

土壤中總氰化物檢測方法

中華民國100年2月18日環署檢字第1000013647號公告
自中華民國100年5月15日生效
NIEA S411.60B

一、方法概要

於酸性條件下，土壤中氰化物在迴流蒸餾過程中反應成氫化氰（Hydrogen cyanide）後釋出，以氫氧化鈉溶液吸收後，可用比色法或滴定法測定氰化物濃度。

在比色法中，吸收溶液於 $\text{pH} < 8$ 時，氰離子與氯胺-T（Chloramine-T）反應轉換成氯化氰（ CNCl ），續與異菸鹼酸（4-pyridine carboxylic acid）及 1,3-二甲基巴比妥酸（1,3-dimethylbarbituric acid）反應產生有色錯合物，使用分光光度計在波長 606 nm 處測其吸光度；在滴定法中，以硝酸銀溶液滴定吸收溶液中之氰離子，形成可溶之 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 錯離子，使用對銀離子敏感之二甲胺基苯叉羅丹寧（5-(4-dimethylamino benzylidene) rhodanine）指示劑，達滴定終點時，溶液由黃色轉為橙紅色。

二、適用範圍

- （一）本方法適用於未經風乾研磨處理之土壤、底泥等類似基質中總氰化物之檢測。
- （二）比色法適用於田間含水土壤中總氰化物含量 0.5~50 mg/kg 之樣品檢測；滴定法適用於田間含水土壤中總氰化物含量大於 50 mg/kg 之樣品檢測，若吸收液呈現混濁或有顏色時，稀釋後視需要用比色法或滴定法檢測。
- （三）本實驗之樣品及廢液屬氰系急毒性物質，相關安全措施及應注意事項如註 1。

三、干擾

二價錫及銅的鹽類可以抑制硫化物的干擾及促進氰化物錯合物的分解。

四、設備及材料

- （一）蒸餾設備（含抽氣裝置）：如圖一或具相同功能之設備。
- （二）分光光度計：使用波長 606 nm，附 1 cm 光徑之樣品槽。

- (三) 分析天平：精秤至 0.1 mg。
- (四) 滴定管：最小刻度 0.05 mL。
- (五) 磁石、電磁攪拌器。
- (六) 滴定用燒杯：250 mL 以下。
- (七) 定量瓶。

五、試劑

所有檢測時使用的試劑化合物除非另有說明，否則必須是分析級試藥。

(一) 蒸餾試劑

1. 試劑水：比電阻 $\geq 16\text{ M}\Omega\text{-cm}$ 且不含氰化物之純水。
2. 氫氧化鈉溶液，1 M：溶解 40 g 氫氧化鈉於試劑水中，並以試劑水稀釋至 1 L，儲存於塑膠瓶中。
3. 乙醇：95%。
4. 硫酸銅溶液：溶解 200 g 硫酸銅 ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 於試劑水中，並以試劑水稀釋至 1 L。
5. 鹽酸溶液，1M：取 8.3 mL 濃鹽酸於試劑水中，並以試劑水稀釋至 100 mL。
6. 氯化亞錫溶液：溶解 5 g 氯化亞錫 ($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 於 40 mL 1 M 鹽酸溶液，並以試劑水稀釋至 100 mL，本溶液須每日配製。
7. 濃磷酸：85%。

(二) 比色法試劑

1. 氫氧化鈉溶液，0.8 M：溶解 32 g 氫氧化鈉於試劑水中，並以試劑水稀釋至 1 L，儲存於塑膠瓶中。
2. 對硝基酚 (p-nitrophenol) 溶液，0.1%：溶解 0.1 g 對硝基酚於 100 mL 乙醇。
3. 醋酸溶液，20% (v/v)：取 100 mL 冰醋酸 (Glacial acetic acid)，以試劑水稀釋至 500 mL。
4. 氯胺-T 溶液：溶解 0.5 g 氯胺 T (Chloramine-T trihydrate) 於試劑水，並以試劑水稀釋至 50 mL，本溶液須每日配製。

