

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 1060041301 號

主 旨：預告廢止「水中總氘預蒸餾後之流動注入分析法—比色法（NIEA W440.50C）」。

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「水中總氘預蒸餾後之流動注入分析法—比色法（NIEA W440.51C）」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）「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

水中總氰預蒸餾後之流動注入分析法—比色法（NIEA W440.50C）廢止總說明

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）」，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「水中總氰預蒸餾後之流動注入分析法—比色法（NIEA W440.50C）」。

水中總氰預蒸餾後之流動注入分析法—比色法

中華民國 89 年 12 月 15 日(89)環署檢字第 75176 號公告
自中華民國 90 年 3 月 15 日起實施
NIEA W440.50C

一、方法概要

含氰化物之水樣，預先經酸化加熱蒸餾後（見方法 NIEA W410.50A），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），再混入吡啶 - 巴比妥酸（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、地下水及廢（污）水中氰化物之檢測。FIA 系統中如使用 780 μL 樣品環（Sample loop），其方法偵測極限（MDL）為 $0.3 \mu\text{g CN}^- / \text{L}$ 。欲獲得較低之 MDL 可經由增加樣品環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。在每 1 L 水樣中添加 0.1 g（必要時可重複添加）亞砷酸鈉（ 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）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則應改用碳酸鉛，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，同時攪拌之，使水樣之 pH 值上升至 12.0 - 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 (nitril)，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 $\mu\text{g} / \text{mL}$ 之甲醛干擾。(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 % 乙二胺溶液，可除去此項干擾。
- (八) 在水樣蒸餾過程中，水樣中之亞硝酸鹽可能會與有機物質反應形成氰化氫，同時水樣中之硝酸鹽亦可能還原為亞硝酸鹽，而造成上述干擾。為避免亞硝酸鹽之干擾，可於水樣蒸餾時添加 2 g 胺磺酸 (Sulfamic acid)。
- (九) 在水樣蒸餾過程中，含硫化化合物可能會分解而釋出 S、 H_2S 或 SO_2 ，吸收液中的 SO_2 會形成亞硫酸鈉 (Na_2SO_3) 而消耗添加於吸收液中之氯胺 - T。(註 4)

四、設備

- (一) 加熱蒸餾裝置：詳見方法 NIEA W410.50A。
- (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拮取系統。

(三) 天平：可精稱至 0.1 mg。

五、試劑

(一) 加熱蒸餾試劑詳見方法 NIEA W410.50A。

(二) 試劑水：比電阻值 $\geq 16 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ，作為載流液並以其配製所有之溶液。

(三) 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，一升之溶液除氣時間約為一分鐘。

(四) 載流液 (Carrier)，0.25 M NaOH：在一升塑膠容器中置 10.0 克 NaOH 於 1.00 L 試劑水中。

(五) 磷酸鹽緩衝溶液，0.71 M：一升容器中置入 97.0 g 磷酸二氫鉀無水鹽 (KH_2PO_4) 及 975 g 試劑水，以磁子攪拌直到溶解。每月製備以保新鮮。

(六) 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。

(七) 吡啶 - 巴比妥酸溶液：在抽氣櫃內，於一升容器中置入 15.0 g 巴比妥酸 (Barbituric acid) 與 100 g 試劑水後，再置入 73 g 吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) 攪拌直到巴比妥酸完全溶解。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。

(八) 氰儲備溶液，100 mg CN^- / L：一升之定量瓶置入 2.0 g KOH 於約 800 mL 試劑水中，加入 0.250 g KCN，溶解混合均勻後以試劑水定量至標線。每星期製備以保新鮮，或以已知濃度之硝酸銀溶液標定之 (標定方法請參考方法 NIEA W410.50A 之五、(廿六) 所述)。

注意：KCN 具劇毒性應避免吸入或接觸其粉塵、溶液。

(九) 氰標準溶液：使用上述 (八) 小節之氰儲備溶液，再以 (四) 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

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 至 12.0 - 12.5。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（ CNO^- ），並儘速依七、（二）之步驟完成分析。

七、步驟

（一）手動酸化加熱蒸餾步驟（註 5）詳見方法 NIEA W410.50A。

（二）建立如同圖一之 FIA 設備組裝架構或同等裝備。

首先樣品（或標準品）注入定體積之樣品環中，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、呈色，最後流經流穿式樣品槽而於 570 nm 波長檢測定量。

（三）依據本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。

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。

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。

（二）空白分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次空白樣品分析，空白分析值應小於方法偵測極限之二倍。

（三）重覆分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次重覆分析，其差異百分比應在其 10 % 以內。

