

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 1060041158 號

主 旨：預告廢止「水中氰化物檢測方法—分光光度計法（NIEA W410.53A）」。

依 據：行政程序法第 151 條第 2 項準用第 154 條第 1 項。

公告事項：

- 一、廢止機關：行政院環境保護署。
- 二、廢止依據：水污染防治法第 68 條、海洋污染防治法第 9 條第 3 項、飲用水管理條例第 12 條之 1 第 3 項。
- 三、廢止理由：旨揭公告已整併納入「水中氰化物檢測方法—分光光度計法（NIEA W410.54A）」草案，爰配合辦理廢止預告。
- 四、原公告及廢止總說明如附件。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/>）。
- 五、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

## 水中氰化物檢測方法—分光光度計法（NIEA W410.53A）廢止總說明

行政院環境保護署於一百零二年九月四日公告檢測方法「水中氰化物檢測方法—分光光度計法（NIEA W410.53A）」，其中六、採樣與保存中保存期限已不符合檢測實務需求，爰依水污染防治法第六十八條、海洋污染防治法第九條第三項、飲用水管理條例第十二條之一第三項規定，廢止「水中氰化物檢測方法—分光光度計法（NIEA W410.53A）」。

## 水中氰化物檢測方法—分光光度計法

中華民國 102 年 9 月 4 日環署檢字第 1020076287 號公告

自中華民國 102 年 11 月 15 日生效

NIEA W410.53A

### 一、方法概要

水中氰化物經酸化加熱蒸餾時，氰離子反應生成氰化氫（HCN）再經氣滌（Purging）方式被吸收於氫氧化鈉溶液中，在 pH 值小於 8 的情況下，氰離子會與氯胺 T（Chloramine-T）反應形成氯化氰（CNCl，毒性氣體，應避免吸入人體），且不會再進一步水解成 CNO<sup>-</sup>（Cyanate ion），若續在此反應溶液中加入吡啶-丙二醯脲（Pyridine barbituric acid）試劑即可產生紫色產物，使用分光光度計在波長 578 nm 處測其吸光度，即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、地面水體、地下水體及放流水中氰化物之檢測。

### 三、干擾

- （一）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（NaAsO<sub>2</sub>）或添加 0.1 g 之硫代硫酸鈉（Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，不可過量），可除去本項干擾。（註 1）
- （二）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（Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>），可克服低濃度硫離子之干擾；當硫離子濃度太高時，則應改用碳酸鉛（PbCO<sub>3</sub>），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）
- （三）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。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。

- (四) 水樣中之醛類 (Aldehydes) 會使氰化物轉變為氰醇 (Cyanohydrin)，並於水樣蒸餾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 (Ethylenediamine,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) 溶液，可去除濃度在 50  $\mu\text{g/mL}$  以下之醛類干擾。(註 3)
- (五) 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。
- (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) 在水樣蒸餾過程中，含硫化合物 (Sulfur compounds) 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 4)

#### 四、設備與材料

- (一) 蒸餾設備 (如圖一所示)，包括下列組件：
1. 雙頸蒸餾瓶：容積 1 L 之改良式 Claissen 蒸餾瓶，附 Allihn 水冷式冷凝管。
  2. 氣體吸收管：3.8 cm (內徑)  $\times$  20 cm (長) 之試管或大小類似之試管，附玻璃製曝氣管 (Gas-dispersion tube)。
  3. 加熱裝置：可控溫且附有外罩之電熱器。
  4. 抽氣裝置：抽氣泵及抽氣瓶。
- (二) 微量滴定管：經校正之自動微量滴定器或刻度小於或等於 0.01 mL 之滴定管。
- (三) 分光光度計：使用波長 578 nm，附 1、2、5 cm 或更長光徑之樣品槽。
- (四) 排煙櫃。
- (五) 天平：可精秤至 0.1 mg。

