 小節之載流液稀釋到所需求之工作範圍濃度。



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

(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（例如餘氯）。
2. 水樣中氧化劑（如  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{MnO}_2$  及  $\text{NaOCl}$  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 I 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溶液（0.02 g/L），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（每 1 L 樣品中硫代硫酸鈉添加量不可以超過 0.1 g），也可用亞砷酸鈉溶液（0.1 g/L）代替硫代硫酸鈉。

### (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。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. 過濾樣品，以去除硫化鉛沈澱。

(四) 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，否則在氧化劑與硫化物測試與處理後，應以氫氧化鈉顆粒或氫氧化鈉溶液調整水樣 pH 到 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  $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$  保存，其最長保存期限為 14 天。

- (五) 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鹽 ( $\text{CNO}^-$ )，並儘速依七、(三) 1. 步驟完成分析。

## 七、步驟

- (一) 手動酸化加熱蒸餾步驟(註 5)詳見方法 NIEA W410，亦可使用方法 NIEA W462。

- (二) 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。

- (三) 檢量線製備

1. 至少應配製 1 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。

- (四) 水樣中氰化物濃度之測定：依七、(三) 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，再依下式計算水樣中總氰化物之濃度：

$$\text{水樣中總氰化物濃度 (mg/L)} = C \times \frac{V_2}{V_1} \times F$$

C：檢量線求得之氰化物濃度 (mg/L)

$V_1$ ：水樣前處理時取用之原水樣體積 (mL)

$V_2$ ：水樣前處理後吸收液之體積 (mL)

F：呈色反應時之稀釋倍數

#### 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 次重覆分析，其差異百分比應在其 10 % 以內。
- (五) 查核樣品分析：每 10 個或每批次之樣品至少執行 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) 添加樣品分析：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

回收率與相對標準偏差：單一實驗室在特定基質之研究結果，見表一。

#### 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, 22<sup>nd</sup> ed., Method 4500-CN-A,B,C,D,&N,pp.4-37~4-43&4-55~4-56,APHA, Washington, DC, USA, 2012.
- (二) 行政院環境保護署，水中氰化物檢測方法—分光光度計法 NIEA W410.53A，中華民國 102 年。
- (三) 行政院環境保護署，水中總氰化物檢測方法—分立式分析系統比色法 NIEA W462. 50B，中華民國 105 年。

註 1：氯化氰 (CNCl) 為毒性氣體，應避免吸入人體。

註 2：吸收液中氯胺-T 之檢測方法詳述如下：取一滴吸收液，置於碘化鉀-澱粉試紙上，若試紙顏色不變時，即表示吸收液中氯胺-T 不足，應再添加氯胺-T。

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 10mL 水樣添加硫酸溶液（1+1）調整其 pH 值，使  $\text{pH} < 8$ 。）及試劑水各一滴，分別置於背景為白色之玻璃板上，各添加一滴 MBTH 指示劑及氯化鐵氧化劑溶液，靜置十分鐘後，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：若使用方法 NIEA W462 之小型蒸餾設備進行，所添加之相關試劑，須酌量減為方法 NIEA W410 加藥量之 1/10，蒸餾樣品取用樣量為 50 mL 或適當體積（設為  $V_1$ ）稀釋至 50 mL，另取 50 mL（設為  $V_2$ ）之 0.25 M 氫氧化鈉溶液為吸收液，置於曝氣吸收瓶中。

註 5：有些和氰化物之複合物的結合力很強，若蒸餾一小時仍未獲得理想之回收率時，可使用新的氫氧化鈉吸收液，再次蒸餾一小時，以提高回收率。

註 6：廢液分類處理原則 — 本檢驗廢液依一般無機廢液處理。

註 7：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。

表一 單一實驗室對特定基質水樣之檢測結果

樣品種類	樣品/空白	已知添加濃度 mg CN <sup>-</sup> /L	回收率 %	相對標準偏差 RSD %
廢水處理廠 進水口水樣	參考樣品*	—	94	—
	空白 <sup>+</sup>	0.050	96	—
		0.10	96	—
	取樣點 A <sup>‡</sup>	0.0	—	<0.5
		0.010	104	—
		0.020	104	—

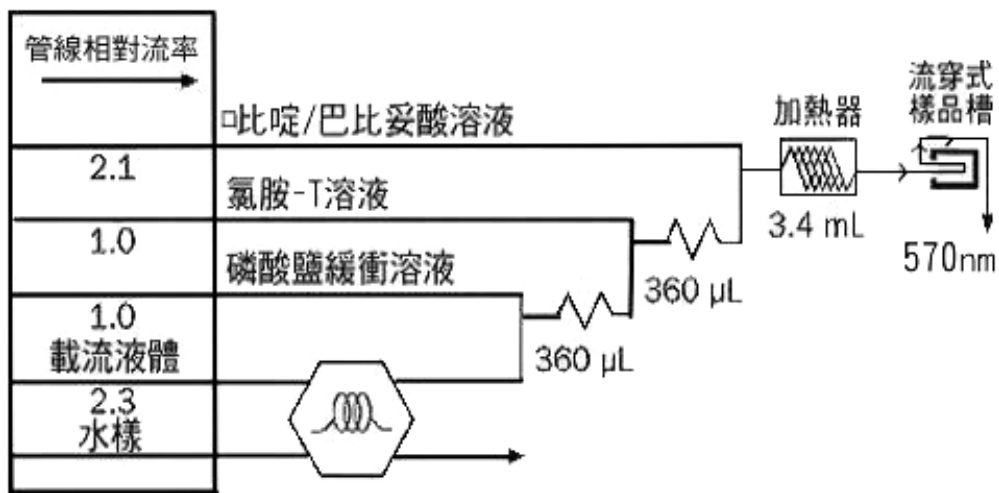
	取樣點 B <sup>‡</sup>	0.0	—	<0.5
		0.010	101	—
		0.020	106	—
	取樣點 C <sup>‡</sup>	0.0	—	<0.5
		0.10	103	—
		0.20	108	—
廢水處理廠 出水口水樣	參考樣品 <sup>*</sup>	—	95	—
	空白 <sup>+</sup>	0.050	88	—
		0.10	95	—
	取樣點 A <sup>‡</sup>	0.0	—	<0.5
		0.010	112	—
		0.020	106	—
	取樣點 B <sup>‡</sup>	0.0	—	<0.5
		0.10	110	—
		0.20	105	—
	取樣點 C <sup>‡</sup>	0.0	—	<0.5
		0.010	101	—
		0.020	106	—
垃圾掩埋場 滲漏水	參考樣品 <sup>*</sup>	—	98	—
	空白 <sup>+</sup>	0.050	96	—
		0.10	98	—
	取樣點 A <sup>‡</sup>	0.0	—	<0.5
		0.050	114	—
		0.10	106	—

表一 單一實驗室對特定基質水樣之檢測結果（續）

樣品種類	樣品/空白	已知添加濃度 mg CN <sup>-</sup> /L	回收率 %	相對標準偏差 RSD %
垃圾掩埋場 滲漏水	取樣點 B <sup>‡</sup>	0.0	—	<0.5
		0.050	104	—
		0.10	104	—
	取樣點 C <sup>‡</sup>	0.0	—	<0.5
		0.050	103	—
		0.10	107	—

\*.美國環保署品管樣品，0.498 mg CN<sup>-</sup>/L，稀釋 5 倍。+.重複樣品。

‡.樣品稀釋 5 倍，未添加已知濃度者測定 4 次，添加已知濃度者測定 2 次。  
重複樣品間相對差異值為 < 0.5 %。



圖一 水中氰化物之 FIA 系統組裝架構