

排放管道中六價鉻檢測方法

中華民國 101 年 5 月 9 日環署檢字第 1010038687 號公告

自中華民國 101 年 7 月 15 日實施

NIEA A308.10C

一、方法概要

利用等速吸引採集排放管道中六價鉻 Cr (VI)，所採集的樣品以配置有管柱後反應器(Post-column reactor, PCR)和可見光檢測器的離子層析儀進行 Cr (VI) 的分析；經由管柱後反應器將 Cr (VI) 以 CrO_4^{2-} 的形式分離，與其內之二苯基二氮脲(1,5-Diphenylcarbazide)反應後呈色，再以可見光檢測器，進行 Cr (VI) 的分析。

二、適用範圍

本方法適用於可能排放 Cr (VI) 製程排氣中 Cr (VI) 之檢測。

如採濃縮程序，則檢測範圍的下限於 3 Nm^3 (標準狀態下乾基氣體) 氣體樣品可達 16 ng/Nm^3 。

三、干擾

- (一) 樣品基質中的成分可能會導致 Cr (VI) 轉化為 Cr (III) 或將 Cr (III) 轉換成 Cr(VI) 等現象。採樣後氮吹除(Post-sampling nitrogen purge)和樣品過濾(Sample filtration)可用來消除這些干擾。
- (二) 會和 Cr (VI) 產生「共溶析」(Coelute)作用以及能影響二苯基二氮脲反應的化合物才會造成干擾。
- (三) 對高、低或標準品進行交替分析時，可能會出現交叉污染現象，可利用樣品迴路(Sample loop)予以清除。樣品迴路之清洗，可藉注入樣品環 10 倍體積的樣品量而達成。

四、設備及材料

- (一) 採樣組裝：玻璃或鐵氟龍吸氣嘴、循環管線及樣品管線都以鐵氟龍配件、密封墊圈和螺絲被連接到鐵氟龍吸引器或鐵氟龍連接 T 型管。軟管幫浦則以聚乙烯 (Tygon)、C - Flex 或其他合適的惰性軟管材質為主 (如圖一、圖二)。由以下部件組成：
 1. 採樣吸氣嘴：配合排放管道等速吸引之需求備妥一系列不同之口徑之鈎鉤型或胳膊型吸氣嘴，材質需石英或硼矽玻璃，尖端變細長部位之角度 $\leq 30^\circ$ ，且角度改變應在管之外壁，以保持吸氣嘴內徑不變。

2. 鐵氟龍吸引器 (Aspirator) 或幫浦/噴霧器組件 (參見圖一及圖二): 每分鐘應能循環 50 mL 吸收試劑。連接在吸氣嘴背後的鐵氟龍聯接 T 型管, 能供應吸收試劑/樣品的混合氣體; 於 21.37 L (0.75 ft³) 操作時, 蠕動幫浦以 50 mL/min 的流量循環吸收試劑。
3. 鐵氟龍樣品管線: 內徑 0.9525 cm (3/8 英吋), 適當長度的鐵氟龍軟管, 連接吸引器 (或 T 形連接管) 至第一支鐵氟龍材質之衝擊器。
4. 鐵氟龍再循環軟管: 以外徑 0.635 cm (1/4 英吋)、內徑 0.3175 cm (1/8 英吋), 長度適當的鐵氟龍軟管連接第一支衝擊器至吸引器 (或 T 形連接管)。
5. 鐵氟龍衝擊瓶: 須備四支鐵氟龍衝擊瓶; 可利用如 Savillex® 的鐵氟龍管材和配件與外徑 3/8 英吋的鐵氟龍壓縮配件來組裝直徑 5.08 cm (2 英吋)、長 30.48 cm (12 英吋) 的衝擊瓶。亦可使用已配置有鐵氟龍閥桿 (Teflon stem) 和 U 型管的標準玻璃衝擊瓶。衝擊瓶頂部的進樣接頭 (Inlet fittings) 必須能讓 3/8 英吋外徑的鐵氟龍閥桿通過。第二和第三支 3/8 英吋外徑的鐵氟龍閥桿各插有 1/4 英吋外徑、2 英吋長的鐵氟龍軟管, 插入深度應離衝擊瓶底部約 2 英吋處, 使它們在衝擊瓶試劑中具有足夠的高度以防止空氣進入循環管中; 第二和第三支衝擊瓶閥桿應伸展到離衝擊瓶底部約 2 英吋處。第一支衝擊瓶應包括一個外徑 1/4 英吋鐵氟龍壓縮配件的循環管線。第四支衝擊瓶為空瓶用來捕捉前衝擊瓶轉來之溶液。
6. 玻璃衝擊瓶: 內含 400 g 矽膠兼具配件的矽膠衝擊瓶和真空密封衝擊瓶。矽膠衝擊瓶需具為修正型的閥桿 (閥桿尖端內徑為 1/2 英吋)。
7. 溫度顯示器: 0~90°C 間量測誤差能在 ±3°C 之溫度計或熱電偶, 位於矽膠衝擊瓶出口處, 用以監測出口氣體的溫度。
8. 皮托管 (Pitot tube): 同現行公告「排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法」(NIEA A807) 四 (一)。
9. 壓差計: 同現行公告「排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法」(NIEA A807) 四 (一)。
10. 計量系統 (Metering system): 同現行公告「排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法」(NIEA A807) 四 (一)。