#### 五、試劑

下述試劑 (二) ~ (十三) 係測試干擾或去除干擾用藥劑。

- (一) 試劑水：不含氰化物之蒸餾水或去離子水。
- (二) 亞砷酸鈉：ACS 試藥級或同級品。(注意：亞砷酸鈉有毒，應避免皮膚接觸及吸入)

- (三) 硫代硫酸鈉：ACS 試藥級或同級品。
- (四) 醋酸緩衝溶液 I (pH 4.0)：溶解 27.2 g 醋酸鈉 ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 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。
- (五) 碘化鉀-澱粉試紙 (KI-starch test paper)。
- (六) 醋酸鉛：ACS 試藥級或同級品。
- (七) 碳酸鉛：ACS 試藥級或同級品。
- (八) 醋酸鉛試紙 (Lead acetate test paper)。
- (九) 氫氧化鈣：ACS 試藥級或同級品。
- (十) 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。
- (十一) 胺磺酸 ( $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ )：ACS 試藥級或同級品。
- (十二) 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。
- (十三) 乙二胺溶液，3.5%：取 ACS 試藥級之乙二胺 3.5 mL，以試劑水定容至 100 mL。
- (十四) 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。
- (十五) 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。
- (十六) 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。
- (十八) 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。
- (十九) 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。
- (二十) 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。
- (二十一) 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)。

(二十二) 醋酸緩衝溶液 II，pH 4.5：溶解 82 g 醋酸鈉 ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 於 100 mL 試劑水，俟完全溶解後，加入冰醋酸均勻混合並將 pH 調至 4.5，約需加入冰醋酸 100 mL。

(二十三) 氣胺 T 溶液：溶解 1.0 g 氣胺 T 於 100 mL 試劑水，置於 4°C 冷藏。本溶液應於每週重新配製。

(二十四) 吡啶-丙二醯脲試劑：取 15 g 丙二醯脲 (Barbituric acid) 置於 250 mL 量瓶中，以適量試劑水淋洗量瓶內壁並溼潤丙二醯脲後，加入 75 mL 吡啶，使混合均勻，續加入 15 mL 濃鹽酸，均勻混合後冷卻至室溫，再以試劑水定容至 250 mL。本試劑冷藏並保存於棕色瓶可穩定 6 個月，如產生沈澱時，應重新配製。

(二十五) 氰化物儲備溶液：溶解 1.255 g 氰化鉀及 0.8 g 氫氧化鈉於 500 mL 試劑水 (注意：氰化鉀有劇毒，避免皮膚接觸或吸入) (此溶液 1 mL  $\equiv$  1 mg  $\text{CN}^-$ )。每週以已知莫耳濃度之硝酸銀溶液標定，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：

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

$M_2$ ：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)。

(二十六) 氰化物中間溶液：精取 10.0 mL 儲備溶液，以 0.04 M 氫氧化鈉溶液定容至 1 L。本溶液應於每一工作日重新配製 (此溶液 1 mL  $\equiv$  10  $\mu$ g CN<sup>-</sup>)。

(二十七) 氰化物標準溶液 (I)：精取氰化物中間溶液 20.0 mL，以 0.04 M 氫氧化鈉溶液定容至 100 mL。本溶液應於每一工作日重新配製。(此溶液 1 mL  $\equiv$  2  $\mu$ g CN<sup>-</sup>)。

(二十八) 氰化物標準溶液 (II)：精取氰化物中間溶液 5.0 mL，以 0.04 M 氫氧化鈉溶液定容 250 mL。本溶液應於每一工作日重新配製。(此溶液 1 mL  $\equiv$  0.2  $\mu$ g CN<sup>-</sup>)

注意事項：本方法使用之部分試劑具有毒性，對人體健康有害，故應於排煙櫃內進行實驗。

## 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溶液調整水樣 pH 值為 12.0 至 12.5。以塑膠瓶採集至少 1 L 水樣，調整 pH 值後置於暗處 4  $\pm$  2°C 貯存，最長保存期限為 7 天 (若水樣含硫化物時則為 1 天)。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 (CNO<sup>-</sup>)，並儘速依七、(二) 2 至 4 步驟完成分析。

