

水中六價鉻檢測方法—比色法

NIEA W320.52A

一、方法概要

在酸性溶液中，六價鉻與二苯基二氮脲（1,5-Diphenylcarbazide）反應生成紫紅色物質，以分光光度計在波長 540 nm 處，量測其吸光度並定量之。

二、適用範圍

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

三、干擾

- （一）當鐵離子之濃度大於 1 mg/L 時，會形成黃色 Fe^{+3} ，雖然在某些波長下會有吸光值，惟干擾程度不大。六價鉍或汞鹽濃度大於 200 mg/L、釩鹽濃度大於六價鉻濃度 10 倍時，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。另若有上述干擾的六價鉍、釩鹽、鐵離子、銅離子等水樣，可藉氣仿萃取出這些金屬生成的銅鐵化合物（Cupferrates）而去除之，惟殘留在水樣的氣仿和銅鐵混合物（Cupferron）可用酸分解。
- （二）高錳酸鉀可能形成之干擾，可使用疊氮化物（Azide）將其還原後消除之。

四、設備及材料

- （一）pH 計。
- （二）分光光度計，使用波長 540 nm，樣品槽光徑可選用 1 或 5 或 10 公分，以能檢測出正確數據為原則。
- （三）玻璃器皿：勿使用以鉻酸清洗過的玻璃器皿。
- （四）分析天平：可精秤至 0.1 mg。
- （五）移液管或經校正之自動移液管。

五、試劑

- (一) 試劑水：比電阻 $\geq 16 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。
- (二) 0.5 M 硫酸溶液：以蒸餾水稀釋 38.1 mL 之 3 M 硫酸溶液至 500 mL。
- (三) 二苯基二氮脲溶液：溶解 0.25 g 二苯基二氮脲於 50 mL 丙酮 (Acetone)，儲存於棕色瓶，本溶液如褪色應棄置不用。
- (四) 濃磷酸。
- (五) 濃硫酸：9 M 及 3 M。
- (六) 鉻儲備溶液：在 1000 mL 量瓶內，溶解 0.1414 g 重鉻酸鉀 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 於蒸餾水，稀釋至刻度；1.0 mL 相當於 0.05 mg Cr。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。
- (七) 鉻標準溶液：在 100 mL 量瓶內，稀釋 10.0 mL 鉻儲備溶液至刻度；1.0 mL 相當於 0.005 mg Cr。

六、採樣及保存

採集至少 300 mL 之水樣於塑膠瓶內，於 4°C 暗處冷藏，保存期限為 24 小時。

七、步驟

(一) 水樣處理及測定

1. 取已經適當稀釋或原水樣 47 mL 置於適當容器中，加入約 0.12 mL 的濃磷酸，再以 0.5 M 硫酸溶液及 pH 計，調整水樣之 pH 至 2.0 ± 0.5 。
2. 加入 1.0 mL 二苯基二氮脲溶液，混合均勻，倒入 50 mL 量瓶中，以試劑水稀釋至 50 mL。靜置 5~10 分鐘後，以分光光度計於波長 540 nm 處讀取吸光度，以試劑水為對照樣品，吸光度讀數應扣除製備空白吸光值，並由檢量線求得

六價鉻濃度 (mg/L)。

< 注意 > 若經上述步驟稀釋至 50 mL 溶液成混濁狀態，則在加入二苯基二氮脲溶液前讀取吸光度，並自最終顏色溶液之吸光度讀取中扣除而予校正。

(二) 檢量線製備

1. 精取適當之鉻標準溶液，配製一個空白和至少五種不同濃度的檢量線標準溶液，其濃度範圍如 0 至 1.0 mg/L，或其他適當範圍。
2. 依步驟七 (一) 操作並讀取吸光度，以標準溶液濃度 (mg/L) 為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製一吸光度與六價鉻濃度 (mg/L) 之檢量線。

八、結果處理

由樣品溶液測得之吸光度，代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：每次樣品分析前應重新製作檢量線，其線性相關係數應大於或等於 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 ± 15% 以內。
- (二) 檢量線查核：每 10 個樣品或每批次分析結束時，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 ± 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 80~120% 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 75~125% 範圍內。

十、精密度與準確度

某實驗室進行三種分析，其一以 0.5 mg/L 人造海水品管樣品進行五次分析，得到其標準偏差為 0.030 mg/L，其平均回收率為 95.6 %；其二以 0.01 mg/L 品管樣品進行九次分析，得到其標準偏差為 0.001 mg/L，其平均回收率為 100.0 %；其三以 0.05 mg/L 品管樣品進行十次分析，得到其標準偏差為 0.004 mg/L，其平均回收率為 101.6 %；分別詳如表一及表二。

十一、參考資料

American Public Health Association , American Water Works Association & Water Environment Federation , Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater , 21st ed. Method 3500-Cr B. , pp3-67~3-68 , APHA , Washington , D.C , USA , 2005.

註：

1. 採用 1 公分樣品槽時檢量線範圍為 0.1 ~ 1.0 mg/L；採用 5 公分樣品槽則為 0.01 ~ 0.1 mg/L。
2. 本檢驗廢液，依六價鉻廢液處理原則。

表一 含六價鉻人造海水基質水樣之精密度和準確度測試結果

分析值 mg/L	分析平均 值 mg/L	平均回收率 (%)	標準偏差 mg/L	精密度 (RSD)%	準確度 (R)%
0.523	0.476	95.6	0.030	6.3	83.0 ~ 108.2
0.446					
0.478					
0.457					
0.476					

註：配製濃度：0.5 mg / L，採用 1 公分樣品槽

表二 含六價鉻基質水樣之精密度和準確度測試結果

分析值 mg/L	分析平均 值 mg/L	平均回收率 (%)	標準偏差 mg/L	精密度 (RSD)%	準確度 (R)%
0.010	0.010	100.0	0.001	10.0	82.0 ~ 120.0
0.011					
0.009					
0.010					
0.011					
0.009					
0.010					
0.009					
0.011					
0.011					
0.054	0.051	101.6	0.004	7.8	86.0 ~ 117.2
0.053					
0.046					
0.052					
0.049					
0.046					
0.045					
0.055					
0.055					
0.053					

註：配製濃度：0.01 mg/L 及 0.05 mg/L，採用 5 公分樣品槽