

毒性化學物質中鉻酸鹽及重鉻酸鹽類檢測方法

中華民國 97 年 3 月 31 日環署檢字第 0970023977C 號公告

自中華民國 97 年 7 月 15 日起實施

NIEA T305.10B

一、方法概要

先以 X 射線螢光分析儀 (X-ray Fluorescence Analyzer, 以下簡稱 XRF) 快速篩選固體樣品的元素成分, 確定是否含鉻之主成分。如偵測到另外一種金屬元素成分時, 則續以 X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer 以下簡稱 XRD) 測定其晶體結構, 進行鉻酸鹽或重鉻酸鹽之物種判定; 以 XRF 測定, 結果僅含鉻金屬元素之主成分時, 則續經由離子層析儀 (IC)、XRD 或精密 XRF, 判定是否為鉻酸鉍、重鉻酸鉍或鉻酸、六羰化鉻; 若樣品為液體及 XRF 定性測定結果不是單一鉻酸鹽或重鉻酸鹽類, 或無法判斷除鉻以外金屬元素成分時, 可藉助 XRF、XRD、ICP-OES、IC 等儀器判定樣品中除鉻以外所含元素之種類。各類樣品中六價鉻濃度則依「六價鉻鹼性消化檢測方法—比色法 (NIEA T303)」定量之。

二、適用範圍

本方法以 XRF 及 XRD 快速篩選樣品是否為列管毒性化學物質中之鉻酸鹽或重鉻酸鹽類, 並測定其中鉻之含量。

三、干擾

- (一) 以 XRF 定量分析鉻含量時, 粒徑大小、樣品均勻性、一致性及表面狀態皆會影響定量結果, 因此須建立與樣品基質型態相同或相近之檢量線, 來定量樣品中之鉻含量。
- (二) 以 XRF 測試時應注意是否有光譜干擾 (波峰重疊) 或 X 射線吸收 (Absorption) 和加強 (Enhancement) 現象, 例如: 鐵會加強鉻被偵測的強度, 因為鉻的激發能量稍微低於鐵放射螢光所需能量。此類干擾因子可藉由使用基本參數 (Fundamental parameter, FP) 之數學方式來校正之。
- (三) 樣品中不同元素之 X 射線能量非常接近時, 會造成光譜重疊干擾降低此類干擾方式將視儀器偵測器對這兩個不同波峰之能量解析程度而定; 若這兩個波峰之能量差小於偵測器的解析度, 偵測器將無法完全解析這兩個波峰。
- (四) 六價鉻檢測時之干擾: 參考「六價鉻鹼性消化檢測方法—比色法 (NIEA T303)」。

四、設備及材料

- (一) X 射線螢光分析儀 (XRF)：選擇可以涵蓋整個光譜範圍之 X 光射源、偵測器及數據處理及控制系統。
- (二) X 光繞射儀 (XRD)：基本配備包括 X 光射源、樣品置放盒、X 光偵測器、數據處理及控制系統。
- (三) 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP/OES)：(選用)
- (四) 離子層析儀 (IC)：(選用)
- (五) 冷凍乾燥機：(選用)
- (六) 固體樣品壓片機：符合各類 XRF 規格要求。

五、試劑

- (一) 鉻酸鹽及重鉻酸鹽標準品：市售之鉻酸鹽及重鉻酸鹽標準品。
- (二) 壓片用結合劑：Licowax C Micropowder PM 或具相同功能者。

六、採樣及保存

若為毒性化學物質之運作相關樣品得採常溫保存，並使用玻璃或塑膠容器保存，並於一個月內完成前處理（或萃取），樣品經前處理後須於七天內完成檢測分析。

七、步驟

(一) 外觀、形狀

當接到樣品時，先觀察其外觀、形狀、物理及化學特性（如表一）作初步判定是否為鉻酸鹽或重鉻酸鹽類。外觀顏色如為鮮豔之橘紅色、黃色或褐色粉末或液體，可能為鉻酸鹽或重鉻酸鹽類，可繼續進行以下的檢測步驟；若樣品顏色明顯不是呈上述顏色，且外觀屬於廢棄物、廢液或污泥樣品，則逕依公告方法「六價鉻鹼性消化檢測方法—比色法 (NIEA T303)」，檢測六價鉻濃度。