## 七、步驟

### (一) 水樣前處理

1. 取 500 mL 或適當體積水樣 (設為 V<sub>1</sub> mL) 稀釋至 500 mL (若水樣中氰化物濃度大於 10 mg/L 時，應以試劑水稀釋)，置於蒸餾瓶。
2. 取 10 mL 1 M 氫氧化鈉溶液 (吸收液)，置於氣體吸收管內。若需要維持適當高度時，可加入試劑水，但吸收液之總體積勿大於 225 mL。若預知水樣蒸餾時會有硫離子進入吸收液，可於吸收液中加入 50 mg 以上之碳酸鉛粉末，使硫離子形成

硫化鉛沈澱，以避免干擾。

3. 依圖一所示在排煙櫃中組合蒸餾裝置，調整抽氣泵之抽氣速率，使蒸餾瓶內之進氣速率為每秒鐘 1 個氣泡，若前述進氣速率無法抑制蒸餾瓶中之 HCN 逆流至薊形漏斗（進氣管）時，宜提高進氣速率為每秒鐘 2 個氣泡，並應保持氣體吸收管內吸液之液面在抽氣時僅高出原液面 6.5 至 10 mm。水樣蒸餾時應維持穩定的抽氣速率。
4. 由進氣管添加 2 g 胺磺酸於蒸餾瓶中，以試劑水淋洗管壁。
5. 由進氣管注入 50 mL 硫酸溶液（1+1），以試劑水淋洗管壁後，通氣 3 分鐘使蒸餾瓶內反應溶液均勻混合。
6. 續由進氣管注入 20 mL 氯化鎂溶液，以蒸餾水淋洗管壁。（此時可能會有沈澱產生，但在加熱時會被溶解）。
7. 迅速加熱至沸騰，但勿使蒸餾瓶內容物沸漲至冷凝管或使蒸氣上升至冷凝管之中段。加熱迴流之速率以冷凝管口每分鐘滴下 40 至 50 滴冷凝液為宜。
8. 加熱迴流至少一小時（註 5）。停止加熱後仍須維持抽氣狀態，冷卻 15 分鐘後，將吸收液倒入 250 mL 量瓶。
9. 以試劑水淋洗連接管及氣體吸收管，洗液併入上述量瓶中，以試劑水稀釋至刻度（設為  $V_2$  mL）。

## （二）檢量線製備

1. 取氰化物標準溶液（I）或（II），配製一個空白和至少五種不同濃度的檢量線標準溶液，其濃度範圍如 0 至 0.2 mg/L，或其他適當範圍，分別置於 50 mL 量瓶中，以 0.04 M 氫氧化鈉溶液稀釋至 25 mL。
2. 加入 1.0 mL pH 4.5 之醋酸緩衝溶液（II），均勻混合。
3. 加入 2.0 mL 氯胺 T 溶液，覆上瓶蓋，上下顛倒使混合均勻，靜置 2 分鐘後，立刻加入 5 mL 吡啶-丙二醯脲試劑，和緩地搖盪使混合均勻，以試劑水定容至 50 mL（設為  $V_4$  mL），搖盪使混合均勻。
4. 於 8 至 15 分鐘內，以分光光度計在波長 578 nm 處測定吸光度。
5. 繪製吸光度對應氰化物濃度（mg/L）之檢量線。

## （三）水樣中氰化物濃度之測定

繼續七、（一）9 之步驟，取適當體積（5 至 25 mL，設為  $V_3$  mL）七、（一）9 所述之已稀釋吸收液，置於 50 mL 量瓶中，以 0.04 M 氫氧化鈉溶液稀釋至 25 mL。依上述七、（二）2 至 4

