



氰化鈉化學製劑檢測方法－硫氰酸汞比色法／原子吸收光譜法

中華民國94年11月30日環署檢字第0940097070號公告
自公告日起實施
NIEA T403.11C



一、方法概要

氰化鈉化學製劑樣品經酸化轉為氰化氫，蒸餾出後，被吸收於氫氧化鈉溶液中，此氰化物之濃度可用硫氰酸汞比色法測定之。

硫氰酸汞比色法為利用在鹼性溶液中之氰離子與硫酸鐵銨及硫氰酸汞反應，生成橙紅色之硫氰酸鐵後，使用分光光度計於波長460nm處測其吸光度並定量之。

氰化鈉中鈉離子含量之測定係將樣品溶解於鹼性溶液後，直接吸入原子吸收光譜儀，於波長589.6nm測其吸光度並定量之。

二、適用範圍

硫氰酸汞比色法適用於氰離子濃度範圍1.0~10mg/L以上樣品。鈉離子檢驗法適用於鈉離子濃度0.2mg/L以上樣品。

三、干擾

註1：去除干擾時，必須在排煙櫃內操作，並應避免吸入氣體而致中毒。

- (一) 樣品溶液中如有氧化劑（如氯）存在時，會將大部分的氰化物分解。其測試方法是取一滴溶液滴在一小片先以pH4的醋酸緩衝溶液潤濕後的碘化鉀－澱粉試紙上，如試紙呈藍色則表示需先行處理，可加入適量（每250mL樣品中不得大於0.025g）硫代硫酸鈉，再依上述方法測試。
- (二) 樣品溶液中如有硫化物存在時，會將氰離子轉變為硫氰離子。其測試方法是取一滴溶液滴在以pH4的醋酸緩衝溶液潤濕後的醋酸鉛試紙上，如試紙呈黑色，可在樣品溶液中加入碳酸鉛（粉末），再依上述方法測試，直至試紙不再呈黑色反應。過濾除去沈澱物（PbS）後，再將pH值升高至12.7~13.0間。
- (三) 硝酸鹽及亞硝酸鹽可能形成干擾，可加入50mL0.4N胺基磺酸（Sulfamic acid）後，才進行蒸餾。
- (四) 脂肪酸蒸餾出後於鹼性溶液中形成皂化，使滴定終點不易辨別。可在抽風櫥操作將樣品以醋酸溶液稀釋1+9並調整pH至6.0~7.0，然後以樣品五分之一體積之有機溶劑如：異辛烷、正己烷或氯仿萃取一次，以除去脂肪酸之干擾。萃取完後，隨即加入氫氧化鉀溶液，使pH值大於12。
- (五) 其他如碳酸鹽、醛類、醣類等也會干擾氰離子之測定。
- (六) 陰離子如Cl⁻、SO₄²⁻以CO₃²⁻及若大量存於樣品時，會干擾鈉離子之測定，可加入Li⁺溶液，以抑制干擾。

四、設備

- (一) 氰鹽蒸餾設備（含抽氣裝置）：如圖一。
- (二) 分光光度計：使用波長460nm。
- (三) 原子吸收光譜儀：使用波長589.6nm；狹縫寬度可設在0.7nm。
- (四) 移液吸量管：1mL,2mL,5mL,10mL,15mL,20mL,50mL。

五、試劑

(一) 試劑

1. 蒸餾水或同等級之純水。
2. 0.04M 氫氧化鈉溶液：溶解1.6g 氫氧化鈉於蒸餾水，稀釋至1000mL。
3. 0.25M 氫氧化鈉溶液：溶解10g 氫氧化鈉於蒸餾水，稀釋至1000mL。
4. 1M 氫氧化鈉溶液：溶解40g 氫氧化鈉於蒸餾水，稀釋至1000mL。
5. 氯化鎂溶液：溶解510g 氯化鎂 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 於蒸餾水，稀釋至1000mL。
6. 硫酸溶液：1+1。
7. 羅丹寧指示劑：溶解0.02g 對二甲胺基叉羅丹寧 (P-dimethylaminobenzalrhodanine) 於100mL 丙酮。
8. 0.0192M 氯化鈉標準溶液：在1000mL 量瓶內，溶解1.122g 無水硫酸鈉 (先於140°C 乾燥一夜) 於蒸餾水，稀釋至刻度。
9. 鉻酸鉀指示劑：溶解5.0g 鉻酸鉀於少量蒸餾水，加入硝酸銀滴定溶液，直至生成紅色沈澱；靜置12小時後過濾，將濾液以蒸餾水稀釋至100mL。
10. 0.0192M 硝酸銀滴定溶液：在1000mL 量瓶內，溶解3.27g 硝酸銀於蒸餾水，稀釋至刻度，貯存於棕色玻璃瓶；可用已知濃度 (如0.0192M) 之氯化鈉標準溶液標定之。標定方法如下：精取氯化鈉標準溶液10.0mL，以蒸餾水稀釋至100mL，加入1.0mL 鉻酸鉀指示劑，以硝酸銀滴定溶液滴定至帶桃紅色之終點；同時以蒸餾水作空白試驗，再以下式計算，求得本硝酸銀滴定溶液之莫耳濃度。

