

水中六價鉻檢測方法—APDC 螯合 MIBK 萃取原子吸收光譜法

中華民國95年8月8日環署檢字第0950063163號公告

自中華民國95年10月15日起實施

NIEA W321.51A

一、方法概要

將水樣之 pH 值調至 2.4，水中之六價鉻離子可與吡咯烷二硫代氨基甲酸銨（ammonium pyrrolidine dithiocarbamate，簡稱 APDC）形成錯化物，將此錯化物以甲基異丁基酮（methyl isobutyl ketone，簡稱 MIBK）自樣品中萃取後，再以原子吸收光譜儀分析萃取液，測定樣品中六價鉻之濃度。

二、適用範圍

本方法適用於檢測溶解在飲用水、地面水及高鹽度水樣中之六價鉻；生活污水及工業廢污水樣品中，如不含高濃度且反應性較強之金屬，則亦可採用本方法檢測；本方法適用之檢測濃度範圍為 0.02 至 0.50 mg/L。

三、干擾

廢污水樣品中高濃度且反應性較強之其他金屬，可能對本方法造成干擾，一般淡水中常見之金屬對本檢測方法並無影響。

四、設備及材料

- （一）原子吸收光譜儀：包括原子化火焰、單色光鏡（monochromator）、光電偵測器（Photoelectric detector）及相關電子放大裝置。光譜儀並應具備可設定波長為 357.9 nm 之功能。
- （二）鉻燈管。
- （三）空氣：以空氣壓縮機或空氣鋼瓶供給，必須濾去水氣、油氣等不純物。
- （四）乙炔氣體：商品級，鋼瓶壓力在 7 Kg/cm² 以上，為避免鋼瓶內做為溶劑之丙酮流出，對燃燒頭造成損害，在乙炔鋼瓶之壓力低於 689 kPa（或 100 psi）時應更新乙炔氣體。
- （五）排氣裝置：用以除去火焰之薰煙及蒸氣。
- （六）天平：可精稱至 0.1 mg

五、試劑

- (一) 試劑水：不含六價鉻及其他干擾物質之純水。
- (二) 吡咯烷二硫代氨基甲酸銨(APDC)溶液：溶解 1.0 g APDC 於試劑水中定量至 100 mL，以同體積之 MIBK 萃取 30 秒，以除去溶液中可能存在之不純物，收集水層，棄置 MIBK；此溶液應於每日使用前配製。
- (三) 溴酚藍 (bromophenol blue) 指示劑溶液：溶解 0.1 g 溴酚藍於 100 mL 之 50% 酒精水溶液中。
- (四) 鉻儲備溶液：溶解 0.1414 g 經烘乾後之重鉻酸鉀 ($K_2Cr_2O_7$) 於試劑水中，置入 1000 mL 之量瓶內，並以試劑水定量至刻度；此溶液 1.0 mL = 0.05 mg Cr。
- (五) 鉻標準溶液 I：取 100.0 mL 鉻儲備溶液，置入 500 mL 量瓶內，以試劑水定量至刻度；此溶液 1.0 mL = 0.01 mg Cr。
- (六) 鉻標準溶液 II：取 10.0 mL 鉻標準溶液 I，置入 100 mL 量瓶內，以試劑水定量至刻度；此溶液 1.0 mL = 0.001 mg Cr。
- (七) 甲基異丁基酮，殘量級，視需要蒸餾純化。
- (八) 氫氧化鈉溶液，1 M：溶解 40 g 氫氧化鈉於試劑水中，定量至 1 L。
- (九) 硫酸溶液，0.12 M：將 6.5 mL 濃硫酸（比重 1.84）緩慢地加入 900 mL 試劑水中，定量至 1 L。
- (十) 水飽和之甲基異丁基酮：將甲基異丁基酮以 1：1 比例之試劑水充分振盪 30 秒後靜置，保留 MIBK 層備用。

六、採樣與保存

採集至少 300 mL 之水樣於塑膠瓶內，為保持六價鉻的穩定性，樣品在運送及保存期間，均應以 4 °C 冷藏。由於對六價鉻的安定性仍未完全了解，所以樣品的錯化及萃取步驟應儘速進行，樣品之保存期限為 24 小時。

