空氣中六價鉻檢測方法(草案)

NIEA A309.11B

一、方法概要

以含有碳酸氫鈉之無灰纖維濾紙進行空氣中六價鉻 (Cr (VI)) 採樣，濾紙經碳酸氫鈉萃取、離子層析管柱分離六價鉻，再和二苯基二氮脲 (1,5-Diphenylcarbazide) 形成錯離子，以 530 nm 波長之可見光偵測器檢驗樣品之六價鉻含量。

二、適用範圍

適用空氣中六價鉻 (固態) 檢測。

三、干擾

- (一) 碳酸鈉 (Sodium Carbonate) 通常是濾紙上六價鉻之穩定介質，恐造成分析干擾。
- (二) 濾紙上碳酸氫鈉塗敷濃度過高時，會造成採樣氣體流速限制。

四、設備與材料

- (一) 高流量空氣採樣器：流率設定範圍 9 至 16 L/min。
- (二) 一級乾式流量校正器：校正範圍須涵蓋實際採樣流率。
- (三) 採樣用濾紙匣 (Filter holder)：直徑適用 47mm 濾紙，材質為聚丙烯 (Polypropylene) 或同級品。
- (四) 採樣用濾紙：Whatman NO.41，直徑 47 mm，材質為無灰 (Ashless) 纖維，或同級品。
- (五) 氮氣充填箱：約 60×60×60 公分，箱內部空間足以放置一組濾紙架。配有氮氣入口孔與出口處以利保持氣體流動。同時備有尼龍手套。(操作者雙手配戴尼龍或其他具相容性手套後，可伸入氮氣充填箱進行相關作業，可使用氮氣作充填氣體，以避免外界空氣滲入，氮氣充填箱內部空間足以放置一組濾紙架。)
- (六) 氮氣或其他適合離子層析儀使用之氣體：超純度，作為離子層析儀流洗液除氣 (Degas) 之加壓氣體。
- (七) 拋棄式針筒：5 mL、10 mL 或其他適當容積。

(八) 離子層析儀 (Ion Chromatography, Dionex ICS-5000或同級品)
主要設備：

1. 配置紫外光/可見光 (UV/VIS) 偵測器。
2. 保護管柱 (Guard Column) : Dionex Ionpac, AG7或同等級。
3. 分析管柱 (Analytical Column) : Dionex Ionpac, AS7或同等級。
4. 管柱後試劑傳送系統 (Post column reagent delivery system)。
5. 自動取樣器。

(九) 定容瓶：100 mL、1 L 及 2 L。

(十) 廣口高密度聚乙烯瓶 (HDPE)：125 mL。

(十一) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。

(十二) 消化管：14 mL 有蓋之聚苯乙烯管 (Polystyrene)。

(十三) 超音波震盪器：設定功率範圍約 20 至 140%，至少可操作 1 小時以上。

(十四) 量筒：50 mL、100 mL 及 500 mL。

(十五) 冷凍櫃：溫度低於零下 15°C。

(十六) 鑷子：Teflon[®] 包覆夾或塑膠夾。

(十七) 定容管：100 μ L、5000 μ L、10 mL。

(十八) 拋棄式尼龍手套。

(十九) 濾片：0.45 μ m 以下，用於上機前過濾樣品。

五、試劑

(一) 試劑水：不含待測物之去離子水 (比電阻 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$)。

(二) 甲醇：HPLC 級。

(三) 層析儀流洗液，250 mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 100 mM NH_4OH ：將 33 g 之硫酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，加入約 500 mL 之試劑水，再加入 7.5 mL 之約 25% 氫氧化銨 (NH_4OH) ，再定容到 1 L。

(四) 硫酸溶液，1 M：取約 28 mL 之分析級濃硫酸加入試劑水中，並定容至 500 mL。

(五) 管柱後衍生溶液 (Post-column Derivatizing Reagent, PCR)：取 0.5 g 之二苯基二氮脲溶於 100 mL HPLC 等級之甲醇，攪拌時，

緩慢加入 500 mL 硫酸溶液，並定容至 1 L，此溶液保存期限 5 日。

- (六) 碳酸氫鈉浸漬溶液，0.12 M：取 5.0 g 碳酸氫鈉置於約 400 mL 之試劑水，攪拌使其溶解並定容至 500 mL。
- (七) 碳酸氫鈉溶液，20 mM：取 1.68 g 碳酸氫鈉 (NaHCO_3) 加入試劑水溶解後定容至 1 L。
- (八) Cr (VI) 儲備標準液，1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ：可購買經濃度確認並附保存期限說明之市售標準儲備溶液，或取經 105°C 烘乾 1 小時重鉻酸鉀 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0.283 g，以試劑水定容到 100 mL。
- (九) Cr (VI) 工作標準液，1000 ng/mL ：取儲備標準液 100 μL ，以 20 mM 碳酸氫鈉溶液定容到 100 mL。
- (十) 10% 硝酸：取 10 mL 分析級濃硝酸以試劑水定容至 100 mL。