11. 氣壓計 (Barometer)：同現行公告「排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法」(NIEA A807) 四 (一)。
12. 氣體密度測試設備 (Gas density determination equipment)：同現行公告「排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法」(NIEA A807) 四 (一)。
13. 矽膠：6-16 mesh 可變色之矽膠。
14. 碎冰。
15. pH 值試紙。

(二) 樣品回收：

1. 氮氣：純度 99.99 % 以上
2. 氮氣吹氣管線：連接氮氣鋼瓶與衝擊瓶的惰性管材及配件 (參見圖三)。
3. 洗瓶：聚乙烯洗瓶。
4. 樣品儲存器：500 mL 或 1000 mL，附蓋之聚乙烯氣密樣品瓶。
5. 量筒：1000 mL。
6. 天平：2000 g 範圍內可精稱至 0.5 g 之天平。

(三) 過濾裝置：用以過濾樣品的鐵氟龍或類似物，和鐵氟龍過濾器支架。

(四) 濾紙：醋酸膜或同等材質之 0.45 μm 或更小孔徑之濾紙。

(五) 離子層析儀 (Dionex ICS-5000 或同級品)：主要包括離子層析泵、注入閥、樣品迴路、保護管柱、分析管柱、管柱後試劑傳送系統 (Post column reagent delivery system)、反應線圈 (Reaction coil)、可見光吸收偵測器及搭配數據輸出之印表機、紀錄器或積分儀等。

1. 管柱：IonPac AG7 Guard 2 \times 50 mm，IonPac AS7 Analytical 2 \times 250 mm 或同級品。
2. 管柱後試劑傳送系統：Dionex PC 10 或同級品，流量約 0.12 mL/min。
3. 反應線圈：125 μL ，375 μL 。
4. 注射線圈：1000 μL 。

5. 自動取樣器。
6. 偵測器：可見光吸收，波長 530 nm。

(六) 氬氣。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含 Cr (VI) 及其他干擾物質之去離子水或蒸餾水，且不含大於 0.2 (或 0.22 μm) 之粒子，導電度應在 0.1 $\mu\text{S/cm}$ 以下。
- (二) 0.1 N 氫氧化鉀：添加 5.6 g 分析級氫氧化鉀到約 900 mL 的試劑水並使之溶解。以試劑水稀釋至 1000 毫升⁽¹⁾。
- (三) 0.1 N 硝酸：將 6.3 mL 分析級濃硝酸 (70% 濃度) 加入約含 900 mL 試劑水的量筒中，再以試劑水稀釋至 1000 mL 後拌勻。
- (四) pH 計：可量測 pH 值範圍介於 7 和 12 之間，且以 0.5 為間隔之 pH 計。
- (五) 移動相溶液：因針對不同廠牌儀器所使用之層析管柱，其材質結構稍有不同，故移動相溶液宜依原廠建議或層析管柱之使用說明書配製，常用之移動相溶液有下列兩種：
 1. 氫氧化胺(NH_4OH)：分析試藥級，100 mM。
 2. 硫酸胺 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)：分析試藥級，250 mM。
- (六) Cr (VI) 儲備溶液 (1000 mg/L)：以試劑水溶解 1.12525 g $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 定容至 250 mL；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) 管柱後試劑：稱取 0.5g 二苯基二氮脲並以 100 mL 之甲醇溶解，並加入 500 mL 含有 28 mL 98% 硫酸之去離子水，並定容至 1000 mL。此試劑可存放四至五天。
 1. 二苯基二氮脲：2 mM。
 2. 甲醇 (Methanol)：HPLC 等級，10%。
 3. 濃硫酸：1 N。

六、採樣及保存⁽²⁾

(一) 採樣：

1. 採樣組裝校正：校正採樣管氣嘴、皮托管、計量系統、溫度計、

計量系統測漏檢查和大氣壓力計等，須依據 NIEA A 807 辦理。

2. 測試前的準備工作：採樣前先用熱水再用熱肥皂水，將所有採樣組裝部件從玻璃吸氣嘴至矽膠衝擊瓶以及樣品容器予以清洗，用自來水沖洗採樣組裝部件和樣品容器三次，再以試劑水沖洗三次。所有的部件和容器應浸泡在 10% (V/V) 硝酸溶液中隔夜或至少 4 小時，然後再以試劑水沖洗 3 次。組件自然風乾後再以石蠟封口膜或類似材質覆蓋所有開口處。
 3. 採樣前決定：同現行公告「排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法」(NIEA A807) 六、(一) 2。
 4. 準備採樣組裝：將 300 mL 的 0.1 N KOH 倒入量筒（或已清洗乾淨的空聚乙烯容器）。取約 140 mL 的 0.1 N KOH 試劑倒入第一支鐵氟龍衝擊瓶。其餘的 0.1 N KOH 分別均等倒入第二和第三支鐵氟龍衝擊瓶。第四支鐵氟龍衝擊瓶保持乾燥。將預先稱重的 200 到 400 g 矽膠倒入最後一支玻璃衝擊瓶。（對採樣時間超過二個小時或採樣地點煙道氣濕度高的情況者，建議使用 400 g 矽膠）。保留與現場取樣等量的 0.1 N KOH 空白組試劑。
 5. 測漏檢查程序：同現行公告「排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法」(NIEA A807) 六、(一) 4，包括採樣前測漏、採樣期間測漏、以及採樣後測漏。
 6. 採樣組裝操作：以水和碎冰降溫以防止與鐵氟龍衝擊瓶熱傳。在每次採樣後，以 pH 值試紙確定第一支衝擊瓶內溶液之 pH 值，溶液之 pH 值應大於 8.5；如果 pH 值低於 8.5，則將該溶液棄置。依五、(二) 2 所述，以 0.5 N KOH 代替 0.1 N KOH 準備一個乾淨的採樣組裝。在相對高酸度之管道排氣，採樣時可能需要提高鹼性溶液濃度或縮短採樣時間，並密切監測 pH 值。並依上述程序進行測漏檢查、採樣組裝操作。
 7. 計算等速百分比：同現行公告「排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法」(NIEA A807) 八、(二) 9。
- (二) 採樣後氮氣吹氣：將氮氣吹氣管線連接到輸入口，檢查採樣組裝衝擊器出口是否打開，並確認循環管線已組裝完成。緩慢釋出氮氣，將速率調高到 10 L/min。檢查循環管線，以確保壓力不會將衝擊瓶內的試劑擠出。定時檢查流量並持續上述清除步驟達 30 min。
- (三) 樣品回收：採樣組裝在取樣末段被吹氣後，即進行清理程序。在