步驟操作，並由檢量線求得氰化物濃度。

## 八、結果處理

經分光光度計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：

$$\text{水樣中氰化物濃度 ( mg/L )} = C \times \frac{V_2}{V_1} \times \frac{V_4}{V_3}$$

C：檢量線求得之氰化物濃度 (mg/L)。

V<sub>1</sub>：水樣前處理時取用之原水樣體積 (mL)。

V<sub>2</sub>：水樣前處理後吸收液之最終定容體積，250 mL。

V<sub>3</sub>：呈色反應時取用之已稀釋吸收液體積，5 至 25 mL。

V<sub>4</sub>：呈色反應時反應溶液之最終定容體積，50 mL。

## 九、品質管制

- (一) 檢量線：每次樣品應重新製作檢量線，其線性相關係數 (r 值) 應大於或等於 0.995。檢量線製備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 ±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 ±15% 以內。
- (三) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
- (四) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。
- (五) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次查核樣品分析，回收率應在 80 ~ 120% 範圍內。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次添加樣品分析，其回收率應在 75 ~ 125% 範圍內。

## 十、精密度及準確度

國內單一實驗室在不同工作日以試劑水及河川水執行添加分析所得之回收率及標準偏差如下表所示：

樣品基質	添加濃度 (mg/L)	平均回收率 %	標準偏差 %	分析次數
試劑水	0.01*	95.5	3.67	7
河川水	0.01	88.1	7.51	7

\*每工作日品管樣品標定值略有不同。

## 十一、參考資料

- (一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination Water and Wastewater, 22ND., Method 4500-CN A, B, C, and E, pp. 4-34~4-43, Washington, DC, USA, 2012.
- (二) 行政院環境保護署，飲用水中氰化物及酚類之檢驗法，EPA-83-1103-09-02-2，中華民國 83 年。

註 1：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，若先呈藍色然後漸漸褪色時，即表示水樣中含有氧化劑。

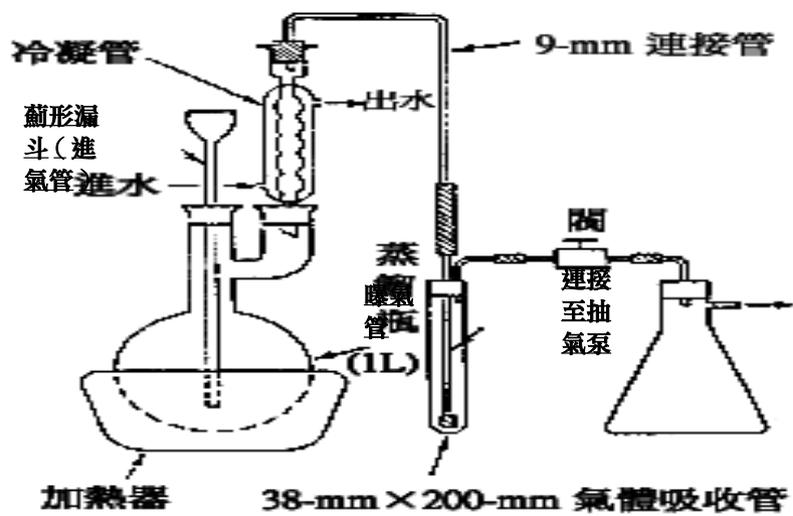
註 2：水樣中硫離子之檢測方法詳述如下：取一小片醋酸鉛試紙，先以 pH 4 之醋酸緩衝溶液（I）潤溼，將 1 滴水樣置於試紙上，若呈暗色或黑色時，即表示水樣中含有硫離子。

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 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：取一滴吸收液，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，應再添加氯胺 T。

註 5：有些金屬和氰化物螯合成結合力很強之複合物，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—本檢驗廢液依氰化物廢液處理。



圖一氰化物蒸餾裝置之圖例