5. 比色法呈色試劑：溶解 7 g 氫氧化鈉於約 500 mL 試劑水，加入 16.8 g 1,3-二甲基巴比妥酸及 13.6 g 異菸鹼酸，以試劑水稀釋至 1000 mL。在 30°C 下混合 1 小時，保存於暗處 10°C 以下，使用前以 8 μ m 濾紙（Whatman 40 或同級品）過濾。

（三）滴定法試劑

1. 羅丹寧指示劑：溶解 0.02 g 二甲胺基苯叉羅丹寧於丙酮中，並以丙酮稀釋至 100 mL，本溶液貯存於暗處室溫條件下，可保存一星期。
2. 氯化鈉標準溶液，0.02 M：溶解 1.1688 g 之一級標準品級氯化鈉（先於 105°C 乾燥隔夜）於試劑水，並以試劑水稀釋至 1000 mL。
3. 鉻酸鉀指示劑：溶解 5.0 g 鉻酸鉀（K₂CrO₄）於少量試劑水，加入硝酸銀溶液直至生成紅色之沉澱；靜置 12 小時，過濾，然後以試劑水稀釋至 100 mL。
4. 硝酸銀溶液，0.01 M：溶解 1.6897 g 硝酸銀於約 400 mL 試劑水，並以試劑水稀釋至 1000 mL，貯存於棕色玻璃瓶並置於暗處，本溶液每兩星期用氯化鈉標準溶液標定，標定方法如下：

標定硝酸銀溶液：

取氯化鈉標準溶液 10.0 mL，以試劑水稀釋至 100 mL，以 1N 氫氧化鈉溶液調整其 pH 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，同時以試劑水作空白試驗，依下式計算硝酸銀溶液濃度：

$$\text{硝酸銀溶液濃度 (M)} = \frac{10.0 \times M}{A - B}$$

M：氯化鈉標準溶液濃度 (M)。

A：氯化鈉標準溶液消耗硝酸銀溶液之體積 (mL)。

B：空白試驗消耗硝酸銀溶液之體積 (mL)。

- （四）氰化物儲備溶液，100 mg CN⁻/L：溶解 250 mg 氰化鉀於 0.8 M 氫氧化鈉溶液中，並以 0.8 M 氫氧化鈉溶液稀釋至 1000 mL，儲存於 10°C 以下，每日以 0.01 M 之硝酸銀溶液標定，標定方法如下，或者亦可使用市售經確認之標準溶液。

精取 20.0 mL 氰化物儲備溶液，加入 1.0 mL 羅丹寧指示劑溶液後，以已知莫耳濃度之硝酸銀溶液滴定至顏色由黃色變橙紅色，即為滴定終點；同時以 0.8 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：

$$\text{氰化物儲備溶液濃度 (mg CN}^{-}\text{/L)} = \frac{(C - D) \times M \times 52000}{V}$$

C：氰化物儲備溶液消耗硝酸銀溶液之體積 (mL)。

D：空白試驗消耗硝酸銀溶液之體積 (mL)。

M：硝酸銀溶液濃度 (M)。

V：氰化物儲備溶液體積 (mL)。

(五) 氰化物標準溶液，10 mg CN⁻/L：取 10.0 mL 氰化物儲備溶液，以 0.8 M 氫氧化鈉溶液稀釋至 100 mL，本溶液須每日配製。

六、採樣與保存

土壤、底泥等類似基質樣品之採樣依據「土壤採樣方法 (NIEA S102)」採集具有代表性之土壤樣品約 500 g，如含氣態氰化物，則依揮發性有機物樣品採樣方式採樣。儲存於塑膠或玻璃容器中，樣品冷藏於 4 ± 2°C 暗處，並於採樣後 14 天內進行分析。