樣品淨化前，採樣管組件(Probe assembly)可能需與採樣組裝分離。樣品回收前，採樣管組件應先冷卻。將連接採樣組裝的管線分開。當採樣管組件被安全處理後，擦去靠近吸氣嘴尖端的所有外部顆粒物，將吸氣嘴端包覆，再運送採樣組裝到一個乾淨、不受風及其他潛在因素污染或損失樣品之區域。拆卸採樣組裝前後期間，應注意有無任何異常情況。

1. 第 1 號容器 (第 1 到 3 支衝擊瓶)：將第一支衝擊瓶和第二支衝擊瓶分開，並解開吸引器或軟管幫浦之間的循環管線。將鐵氟龍衝擊瓶內容物倒入乾淨的量筒或乾淨的空聚乙烯樣品容器，並量測至 1 mL 或 1 g 之內的液體體積，並記錄液體量。將樣品從量筒轉移到乾淨的聚乙烯樣品容器，以試劑水將玻璃吸氣嘴、吸引器、樣品和循環的管線、衝擊瓶、和連接軟管等的內部沖洗四次，並將沖洗液與衝擊瓶溶液在樣本容器中混合。
2. 第 2 號容器 (選擇性)：以 0.1 N 硝酸將整個採樣組裝，從吸氣嘴到第四支衝擊瓶沖洗三次，並將沖洗液倒入一個單獨預先清洗過的聚乙烯樣品容器，以作為總鉻量分析之用。再以試劑水重複沖洗過程，而後將該沖洗水棄置。標記容器上的液面高度並測量或記錄重量，以計算運輸過程中任何遺漏，並將容器內容標示清楚。
3. 第 3 號容器 (矽膠)：注意矽膠指示劑的顏色，以確認它是否已經完全耗盡。使用漏斗和橡膠勺刮 (不要用水或其他液體來轉移矽膠)，將撞擊器內的矽膠定容轉移到原來的的容器中，並密封容器。一些可能仍附著於撞擊器壁上的少量微粒可以忽略。另外，現場以天平記錄矽膠重量 (或矽膠加上衝擊瓶的重量) 至接近 0.5 g。
4. 第 4 號容器 (0.1 N KOH 空白組)：在每次的現場採樣，將與沖洗採樣組裝等量的試劑置入一個預先清洗過的聚乙烯樣品容器內，並密封容器。標記容器上的液面高度並測量或記錄重量，以計算運輸過程中的任何遺漏，並將容器內容標示清楚。
5. 第 5 號容器 (試劑水空白組)：在每次的現場採樣，將與沖洗採樣組裝等量的試劑水置入一個預先清洗過的聚乙烯樣品容器內，並密封容器。標記容器上的液面高度並測量或記錄重量，以計算運輸過程中的任何遺漏，並將容器內容標示清楚。
6. 第 6 號容器 (0.1 N 硝酸空白組，選擇性)：在每次的現場採樣，

將與沖洗採樣組裝等量的 0.1 N 硝酸試劑置入一個清洗過的聚乙烯樣品容器內，並密封容器。標記容器上的液面高度並測量或記錄重量，以計算運輸過程中的任何遺漏，並將容器內容標示清楚。

(四) 樣品保存以 14 天為宜。

七、 步驟：

(一) 樣品前處理

1. 欲測定 Cr (VI) 樣品應在回收後立刻進行過濾。氮氣在過濾的過程中，可以用來協助濾壓的增強(參見圖四)。以 0.45 微米 (μm) 醋酸濾膜過濾整個衝擊瓶樣品，並以 1000 mL 量筒收集濾液。分別以試劑水清洗樣品三次，並將沖洗後的試劑水予以過濾，再將它們加入樣品濾液中。另外，分別以試劑水沖洗鐵氟龍貯存器三次，並將沖洗後的試劑水予以過濾，再將它們加入樣品濾液中。確定濾液和沖洗液的最終體積，將它們裝入沖洗過的聚乙烯樣品容器並標示清楚。以 0.1 N 硝酸與試劑水分別沖洗鐵氟龍貯存器一次，而後將這些沖洗液棄置。
2. 第 2 號容器 (選擇性)：樣品須依所選擇的總鉻分析程序進行。至少樣品的消化過程應足以溶解所有的鉻。
3. 第 3 號容器 (矽膠)：以天平稱取接近 0.5 g 的廢矽膠。(此步驟可在現場進行)

