

# 水中六價鉻檢測方法—分立式分析系統比色法

中華民國 110 年 9 月 30 日環署授檢字第 1101005186 號

自公告日生效

NIEA W343.50B

## 一、方法概要

分立式六價鉻分析系統 (Discrete chromium(VI) analysis system) 為自動化的取樣、加藥及比色分析系統。在一系列各自獨立的反應槽 (Reaction cell)，分注預設體積且經前處理之樣品及試劑，經均勻混合後，含六價鉻之水樣在酸性 (pH 值 約為 2) 的環境下，與二苯基二氮脲 (1,5-Diphenylcarbazide) 反應生成紫紅色物質，在波長  $540 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$  處測其吸光度定量之，即可求得樣品中六價鉻之濃度。

## 二、適用範圍

本方法適用於飲用水、飲用水水源、地面水體、地下水、放流水及廢 (污) 水中六價鉻之檢測。

## 三、干擾

- (一) 當三價鐵離子濃度大於  $1 \text{ mg/L}$  時會產生黃色，雖在波長  $540\text{nm} \pm 10\text{nm}$  下會有吸光度，惟干擾程度不大。
- (二) 六價鉍或汞鹽濃度大於  $200 \text{ mg/L}$  會形成干擾，不過六價鉍或汞鹽在本方法指定的 pH 範圍內干擾程度不高。
- (三) 釩鹽會造成干擾，但當其濃度大於六價鉻濃度 10 倍時，才會形成干擾。
- (四) 混濁之水樣會影響吸光度測定，可先過濾、沉降、離心或透析等方式去除。
- (五) 如樣品具有潛在顏色干擾，可執行背景扣除。背景扣除係指樣品未添加反應試劑前，先測定吸光度。最終溶液測得的吸光度應扣除背景吸光度。

## 四、設備與材料

- (一) 分立式分析系統通常包含下列裝置：
  1. 樣品注入器，可自動或手動操作。
  2. 樣品容器。
  3. 試劑容器，可設定冷藏或常溫。

4. 可溫控之恆溫箱。
  5. 可偵測波長  $540\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$  之偵測器。
  6. 控制及數據處理單元。
- (二) 玻璃器皿：勿使用以鉻酸清洗過的玻璃器皿。
  - (三) 塑膠瓶。
  - (四) 分析天平：可精稱至  $0.1\text{ mg}$ 。
  - (五) 定量瓶。
  - (六) 移液管或自動移液管。
  - (七) 濾膜：孔徑為  $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 。

## 五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則必須至少為試藥級。使用之溶液或試劑，可依試藥配製比例製備所需使用體積。

- (一) 試劑水：電阻率  $\geq 16\text{ M}\Omega\text{-cm}$  之試劑水。
- (二) 氫氧化鈉溶液， $5\text{ M}$ ：稱取  $100\text{ g}$  氫氧化鈉溶解於  $400\text{ mL}$  試劑水中，冷卻後定容至  $500\text{ mL}$ 。
- (三) 氫氧化鈉溶液， $1\text{ M}$ ：稱取  $20\text{ g}$  氫氧化鈉溶解於  $400\text{ mL}$  試劑水中，冷卻後定容至  $500\text{ mL}$ 。
- (四) 緩衝溶液：溶解  $33\text{ g}$  硫酸銨於  $75\text{ mL}$  試劑水中，加入  $6.5\text{ mL}$  氫氧化銨，並以試劑水定容至  $100\text{ mL}$ 。
- (五) 酸試劑：取  $27\text{ mL}$  硫酸及  $33\text{ mL}$  磷酸於  $200\text{ mL}$  試劑水中定容至  $500\text{ mL}$ ，可適當加入儀器用清潔劑，如聚氧乙烯月桂醚 (Polyoxyethylene lauryl ether)，以避免樣品與試劑混合時在反應槽中產生氣泡附著於容器壁上。例如可於配製溶液  $500\text{ mL}$  中加入原廠所附之清洗液  $2\text{ mL}$  至  $2.5\text{ mL}$ 。此溶液於室溫下可保存  $12$  個月 (註 1)。
- (六) 二苯基二氨脲溶液：溶解  $0.50\text{ g}$  二苯基二氨脲於  $100\text{ mL}$  乙醇 (溶劑亦可以使用丙酮、1-丙醇、2-丙醇或乙醇與水之混合液)，可適當加入儀器用清潔劑，如聚氧乙烯月桂醚，以避免樣品與試劑混合時在反應槽中產生氣泡附著於容器壁上。例如可於配製溶液  $100\text{ mL}$  中加入原廠所附之清洗液  $0.4\text{ mL}$  至  $0.5\text{ mL}$ ，此溶液儲存於棕色瓶，溶液如褪色應棄置不用 (註 1)。