七、步驟

- (一) 檢量線製備：配製一個空白和至少五種濃度的檢量線標準溶液，可分別精取適量之鉻標準溶液 I (1.0 mL = 0.01 mg Cr) 及鉻標準溶液 II (1.0 mL = 0.001 mg Cr)，置於 100 mL 量瓶內，以試劑水定容至刻度，依下述分析之步驟操作，並繪製鉻濃度(mg/L)

對吸光度之檢量線。

- (二) 取 100 mL 水樣或六價鉻含量小於 0.05 mg 之適量樣品體積，以試劑水定量至 100 mL，置於約 200 mL 分液漏斗中。
- (三) 在樣品中加入 2 滴溴酚藍指示劑，並逐滴加入 1 M 之氫氧化鈉溶液直至藍色呈現不褪，再逐滴加入 0.12 M 硫酸溶液至藍色消失（此時水樣呈淡黃色），然後另加入 2.0 mL 0.12 M 硫酸溶液，此時水樣之 pH 值約為 2.4。（亦可用 pH 計替代溴酚藍指示劑）。
- (四) 加入 5.0 mL APDC 溶液，將樣品振盪混合，此時水樣之 pH 值約為 2.8。
- (五) 再加入 10.0 mL MIBK 至樣品中，劇烈振盪 3 分鐘。
- (六) 靜置使水層與 MIBK 分離，丟棄水層，收集 MIBK 萃取液待分析。
- (七) 將原子吸收光譜儀之噴霧室排水管路及水封以丙酮置換後，再以 MIBK 置換。
- (八) 點燃火焰後，吸入水飽和之 MIBK，調整乙炔流量使火焰與吸入試劑水時相似。
- (九) 將波長定於 357.9 nm，以水飽和之 MIBK 將儀器歸零後，吸入步驟（六）所收集之 MIBK 萃取液，讀取吸光度，由檢量線求得六價鉻濃度（mg/L）。
- (十) 每一 MIBK 萃取液測定完成後，均需以水飽和之 MIBK 將儀器歸零。
- (十一) 測定完畢時，噴霧室排水管路及水封，應以丙酮置換 MIBK 5 分鐘，再以 1 %硝酸置換丙酮 5 分鐘，最後再置換為試劑水。

八、結果處理

由萃取液測得之吸光度，代入檢量線可求得樣品中六價鉻濃度 (mg/L)，其計算如下：

$$\begin{aligned} & \text{六價鉻濃度 (mg Cr}^{6+}\text{/L)} \\ &= \text{檢量線求得之濃度 (mg/L)} \times \frac{100(\text{mL})}{\text{水樣體積 (mL)}} \end{aligned}$$

九、品質管制

- (一) 檢量線：每次樣品應重新製作檢量線，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確認，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
- (二) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，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，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
- (三) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次空白樣品分析，空白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 10 個樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。
- (五) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次查核樣品分析，其回收率應在 $80 \sim 120\%$ 範圍內。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次添加樣品分析，其回收率應在 $75 \sim 125\%$ 範圍內。

十、精密度與準確度

美國環保署實驗室以自來水添加 $0.05 \text{ mg Cr}^{+6}/\text{L}$ 進行測試之結果顯示，平均回收率及標準偏差分別為 96% 及 $\pm 2.6\%$ 。

國內單一實驗室以河川水及海水樣品執行添加分析所得之回收率及相對偏差如下表所示：

樣品類別	添加濃度 (mg/L)	平均回收率 %	標準偏差 %	分析次數
河川水	0.1	99.2	5.1	3
海水	0.1	95.7	5.2	3

十一、參考資料

USEPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, Method 218.4, Hexavalent Chromium, EPA/600/4-79/020 March 1983.

註 1：MIBK 萃取液需於 3 小時內測定完成。

註 2：原子吸收光譜儀，依各種廠牌型式不同，而有不同之操作程序，應依照各儀器使用說明書操作。

註 3：本檢驗相關之廢液，依有機廢液處理。