$$\text{經標定硝酸銀滴定溶液之莫耳濃度 } M = \frac{10.0 \times M_1}{A - B}$$

M_1 ：氯化鈉標準溶液莫耳濃度

A：氯化鈉標準溶液消耗硝酸銀滴定溶液之體積 (mL)

B：空白試液消耗硝酸銀滴定溶液之體積 (mL)

11. 氰鹽儲備溶液 (應在排煙櫃中進行)：溶解約2.51g 氰化鉀及1.6g 氫氧化鈉於1L 蒸餾水；1mL 約含有1mg CN^- 。(註：氰化鉀有劇毒，應避免吸入或直接接觸。) 其標定方法如下：取適量此儲備溶液 (V_1 mL) 用0.04M NaOH 稀釋至一定體積 (V_2 mL) 後，取出適量 (V_3 mL)，加入0.5mL 羅丹寧指示劑後，用經標定之硝酸銀溶液 (濃度為M 莫耳/升) 滴定至指示劑剛由澄清的淡黃色轉為淡黃粉紅色，所需硝酸銀之體積為AmL。以含有相同之氫氧化鈉之溶液作空白試驗，所需硝酸銀之體積為BmL。此氰鹽儲備溶液的濃度 CN^- (mg/L)

$$= \frac{(A - B) \times M \times 2 \times 26 \times 1000}{V_1} \times \frac{V_2}{V_3}$$

12. 氰鹽中間溶液：取適量氰鹽儲備溶液放入1000mL 量瓶內，以0.04M 氫氧化鈉溶液稀釋至刻度；使濃度靠近1.00mL=10.0 μgCN^- ，使用前配製。
13. 氰鹽標準溶液：在100mL 量瓶內，以0.04M 氫氧化鈉溶液稀釋10.0mL 氰鹽中間溶液至刻度；1.00mL=1.0 μgCN^- ，每天配製。
14. 氯化鈉儲備溶液：秤取2.5420g 之氯化鈉，以蒸餾水稀釋至1000mL。
15. 硫酸鐵銨 [$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$] 溶液：精秤硫酸鐵銨15.0g 溶於250mL 6N 硝酸，貯存於褐色瓶。
16. 硫氰酸汞 [$\text{Hg}(\text{SCN})_2$] 之乙醇溶液：取硫酸汞1.5g 溶於500.0mL 乙醇，並貯存於褐色瓶。

(二) 作業安全

1. 氰化物由吸入、食入和皮膚接觸都具有高度毒性。氰化物與酸反應會放出氫氰酸，係劇毒物。請在排煙櫃內操作。
2. 使用個人呼吸裝置和安全緊密的服裝、橡膠手套。
3. 洗滌以及廢液須依照有毒溶液之銷毀程序作業。

六、採樣及保存

- (一) 樣品運送過程：樣品必需放在耐壓之密閉容器內。必需在排煙櫃內開啟
- (二) 液體採樣量視濃度而定，約需1L。因氰離子不穩定，應於採液體樣品後儘速檢驗。如需貯存，則加入氫氧化鉀調整水樣之pH值至12.0~12.5於4°C冷藏。樣品應貯存於高密度聚乙烯瓶內，避免使用玻璃器皿。
- (三) 樣品若含有氧化劑，按照三、(一)之方法除去。

