

行政院環境保護署公告

中華民國 105 年 7 月 19 日

環署檢字第 1050057475 號

主 旨：預告廢止「水中總氰與弱酸可分解氰之流動注入分析法－比色法（NIEA W441.50C）」。

依 據：行政程序法第 151 條第 2 項準用第 154 條第 1 項。

預告事項：

- 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、飲用水水質標準第 7 條、飲用水水源水質標準第 8 條、海洋污染防治法第 9 條第 3 項。
- 三、廢止理由：旨揭公告已整併納入「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（NIEA W441.51C）」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/analysis/epa\\_www.htm](http://www.niea.gov.tw/analysis/epa_www.htm)）「環境檢測方法草案預告」網頁。
- 五、對於本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 14 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@mail.niea.gov.tw

署 長 李應元

## 水中總氰與弱酸可分解氰之流動注入分析法—比色法（NIEA W441.50C）廢止 總說明

為配合執行法規管制及檢測實務需求，本署爰依水污染防治法第六十八條、飲用水管理條例第十二條之一第三項、土壤及地下水污染整治法第十條第三項等規定，前於八十九年十二月十五日以環署檢字第七五一七六號函訂定公告檢測方法「水中總氰與弱酸可分解氰之流動注入分析法—比色法（NIEA W441.50C）」，並於九十年三月十五日起實施至今。

茲因現行檢測方法中未詳細羅列相關檢測干擾(含去除干擾試劑及執行方式)之敘述，致檢測人員操作無所遵循，爰參照該方法最新版國外資料，增列部分其他檢測干擾之敘述，及增修品質管制措施等內容，擬具「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（NIEA W441.51C）」草案。

上開草案「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（NIEA W441.51C）」預計將於一百零五年十月公告，爰現行檢測方法「水中總氰與弱酸可分解氰之流動注入分析法—比色法（NIEA W441.50C）」擬同步公告廢止。

## 水中總氰與弱酸可分解氰之流動注入分析法—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 W441.50C

### 一、方法概要

總氰化物包含了各式 Metal-CN 錯合物。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含自由 HCN (aq) 產物之捐輸流體 (Donor stream)，再傳輸到矽膠製成之透氣膜，以 HCN (g) 型態透析於含有稀 NaOH 之接受流體 (Acceptor stream) 中，再進入流動分析系統 (Flow injection analysis, FIA)，使氰化物和氯胺-T (Chloramine-T) 在 pH 值 < 8 條件下反應而被轉化成氯化氰 (CNCl)，接著 CNCl 和吡啶—巴比妥酸 (Pyridine-barbituric acid) 溶液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，而改用磷酸二氫鉀試劑。

### 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 420  $\mu$ L 樣品環 (Sample loop)，其總氰化物之方法偵測極限 (MDL) 為 2.7  $\mu$ g CN<sup>-</sup>/L，而 WAD 氰化物之 MDL 為 2.3  $\mu$ g CN<sup>-</sup>/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氣體滲透膜步驟移除或降低。
- (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<sub>2</sub>) 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) 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  $\mu$ g CN<sup>-</sup> 之測定。具 100  $\mu$ g CN<sup>-</sup> 之水樣含有 100 mg 之 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> N/L 及 20 mg/L 硫氰酸 (SCN<sup>-</sup>) 以磺胺 (Sulfamic acid) 處理後，測得 CN<sup>-</sup> 濃度為 138.2  $\mu$ g。若以 EDTA 做前處理，水樣雖含有 50 mg/L 之甲醛亦不干扰 CN<sup>-</sup> 之測定。
- (五) WAD 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  $\mu$ g CN<sup>-</sup> 之測定。

### 四、設備

流動注入分析系統之設備包含下列各樣裝置：

- (一) 附有樣品環或同等裝置之 FIA 注入閥。
- (二) 多管式蠕動泵。
- (三) 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。

(四) 具 570 nm 波段吸收度之偵測器，光學狹縫寬 10 nm。

(五) 含注入閥之控制以及數據拮取系統。

(六) 六天平：可精稱至 0.1 mg。

## 五、試劑

(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。

(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：一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 WAD 氰化物）：一升容器中置入 97.0 g 磷酸二氫鉀無水鹽 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 及 975 g 試劑水，以磁子攪拌二小時或直到溶解，以氮除氣。每月製備以保新鮮。

