

勞動部勞動及職業安全衛生研究所標準分析參考方法

2316

氰化物

<p>分子式：HCN 及其鹽類</p> <p>分子量：27.03 (HCN)；65.11 (KCN)</p>	<p>Cyanides, aerosol and gas</p> <p>參考資料：NIOSH 7904 (2/15/84)</p> <p>編輯日期：02/24/92</p>
<p>容許濃度標準(TLV)</p> <p>OSHA：11 mg/m³；皮膚(HCN)</p> <p>5 mg/m³；皮膚(CN⁻)</p> <p>NIOSH：5 mg/m³/10 分鐘(CN⁻)[1]</p> <p>ACGIH：C 10 mg/m³；皮膚(HCN)</p> <p>5 mg/m³；皮膚(CN⁻)</p> <p>勞委會：5 mg/m³；皮膚(CN⁻)</p>	<p>基本物性：</p> <p>HCN：氣體，沸點 26°C</p> <p>KCN：固體，密度 1.52g/mL</p> <p>熔點 634°C</p>
<p>別名：HCN：hydrocyanic acid, prussic acid, formonitrile 氰化氫酸，CAS#74-90-8</p> <p>氰根離子：CAS#151-50-8；CAS#143-33-39</p>	
<p>採 樣</p>	<p>分 析</p>
<p>採樣介質：濾紙+衝擊式採集瓶(Bubbler)</p> <p>(0.8μm 的纖維素濾紙+10 mL 0.1 N KOH)</p> <p>採樣流速：0.5~1L/min</p> <p>採樣時間：—最小：10L @5 mg/m³ (如 CN⁻)</p> <p>—最大：180L @11 mg/m³(如 CN⁻)</p> <p>樣品運送：例行性</p> <p>樣品穩定性：在 0.1N KOH 溶液中樣品至少可存放</p> <p>一週[1]，在濾紙上的粒子可放出</p>	<p>方法：離子濃度測定計</p> <p>分析物：氰根離子(CN⁻)</p> <p>萃取劑：25 mL 0.1N KOH</p> <p>採集瓶潤濕液：每次以 2mL 0.1N KOH 潤洗採集瓶，</p> <p>直至最後總體積為 25mL</p> <p>測量：氰離子電極對參考電極的 mv 讀數</p> <p>標準溶液：KCN 於 0.1N KOH</p> <p>檢量線範圍：0.5~80 μg/mL</p>

HCN 氣體[2]。	預估偵測極限：0.5µg/mL
現場空白樣品：樣品數之 10%	分析精密度偏差(CV ₁)：1.1%
準 確 度	
範圍：2.6~10 mg/m ³ (KCN)：[2]	
5~21 mg/m ³ (HCN)：[3]	
偏差：不顯著	
全精密度偏差(CV _T)：0.103(KCN)：[2]	
0.081(HCN)：[3]	
應用範圍：本方法於 90L 空氣樣品中的有效分析濃度範圍是 0.5~15 mg/m ³ 或 10L 空氣樣品中有效分析濃度範圍 5~20 mg/m ³ 。	
干 擾：硫、氯、碘、溴、鎘、鋅、銀、鎳、銅、鐵、汞，會對分析造成干擾，在潮濕之環境下，收集在濾紙上的粒狀氰化物會放出氰化氫氣體，此釋放氣體將可能被採集瓶所捕捉。[2]	
其它方法：方法 S288[4], S250[5] 或 P&CAM 116[6]。	

1. 試藥

1.1 去離子蒸餾水。

1.2 氰化鉀*(KCN)

1.3 檢量儲備溶液(calibration stock solntion)-1000ppm, 0.25 g 氰化鉀(KCN)加入於 0.1N 氫氧化鉀(KOH)溶液中至 100 mL。本溶液在 PE 塑膠瓶中至少可存放一週。

1.4 0.1N 氫氧化鉀(KOH)

5.6 g 氫氰化鉀(KOH)以去子水稀釋至 1L。

1.5 醋酸鉛試紙(Lead acetate paper)。

1.6 碳酸鎘(Cadmium carbonate), (有硫化物存在時可使用)。

1.7 過氧化氫(H₂O₂)，30% (若有硫化物存在可使用)。

1.8 亞硫酸鈉(Sodium sulfite)，1M (若有硫化物存在可使用)。

* 若吞食、吸入或從皮膚吸收 HCN 氣體或粒狀氰化物可能引致死亡、故務必在通風良好之煙櫃中進行，氰化物之解毒劑為 Amyl mitrite。[1]

