

土壤、底泥、廢棄物及毒性化學物質中六價鉻檢測方法

—鹼性消化／比色法

中華民國101年7月31日環署檢字第1010065290號公告

自中華民國101年8月31日生效

NIEA T303.12C

一、方法概要

固態或液態樣品包括水溶性及非水溶性樣品，先以鹼性溶液進行消化，溶出 Cr (VI) 化合物後，再以比色分析法測定。

二、適用範圍

本方法適用於土壤、底泥、廢棄物及毒性化學物質中六價鉻之檢測。

三、干擾

- (一) 六價鉻與二苯基二氮脲之呈色反應少有干擾。但當鉻含量較低時，某些特定物質如六價鉬或汞之鹽類與發色劑反應亦會產生顏色，而造成干擾；但在特定之 pH 值下，此干擾並不太嚴重。鉬及汞的濃度超過 200 mg/L，才可能產生干擾效應。鈾之干擾較強，但當其濃度小於 10 倍鉻濃度時，尚不致造成問題。
- (二) 鐵濃度大於 1 mg/L 會產生黃色，形成干擾。若選擇適當的波長，三價鐵的顏色干擾較不嚴重。
- (三) 若驗證結果顯示抑制性干擾存在，則樣品必須稀釋後再重新分析；樣品經稀釋後干擾仍存在，則選用螯合萃取或其他方法分析。
- (四) 若 Cr (III) 的濃度大於 Cr (VI) 可測得最低濃度的四倍時，使用本方法所測得 Cr (VI) 可能會偏高些。可在鹼性消化液中，加入含 Mg^{2+} 及磷酸緩衝溶液抑制之。

四、設備及材料

- (一) 木槌。
- (二) 標準篩：2 mm (10 mesh)、0.150 mm (100 mesh) 以不銹鋼或尼龍材質製成。

- (三) 乾燥設備：烘箱（能控溫在 $30 \pm 4^{\circ}\text{C}$ 者）或冷凍乾燥器。
- (四) 研磨器：以瑪瑙、氧化鋯或其他不干擾分析的材質製成。可將乾燥土壤、底泥等樣品研磨至粒徑小於 0.150 mm ，且容易清理者。
- (五) 分光光度計：樣品槽之光徑至少 1 cm （含）或以上，且波長可設在 $540 \pm 20\text{ nm}$ 。
- (六) pH計：能精確測量至 0.1 。
- (七) 真空過濾設備： $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 之濾膜，可採用纖維（Cellulosic）或聚碳酸（Polycarbonate）濾膜或其他廠牌之同級品。
- (八) 加熱設備：具連續攪拌功能及可保持消化液溫度在 $90\sim 95^{\circ}\text{C}$ 。
- (九) 分析天平：可精稱至 0.1 mg 。
- (十) 溫度測量設備：溫度計、電阻式溫度感應器、紅外線溫度感應器等可測量溫度超過 100°C 。
- (十一) 自動連續攪拌設備：如磁攪拌器、電動攪拌棒等。

五、試劑

所有檢測使用的試劑除非另有說明，否則必須是分析試藥級以上之等級。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 $\geq 16\text{ M}\Omega\text{-cm}$ 之純水。
- (二) 硝酸溶液， 5 M ：取 31 mL 濃硝酸以試劑水稀釋至 100 mL ，不可使用已含有淡黃色氣體的濃硝酸配製，因其中含有六價鉻還原性物質 NO_2^- 。
- (三) 無水碳酸鈉（ Na_2CO_3 ）：密封儲存於乾燥箱。
- (四) 氫氧化鈉（ NaOH ）：密封儲存於乾燥箱。
- (五) 無水氯化鎂（ MgCl_2 ）：密封儲存於乾燥箱。
- (六) 磷酸鹽緩衝溶液（pH 值為 7）， 1 M ：溶解 8.709 g 磷酸氫二鉀（ K_2HPO_4 ）及 6.804 g 磷酸二氫鉀（ KH_2PO_4 ）於 70 mL 試劑水後，