- (七) 呈色試劑：取 100 mL 二苯基二氨脲溶液以酸試劑定容至 500 mL，儲存於棕色瓶，於 2°C 至 8°C 下可保存 21 天（註 1）。
- (八) 六價鉻標準儲備溶液，100 mg/L：稱取 0.2828 g 已於 150°C 乾燥 2 小時之重鉻酸鉀（或稱取已乾燥之 0.3116 g 鉻酸鈉或 0.3735 g 鉻酸鉀），溶解於試劑水中並定容至 1000 mL，於室溫下，可保存 1 個月。或購買經濃度確認並附保存期限說明之市售標準儲備溶液。
- (九) 六價鉻標準溶液，0.5 mg/L：取 0.5 mL 六價鉻標準儲備溶液（100 mg/L）以試劑水定容至 100 mL。

## 六、採樣與保存

採集至少 100 mL 之水樣於塑膠瓶內，每 100 mL 水樣須添加 1 mL 緩衝溶液及 0.6 mL 5 M 氫氧化鈉溶液調整水樣 pH 值至大於 9（註 2）。調整後之水樣在 4°C ± 2°C 暗處冷藏，保存期限為 28 天；或水樣不調整 pH 值，於 4°C ± 2°C 暗處冷藏，並於 24 小時內進行分析。

## 七、步驟

- (一) 如果水樣中含有懸浮固體或顆粒，可以 0.45 μm 濾膜先行過濾，亦可以沉降、離心或透析等方式去除。
- (二) 依下列建議設定分立式系統之加藥量、分析程序、反應時間及波長等操作參數，參數可依實際需要適當調整：
1. 反應溫度在 20°C 至 40°C 間。
  2. 取 9 份體積之七、（一）前處理後之樣品，加入 1 份體積之呈色試劑（或加入 0.8 份體積之酸試劑及 0.2 份體積之二苯基二氨脲溶液），混合均勻後，靜置 300 秒至 600 秒（註 3）。
  3. 反應後之樣品溶液以波長 540 nm ± 10 nm 量測吸光度。
- (三) 檢量線製備
1. 在使用當天，配製至少 5 種濃度之標準溶液，檢量線濃度範圍如 0.01 mg/L 至 0.5 mg/L，或其他適當範圍，亦可以儀器自動配製檢量線標準溶液，依七、（二）之步驟測定其吸光度。檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。
  2. 檢量線確認：完成檢量線製作後，應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度來作確認，檢量線確認相對誤差值應在 ± 15% 以內。

- (四) 依樣品分析序列放置檢量線儲備液（或檢量線各點標準溶液）、呈色試劑及經前處理後之樣品等，依設定參數自動執行取樣、加藥及呈色反應，最後於波長  $540\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$  處量測其吸光度。

## 八、結果處理

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

$$A = A' \times F$$

A：樣品中六價鉻濃度 (mg/L)。

A'：由檢量線求得樣品溶液中六價鉻濃度 (mg/L)。

F：稀釋倍數。

## 九、品質管制

- (一) 檢量線查核：每批次及每 10 個樣品分析結束時，執行 1 次檢量線查核，以檢量線中點濃度附近的標準溶液進行，其相對誤差值應在  $\pm 15\%$  以內。
- (二) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個空白樣品分析，空白分析值應小於方法偵測極限之 2 倍。
- (三) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個查核樣品分析，其回收率應在 80% 至 120% 範圍內。
- (四) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。
- (五) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次添加樣品分析，其回收率應在 75% 至 125% 範圍內。若添加回收率無法落在上述範圍內，則可改用標準添加法進行檢測。