(六) NaOH 接受流體、載流液 (Carrier) 以及稀釋液（分析總氰化物與 WAD 氰化物），0.025 M NaOH：一升容器中置入 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 WAD 氰化物），0.71 M：一升容器中置入 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 WAD 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 為空氣中敏感固體，建議開封後六個月須丟棄。

(九) 吡啶-巴比妥酸溶液（分析總氰化物與 WAD 氰化物）：在煙廚內，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 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) 並攪拌之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。

(十) 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，再加入 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 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。

(十一) 氰標準溶液：使用上述(十)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。

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℃ 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（Ethylenediamine）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

建立如同圖一之 FIA 設備組裝架構或同等裝備。

- （一）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、萃取、呈色，最後流經流穿式樣品槽而於 570 nm 波長檢測定量。
- （二）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）總氰化物之 MDL：上述 FIA 系統中如使用 420  $\mu\text{L}$  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 10.0  $\mu\text{g CN/L}$  標準品 21 次，得到其平均值為 9.69  $\mu\text{g CN/L}$ ，標準偏差為 0.86  $\mu\text{g CN/L}$ ，MDL 為 2.7  $\mu\text{g CN/L}$ 。
- （二）WAD 氰化物之 MDL：上述 FIA 系統中如使用 420  $\mu\text{L}$  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"重覆分析 10.0  $\mu\text{g CN/L}$  標準品 21 次，得到其平均值為 11.5  $\mu\text{g CN/L}$ ，標準偏差為 0.73  $\mu\text{g CN/L}$ ，MDL 為 2.3  $\mu\text{g CN/L}$ 。
- （三）總氰化物之精密度：注入 7 次 100.0  $\mu\text{g CN/L}$  標準品得到之相對標準偏差為 1.0%。
- （四）WAD 氰化物之精密度：注入 10 次 200.0  $\mu\text{g CN/L}$  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  $100.0 \mu\text{g CN/L}$  之鐵氰化鉀與亞鐵氰化鉀溶液，二者之平均回收率均為 98%。

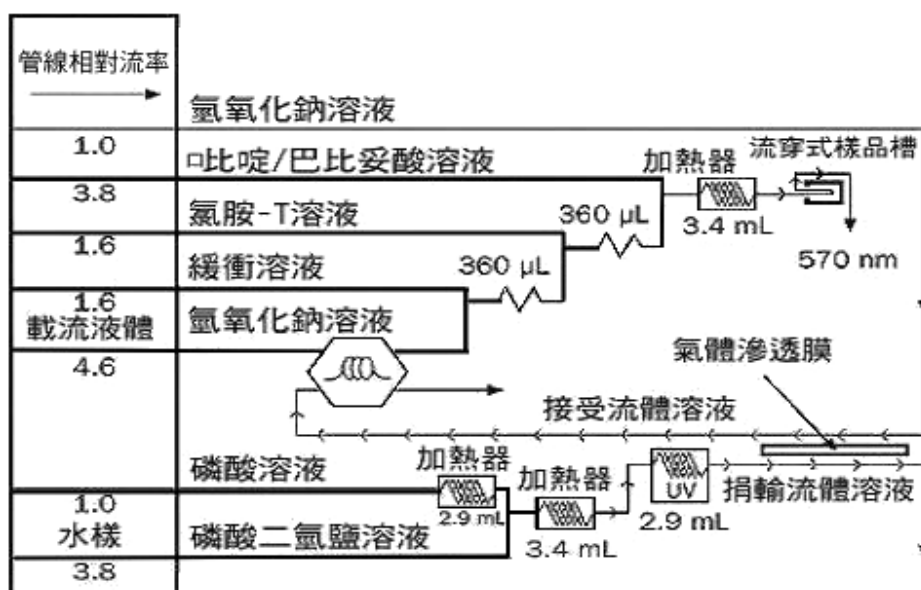
#### 十一、參考資料

- (一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard method for the examination water and wastewater, 20th ed., Method 4500-CN<sup>-</sup>O<sub>2</sub>, pp. 4-52~4-53, 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  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{MnO}_2$  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，若先呈藍色然後漸漸褪色時，即表示水樣中含有氧化劑。

註 2.廢液分類處理原則－本檢驗廢液依一般無機廢液處理。

註 3.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