移入 100 mL 定量瓶並以試劑水定量至刻度。

- (七) 鉻酸鉛 (PbCrO_4)：本試劑可用於製備不溶解性 (固體) 基質添加試劑之需，於樣品中加入 10~20 mg PbCrO_4 。此試劑須密封儲存於 20~25°C。
- (八) 消化液：溶解 20.0 ± 0.05 g 氫氧化鈉及 30.0 ± 0.05 g 碳酸鈉於試劑水，並以試劑水定量至 1 L，於 20~25°C 下密封儲存於聚乙烯瓶中，每月製備，使用前查核其 pH 值，如小於 11.5 時，即無法再使用。
- (九) 六價鉻儲備溶液 (1000 mg/L Cr (VI))：溶解 2.829 g (先於 105°C 烘乾 2 小時) 之重鉻酸鉀於試劑水，並定量至 1 L，保存期限為六個月；亦可使用市售經確認之 Cr (VI) 一級標準溶液。密封儲存於 20~25 °C。
- (十) 六價鉻標準溶液 (100 mg/L Cr (VI))：取 10.0 mL 添加溶液 (1000 mg/L Cr (VI))，以試劑水定量至 100 mL。
- (十一) 六價鉻工作溶液：取 10.00 mL 基質添加溶液，以試劑水稀釋至 100 mL (1.00 mL = 10.00 μg Cr)。
- (十二) 硝酸，10%(v/v)：取 10 mL 濃硝酸加入適量試劑水後，以試劑水定量至 100 mL。
- (十三) 二苯基二氮脲 (Diphenylcarbazide) 溶液：溶解 250 mg 1,5-二苯基二氮脲於 50 mL 丙酮，儲存於棕色瓶中，溶液如褪色應棄置不用。
- (十四) 丙酮：避免使用金屬或金屬襯墊瓶蓋之容器盛裝，否則應經再蒸餾後才可使用。

六、採樣及保存

- (一) 樣品採集必須視樣品種類，分別依據「事業廢棄物採樣方法(NIEA R118)」、「土壤採樣方法 (NIEA S102)」、「底泥採樣方法 (NIEA S104)」及或其他相關規定執行，所採集樣品必須具有代表性。
- (二) 土壤樣品預處理方式除依照「土壤採樣方法 (NIEA S102)」外，

亦可參考「土壤檢測方法總則 (NIEA S103)」，使樣品全部通過 2 mm (10 mesh) 標準篩，再充分混合均勻裝入樣品瓶中。

- (三) 底泥樣品之預處理方式係將樣品放置於乾淨器皿中，以自然風乾 (約需 7 至 10 天)、 $30 \pm 4^{\circ}\text{C}$ 之烘箱烘乾或冷凍乾燥等方式乾燥。乾燥過程視需要偶而將團粒剝散，以免底泥因脫水而緊密膠結。乾燥完成後，以木鎚打碎，使其全部通過 2 mm (10 mesh) 標準篩，再充分混合均勻裝入樣品瓶中。
- (四) 若為毒性化學物質之運作相關樣品得採常溫保存。
- (五) 樣品瓶必須先用清潔劑、酸及試劑水洗淨，使用塑膠或玻璃容器均可。樣品須在 $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 冷藏，並儘速分析，最長保存期限 28 天。

七、步驟

如樣品外觀為原物料或 pH 值 >7.0 電鍍液時，檢測過程有釋放出高濃度氰化氫氣體之虞，須在抽氣櫃中執行，並做好個人防護。

(一) 樣品前處理

1. 土壤及底泥樣品，為使其均勻化、增加表面積及提高反應效率，應再研磨樣品使通過 0.150 mm 標準篩網 (100 mesh)。廢棄物樣品混合使達到均勻 (若有必要可減小粒徑使通 2 mm (10 mesh) 或更小孔徑篩網)。
2. 廢棄物樣品一般以總量樣品進行消化，無需計算含水率，如有測定含水率需要，可使用「事業廢棄物水分測定方法—間接測定法 (NIEA R203)」；土壤或底泥樣品依照「土壤及底泥水分含量測定方法—重量法 (NIEA S280)」測定樣品中水分含量，以備乾基表示濃度之計算。
3. 取 50 mL 消化液置入 250 mL 消化瓶中，調整各項加熱設備，使消化液的溫度維持在 $90\sim 95^{\circ}\text{C}$ ，作為監測溫度之用。
4. 精取約 2.5 g 混合均勻之樣品 (或取適量體積)，置入有 250 mL 刻度消化瓶中 (添加樣品分析請參考九、品質管制，直接添加到樣品中)，加入 50 ± 1 mL 消化液，並加入約 400 mg 的