七、步驟

(一) 樣品前處理：

1. 精秤樣品約1.5g以蒸餾水稀釋至500mL（設為 V_1 mL），置於蒸餾瓶；取50.0mL 0.25M 氫氧化鈉溶液置於氣體吸收管，連接蒸餾裝置如圖一。
2. 調整抽氣，使空氣進入蒸餾瓶之流動速率為每秒1~2氣泡；蒸餾時空氣流動速率必須防止水樣逆流至進氣管，同時氣體吸收管中之液面僅能高於抽氣前蒸餾液面約6.5~10mm。
3. 從進氣管中緩慢加入50mL 1+1（V：V）硫酸溶液，以蒸餾水沖洗管壁，抽氣3分鐘後使蒸餾瓶中物質混合均勻。
4. 從進氣管中加入20mL 氯化鎂溶液，以蒸餾水沖洗管壁。
5. 加熱迴流至少1小時，冷凝管口迴流速率為每分鐘約40~50滴。
6. 停止加熱並繼續抽氣15分鐘後，將氣體吸收液倒入250mL之量瓶。
7. 以蒸餾水沖洗連接管及氣體吸收管，將洗液併入上述量瓶，以蒸餾水稀釋至刻度（稱為吸收液，其體積設為 V_2 mL）。

(二) 氰離子比色法：

1. 檢量線製備：

分別精取1.00, 2.00, 5.00, 8.00, 10.0mL 氰鹽標準溶液，以0.04M 氫氧化鈉溶液稀釋至100mL，各別取20mL置於50mL量瓶中，再依下列步驟（二）2~4操作，讀取吸光度，同時以相同體積之0.04M 氫氧化鈉溶液依步驟（二）2~4作空白試驗，繪製吸光度與氰離子濃度之檢量線。

2. 加入2.0mL 硫酸鐵銨溶液，並立即加蓋並充分混合均勻。
3. 加入1.0mL 硫氰酸汞之乙醇溶液充分搖動混合後，置於25°C之恆溫槽10分鐘，此時溶液之顏色應為橙色。
4. 使用分光光度計，在波長460nm處測其吸光度。同時對相同體積之0.04M 氫氧化鈉溶液依步驟（二）2~4作空白試驗。
5. 取適量吸收液（設為 V_3 mL）（必要時需作多次稀釋），以0.04M 氫氧化鈉溶液稀釋至20.0mL，置於50.0mL量瓶內。依上述步驟（二）2~4操作，並作空白試驗後，由檢量線求得氰離子含量，A（ μg ）。

(三) 鈉離子檢驗法

1. 取氯化鈉儲備液10.0mL，以蒸餾水稀釋至100mL，作為標準溶液。

- 2.分別取氯化鈉標準溶液0.50,1.0,2.0,3.0,4.0mL，以蒸餾水稀釋至100mL。
- 3.直接以原子吸收光譜儀於589.6nm測其吸光度，並繪製吸光度與濃度之檢量線。
- 4.取適量（約0.5～1.0g）樣品，以蒸餾水稀釋至適當體積使其濃度落於檢量線範圍內，以原子吸收光譜儀於波長589.6nm處測其吸光度，由檢量線決定樣品中鈉離子之濃度。
- 5.若樣品為化學原料，以0.04MKOH鹼液調整pH>12，再以蒸餾水稀釋。

八、結果處理

（一）氰離子濃度：

$$\text{氰離子濃度 (mg/L)} = \frac{A}{V_1} \times \frac{V_2}{V_3}$$

A：由檢量線求得氰離子含量（ μg ）

V_1 ：未蒸餾前，在蒸餾瓶中水樣之體積（mL）

V_2 / V_3 ：稀釋倍數， V_2 和 V_3 用相同單位（如mL）表示

（二）鈉離子濃度：

從標準溶液配製成之檢量線，求得樣品中鈉離子濃度，再依不同稀釋倍數換算樣品中鈉離子之真實濃度。

九、品質管制

- （一）由已知濃度之儲備溶液，以鹼性稀釋至所需之幾種濃度後，作一標準檢量線，作為樣品定量之依據，每工作日選擇檢量線上的一個濃度作檢量線校正，其吸光度相對偏差值在 $\pm 15\%$ 以上時需重新配製檢量線。
- （二）在樣品分析之同時，須有一組為空白，此試驗之目的是用來查核前處理過程中是否遭受污染。
- （三）每批或每組樣品中須作1～2個重複分析，若樣品數目超過10個時，在每10個樣品中須再加作一個重複分析，由測試結果了解此實驗室所得之精密度。
- （四）以另一標準品及試劑配製一查核標準品，依檢驗步驟計算其回收率（r），以確保分析結果之可信度。

$$r(\%) = 100 \times \left(\frac{\text{實測值}}{\text{理論值}} \right)$$

- （五）購買已被確認濃度之品質管制查核樣品，用以檢查方法之準確度，若經分析結果超出該查核樣品之容許偏差範圍以上時，則需重新查核每一個實驗步驟，找尋問題發生之原因並解決之。
- （六）分析任何一批或一組樣品時必須作樣品添加分析，若一批或一組樣品的數目超過10個時，至少每10個樣品須作一個樣品添加分析，且其添加回收率（R）需落在80～120%之間。

