

水中六價鉻檢測方法－離子層析法

中華民國102年5月30日環署檢字第1020045051號公告

自中華民國102年8月15日生效

NIEA W342.50C

一、方法概要

水樣以配置有管柱後反應器（Post-column reactor, PCR）和可見光檢測器（Visible detector）的離子層析儀，進行六價鉻分析，當水中六價鉻經由分析管柱後，進入管柱後反應器，與 1,5 -二苯基二氮脒(1,5 - Diphenylcarbazide) 反應呈色，再以 530 nm 可見光檢測分析。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水質、飲用水水源、地面水體、地下水、放流水及廢（污）水水質中六價鉻之檢驗。此方法的偵測極限如表一所示。

三、干擾

- (一) 試藥級鹽類常常可以發現微量的鉻，當以緩衝溶液調整樣品 pH 值時，可分析試劑空白來佐證，是否有六價鉻污染。污染的來源亦可能來自玻璃器皿不當清潔、或接觸到腐蝕性或酸性的試劑，或採樣時接觸到不鏽鋼、染料等。
- (二) 在酸性的水樣中，可能因存在還原性的物質，而將六價鉻還原成三價鉻。
- (三) 當 pH 值於 6.5 或更高時，鉻酸氫鹽 (HCrO_4^-) 的反應性較鉻酸鹽 (CrO_4^{2-}) 強。
- (四) 具高離子濃度的樣品，會引起管柱過載 (Overload)，如樣品中含有高濃度氯鹽或硫酸鹽，可能會改變波峰特性。有資料顯示管柱過載可能會造成六價鉻漏失，當樣品中含有 5 % 硫酸鈉或 2 % 氯化鈉時，就可能會有這種現象發生（需參考使用管柱之特性），可由不佳的添加回收率及拖尾波峰 (Tailing peak) 顯示管柱有過載狀況。

四、設備與材料

- (一) 離子層析儀：主要包括離子層析泵 (Pump)、注入閥 (Injector)、

樣品迴路 (Sample loops)、保護管柱 (Guard column)、分析管柱 (Separator column)、管柱後試劑傳送系統 (Post column reagent delivery system)、反應線圈 (Reaction coil)、可見光檢測器及數據處理系統。

1. 離子層析泵：能精確輸送流量 1 至 5 mL/min，泵的金屬部分不能接觸到樣品、流洗液或試劑。
2. 樣品迴路：可使用大體積 (如 1 或 1.25 mL) 或小體積 (如 50 至 250 μ L) 的注射量，惟方法偵測極限、檢量線的製作與樣品分析時的體積需一致。
3. 保護管柱：裝置於分析管柱之前，吸附具有可能危害儀器或干擾分析的有機物質和微粒。
4. 分析管柱：填充高容量的陰離子交換樹脂 (High-capacity anion-exchange resin)，能將六價鉻從樣品成他組成中分離出來。
5. 可見光檢測器 (Visible absorption cell)：具有波長 530 nm 之檢測器，檢測器金屬的部分不能接觸到樣品或流洗液。
6. 數據處理系統。

(二) 過濾濾膜：孔徑為 0.45 μ m。

(三) pH 計。

五、試劑

所有檢測使用的試劑化合物除非另有說明，否則必須是分析試藥級以上的等級。若須使用其他等級試藥，在使用前必須要確認該試劑的純度足夠高，干擾物最少，使檢測結果的準確度不致降低。

(一) 試劑水：比電阻值 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。

(二) 5 M 氫氧化鈉溶液：以試劑水溶解氫氧化鈉 200 g 於 1000 mL 量瓶中，定容至標線，並儲存於塑膠瓶中。

(三) 1 M 氫氧化鈉溶液：以試劑水溶解氫氧化鈉 40 g 於 1000 mL 量瓶中，定容至標線，並儲存於塑膠瓶中。

- (四) 緩衝溶液：以試劑水溶解硫酸銨 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 33 g 於 75 mL 試劑水中，再加入 6.5 mL 濃氨水混合均勻後，以試劑水定容至 100 mL。
- (五) 六價鉻儲備溶液：1000 Cr(VI) mg/L，以試劑水溶解重鉻酸鉀 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0.283 g (先在 150°C 烘乾 2 小時) 於 100 mL 量瓶中並定容至標線，並儲存於 PP 瓶中。或購買具可追溯濃度確認證明文件之市售標準儲備溶液 (註 2)。
- (六) 流洗液 (Eluent)：先以 500 mL 試劑水溶解 33 g 的硫酸銨，再加入 6.5 mL 濃氨水混合均勻後，最後以試劑水定容至 1000 mL。
- (七) 甲醇， CH_3OH ，HPLC 級。
- (八) 管柱後試劑 (Post-column reagent)：先以 100 mL 甲醇溶解 0.5 g 的 1,5-二苯基二氮脲，再加入並攪拌含有 28 mL 濃硫酸之試劑水 500 mL，最後以試劑水定容至 1000 mL。此試劑可保存 4 至 5 天。