氯化鎂及 0.5 mL 1.0 M 磷酸鹽緩衝溶液，覆蓋錶玻璃。

5. 在不加熱情形下，先連續攪拌至少五分鐘。
6. 維持攪拌，並將樣品加熱至 90~95°C，保持此溫度及攪拌至少 60 分鐘。
7. 緩慢冷卻，並繼續攪拌直至室溫後，使用 0.45 μm 濾膜之過濾設備過濾（若上述過濾有阻塞情形，可用孔徑較大之濾膜先行過濾之，例如 Whatman GFB 或 GFF），並以試劑水洗滌消化瓶三次。再將洗滌液經過濾，將收集之濾液及洗液移入另一乾淨的 250 mL 消化瓶內，再用試劑水洗滌過濾設備及濾紙，將洗滌液合併收集於此消化瓶內。（註 1）
8. 於消化瓶中加入攪拌子，置於自動連續攪拌設備上持續攪拌，並以 pH 計監測樣品溶液之 pH 值，此時緩慢逐滴加入 5.0 M 硝酸溶液，調整 pH 至 7.5 ± 0.5 之間。如果調整樣品溶液的 pH 超出此範圍時，則必須捨棄此溶液並重新進行樣品消化。如果重複出現 pH 超過範圍的情況，則製備較稀的硝酸溶液並重新取樣和消化。如有絨毛狀沉澱物產生，應以 0.45 μm 濾膜之過濾設備過濾，若上述過濾有阻塞情形，可用孔徑較大之濾膜先行過濾之（例如 Whatman GFB 或 GFF）。最後再以試劑水將已調整 pH 之消化完成樣品定容（註 2）。

（二）樣品分析

1. 經適當定容或稀釋後之樣品，取 95 mL 置於 100 mL 量瓶中，以硝酸溶液調整 pH 值至 2.0 ± 0.5。（註 3）
2. 加入 2.0 mL 二苯基二氨脲溶液，均勻混合後，以試劑水定容至 100 mL。
3. 靜置 5 至 10 分鐘使完全呈色後，以分光光度計在波長約 540 nm 處測其吸光度。以試劑水為對照樣品，吸光度讀值應扣除空白試液之吸光度值。
4. 樣品本身之色度，應扣除一個不含有發色劑但含有所有試劑之樣品溶液（色度空白），由校正後之吸光度值對照檢量線，求得六價鉻之濃度。

（三）檢量線製備

1. 配製檢量線之濃度範圍約在 0.05 至 1.0 mg/L 之間，如：0.0，0.05，0.1，0.2，0.5，1.0 mg/L，或其他適當之序列濃度。
2. 將標準溶液依前述（二）1 至 4 之步驟操作，以校正後之吸光度（y 軸）對照六價鉻濃度（mg/L）（x 軸）繪圖，求得六價鉻之檢量線。

八、結果處理

以製備之檢量線或標準添加曲線為依據求得六價鉻濃度。所有稀釋倍數必須列入計算。

$$(一) \text{土壤或底泥中六價鉻濃度 (mg/kg)} = \frac{A \times f \times V \times 1000}{W \times 100 / (100 + W_{H_2O})}$$

A：檢量線求得之六價鉻濃度（mg/L）

f：稀釋倍數

W：風乾土壤或底泥取樣量（g）

V：消化完成定容體積（L）

W_{H_2O} ：土壤或底泥之水分含量（%）（水分含量以乾基為基準）

$$(二) \text{廢棄物中六價鉻濃度 (mg/kg)} = \frac{A \times f \times V \times 1000}{W} \quad (\text{註4})$$