六、採樣與保存

- (一) 處理濾紙皆須穿戴手套，使用以鐵氟龍包覆之鑷子處理之，濾紙準備與萃取皆須於氮氣充填箱（氮氣沖淨）內完成。
- (二) 濾紙前處理：
 1. 以 10% 硝酸浸漬濾紙至少 18 小時。
 2. 以水沖洗並浸漬濾紙數次後，並使用 pH 試紙檢視濾紙上之 pH 值，其值須和去離子水之 pH 值相當，否則該濾紙不得用以進行採樣，該測試濾紙棄置不用。
 3. 將濾紙置於氮氣充填箱內至少 3 小時，使其乾燥。
 4. 以 0.12 M 碳酸氫鈉浸漬已乾燥濾紙至少 15 小時（註 1），並置於氮氣充填箱內。
 5. 取出濾紙置於氮氣充填箱內使其乾燥。
 6. 將乾燥之濾紙置入培養皿內並予以編號後置於冷凍櫃（註 2）備用，直至採樣或實驗室準備執行添加或空白分析，該濾紙保存期限為 14 天。
- (三) 採樣前於氮氣充填箱內將濾紙裝妥於採樣濾紙匣內；運送過程及採樣現場使用前均需要保存於 -15°C 以下。
- (四) 現場採樣以高流量空氣採樣器，連接採樣用濾紙匣進行採樣，流率設定 9.0 L/min 至 16.0 L/min，採樣時間 24 ± 1 小時。

(五) 採樣完成後須保存於 -15°C 以下攜回實驗室，樣品萃取前分析，應持續保存於 -15°C 以下，直至開始上機分析。

(六) 樣品保存期限：36小時內進行萃取及上機分析。

七、 步驟

(一) 檢測人員需配戴尼龍手套，所有濾紙萃取過程均須在氮氣充填箱內進行。

(二) 以鑷子將濾紙取出，置入聚氯乙稀試管，加入 10 mL 20 mM 之碳酸氫鈉溶液，拴緊管蓋。

(三) 將所有樣品試管放在試管架上，移出氮氣充填箱，進行超音波震盪 1 小時。

(四) 超音波震盪後，取約 5 mL 萃取液進行分析。其餘萃取液置入冰箱保存。

(五) 檢量線製備

1. 配製至少五個不同濃度（不包含空白，建議濃度為 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 $\mu\text{g/L}$ 或其他適當濃度）之檢量線標準溶液；檢量線範圍以不超過兩個數量級（two orders of magnitude）為限。

2. 離子層析儀操作條件參閱儀器操作手冊，各種流量之設定，必要時可使用碼錶與量瓶以手動方式調整。

3. 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檢量線確認，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。

(六) 樣品分析

1. 分析前樣品溶液須以 0.45 μm 以下的濾片過濾。

2. 依架設分析設備，選擇適當體積之樣品迴路，用乾淨注射針筒將樣品（含檢量線製備）以手動或自動方式注入樣品迴路（註 3），並確實使樣品迴路充滿樣品，打開迴路開關注入樣品，使樣品隨流洗液溶液注入離子層析儀及管柱後反應系統中（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，由檢量線求得樣品中待測六價鉻離子濃度。

八、 結果處理

$$\text{空氣中 Cr (VI) 濃度 (ng/m}^3 \text{)} = \frac{C(\text{ng/mL}) \times V_2(\text{mL})}{V_1(\text{m}^3)}$$

其中 $C = Cr(VI)$ 樣品分析濃度 (ng/m^3)

$V_1 =$ 採樣體積 (m^3)

$V_2 =$ 樣品萃取後總體積 (mL)

九、品質管制

- (一) 採樣前、後流量變異須小於 10%；採樣時間必須為 23 至 25 小時；採樣期間電源不得中斷，任一項不符合，樣品均屬無效。
- (二) 檢量線相關係數應大於或等於 0.995。
- (三) 檢量線查核：每日分析前、流洗液溶液重新配製、每批次或每十二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 $\pm 15\%$ 以內。
- (四) 空白分析：每批次或每十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。
- (五) 重複樣品分析：每批次或每十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) 查核樣品分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個查核樣品分析，回收率應介於 75 至 125%。
- (七) 添加樣品分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個添加樣品分析，回收率應介於 75 至 125%。

十、精密度與準確度

- (一) 精密度 (相對差異百分比) 及準確度 (回收率)：單一實驗室配製 $0.06 \mu\text{g}/\text{L}$ 標準溶液以添加於真實樣品基質中進行測試 (於不同天進行 7 次之重覆分析)，其精密度及準確度分別為 13.2% 及 $100 \pm 25\%$ 。
- (二) 單一實驗室方法偵測極限驗證結果為 $0.0010 \mu\text{g}/\text{L}$ ($0.00058 \text{ng}/\text{m}^3$ ，假設採樣流量 $12.0 \text{L}/\text{min}$ 、採樣時間 24 小時)。
- (三) 樣品保存期限：添加 $0.06 \mu\text{g}/\text{L}$ 標準溶液於濾紙，36 小時內回收率達 93.2%。

十一、參考資料

- (一) CARB 039., Extraction and analysis of hexavalent chromium by ion

chromatography, 1993.

- (二) U.S. EPA. Standard operation procedure for the determination of hexavalent chromium in ambient air analyzed by ion chromatography (IC) , Work assignment 5-03, 2006.
- (三) U.S. EPA. Hexavalent chromium method development, Office of air quality planning and standard, 2005.

註1：如果濾紙未乾即放入碳酸氫鈉將會稀釋該濃度，進而影響收集效率。

註2：置於冷凍櫃原因為避免碳酸氫鈉與其它可能干擾物質起任何反應。

註3：注入迴路之樣品體積至少3倍於迴路內體積以避免樣品間交叉污染。