(二) 固體樣品

1. XRF 定性分析

- (1) XRF 儀器校正：樣品製備及校正，依儀器操作手冊之規範進行。
- (2) 以 XRF 進行樣品的定性分析，快速篩選是否含鉻之主成分元素。若確定含有鉻元素，則需再偵測除鉻以外的其它元素的種類，以作為 XRD 鑑定化合物的種類之參考。

2. XRD 定性分析

- (1) 樣品製備及校正，依儀器操作手冊之規範進行。

- (2) 如表一所示，除三氧化鉻 (CrO_3)、重鉻酸鈉、重鉻酸鋰、鉻酸鋰、鉻酸鈉等易受潮解及鉻化砷酸銅為鹽類配製成液體外，其他鉻酸鹽或重鉻酸鹽類均為晶體，以利用 XRD 做 X 光繞射實驗時（受潮解樣品先予以冷凍乾燥），當 X 光照射晶體時，只有特定的入射角才會出現繞射波，不同結晶的化合物會有產生相異的「 $2\theta, I$ 」組合之繞射圖譜。建立各種已知鉻酸鹽及重鉻酸鹽標準品的繞射資料，或藉由儀器內建資料庫與未知樣品的比對，可判定樣品屬於那一種鉻酸鹽或重鉻酸鹽類。
3. 若 XRF 定性分析結果，除主成分鉻以外只有另外一種金屬元素時，由鉻酸鹽及重鉻酸鹽標準品的 XRD 繞射圖譜及電腦軟體輔助比對結果相符時，則逕行判定鉻酸鹽或重鉻酸鹽之種類。
 4. 若 XRF 定性分析結果只含鉻之主成分，不含其它金屬元素，則以 IC 定性分析樣品是否含有銨（因鉻酸銨及重鉻酸銨之 NH_4^+ 無法以 XRF 定性，需以 IC 測定）。如果樣品之 XRD 繞射圖譜與鉻酸銨及重鉻酸銨標準品 XRD 繞射圖譜及電腦軟體輔助比對相符時，則逕行判定為鉻酸銨或重鉻酸銨。
 5. 若由 XRF 定性分析結果，樣品中只含主成分鉻元素，以 IC 定性分析樣品不含有銨 (NH_4^+)，則該樣品很可能是鉻酸 CrO_3 或六羰化鉻 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ，參考表一內容，由鉻酸 CrO_3 與六羰化鉻 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 水的溶解度作為依據，並藉由較精密之 XRF，偵測範圍可以測出含有 O、C 元素，如果含有除鉻以外的 O 元素，可能為鉻酸 CrO_3 ；如果含有除鉻以外的 O、C 元素，可能為六羰化鉻 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ；再與 XRD 繞射圖譜比對（ CrO_3 易受潮解樣品先予以冷凍乾燥），可判定樣品屬於鉻酸 CrO_3 或六羰化鉻 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 。
 6. 如果 XRF 定性分析結果，不是單一鉻酸鹽或重鉻酸鹽類或無法判斷除鉻以外金屬元素成分時，則依 NIEA T303 進行六價鉻含量檢測；其六價鉻之可能化合物，可經由 XRF、XRD、ICP-OES、IC 的定性分析結果來判定。

(三) 液體樣品

若 XRF 定性分析結果不含有鉻元素，則此樣品不是「鉻酸鹽或重鉻酸鹽類」列管毒化物。若含有鉻，則依 NIEA T303 進行六價鉻含量檢測；其六價鉻之可能化合物，可經由 XRF、ICP-OES、IC 的定性分析結果來判定。