七、步驟

(一) 樣品前處理

1. 取樣檢測前勿打開樣品瓶，如為均質樣品，取樣時應儘速取出所需樣品量；如果樣品無法混合均勻，則須執行重複樣品分析。
2. 秤取適量田間含水土壤樣品 (註 2)，依照「土壤水分含量測定方法—重量法」(NIEA S280) 測定土壤中水分含量。
3. 同時另取 10.0 g 土壤樣品置於蒸餾瓶中，加入約 160 mL 試劑水 (註 3) 確認進氣管沒入蒸餾瓶液面下。
4. 取 40 mL 1 M 氫氧化鈉溶液置於氣體吸收管，連接蒸餾裝置如圖一。
5. 打開抽氣泵，由進氣管加入 10 mL 硫酸銅溶液及 2 mL 氰化亞錫溶液，以抑制硫化物的干擾及催化氰化物錯合物之分解，以試劑水沖洗管壁，保留少量試劑水在進氣管中以維持氣密。調

整微調控制閥以控制抽氣泵至適當抽氣速率（例如 15 L/小時），確保所釋出之氰化氫被帶入氣體吸收管中。

6. 由進氣管加入 20 mL 濃磷酸，以 6 mL 以上的試劑水沖洗管壁，保留 2~3 mL 試劑水在進氣管中以維持氣密。
7. 打開加熱裝置並和緩迴流 120 ± 10 分鐘。
8. 停止加熱並繼續抽氣 15 分鐘後，緩慢打開進氣管之栓塞以釋除蒸餾瓶內半真空 (Partial vacuum)，注意若未緩慢釋除蒸餾瓶內半真空，將導致氣體吸收瓶內之氫氧化鈉回抽至蒸餾瓶中。
9. 將氫氧化鈉吸收液倒入 50 mL 定量瓶，以 5 mL 以上的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後，保留於 10°C 暗處待分析。

(二) 比色法

1. 樣品檢測

- (1) 取 20.0 mL 吸收液置於 50 mL 定量瓶，加入 2 滴對硝基酚溶液，混合均勻後，邊混合邊逐滴加入 20% 醋酸溶液直至溶液由黃色變成無色。
- (2) 加入 2 mL 氯胺-T 溶液，蓋上瓶塞靜置 5 ± 1 分鐘（淡黃色）。
- (3) 加入 6 mL 呈色試劑，混合均勻後（淡黃色變藍色）以試劑水稀釋至刻度。
- (4) 於加入呈色試劑後 20 ± 5 分鐘，以分光光度計在波長 606 nm 處測定吸光度。
- (5) 若吸收液中氰化物濃度大於 1.0 mg/L，應減少吸收液取用量，再重複 (1)-(4)

2. 檢量線製備

取氰化物標準溶液 10 mg/L，配製一個空白和至少五種不同濃度的檢量線標準溶液，例如取 0.5、1.0、2.0、4.0、5.0 mL，以 0.8 M 氫氧化鈉溶液使體積約為 20 mL，依步驟七、(二)2 操作並讀取吸光度，以標準溶液濃度 (mg/L) 為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製一吸光度與氰化物濃度 (mg/L) 之檢量線，其濃度為 0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.0 mg/L。

(三) 滴定法

1. 取 20 mL 吸收液置於 50 mL 燒杯，加入 0.5 mL 滴定法指示劑，以硝酸銀溶液滴定至顏色由黃色變橙紅色（註 4）。
2. 如果以 0.01 M 硝酸銀溶液滴定的體積超過 10 mL，取另一份吸收液，改以 0.1 M 硝酸銀溶液滴定。若此時硝酸銀溶液滴定的體積仍超過 10 mL，則減少吸收液取樣體積並重新滴定。

八、結果處理

(一) 依下式計算由比色法得出之氰化物濃度

$$\text{土壤中總氰化物含量(以乾基表示,mg CN}^{-}\text{/kg)} = \frac{A \times V \times f}{W \times 100 / (100 + W_{\text{H}_2\text{O}})}$$