(二) 樣品分析

1. 樣品濾液的 Cr (VI) 含量是由離子層析與管柱後反應器 (IC / PCR) 來測定。使用配合 IC / PCR 的預濃縮系統提高 Cr (VI) 的靈敏度，在預濃縮和/或分析之前，所有現場的樣品須以 0.45 μm 的過濾器過濾。
2. 配製至少五個不同濃度 (不包含空白) 之檢量線標準溶液；檢量線範圍不得超過 10^2 (two orders of magnitude)。
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分析作確認，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
4. 離子層析儀作條件詳如表一或參閱儀器製造商手冊，各種流量之設定必要時可使用碼表與量瓶手動調整。
5. 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以手動或自動方式注入樣品迴路，並確實使樣品迴路充滿樣

品，打開注入樣品迴路開關，使樣品隨移動相溶液流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、高度或感應強度，由檢量線求得樣品中待測六價鉻離子濃度。其中注入迴路之樣品體積至少 10 倍於迴路內體積以避免樣品間交叉污染。

八、 結果處理

- (一) 乾燥氣體體積：利用採樣數據來計算 $V_{m(std)}$ ，標準情況下的乾燥氣體樣本體積。
- (二) 水蒸汽體積和含水量：利用採樣數據，分別計算煙道氣中 $V_{w(std)}$ （水蒸汽的體積）和 B_{ws} （含水量）。
- (三) 排氣速度：使用採樣數據計算平均排氣流速。
- (四) 每個樣品的 Cr (VI) 總微克 (μg) 量，計算如下：

$$m = (S - B) \times V_{fs} \times d$$

其中：

- m = 樣品中 Cr (VI) 的質量 (單位:微克)，
- S = 樣品濃度 (單位: Cr (VI) 微克/毫升)，
- B = 空白濃度 (單位: Cr (VI) 微克/毫升)，
- V_{fs} = 樣品過濾後的體積 (單位:毫升)
- d = 稀釋因子 (如果不稀釋，則為 1)

九、 品質管制

- (一) 採樣管之吸氣嘴、皮托管、計量系統、採樣管加熱器、溫度計、計量系統的測漏及大氣壓力計等採樣設備，參照 NIEA A807 九、(一)、1 之規定。
- (二) 樣品品質管制
 - 1. 檢量線：相關係數應大於或等於 0.995。
 - 2. 檢量線查核：每日分析前、移動相溶液重新配製、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。
 - 3. 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。

4. 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 85 ~ 115 %。
5. 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 %。
6. 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 80 ~ 120 %。

十、精密度及準確度：

(略)

十一、參考文獻

- (一) U.S. EPA, Determination of Hexavalent Chromium Emissions From Stationary Sources. Method 0061, Dec., 1996
- (二) Carver, A. C., Laboratory and Field Evaluation of the Methodology for Determining Hexavalent Chromium Emissions from Stationary Sources. EPA No. 600/3-92/052, February 1992.
- (三) Steinsberger, S.C., DeWees, W.G., Bell, A.C., Finken, R.A., Knoll, J.E., Midget, M.R., Development and Validation of the U.S. EPA Hexavalent Chromium Source Emissions Measurement Method. Fuel Processing Technology 39 pp.265-276, 1994.
- (四) Steinsberger, S.C., Carver, A.C., DeWees, W.G., Knoll, J.E., Butler, F.E., Midget, M.R., Sampling and Analytical Methods for Measurement of Low Levels of Hexavalent Chromium from Stationary Sources. Proceedings of the 1989 EPA/A&WMA International Symposium on Measurement of Toxic and Related Air Pollutants, Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA, pp.308-313, 1989.
- (五) Knoll, J.E., Midget, M.R., Carver, A.C., Steinsberger, S.C., DeWees, W.G., Development of a Source Test Method for Hexavalent Chromium. Proceedings of the 1990 EPA/A&WMA International Symposium on Measurement of Toxic and Related Air Pollutants, Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA, pp.579-585, 1990.
- (六) Rom, J.J., Maintenance, Calibration, and Operation of Isokinetic Source Sampling Equipment. APTD-0576, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, March 1972.
- (七) U.S. EPA Method 5, Code of Federal Regulations, Title 40, Part 60, Appendix A, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1993.
- (八) 行政院環境保護署環境檢驗所，水中無機氧鹵化物檢測方法-離子層