特別注意：HCN 氣體和氰化物粒子經由食入、吸入或皮膚吸收會致命。故務必在煙櫃(hood)裡做實驗。

2. 設備

2.1 捕集設備：纖維素濾紙，孔徑 0.8 µm, 直徑 37mm 後接一含 15 mL, 0.1N HOK

的衝擊式採集瓶。

- 2.2 個人採樣泵：流量 0.5~1 L/min。
- 2.3 20 mL 含螺紋蓋子的 PE 瓶及封口用的塑膠帶。
- 2.4 氰離子電極(Orion 94-06 或同等級)。
- 2.5 參考電極。
- 2.6 離子濃度測定計，可讀至 0.1 mv。
- 2.7 磁攪拌器及磁拌棒。
- 2.8 60 mL 矮胖型鋁襯底帶螺紋蓋子的 PE 瓶子。
- 2.9 吸管 0.05~25 mL 之吸管。
- 2.10 量瓶：25 mL 量瓶。
- 2.11 燒杯：50 mL 燒杯。
- 2.12 分析天平，可讀至 0.1 mg。

3. 採樣

- 3.1 校正個人採樣泵的流速：校正時，採樣泵連結捕集設備一同校正。
- 3.2 採樣泵的流速調 0.5~1 L/min, 以正確已知流速之採樣泵採樣，總採集空氣量 10~180 L。採樣時，衝擊瓶應直立。
- 3.3 將採集瓶中央的通氣玻璃管移出前，將內部殘留溶液儘量輕拍至瓶中，並以 1~2 mL, 0.1N KOH 潤洗，洗液收集於採集瓶中。
- 3.4 將衝擊式採集瓶中溶液(bubbler) 倒 20 mL 的瓶子中，蓋緊蓋子並用塑膠帶封緊以防止樣品在運送中有損失，每一瓶做標記。

4. 樣品處理

- 4.1 將濾紙放入 60 mL 瓶中。
- 4.2 量 25.0 mL 0.1N KOH 於入瓶中，蓋監並至少搖盪 30 分鐘至完全萃取。在萃取完後二小時以內分析。
- 4.3 將 20 mL 瓶中採集溶液倒入 25 mL 體積量瓶中，並用 0.1N KOH 潤洗 20 mL 瓶中之殘留液，將洗液倒入 25 mL 體積量瓶中，並以 0.1N KOH 加至刻度。
注意：硫離子會不可逆的毒化氰離子電極，假如硫離子存，必須先除去。可用醋酸鉛試紙來檢驗硫離子是否存在，假如硫離子存在，可用下列方法之一來去除：
 - a.在樣品稀釋至刻度前先加入 1 mL 1M 的 H_2O_2 和 1 mL 的 Na_2SO_3 。
 - b.加少量的粉狀 $CdCO_3$ 到樣品中，攪拌並再用醋酸鉛試紙檢驗，假如硫離子還沒有完全去除，再加 $CdCO_3$ 。避免過量的 $CdCO_3$ 和溶液長時間接觸，以玻璃纖維塞於滴管中用以過濾樣品。

5. 檢量與品管

- 5.1 準備一系列標準溶液，應含蓋 12.5~2000 $\mu g CN^-$ /樣品之濃度範圍。以 0.1N KOH 稀釋標準市售之 1000 $\mu g/mL$ 標準液，配製各種檢量標準溶液(即 0.05~2mL

之檢量儲備溶液稀釋至 25mL)。

5.2 建立檢量線時，至少要五點不同濃度的標準溶液。

5.3 根據步驟 6.1 和 6.2 來進行分析。

5.4 準備一張半對數紙(或方格紙)，將氰離子濃度劃在對數軸而 mv 劃在直線軸上，即可作出檢量線。

6. 儀器分析

6.1 將溶液倒入 50 mL 燒杯。將氰離子電極及參考電極浸入樣品中並開始充分攪拌。

6.2 等讀數穩定後，記錄 mv 讀數。

注意：(1) 讀數為溫度的函數，樣品與 working standards 必須在相同溫度下測量 ($\pm 2^{\circ}\text{C}$)。

(2) 氯、碘、溴、鎘、鋅、銀、鎳、銅、鐵、汞會對氰電極產生不良影響，在使用的過程中，如果這些離子存在，請查電極說明手冊。

6.3 脫附效率*

化合物	TLV (ppm)	相當採樣量 (L)	脫附濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	脫附效率 (mg/mL)	CV ₁ (%)
CN ⁻	5	10~40	2~8	99.4	1.1

