



廢棄物中總鉻檢測方法火焰式原子吸收光譜法

中華民國80年12月3日(80)環署檢字第39645號公告

NIEA R303.20T

中華民國100年12月15日環署檢字第1000110029號公告修正為NIEA R303.21C



一、方法概要

- (一) 廢棄物樣品經濃硝酸及過氧化氫迴流消化後，並經稀釋至定體積，以火焰式原子吸收光譜儀(波長選在 357.9nm 處)測定其總鉻濃度。
- (二) 檢驗含油、油脂或蠟之廢棄物樣品中總鉻之濃度時，將代表性樣品置於凱氏瓶(Kjeldahl Bottle)或類似之量瓶內，加入濃硫酸、濃硝酸和過氧化氫將樣品消化後，收加以稀釋至定體積，然後以火焰式原子吸收光譜儀測定其總鉻濃度。

二、適用範圍

本方法適用於檢驗廢棄物中總鉻的濃度。所有樣品在分析前均須經過適當的消化處理，此方法對消化後樣品之最適當偵測濃度範圍為 0.5 至 10 mg/L。

三、干擾

- (一) 若懷疑有干擾時，可參考廢棄物檢測方法總則—原子吸收光譜法(NIEAM101.00T)作適當校正。
- (二) 由於在選定的分析波長處可能有一些非特定的吸收和散射等干擾，可試用背景校正器校正之。某些儀器的氫或氘燈管所發出 357.9nm 紫外光的光源強度太弱，校正時可能會有一些困難，此時可參閱儀器原始資料作適當校正。
- (三) 樣品中若鹼族金屬含量較標準品多時，可能產生離子化干擾，可於樣品及標準溶液中加入抑制劑(如 KCl)。

四、設備

- (一) 原子吸收光譜儀：波長選在 357.9nm 處及使用空氣和乙炔燃料。
- (二) 鉻元素燈管：使用中空陰極燈管、無電極放電燈管(Elec-trodeless Discharge Lamp)或多元素燈管均可。
- (三) 排氣口：在燃燒頭上端 15 ~ 30 公分處置排氣口，抽氣以除去火焰中的薰煙及蒸氣。
- (四) 電熱板或適當加熱裝置。
- (五) 300 mL 凱氏瓶附有磨口玻璃蓋，並以酸預洗過。
- (六) 300mm 球型(Allihin)冷凝管，用 6-mm 玻璃珠填充至 50mm，並以酸預洗過。
- (七) 磨碎機。
- (八) 離心機。

五、試劑

- (一) 去離子水。
- (二) 所有標準液之配製及樣品處理時所使用之酸液，其純度必須為試藥級以上者。
 1. 濃鹽酸。
 2. 鹽酸(1 + 1)：加 500mL 濃鹽酸於 400mL 去離子水中，再以去離子水稀釋至 1L。

3. 濃硝酸。
 4. 硝酸（1 + 1）：加 500mL 濃硝酸於 400mL 去離子水中，再以去離子水稀釋至 1L。
- (三) 過氧化氫（30 %）：須先分析其中所含待測元素的含量，若測出有相當含量時，應作試劑空白試驗校正。
- (四) 鉻儲備溶液：精秤 1.923g 三氧化鉻（分析試劑級）置於 1000mL 量瓶內，加去離子水使之溶解後，再加入硝酸酸化之，再以去離子水稀釋至刻度。或使用同等級的藥品，用去離子水或稀硝酸（溶液如 0.2 %（V/V））配製 1000ppm 之鉻儲備溶液（即 1.00mL = 1.00mgCr）。
- (五) 鉻標準溶液：取適量之鉻儲備溶液分別稀釋和配製檢量線上各點之標準溶液，配製此標準溶液所用之酸液必須與配製樣品時相同。