A：檢量線求得之氰化物濃度 (mg/L)。

V：樣品前處理後，上機檢測樣品之體積 50 mL。

f：上機測試時之稀釋倍數。(如吸收液取 20 mL 比色時 f=2.5)

W：土壤取樣重 (g)。

$W_{\text{H}_2\text{O}}$ ：土壤之水分含量 (m/m, %) (土壤水分含量以乾基為基準)。

(二) 依下式計算由滴定法得出之氰化物濃度

$$\text{土壤中總氰化物量(以乾基表示mg CN}^{-}\text{/kg)} = \frac{(A - B) \times M \times 52000 \times V_1}{V_2 \times W \times 100 / (100 + W_{\text{H}_2\text{O}})}$$

A：滴定時吸收液消耗硝酸銀溶液之體積 (mL)。

B：空白試驗消耗硝酸銀溶液之體積 (mL)。

M：硝酸銀溶液濃度 (M)。

V_1 ：樣品前處理後吸收液之最終定量體積 50 mL。

V_2 ：滴定時取用之吸收液體積 (mL)。

W：土壤取樣重 (g)。

W_{H_2O} : 土壤之水分含量 (m/m,%) (土壤水分含量以乾基為基準)。

九、品質管制

- (一) 比色法檢量線：每次樣品分析前應重新製作檢量線，其線性相關係數 (r 值) 應大於或等於 0.995。檢量線製作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，相對誤差值應在±15%以內。
- (二) 檢量線查核：每批次或每 10 個同一來源樣品分析結束時，應再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查核，相對誤差值應在± 15 %以內。
- (三) 空白樣品分析：每批次或每 20 個同一來源樣品應至少再執行一次空白樣品分析，空白樣品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 20 個同一來源樣品應至少再執行一個重複樣品分析，其相對差異百分比應在 25% 以內。
- (五) 添加樣品分析：每 20 個同一來源樣品應執行一個添加樣品分析，若每批次樣品數少於 20 個，則每批次仍應執行一個添加樣品分析，其添加回收率應在 75~125% 。
- (六) 查核樣品分析：每 40 個同一來源樣品應併同分析一個參考標準樣品 (至少為 CRM 等級)，若每批次樣品數少於 40 個，則每批次仍應執行一個參考標準樣品分析，其回收率應在 70~130% 。

十、精密度及準確度

國外實驗室依本方法檢測污染土壤總氰化物之平均測值及精密度如表一，國內單一實驗室執行參考標準品之比色法精密度與準確度結果如表二、對國內 3 個不同來源真實樣品執行添加之比色法測試結果如表三、以 0.8M 氫氧化鈉溶液執行添加分析所得之回收率如表四。

十一、參考資料

- (一) ISO 11262, Soil - quality — Determination of cyanide, 2003.
- (二) ISO 11465, Soil - quality — Determination of dry matter and water content on a mass basis — Gravimetric method, 1993.
- (三) U.S.EPA.Test Methods for Evaluating Solid Waste,Method 9010C,Total And Amenable Cyanide:Distillation,November,2004.

- 註 1：氰化物為第三類毒性化學物質，本實驗過程全部應該在通風的排煙櫃中進行，使用個人呼吸裝置和安全緊密的服裝、橡膠手套。酸性廢液及氰化物類廢液必須分開處理，以免產生氰化氫有毒氣體。
- 註 2：田間含水土壤樣品於分析前勿打開樣品瓶蓋，取樣時必須快速取出所需要的樣品量。
- 註 3：一些細微顆粒的土壤很難分散於水或消化試劑中，而會黏附於消化試劑/空氣表面或消化試劑/玻璃表面，因其與消化試劑接觸較少，導致分析數據品質較差。這些土壤樣品，可先加 5 mL 乙醇，搖晃均勻後，再加入 160 mL 試劑水。
- 註 4：滴定終點顏色只能穩定很短的時間。