（四）查核樣品分析：每十個或每一批次之樣品至少執行一個查核樣品分析，並求其回收率。回收率應在 85 ~ 115 % 範圍內。

- (五) 添加標準品分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次添加標準品分析，其回收率應在 85 ~ 115 % 範圍內。

十、精密度與準確度

- (一) 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。
- (二) MDL：上述 FIA 系統中如使用 780 μL 樣品環並以 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)）重覆分析 10 $\mu\text{g CN}^- / \text{L}$ 標準品 21 次，未經蒸餾則得到其平均值為 10 $\mu\text{g CN}^- / \text{L}$ ，標準偏差為 0.12 $\mu\text{g CN}^- / \text{L}$ ，MDL 為 0.3 $\mu\text{g CN}^- / \text{L}$ 。重覆分析 5.0 $\mu\text{g CN}^- / \text{L}$ 標準品 21 次，經蒸餾則得到其平均值為 4.5 $\mu\text{g CN}^- / \text{L}$ ，標準偏差為 0.2 $\mu\text{g CN}^- / \text{L}$ ，MDL 為 0.6 $\mu\text{g CN}^- / \text{L}$ 。欲獲得較低之 MDL 可經由增加樣品環體積以及增加載流液 / 試劑之流速比而達成。

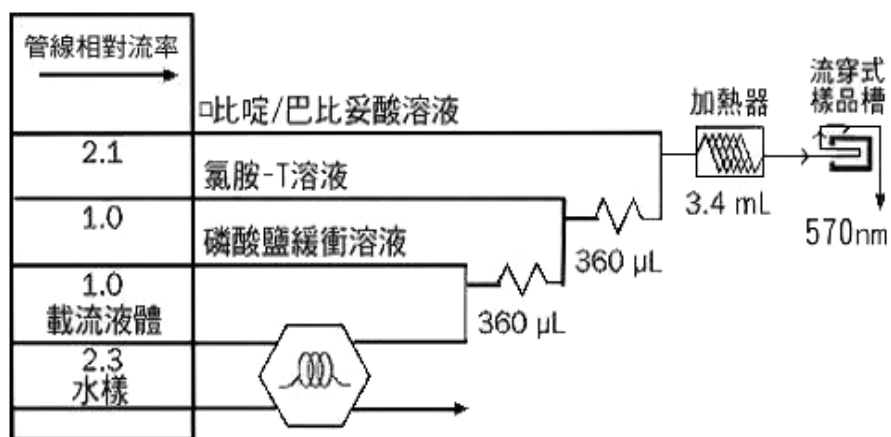
十一、參考資料

- (一) American Public Health Association ,American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard method for the examination water and wastewater, 20th ed., Method 4500-CN-N., pp.4-50~4-51, APHA, Washington, DC., USA, 1998.
- (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 Cl_2 、 MnO_2 及 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 之醋酸緩衝溶液潤溼，將 1 滴水樣置於試紙上，若呈暗色或黑時，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 < 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. 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 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。



圖一 水中氰化物之 FIA 系統組裝架構

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 ⁻ /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 ⁺	0.050	96	—
		0.10	96	—
	取樣點 A [‡]	0.0	—	<0.5
		0.010	104	—
		0.020	104	—
	取樣點 B [‡]	0.0	—	<0.5
		0.010	101	—
		0.020	106	—
	取樣點 C [‡]	0.0	—	<0.5
		0.10	103	—
		0.20	108	—
廢水處理廠 出水口水樣	參考樣品 [*]	—	95	—
	空白 ⁺	0.050	88	—
		0.10	95	—
	取樣點 A [‡]	0.0	—	<0.5
		0.010	112	—
		0.020	106	—
	取樣點 B [‡]	0.0	—	<0.5
		0.10	110	—
		0.20	105	—

		0.0	—	<0.5
	取樣點 C [‡]	0.010	101	—
		0.020	106	—
	參考樣品 [*]	—	98	—
垃圾掩埋場 滲漏水	空白 ⁺	0.050	96	—
		0.10	98	—
	取樣點 A [‡]	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 ⁻ /L	回收率 %	相對標準偏差 RSD %
垃圾掩埋場 滲漏水	取樣點 B [‡]	0.0	—	<0.5
		0.050	104	—
		0.10	104	—
	取樣點 C [‡]	0.0	—	<0.5
		0.050	103	—
		0.10	107	—

*. 美國環保署品管樣品，0.498 mg CN⁻ / L，稀釋成 1 / 5。

+. 重複樣品。

‡. 樣品稀釋成 1 / 5，未添加已知濃度者測定四次，添加已知濃度者測定二次。重複樣品間相對差異值為 < 0.5 %。