六、樣品保存及處理

- (一) 所有樣品均應依採樣計畫採取。
- (二) 所有盛裝樣品之容器，必須經過清潔劑、酸及去離子水等一系列的清洗步驟，玻璃或塑膠容器均可適用。
- (三) 水溶液樣品須經硝酸酸化，使其 pH 值小於 2，並於 4 °C 冷藏。
- (四) 非水溶液樣品須於 4 °C 冷藏並儘速分析。
- (五) 油，油脂和蠟之樣品應在未稀釋狀態及室溫下保存，並儘速處理分析。

七、步驟

- (一) 樣品製備若廢棄物樣品中有兩相以上共存時，應先分離各相，並分別處理及分析鉻金屬之含量，各相所得之濃度分別乘以各相之重量百分率，並以所得之和報告之。

1. 水溶液樣品之製備

- (1) 取適量已酸化之樣品置於燒杯中，加入 3mL 濃硝酸，緩慢加熱至近乾（樣品不可沸騰，亦不可全乾）。冷卻後再加入 5mL 濃硝酸，蓋上錶玻璃，加熱迴流，視需要再加入濃硝酸至消化完全（呈透明或繼續迴流時外觀不再改變），蒸發至近乾。
- (2) 將樣品冷卻後，加入 10mL 1 + 1 鹽酸及 15mL 去離子水，微熱燒杯 15 鐘，將沈澱及殘餘物溶解。
- (3) 待樣品冷卻後，用去離子水清洗錶玻璃及燒杯內壁，然後將樣品過濾去除不溶物（以免阻塞霧化器），以去離子水稀釋至 100mL（或適當已知體積）即可進行儀器分析。

2. 固相樣品之製備

- (1) 秤取經 105 ± 1 °C 乾燥至恆重及充分粉碎（粒徑大小需小於 20mesh）、混合均勻後之固體樣品 1.00 ~ 2.00g（精確至小數點第二位），放入圓錐形燒瓶中。
- (2) 加入 10mL 1 + 1 硝酸，蓋上錶玻璃後，緩慢加熱至 95 °C，在不沸騰之溫度下，先迴流 10 至 15 分鐘，待冷卻後，再加入 5mL 濃硝酸，蓋上錶玻璃再迴流 30 分鐘，注意勿使此溶液體積少於 5 mL。
- (3) 將上述迴流後之樣品冷卻後，再加入少量（如 2mL）去離子水和 3mL 30 % 過氧化氫，蓋上錶玻璃，緩慢加熱，進行氧化反應，此時需小心操作勿產生激烈之冒泡現象，以免將樣品漏失，直到冒泡平息後，將燒杯冷卻。
- (4) 每次以 1mL 的量繼續加入 30 % 過氧化氫；直至冒泡減至最低程度，或樣品的外觀不再改變為止（累計所添加過氧化氫之總體積勿超過 10mL）。待冷卻後，用去離子水清洗錶玻璃及燒杯內壁，將樣品過濾或用離心方式去除不溶物後，再以去離子水定量至 100mL（或合適的已知體積）即可進行儀器分析。

3. 含油、油脂或蠟廢棄物樣品之製備

- (1) 稱取 2.00g 廢棄物樣品置於凱氏瓶中，加入 10mL 濃硫酸和少許 6-mm 玻璃珠後，搖動使之混合均勻。
- (2) 將凱氏瓶緩慢加熱，直至白色濃煙出現及溶液沸騰為止。經由冷凝管上端小心逐滴加入 1mL 的濃硝酸，使有機物質氧化。當硝酸被蒸發完且濃白煙再出現時，可再依上述步驟逐滴加入 1mL 濃硝酸繼續消化。每次以 1mL 的量，繼續加入濃硝酸直至混合物之消化液呈淺稻草色 (strawcolor) 為止，此時顯示大部分的有機物已被氧化。
- (3) 將凱氏瓶稍微冷卻後，逐滴加入 0.5mL 30% 過氧化氫，然後加熱直至濃白煙出現，趁沸騰時，小心逐滴加入 1mL 濃硝酸。當硝酸被蒸完、濃白煙再出現時，需重覆前述加入過氧化氫和濃硝酸的步驟 (步驟 3. (3))，直至混合物之消化液變成無色，表示所有的有機物已被氧化完全。通常重覆四次已足夠。
- (4) 將凱氏瓶冷卻後，用少量的去離子水 (約 5mL) 沖洗冷凝管，將混合液繼續加熱，直至濃白煙出現為止。
- (5) 再將凱氏瓶冷卻，若有沈澱物生成時，可加入 2mL 濃鹽酸。若沈澱物仍然存在，則可將溶液過濾或使用離心方式以除去沈澱物。最後以去離子水定量至 25mL 即可進行儀器分析。