表一 國外實驗室依本方法檢測污染土壤總氰化物之平均
測值及精密度

	總氰化物(mg/kg)	相對標準偏差(%)	參與實驗室數量
德國樣品一	107	3.98	89
德國樣品二	77.7	3.5	92
德國樣品三	50.7	4.6	83
丹麥樣品一	160.2	5.24	33
丹麥樣品二	2038.8	7.45	30
丹麥樣品三	0.414	23.82	24
英國樣品一	1013	5.88	5
英國樣品二	4286	17.5	14
英國樣品三	8701	17.3	8
英國樣品四	4062	22.1	20
英國樣品五	4585	13.9	25

表二 國內單一實驗室執行參考標準品比色法之
精密度與準確度

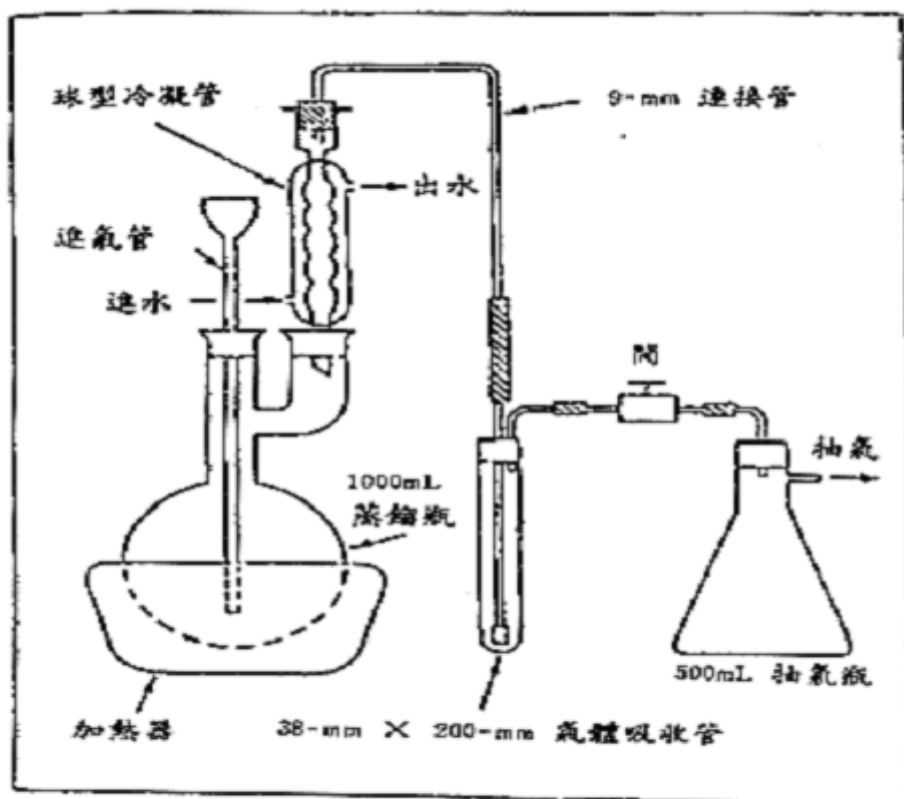
項目	重複分析 次數	測值平均 mg/kg	參考值 mg/kg	精密度 RSD%	準確度 %
RTC022-020	5	25.04	26.6	3.67	94.1

表三 國內單一實驗室執行二個不同來源真實樣品比色法
測試結果

項目	添加重複分析次數	測值平均 mg/kg	平均回收率%
樣品 1	3	18.22	92.6
樣品 2	3	15.34	80.3

表四 國內單一實驗室以 0.8M 氫氧化鈉溶液執行添加分析
所得之回收率

項目	添加重複分析次數	添加量 mg	平均回收率%	標準偏差%
樣品 3	3	0.5	102	3.00
樣品 4	3	1.0	106	9.84
樣品 5	3	5.0	99	1.5



圖一 土壤中總氮化物蒸餾裝置