

從電鍍業看氰化物

蔡榮一大任科技有限公司

前言：

工業革命帶來人類不少環境的損害，電鍍在工業產品的生產製程中，佔了不少地位。電鍍本身的概念就是用電化學的工藝將較少的金屬鍍上物件或將某種金屬如貴金屬鍍上較便宜的金屬上，從而節省用料成本。這與近年各國大力推行的清潔生產，實際上是同一概念。只是有些企業忽略了工藝過程中產生的副產品，沒有妥善安排而引起不受歡迎的污染，被外間誤解。含氰工藝更首當其衝，被公眾指罵。認識氰的性質，管理妥善，實為業界不可忽視的態度。

氰是什麼

氰是C碳與N氮的化合物，化學程式是 CN^- ，是帶負電的酸根。它可與不同的元素合成化合物，尤其是帶正電的離子如 H^+ ， K^+ ， Na^+ 等等。

氰可以說是無處不在。舉例說一般沒被污染的空氣也有0.160-0.166ppm的氰（1ppm=1百萬份之一）。

吸煙人仕每支煙可釋出最多400微克（ μg ）/支。一支二手煙也有0.006-0.027 μg 。

一般食用水，美國的上限是0.2mg/L（毫克/升）。¹

氰化物的毒性

含氰的化合物的毒性，主要是看它會否釋放氰根。例如氰化鉀，鈉，十分容易釋放氰根，所以毒性非常高。氰化鐵的合成鍵非常牢固，很難釋放氰根，所以被認為是幾乎無毒的化合物。

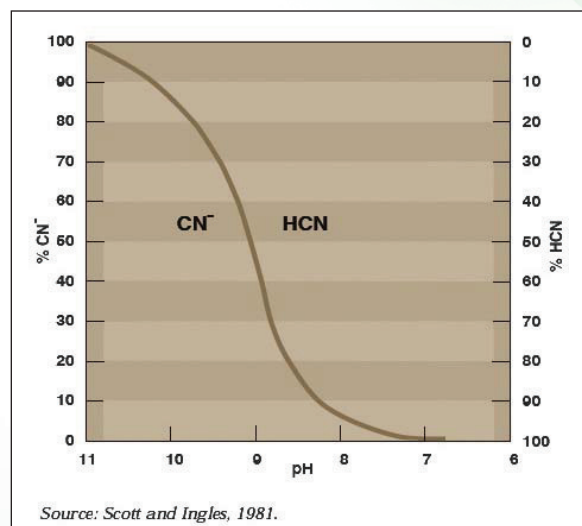
氰化鐵的絡合物是十分穩定的，這亦是氰根對人類及動物存在危害性的主因。游離的氰根如進入人類體或動物身體，會與循環系統中的鐵質絡合，引起細胞缺氧而死亡。吸入1-2毫克/公斤（mg/kg）已可致命。可參考北京大學的：**氰化物的毒理學**。²

電鍍使用的常見氰化物

電鍍使用的常見氰化物有氰化鉀、氰化鈉、氰化銅、氰化鋅、氰化銀、氰化金鉀等。氰根在水中與氫結合而成氰化氫。



HCN溶解於水中，亦有其化學平衡如下撮錄圖表。



換句話說，使用KCN務必要控制pH值於11以上，否則有HCN釋放的危險。（大部份的電鍍工業意外，是失誤添加酸性化合物於含氰溶液而產生的。）

因HCN是氣體，能擴散於空氣中，容易被人體吸入，做成十分高危的情況。

游離氰，絡合氰，總氰

闡釋這些定義，最佳使用實際例子如氰化銀鍍液。

例如某氰化鍍銀工藝，操作條件如下：

金屬銀離子30克/升
氰化鉀(游離) KCN.....80克/升
碳酸鉀.....30克/升

金屬銀在電鍍溶液必須以 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 的離子狀態存在；但是通常市售的含銀氰化物有兩種，氰化銀 AgCN 及氰化銀鉀 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 。

如用氰化銀鉀，需要 $30 \times 199 / 108 = 55.3$ 克/升才可提供有30克/升的溶解銀離子。因不需額外氰化物溶解，可只需用80克/升KCN作游離氰化鉀。

如用氰化銀，則需用 $30 \times 134 / 108 = 37.2$ 克/升才可有30克/升的溶解銀離子。氰化銀是不溶於水的，需與游離氰絡合成 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 。因需要額外的KCN溶解 AgCN ，總添加KCN需為98.1克/升。

很明顯的，全部的氰根來自游離KCN的有 $80 \times 26 / 65 = 32$ 克/升

來自 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 的有 $55.3 \times 52 / 199 = 14.45$ 克/升，所以總氰共46.45克/升。