(二) 儀器分析

1. 依儀器操作手冊設定操作條件。並在儀器穩定後才能進行操作。
2. 以鉻標準溶液製作檢量線並測定樣品中總鉻濃度。

八、結果處理

- (一) 必須扣除試劑空白值。
- (二) 若經稀釋之樣品，必須乘以適當之稀釋倍數。
- (三) 數據以 mg/kg 報告之。

1. 廢棄物中總鉻濃度 (mg/kg) =

$$= \frac{A(\text{mg/L}) \times L \times D \times 1000(\text{g/kg})}{W(\text{g})}$$

A：以標準溶液作檢量線所測得並已扣除試劑空白之樣品中鉻濃度，mg/L

W：樣品重，g

D：稀釋倍數

L：樣品最後定量之體積，L

2. 兩相以上廢棄物樣品之分析結果依下式平均之

$$\text{鉻金屬元素濃度} = \frac{\sum_i W_i \times C_i}{\sum_i W_i}$$

W_i：廢棄物分相後各相之重量 (g)

C_i：廢棄物分相後各相所測得之濃度 (mg/kg)

九、品質管制

- (一) 所有品質管制資料均應妥為保管，便於提供參考與查證。
- (二) 樣品之濃度若大於檢量線之最高點濃度時，應將樣品稀釋後再行測定。

- (三) 每批樣品或每隔 15 個樣品，至少要做一個完整操作程序步驟的空白試驗，以檢查樣品是否遭受污染或記憶效應存在。
- (四) 每批樣品或每隔 15 個樣品，應使用不同來源製備之查核標準溶液以檢查檢量線之適用性。
- (五) 每批樣品或每隔 10 個樣品，至少應選一樣品做一次添加分析，以檢驗回收率和準確度，此重複添加樣品必須經過與樣品相同之處理及分析步驟。添加物可選用已經確認的標準參考品。
- (六) 針對每批樣品及一批含有新基質的樣品時，至少必須選一樣品使用標準添加法方法，以驗證檢量線的適用性。
- (七) 基質複雜之樣品，可能不適用於標準檢量線，需使用標準添加法分析樣品。
- (八) 每批樣品或每隔約 10 % 的樣品，至少需選一樣品做重覆分析，以檢驗本方法的精密度。

十、精密度及準確度

應用本方法，經由參考實驗室分析結果之精密度及準確度如下：（資料來源：USEPA Method 218.1）

參考實驗室數目	真實值 µg/L	平均測值 µg/L	標準偏差 µg/L	準確度 \line(以相對誤差表示) %
74	370	353	105	-4.5
76	407	380	128	-6.5
72	74	72	29	-3.1
70	93	84	35	-10.2
47	7.4	10.2	7.8	37.7
47	15.0	16.0	9.0	6.8

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA , Test Methods for Evaluating Solid Waste , Method 7190 , November 1986.
- (二) U.S. EPA , Test Methods for Evaluating Solid Waste , Method 3010 , 3050 , November 1986.
- (三) U.S. EPA , Test Methods for Evaluating Solid Waste , Method 3030 , 1982.
- (四) U.S. EPA , Test Methods for Evaluating Solid Waste , Method 7000 , November 1986.
- (五) U.S. EPA , Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes , Method 218.1 , 1983.