六、採樣及保存

- (一) 採樣時水樣應於採樣現場以 0.45 μm 之濾膜過濾，過濾時可先以部分水樣潤洗過濾設備，然後過濾收集需要的樣品量後，於每 100 mL 水樣加入 1 mL 緩衝溶液與 0.6 mL 之 5M 氫氧化鈉溶液，使樣品的 pH 落在 9.3~9.7，若未落在該範圍內，則再以 5M 或 1M 氫氧化鈉溶液調整 pH 使其落在範圍內，也可以緩衝溶液而不添加 5 M 氫氧化鈉溶液調整，但必須在最初 24 小時內以 1M 氫氧化鈉溶液調整落在 pH 範圍，所加入的體積不得大於樣品體積的 10 %。飲用水樣品則以緩衝溶液調整 pH 使其落在範圍內，樣品可以不需現場過濾。
- (二) 樣品於保存時的 pH 範圍若落在 9.3~9.7，可於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 下保存 28 天；樣品的 pH 值若未在 9.3~9.7 範圍內，仍須於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 下保存，但需於 24 小時分析完畢。

七、步驟

- (一) 儀器操作可依儀器製造廠商提供之操作說明文件或參考表二的操作條件。
- (二) 檢量線製備：視水樣濃度範圍，將六價鉻儲備溶液，以試劑水依

一系列稀釋後，配製至少 5 種不同濃度（不含空白）的六價鉻檢量線標準溶液。依檢測結果之波峰面積、高度或感應強度與注入濃度的關係，製作六價鉻之檢量線。

（三）樣品分析：

1. 將冷藏並調整好 pH 值的樣品回復至室溫。
2. 選擇適當體積之樣品迴路（Sample loop），用乾淨注射針筒將樣品，以手動方式注入樣品迴路，並確實使樣品迴路充滿樣品，打開注入樣品迴路開關，使樣品隨移動相溶液，流入離子層析儀中（亦可依個別儀器之自動化樣品注入設備操作），並依波峰面積、高度或感應強度，由檢量線求得樣品中六價鉻濃度。

八、結果處理

由樣品溶液測得吸光度，代入檢量線可求得溶液中六價鉻之濃度（mg/L），再依下式計算樣品中六價鉻之濃度。

$$A = A' \times F$$

A：樣品中六價鉻之濃度（mg/L）。

A'：由檢量線求得樣品溶液中六價鉻之濃度（mg/L）。

F：稀釋倍數。

九、品質管制

- （一）檢量線：製備檢量線時，至少應包括五種不同濃度之標準溶液（不包括空白零點），檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。檢量線製備完成，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，進行分析作確認，其相對誤差值應在 ±15 % 以內。
- （二）檢量線查核：每日分析前、移動相溶液（流洗液及管柱後試劑）重新配製、每批次或每 12 小時為週期之樣品分析前及完成樣品分析後，應執行檢量線查核，其相對誤差值應在 ±15 % 以內。
- （三）空白分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行一個空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。

- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行一個查核樣品分析，回收率應介於 85 ~ 115 %。
- (五) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行一個重複樣品分析，相對差異百分比應小於 20 %。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行一個添加樣品分析，回收率應介於 80 ~ 120 %。

十、精密度與準確度

單一實驗室針對試劑水、飲用水、地下水、放流水及電子廠廢水之精密度及偏差，其結果如表三。

十一、參考資料

- (一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22th ed., Method 3500-Cr C Ion Chromatographic Method p.3-71~3-73, APHA, Washington, DC., USA, 2012.
- (二) U.S.EPA, Environmental Monitoring and Support Laboratory. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastewater, Method 218.6 Version 3.3 CINCINNATI, OHIO 45268, 1994.
- (三) U.S.EPA, Environmental Monitoring and Support Laboratory. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastewater, Method 218.7 Version 1.0 CINCINNATI, OHIO 45268, 2011.

註1.不可使用含有鉻酸的清洗液。

註2.六價鉻為毒物且為疑似致癌物，取用時請小心。

表一 各類水樣的偵測極限

樣品種類	偵測極限， $\mu\text{g/L}$
試劑水 (reagent water)	0.4
飲用水 (drinking water)	0.3
地下水 (groundwater)	0.3
放流水 (Primary wastewater effluent)	0.3
電子廠廢水 (electroplating waste)	0.3

註：本方法偵測極限為單一實驗室以250 μL 的樣品迴路所求得，不同樣品迴路所求得的方法偵測極限會有不同。

表二 離子層析的參數與條件

參數 (Variable)	條件 (Value)
保護管柱 (Guard column)	Dionex IonPac NG1
分析管柱 (Separator column)	Dionex IonPac AS7
流洗液 (Eluent)	250 mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 100 mM NH_4OH
流洗液流速 (Eluent flow rate)	1.5 mL/min
管柱後試劑 (Post-column reagent)	2 mM 1,5-Diphenylcarbazide 10 % V/V CH_3OH 1N H_2SO_4
管柱後試劑流速 (Post-column reagent flow rate)	0.5 mL/min
偵測器 (Dectector)	可見光在 530 nm
滯留時間 (Retention time)	3.8 min

註：此為參考資料 (一) 所建議的參數與條件，各廠牌儀器相關參數及條件的設定，請依各使用儀器製造商的規範設定。

表三 單一實驗室的準確度和偏差

樣品種類	濃度 (µg/L) *	平均回收率 (%)	RPD [⊕]
試劑水	100	100	0.8
(reagent water)	1000	100	0.0
飲用水	100	105	6.7
(drinking water)	1000	98	1.5
地下水	100	98	0.0
(groundwater)	1000	96	0.8
放流水	100	100	0.7
(Primary wastewater effluent)	1000	104	2.7
電子廠廢水	100	99	0.4
(electroplating waste)	1000	101	0.4

*此為各基質樣品的添加濃度

⊕此為添加重複的差異百分比