## 十、精密度與準確度

單一實驗室以分立式分析系統分析六價鉻，操作條件如表一所示（註 4），進行試劑水添加標準品及市售品管樣品之精密度與準確度分析結果如表二。執行真實水樣，包括放流水、原廢水、河川水、地下水飲用水及海水等之六價鉻檢測，每個樣品執行 3 次分析。檢測結果如表三所示。

## 十一、參考資料

- (一) Technical Specification ISO/TS 15923-2. Water quality — Determination of selected parameters by discrete analysis systems — Part 2: Chromium(VI), fluoride, total alkalinity, total hardness,

calcium, magnesium, iron, iron(II), manganese and aluminium with photometric detection, 2017-10.

- (二) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23<sup>rd</sup> ed., Method 3500-B, pp. 3-71 ~ 3-72, APHA, Washington, D.C., USA, 2017.
- (三) 行政院環境保護署，水中六價鉻檢測方法—比色法 NIEA W320.52A，中華民國 98 年。

註 1：如購置儀器廠商提供之反應試劑，其使用相同原理亦可使用。

註 2：有些水樣可能須添加更多 5 M 或 1 M 氫氧化鈉溶液才能將水樣 pH 值調整至大於 9。

註 3：反應時間可依個別儀器之操作手冊或該儀器廠商建議為之。

註 4：此為單一實驗室分立分析系統之操作條件，亦可依儀器廠商提供之相關規範作適當調整。

表一 某單一實驗室以分立式分析系統建立之儀器操作條件

參數設定條件	樣品	酸試劑	二苯基二氮脲溶液
取用體積 (μL)	450	40	10
靜置時間 (sec)	—	36	540

表二 單一實驗室使用分立式分析系統分析六價鉻之精密度與準確度

基質	配製值/ 參考值 (mg/L)	配製呈色試劑		市售呈色試劑		執行 次數
		均回收率( %)	相對標準 偏差%RSD	均回收率 (%)	相對標準 偏差%RSD	
試劑水	0.02	100.9	3.2	103.1	2.1	7
試劑水	0.01	99.6	6.5	97.1	5.6	7
市售放流水品管樣品* <sup>1</sup>	0.089	99.8	3.5	102.2	3.7	8
市售品管樣品* <sup>2</sup>	0.527	102.1	1.6	104.1	2.0	6

\*1：以市售放流水品管樣品 ERA-F014-1248 進行檢測。

\*2：以市售品管樣品 ERA-P231-984 進行檢測。

表三 真實樣品檢測結果 (n=3)

基質	樣品名稱	樣品檢測平均值(mg/L)	精密度 %RSD	添加量 (mg/L)	樣品添加平均回收率(%)	樣品添加 %RSD
飲用水	自來水	N.D.	—	0.05	102.1	0.9
	飲水機飲水	N.D.	—	0.05	100.6	0.8
	家用飲水	N.D.	—	0.05	99.2	1.4
河川水	河川水 A	N.D.	—	0.20	98.5	1.7
	河川水 B	N.D.	—	0.20	99.3	1.8
	河川水 C	N.D.	—	0.20	98.5	3.5
	河川水 D	N.D.	—	0.20	100.9	0.6
	河川水 E	N.D.	—	0.20	94.5	0.7
地下水	地下水	N.D.	—	0.20	100.5	0.8
放流水	放流水 A	N.D.	—	0.20	96.3	1.3
	放流水 B	N.D.	—	0.20	99.1	1.2
	放流水 C	N.D.	—	0.20	98.1	0.3
	放流水 D	N.D.	—	0.20	99.2	0.6
	放流水 E	0.05	6.6	0.05	97.5	3.4
原廢水	原廢水	0.35	0.2	0.10	97.5	5.7
海水	新屋海邊	N.D.	—	0.20	99.0	2.2
	漁港 A	N.D.	—	0.20	100.6	0.4
	漁港 B	N.D.	—	0.20	101.0	0.2
	漁港 C	N.D.	—	0.20	97.7	1.0