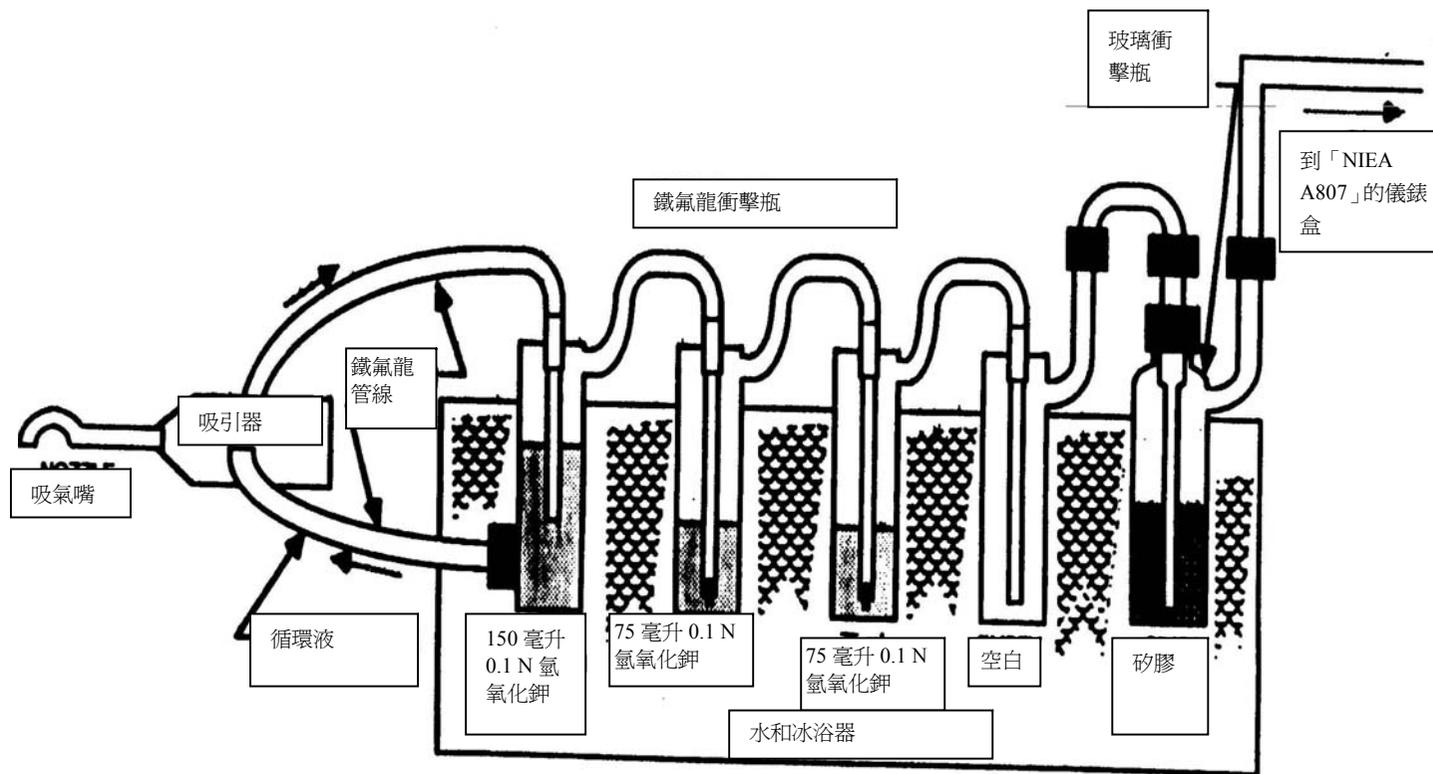
析儀\導電度偵測器\管柱後反應\紫外光/可見光吸收偵測器法
NIEA W454.50B，中華民國 96 年。

註 1：美國環保署一個未發表的研究顯示，2N 氫氧化鉀裏的 Cr (VI) 濃度範圍一般介於 1.02 至 7.86 ppb 之間。如果最低檢測極限是必要時，則應努力使取得的氫氧化鉀具最低的污染程度。在建立可接受的淨化程序方面，到目前為止還沒有任何成果。注意：如果採樣中含有高濃度的酸和/或二氧化硫，則氫氧化鉀濃度應增至 0.5 N，以確保該溶液在取樣後的 pH 值高於 8.5。