即是游離氰32克/升，絡合氰14.45克/升，總氰46.45克/升。

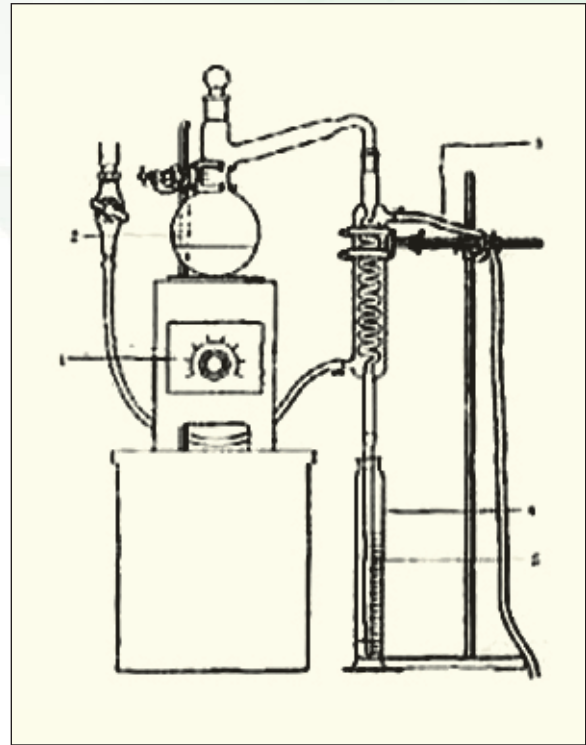
氰的測定

游離氰的定義可參考William Blum的定義³。國標GB7486—1987⁴也有詳細方法。

簡單的說，游離氰可用硝酸銀滴定分析。總氰需要用蒸餾設備，將絡合氰釋放

後再溶解於鹼液後再用硝酸銀分析。

蒸餾設備



一般電鍍廠使用蒸餾法較不方便，可檢測金屬含量後計算相對的絡合氰，再加上游離氰便是總氰。

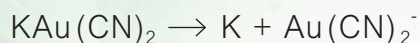
絡合氰的穩定性

絡合了的氰，尤以金屬絡合的氰有不同的不穩定常數

例如：	$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$1 \times 10^{-16.3}$
	$\text{Zn}(\text{CN})_2^-$	1×10^{-18}
	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1 \times 10^{-20.5}$
	$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	1×10^{-38}
	$\text{Fe}(\text{CN})_4^{-3}$	$1 \times 10^{-43.6}$

不穩定常數表示絡合物的穩定性。一些絡合物會於微酸如pH4環境下釋放氰，例如Cu, Zn, Ag等的氰絡合物，稱之為WAD Weak Acid Dissociable (微酸可釋放氰)。一些較穩定的絡合物如金、鐵等需要更強的酸才會釋放氰根，稱為SAD Strong Acid Dissociable (強酸可釋放氰)。

氰化金鉀是一般市售的金鹽。含68.4%金，31.6%絡合氰KCN，理論上是不含游離氰的。



氰化金鉀的不穩定常數是：
 $[\text{K}^+][\text{CN}^-]^2/[\text{KAu}(\text{CN})_2^-] = 1 \times 10^{-38}$

如 $[\text{KAu}(\text{CN})_2^-] = 1$ 摩爾， $[\text{CN}^-]$ 約 $= 1 \times 10^{-12}$ 摩爾

換句話說含游離氰是相當低的。

如 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 是用於微酸或中性電鍍液，理論上是十分安全的。個人認為電鍍行業應極力爭取 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 氰化金鉀為使用的金鹽，豁免於淘汰系列。

行業中有自殺個案⁵，吞服了用氰化金鉀配製的濃液，死亡報告指出死因為金中毒令肝衰竭而不是氰毒害。個人認為氰化金鉀應被看為應“受管制”的而非“禁用的”物料。

其他的金鹽

近年，因各地大力推廣清潔生產，盡量避免用含氰原料，於鍍金工藝中，有用亞硫酸系統的金，及更新的用DMH Dimethyl Hydantoin, 5-5-二甲基乙內酰脲的無氰鍍金工藝，研究及報導也不少⁶。尤以DMH的因較穩定而可能成為明日之星。

在競爭激烈的國際市場中，選擇最適合的原料是必須的。但也不應勉強追求完全無氰原料，認識真正氰的毒害及管理，更為符合“更清潔生產”(Cleaner Production) 的概念。

總結：

氰常被認為是洪水猛獸，避之則吉。但某些工藝，真有可能是無氰不行的。

電鍍界已積極將氰化物逐步淘汰，近年亦已獲得不少的成績。例如各類鍍鋅已幾乎可完全採用無氰工藝。鍍銅、鍍銀方面亦有不少可用的代用工藝。

鍍金方面使用氰化金鉀，尤其是酸性及中性無游離氰鍍金工藝，因危險性相對十分低，是可考慮為豁免的工藝。而全面認識氰的基本性質及毒理應是業界不可忽視的。

參考文獻：

1. Toxicological Profile for Cyanide—US Department of Health and Human Service. Public Health Service: Agency for toxic substances and Disease Registry July 2006
2. 氰化物的毒理學：陳帥、鄧煒、孫建波、禹鋼（北京大學化學學院）
3. A paper presented at the Sixtieth General Meeting of The Electrochemical Society, held at Salt Lake City, Utah, September 2, 1931, Dr. Dorsey A. Lyon presiding. THE DEFINITION AND DETERMINATION OF "FREE CYANIDE" IN ELECTROPLATING SOLUTIONS. 1 By W. Blum
4. 國標GB7486-1987
5. Anaesthesia, 1986, Volume 41, pages 936-939 CASE REPORT Acute poisoning with gold cyanide I. H. WRIGHT AND C. J. VESEY
6. 無氰電鍍金的主要鍍液體系的特點及其存在問題：安茂忠、楊瀟薇、任雪峰、劉安敏（哈爾濱工業大學化工學院，哈爾濱150001）