八、結果處理

若樣品依七、步驟篩選結果含有鉻，則依 NIEA T303 六價鉻鹼性消化法進行六價鉻含量檢測。

九、品質管制

(一) XRF 篩選

1. 能量校正查核：為確認 XRF 儀器操作的解析度及穩定度是否在可容許範圍內，應執行能量校正查核。能量校正查核頻率應該與儀器所提供之建議一致，於每個工作天開始使用儀器時，或在更換電池後及每個工作天結束時儀器被關掉前，與在任何時間當儀器操作者發現在分析時有漂移現象時皆需要作能量校正查核工作。
2. 校正確認查核：可使用校正確認查核樣品來檢查儀器的準確性和評估待測物分析時的穩定性和一致性，這個校正確認查核樣品應該在每個工作天開始分析前、真實樣品分析期間和每個工作天分析完成時皆需執行校正確認查核樣品分析。以 NIST SRM 或其他 CRM 來執行校正確認查核時，可接受範圍為測量值在真值的相對誤差值 (%D) 應在 $\pm 20\%$ ，假如測量值是落在這個範圍外，則查核樣品應重新分析。若測量值連續落在可接受範圍外，則儀器應該被重新校正。
3. 重複樣品分析：同一批次或 20 個樣品做一次重複樣品分析，若同時有不同基質的樣品時，每種基質的樣品均需進行重複樣品分析，相對差異百分比應小於 20%。

(二) 若樣品依七、步驟篩選結果含有鉻，依公告方法 NIEA T303 六價鉻鹼性消化法之規定辦理。

十、精密度及準確度

略

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，「毒性化學物質重金屬類物種鑑識技術計畫期末報告」，2006，EPA-95-E3S3-02-01。
- (二) USEPA SW - 846 Method 3060A Alkaline digestion for hexavalent chromium, Revision 1, 1996.
- (三) USEPA SW - 846 Method 7196A Hexavalent Chromium (colorimetric), Revision 1, 1992.
- (四) 行政院環境保護署，六價鉻鹼性消化檢測方法 NIEA T303。
- (五) 行政院環境保護署，感應耦合電漿原子發射光譜法 NIEA M104。
- (六) 行政院環境保護署，水中陰離子檢測方法—離子層析法 NIEA