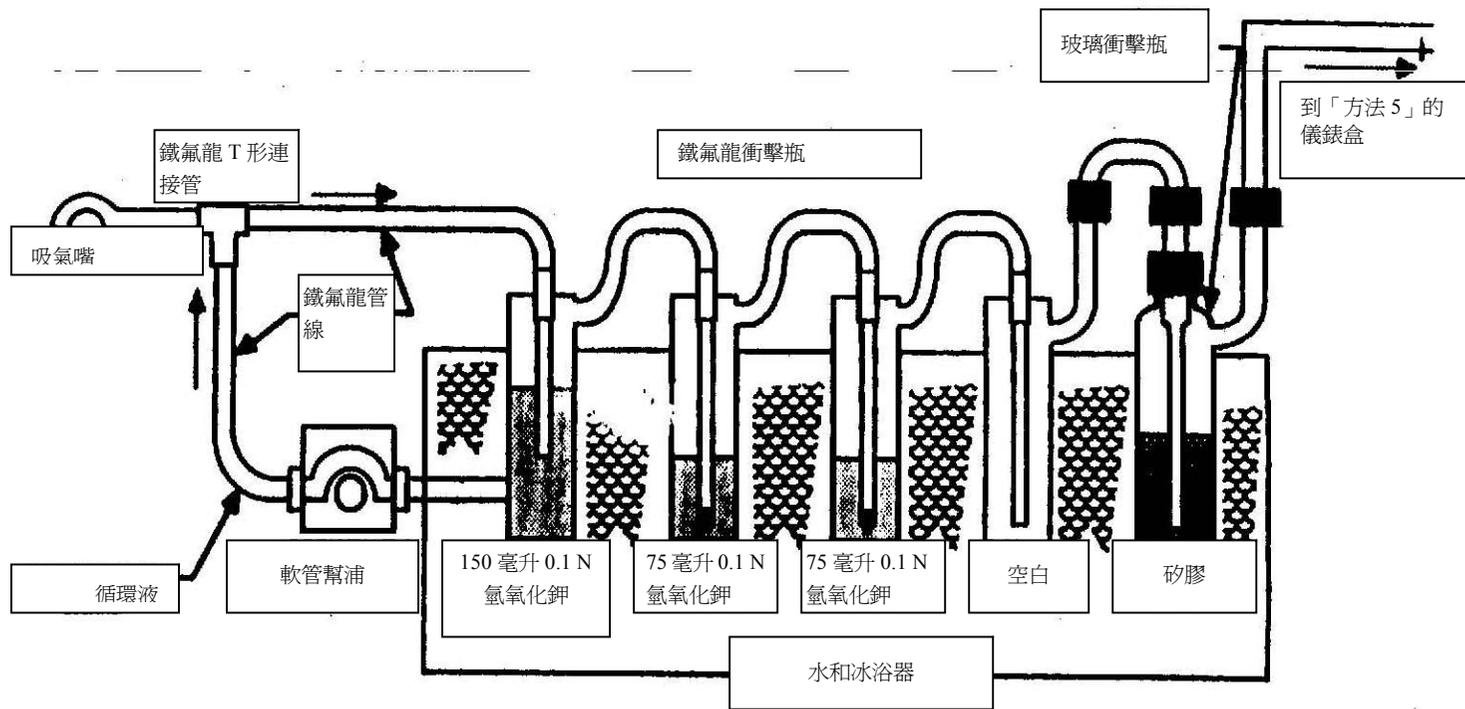
註 2：在此測試的任何時候，請配戴安全眼鏡。

表一、離子層析儀操作 Cr (VI) 條件

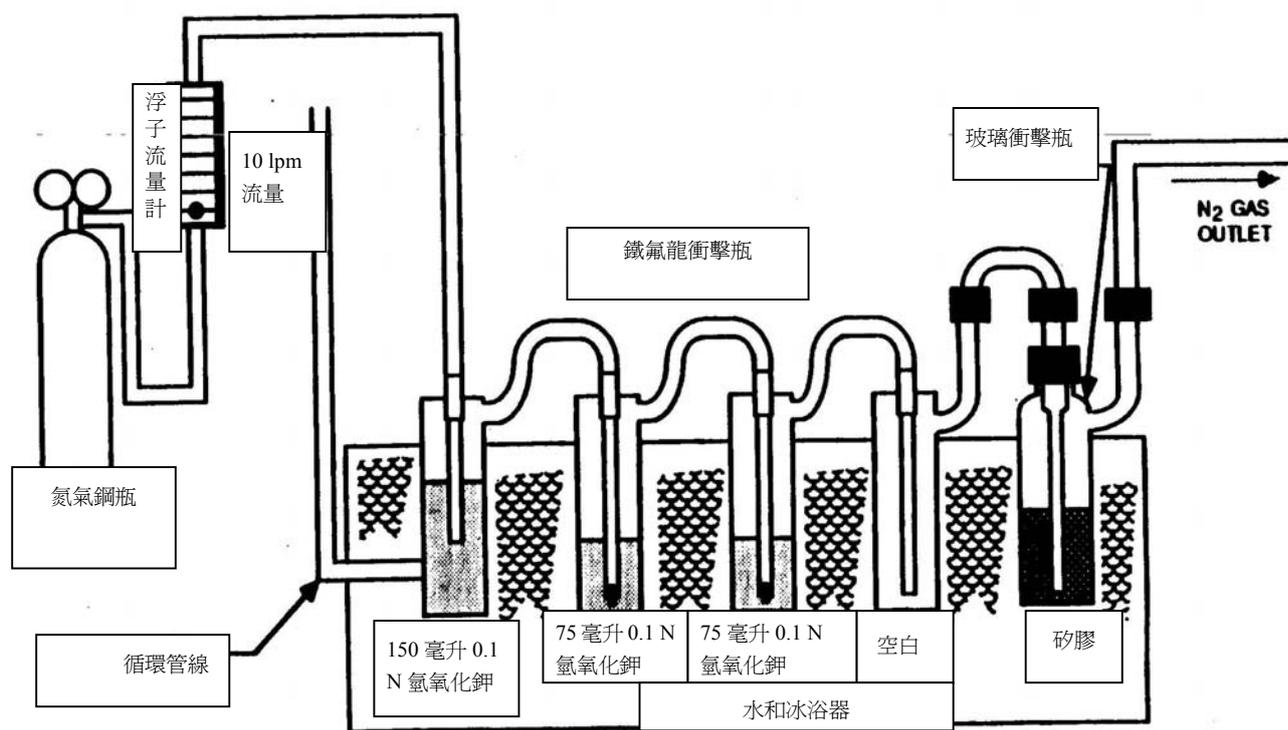
管柱	Guard Column-Dionex Ionpac NGI Separator Column-Dionex IonPac AS7
移動相溶液	250mM (NH ₄) ₂ SO ₄ 100mM NH ₄ Flow Rate=1.5 mL/min
管柱後試劑	2mM 1,5-Diphenylcarbazide 10% v/v CH ₃ OH Flow Rate=0.5 mL/min
偵測器	可見光 530 nm