7. 計算

1. 測量所得氰離子電極的電位(mv)，再以檢量線計算出相對應的絕對量(μg)。

2. 利用下列式子計算出空氣中濃度(mg/m^3)

$$\text{Cp} = \frac{W_f - B_f}{V} \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ 和 } \text{C}_{\text{HCN}} = \frac{(W_b - B_b) \times 1.04}{V}$$

Cp = 粒狀氰化物濃度(mg/m^3)

C_{HCN} = 空氣中 HCN 濃度

V = 所採集空氣量(L)

W_f = 樣品濾紙含量

W_b = bubbler 中樣品的含量

B_f = 空白濾紙含量

B_b = 空白 Bubbler 中的含量

1.04 為 CN轉換到 HCN 的換算因子

8. NIOSH 7904 分析方法

8.1 本分析方法是沿革 NIOSH 7904 分析方法而成

8.2 儀器分析條件

方法：離子濃度測定計

分析物：氰根離子(CN)

濾紙萃取：25 mL, 0.1N KOH

標準樣品：KCN 於 0.1N KOH

預估偵測極限：2.5 ug/CN[2]

分析精密度偏差(CV₁)：3.8% (KCN); 4.3% (HCN)[2.3]

8.3 方法評估

KCN：S250 方法於 1976 年 1 月 30 日公佈[5]，在每一組 6 個 KCN 樣品中每片濾紙 1.8~2.5 mg 的濃度範圍下其回收率為 97%，分析精密度偏差為 3.8% [2]，添加 KCN 的水溶液或鹼性液時所得之回收率很低，此乃是 CN 在水中或 CO₂相當不穩定。

對於 KCN 的大氣試驗則是以 KCN (162g/L)的溶液注入於乾燥空氣系統而產生。18 個 KCN 樣品被收集在 0.1N NaOH 溶液中，其採集條件以 1.5L/min 的流速採集 60 分鐘，而所指示出的全精密度偏差為 0.09，其採集裝置是前以纖維素濾紙後加採集衝擊瓶，而 OSHA 的二次驗證採集在濾紙上是 100.0%的採集效率，氰鹽在潮濕空氣中會分解產生 HCN，此是經 OSHA 以兩組各六個樣品，每個樣品的後端被連接採樣衝擊瓶，而結果指示此兩組有 16.5% 的漏失。

HCN：S288 方法公佈於 1977 年 8 月 2 日[4]，測試的 HCN 是由經校正流速的 N₂ 氣體與 HCN 產生的壓縮混合物[3.7]在 12L 的空氣樣品 HCN 在空氣中的濃度範圍在 5~21 mg/m³。在流速 0.2 L/min 採集 60 min 所採集的 181 個樣品其精確度為 6.2%，回收率為 96.7%，在 OSHA 標準濃度下，六個樣品作八天的貯存穩定性研究；放置一天的樣品平均回收率 92.4%；放置八天的樣品其平均回收率為 92.6%，在二倍的 OSHA 標準濃度下作採集效率研究，則平均 99.8%的 HCN 可被收集。

8.4 其他驗證分析方法。

9. 文獻:

[1] Criteria for a Recommended standard Occupational Exposure to Hydrogen Cyanide and Cyanide Salts, 5-9, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-108(1976).

- [2] Documentation of the NIOSH Validation Tests, S250, U.S.Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH)77-185 (1977).
- [3] Backup Data Report for Hydrogen Cyanide, S288, available as"Ten NIOSH Analytical Methods, Set 5," Order No. BP 287-499from NTIS, Springfield, VA 22161.
- [4] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd. ed., V. 4, S288,U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ.(NIOSH) 78-175 (178).
- [5] Idid, V. 3, S250, U.S. Department of Health, Education, andWelfare, Publ. (NIOSH) 77-157-C (1977).
- [6] Idid, V. 1, P&CAM 116, U.S. Department of Health, Education,and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-A (1977).
- [7] NIOSH Research Report-Development and Validation of Methodsfor Sampling and Analysis of Workplace Toxic substances,U.S. Department of Health and Human Services, Publ. (NIOSH)80-133 (1980).
- [8] 勞工作環境空氣中有害物質容許濃度標準，行政院勞委會，民國 76 年。
METHOD REVISED BY: J. Palssis, NIOSH/DPSE; S250 and S288 originalyvalidated under NIOSH Contracts CDC-99-74-45and 210-76-0123, respectively.

測試撰寫人：鍾 瑩、陳 、余榮彬

驗 證 人：謝素桂

氰化物
採樣及分析流程圖