W415。

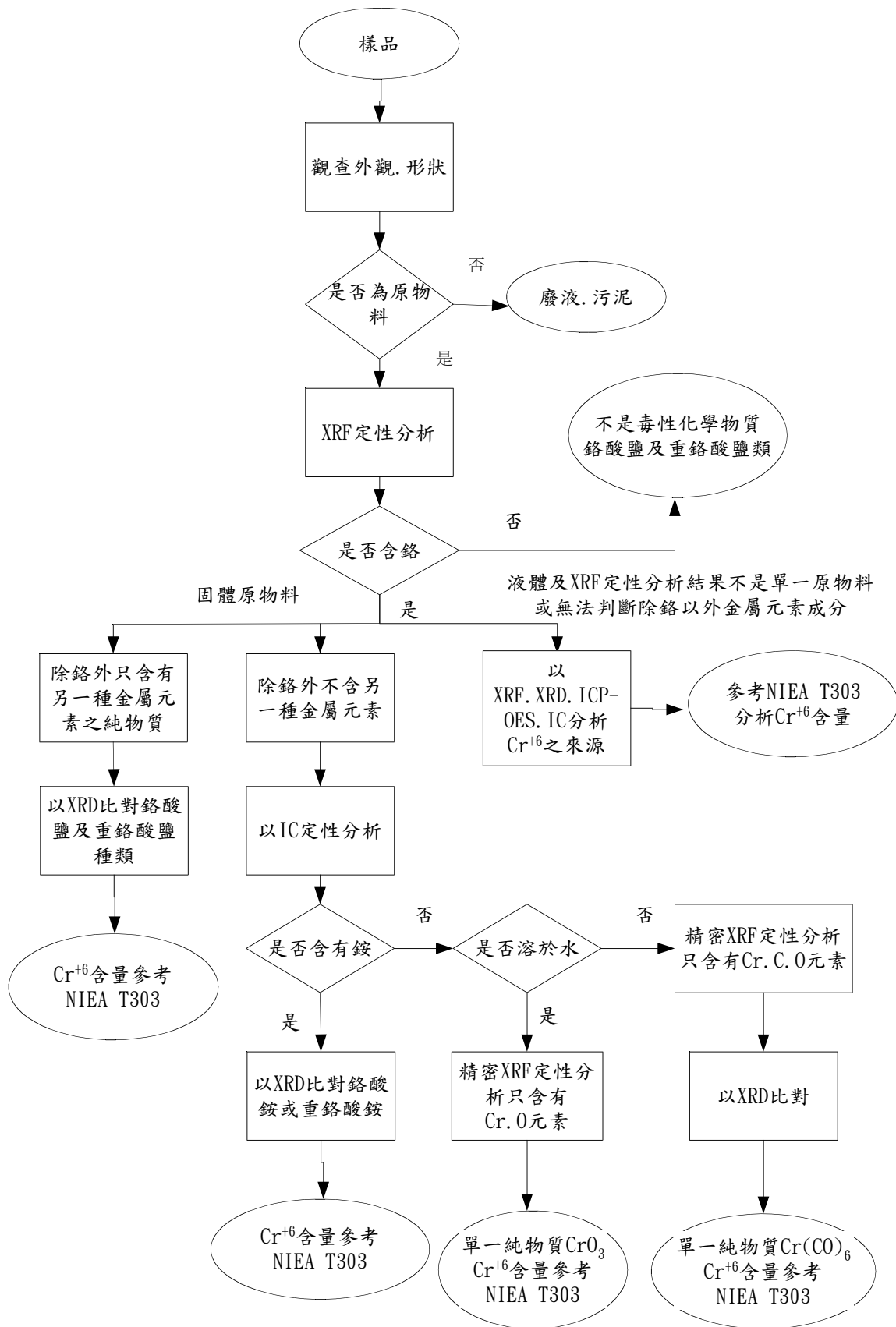
- 註 1. 實驗室人員應減少或消除廢棄物的量或毒性，本檢測方法產生之廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。未調酸稀釋之廢液依毒性化學物質廢液原則處理。廢固體樣品處理時應參考毒性有害事業廢棄物處理方式。
- 註 2. 暴露在過量 X 輻射線對人體健康有危害性。操作者需做適當防護措施以避免身體暴露於一次輻射、二次輻射及散射輻射。X 射線光譜儀或 X 光繞射儀操作時應依據行政院原子能委員會「游離輻射防護法」及「游離輻射防護安全標準」等規定操作。