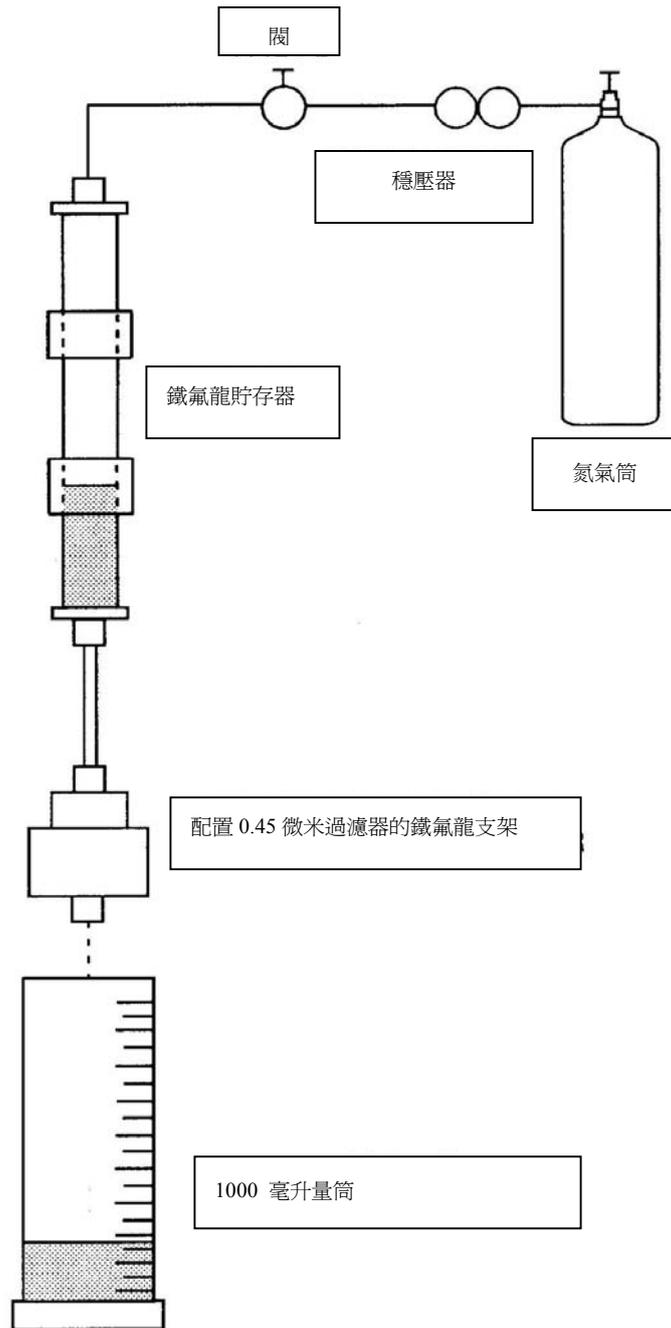
圖一 鐵氟龍衝擊瓶- 配置吸引器組件的再循環衝擊瓶採樣組裝簡圖



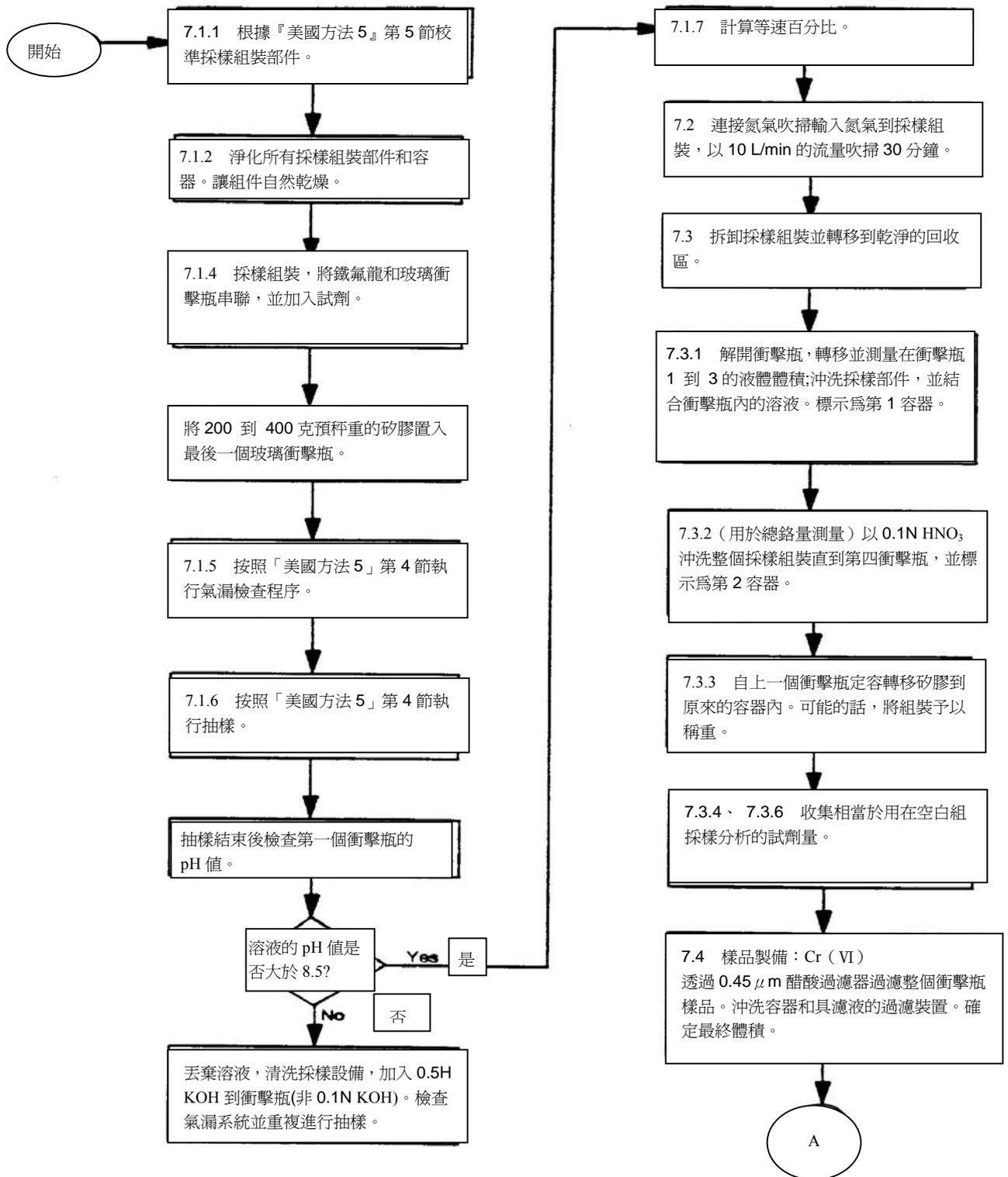