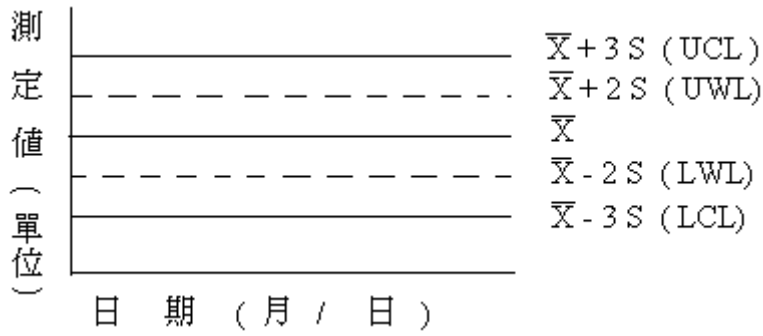
$$R(\%) = 100 \times \frac{(A - B)}{T}$$

A：樣品及添加已知濃度標準溶液之分析值

B：樣品之背景濃度值

T：樣品中添加標準溶液濃度值

- （七）分析樣品時，依樣品之濃度（或吸光度）及其相對標準偏差（S）製作管制圖表。



$$\text{管制上限值UCL} = \bar{X} + 3S$$

$$\text{警告上限值UWL} = \bar{X} + 2S$$

$$\text{警告下限值LWL} = \bar{X} - 2S$$

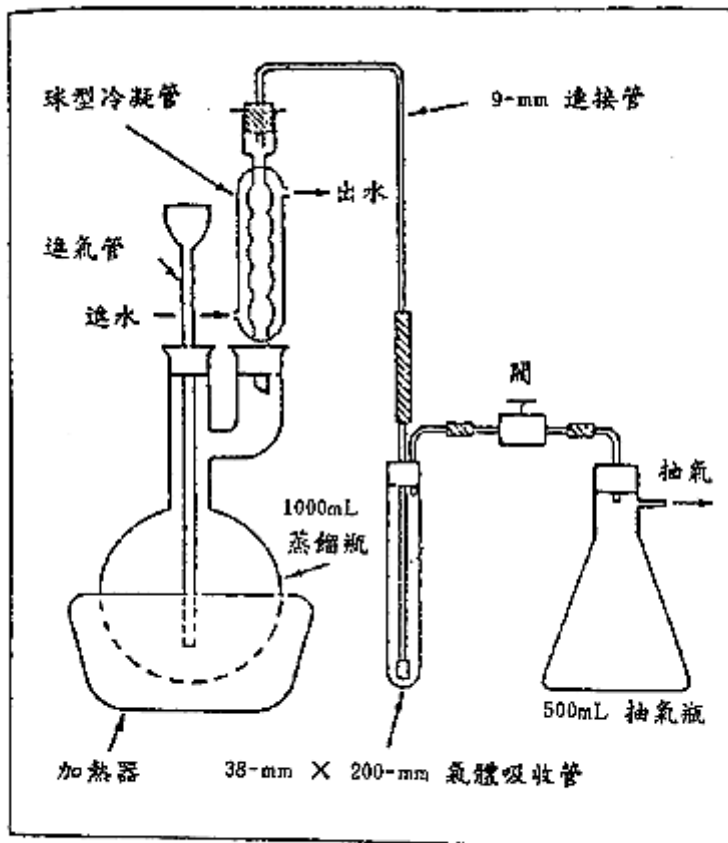
$$\text{管制下限值LCL} = \bar{X} - 3S$$

十、精密度及準確度：

略

十一、參考文獻

- (一) The American Society for Testing and Material D4191-821990, Standard Test Method for Sodium in Water by Atomic Absorption Spectrophotometry.
- (二) APHA. 1985. Standard Method for the Examination of Water and Waste water, 17th Ed., P3-125, P3-145~P3-146.
- (三) APHA. 1989. Standard Method for the Examination of Water and Waste water, 17th Ed., P4-21.
- (四) Frant, M.S., Ross Jr., J.W., and Riseman, J.H., 1972, Electrode Indicator Technique for Measuring Low Levels of Cyanide. 1972. Anal. Chem. 44(13): 2227~2230.
- (五) 1982. 中華民國國家標準 CNS8420, 工業廢水中氰化合物檢驗方法。
- (六) USEPA. 1986. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, SW-846, 3rd ed., Method 9 010.



圖一、氰鹽蒸餾裝置