表一 鉻酸鹽及重鉻酸鹽物理、化學特性表

| 序號 | 化合物名稱 | 外觀、顏色 | pH 值 | 水溶性 | 熔點/沸點(°C) |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 01 | 三氧化鉻 CrO ₃ | 深紅色針狀或 顆粒、易潮解 | 酸性 | 極易溶於水 63g/100g | 196°C/ |
| 02 | 重鉻酸鉀 K ₂ Cr ₂ O ₇ | 橙紅色 | 酸性；1%水溶液 pH=4.04，10%水 溶液 pH=3.57 | 稍易溶於水，11.7%(20°C) | 398°C/ |
| 03 | 重鉻酸鈉 Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O Na ₂ Cr ₂ O ₇ | 橙紅色稍有潮 解性晶體 | 水溶液呈酸性 1%溶液 pH=4.0 10%溶液 pH=3.5 | 易溶於水 73.18%(20°C) | 356.7°C/ |
| 04 | 重鉻酸銨 (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ | 亮橘紅色 | 1%溶液 pH=3.95 10%溶液 pH =3.45 | 26.67%(20°C) | 170°C/ |
| 05 | 重鉻酸鈣 CaCr ₂ O ₇ | 橙紅色晶體 | - | 易溶於水 | - |
| 06 | 重鉻酸銅 CuCr ₂ O ₇ | - | - | - | - |
| 07 | 重鉻酸鋰 Li ₂ Cr ₂ O ₇ | 黃紅色吸濕性 粉末 | - | 易溶於水 | - |
| 08 | 重鉻酸汞 HgCr ₂ O ₇ | 紅色粉末 | - | 幾乎不溶於水，溶於 HCl 或 HNO ₃ | - |
| 09 | 重鉻酸鋅 ZnCr ₂ O ₇ | - | - | - | - |
| 10 | 鉻酸銨 (NH ₄) ₂ CrO ₄ | 黃色晶體 | 水溶液呈鹼性 | 溶於冷水 19.78% (0°C) 41.2% (75°C) | - |
| 11 | 鉻酸鋇 BaCrO ₄ | 黃色晶體 | - | 幾乎不溶於水 | - |
| 12 | 鉻酸鈣 CaCrO ₄ | 黃色晶體 | - | 微溶於水 | - |
| 13 | 鉻酸銅 CuCrO ₄ | 紅棕色晶體 | - | 幾乎不溶於水，溶於酸 | 400°C以上逐 漸分解為 CuCr ₂ O ₄ |
| 14 | 鉻酸鐵 Fe ₂ (CrO ₄) ₃ | 黃色粉末 | - | 幾乎不溶於水，溶於 HCl | - |
| 15 | 鉻酸鉛 PbCrO ₄ | 黃或橙色粉末 | - | 0.2mg/L H ₂ O，溶於稀硝 酸及鹼金屬氫氧化物溶液 | /844°C |

表一 鉻酸鹽及重鉻酸鹽物理、化學特性表 (續)

| 序號 | 化合物名稱 | 外觀、顏色 | pH 值 | 水溶性 | 熔點/沸點(°C) |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|--------|---------------------|-------------------------------|
| 16 | 鉻酸氧鉛 Pb ₂ (CrO ₄)O | 紅色粉末 | - | 不溶於水 | - |
| 17 | 鉻酸鋰 Li ₂ CrO ₄ | 黃色粉末，易 潮解 | - | 易溶於水 | - |
| 18 | 鉻酸鉀 K ₂ CrO ₄ | 檸檬黃色晶體 | 水溶液呈鹼性 | 溶於 1.6 份冷水 | 975°C/ |
| 19 | 鉻酸銀 Ag ₂ CrO ₄ | 暗紅色粉末 | - | 0.0014%，溶於硝酸 及氨水 | - |
| 20 | 鉻酸鈉 Na ₂ CrO ₄ | 淺黃色粉末， 稍有潮解性 | 水溶液呈鹼性 | 87.3g/L(30°C) | 19.92°C/ |
| 21 | 鉻酸錫 Sn(CrO ₄) ₂ | 棕黃色粉末 | - | - | - |
| 22 | 鉻酸鋇 SrCrO ₄ | 黃色粉末 | - | 溶於 840 份冷水 | - |
| 23 | 鉻酸鋅(鉻酸鋅氫氧化 合物) ZnCrO ₄ (Zn ₂ CrO ₄ (OH) ₂) | 黃色粉末 | - | 略溶於水 | - |
| 24 | 六羰化鉻 Cr(CO) ₆ | 晶體 | - | 幾不溶於水 | 室溫下昇 華，130°C分 解，210°C爆炸 |
| 25 | 鉻化砷酸銅 | 黑褐色液體 | - | 易溶於水 | 鉻、砷、銅鹽類 配製之木材防 腐劑 |



圖一 毒性化學物質鉻酸鹽及重鉻酸鹽類分析流程圖