圖二 鐵氟龍衝擊瓶- 配置幫浦/噴頭組件的再循環衝擊瓶採樣組裝簡圖

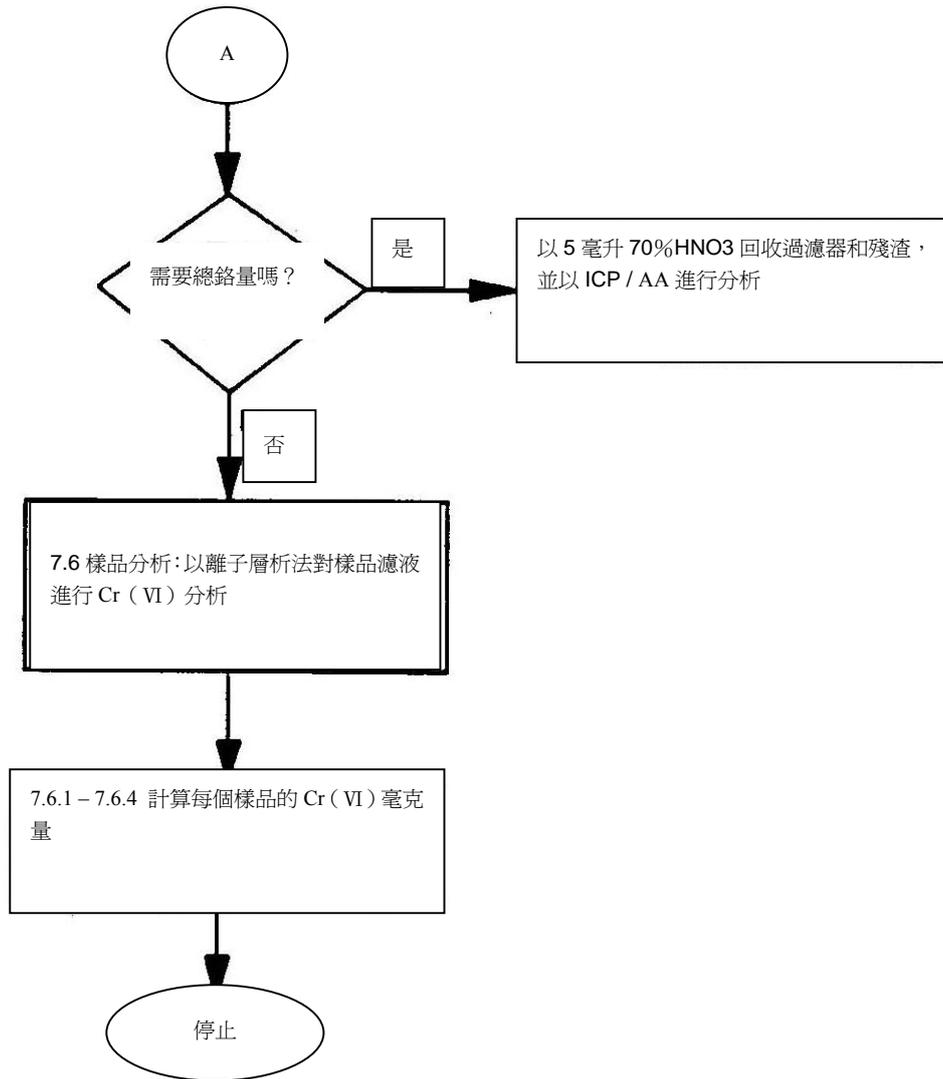


圖三 鐵氟龍衝擊瓶-後測試氮氣吹氣簡圖



圖四 採樣組裝簡圖





圖五 排放管道排放管道Cr (VI) 檢測流程