A：檢量線求得之六價鉻濃度（mg/L）

f：稀釋倍數

W：廢棄物取樣量（g）

V：消化完成定容體積（L）

$$(三) \text{毒性化學物質中六價鉻濃度 (\%)} = \frac{A \times f \times V \times 100}{B}$$

A：由檢量線求得樣品中之六價鉻濃度（mg/L）

f：稀釋倍數

V：消化完成定容體積（L）

B：檢測樣品濕重（mg）

九、品質管制

- （一）檢量線：每次樣品分析前應重新製作檢量線，其線性相關係數（r 值）應大於或等於 0.995。檢量線製作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 20 個樣品至少做 1 個，六價鉻空白分析濃度必須低於偵測極限或管制值的十分之一，在這二者中，選擇其中較高者。如超出前述範圍，整批樣品必須重新消化。
- （四）重複樣品分析：每批次或每 20 個樣品至少做 1 個重複分析，相對差異百分比應在 20% 以內。
- （五）查核樣品分析：每批次或每 20 個樣品使用基質添加溶液或固體基質添加劑（ PbCrO_4 ）添加到 50 mL 消化液中，或者使用已確認之固體參考物質，回收率必須在確認可接受範圍或 80~120% 範圍內，否則該批樣品必須重新消化。
- （六）消化前添加樣品分析：每批次或每 20 個樣品至少做 1 個液體或固體消化前基質添加。液體樣品添加 1.0 mL 基質添加溶液（相當於 40 mg Cr（VI）/kg）或樣品濃度的二倍，選擇前述中添加量較高者。固體樣品則添加 10~20 mg 的 PbCrO_4 ，此可做為待測樣品在消化過程的待測物溶解情形之監視。基質添加樣品須依步驟七進行消化，添加回收率可接受的範圍為 75~125% 為；如果無法達到此範圍，整批樣品必須重新均質化/消化/分析。如果重新均質化/消化/分析程序，添加回收率仍無法在管制範圍內，但是查核分析在管制範圍內，表示樣品基質環境中含有使六價鉻還原為三價鉻且使回收率降低之物質，此時應記錄樣品基質為還原性，並忽略基質添加回收率偏低之情形。

- (七) 消化後添加樣品分析：每批次或每 20 個樣品至少做 1 個消化後基質添加，添加濃度相當於 40 mg Cr (VI) kg 或樣品濃度的二倍，選擇前述中添加量較高者，添加回收率可接受範圍為 85~115%。

十、精密度及準確度

略

十一、參考資料

- (一) U.S.EPA, SW-846 Method 3060A Alkaline Digestion For Hexavalent Chromium, Revision 1, 1996.
- (二) U.S.EPA, SW-846 Method 7196A Hexavalent Chromium (Colorimetric), Revision 1, 1992.

註 1. 基質添加樣品過濾剩下的固體及濾紙，應保留於 4±2°C 作為評估低濃度六價鉻基質的添加回收率之用。

註 2. 此步驟會產生 CO₂，應在排煙櫃中操作。

註 3. 樣品經加酸調整 pH 值後，溶液呈色或混濁，則在加入發色劑前讀取吸光度，並自最終顏色溶液之吸光度讀值中扣除而予校正，此步驟會產生大量 CO₂，須將 CO₂ 趕完後再進行下列步驟。

註 4. 若有需要以乾基表示濃度，則以下列公式計算

$$\text{廢棄物中六價鉻濃度 (mg/kg)} = \frac{A \times f \times V \times 1000}{W \times (100 - D) / 100}$$

A：檢量線求得之六價鉻濃度 (mg/L)

f：稀釋倍數

W：廢棄物取樣量 (g)

V：消化完成定容體積 (L)

D：廢棄物之水分含量 (%) (水分含量以濕基為基準)

註 5. 實驗室人員應減少或消除廢棄物的量或毒性，本檢測方法產生之廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。未調酸稀釋之廢液依毒性化學物質廢液原則處理。

六價鉻鹼性消化檢測方法流程圖

