

勞動部勞動及職業安全衛生研究所標準分析參考方法

2312

鉻酸

<p>分子式：Cr(VI)</p> <p>分子量：52.00(Cr)；99.99(CrO₃)</p>	<p>Chromium, Hexavalent</p> <p>參考資料：NIOSH 7600(5/15/89)</p> <p>編輯日期：12/26/91</p>
<p>容許濃度標準(TLV)</p> <p>OSHA：C 0.1 mg/m³</p> <p>NIOSH：致癌物；0.001 mg/m³C；0.05 [1]</p> <p>ACGIH：0.050 mg/m³</p> <p>勞委會：0.1 mg/m³</p>	<p>基本物性：</p> <p>金屬鉻；氧化劑</p>
<p>化合物別名：依化合物之不同而不同；CAS# 1333-82-0(鉻酸，三氧化鉻)</p>	
<p>採 樣</p>	<p>分 析</p>
<p>採樣介質：濾紙 (5.0 μm PVC 濾 紙)</p> <p>採樣流速：1-4 L/min</p> <p>採樣量：— 最小：8 L @ 0.025 mg/m³</p> <p>— 最大：400L</p> <p>樣品運送：例行性</p> <p>樣品穩定性：採樣後二星期內分析完畢</p> <p>現場空白樣品：樣品數之 10%</p>	<p>儀器：UV/Vis</p> <p>分析元素：CrO₄²⁻與二苯尿(Diphenyl carbaz-ide)的錯化合物</p> <p>顯色劑：二苯尿於 0.5N 硫酸中</p> <p>萃取劑：0.5N H₂SO₄ 或 2%NaOH~3%Na₂CO₃</p> <p>(參考分析步驟)</p> <p>波長：540 nm</p>
<p>準 確 度</p>	<p>光徑：1 cm</p> <p>標準溶液：K₂CrO₄於 0.5N 硫酸中</p> <p>檢量線範圍：0.1-12 ug Cr(VI)/ 樣品</p> <p>預估偵測極限：0.004 ug Cr(VI)/mL</p>
<p>範圍：0.05-0.2 mg/m³</p> <p>偏差：不顯著</p> <p>全精密度偏差(CV_T)：0.084[5]</p>	

分析精密度偏差(CV ₁) : 2.98%
適用範圍：200 L 空氣樣品其有效分析濃度範圍是 0.001~5.0 mg/m ³ ，本方法適用於可溶性 Cr(VI)(以 0.5N H ₂ SO ₄ 當萃取溶劑)和不可溶的 Cr(VI)(以 2%NaOH~3%Na ₂ CO ₃)當萃取溶劑。
干 擾：鐵、銅、鎳、釩等元素若超過 10 ug 將造成相當於 0.02 ug 的 Cr(VI)吸收，而降低干擾可藉鹼溶液的萃取而達到。
其他方法：本方法是結合 P&CAM 169[2], S317 [3] 和 P&CAM 319[4]在此 Cr(VI)的分析是較類似 P&CAM 169 而在 NIOSH 方法 7604 中則是以 IC 為測定方法。

1. 試藥

1.1 6 N 硫酸

加 167 mL，98%，的濃硫酸至含有去離子水的 1L 量瓶中，再以前去離子 H₂O 稀釋到刻度。

1.2 0.5N 硫酸

加 14 mL，98%，濃硫酸到含有去離子水的 1L 量瓶中，再以前去離子水稀釋到刻度。

1.3 顯色劑 (Diphenylcarbazide solution):

以 100 mL 丙酮及 100mL 的去離子水溶解 500mg 的 Sym-diphenyl-carbazide.

1.4 檢量儲備溶液(calibration stock solution)

精稱 3.735 g 鉻酸鉀(K₂CrO₄)以前去離子水溶解並稀釋至 1 L，配製成 Cr(VI)1000 μg/mL 儲備溶液，從 1000 μg/mL Cr(VI)儲備溶液中取出 1 mL，以前去離子水稀釋至 100mL，配製成 Cr(VI)10 μg/mL 標準溶液。

1.5 萃取劑(Extraction solution)，2% NaOH 及 3% Na₂CO₃於 1 L 的量瓶中，加入 20g 氫氧化鈉及 30g 碳酸鈉先以前去離子溶解之後，再以前去離子水稀釋到 1 L。

1.6 無水碳酸鈉

1.7 氫氧化鈉

1.8 鉻酸鉀(K₂CrO₄)

1.9 高壓氮氣。

2. 設備：

2.1 捕集設備：聚氯乙烯(PVC)濾紙置於濾紙匣中，其孔徑為 5 μm，直徑 37mm，後段接個人採樣泵，進行流量校正。校正方式見採樣通則。PVC 濾紙以 (FWSB[MSA]或 VM-1[GeLman]或同等級的物質)亦可適用。

注意：BSWP PVC 濾紙(Millipore)不適用於鉻(VI)的採樣。

2.2 個人採樣泵流量：1~4 L/min。

2.3 20 mL 褐色玻璃，PTFE 襯底。

- 2.4 塑膠鑷子。
- 2.5 紫外光可見光分光光度儀。
- 2.6 真空過濾器。
- 2.7 燒杯：50 mL。
- 2.8 錶玻璃。
- 2.9 量瓶：25 mL、100 mL、1000 mL。
- 2.10 加熱板，120~400℃。
- 2.11 吸管：10 μ l、~ 1 mL。
- 2.12 離心管，40 mL，有刻度，帶有塑膠塞子。
- 2.13 Buchner 漏斗。
- 2.14 吸量管 5 mL。

※所有玻璃器皿皆經 1：1 硝酸浸泡 24 小時後，以蒸餾水或去離子水清洗備用。

3. 採樣

- 3.1 校正個人採樣泵的流速：校正時，採樣泵連結捕集設備一同校正。
- 3.2 採樣泵的流速調於 1~4 L/min。

採集空氣體積：最低採樣體積 8 L，最高採樣體積 400 L，但是每張濾紙上的總粉塵量不得超過 1 mg，免超出濾紙的負荷。

- 3.3 取樣完成一小時以內將 PVC 濾紙從濾紙匣中取出，並將濾紙放入玻璃瓶中帶回實驗室，濾紙只能用鑷子夾，後端襯墊丟掉。
- 3.4 每組需有 1~10 個現場的空白樣品。（採樣方法為將裝有聚氯乙烯置於濾紙匣中帶至現場，接上採樣泵，但不抽氣，作為現場的空白樣品）。

4. 樣品處理

本方法的前處理方式，依鉻酸之形態不同而有所不同，其處理方式如下：

4.1 可溶性鉻或鉻酸的樣品前處理

4.1.1 將空白樣品及樣品濾紙自玻璃瓶中取出，然後將其分別放入離心管中。

4.1.2 加 6 或 7 mL 0.5N H₂SO₄ 到每一管中並搖動之，使濾紙所有表面均可被酸洗，將濾紙留在管中 5~到 10 分鐘[6]。

4.1.3 用塑膠鑷子將濾紙從離心管中取出，以 1~2 mL 0.5N H₂SO₄ 小心的洗濾紙所有表面，將濾紙丟棄，並收集濾液。

4.1.4 以 Buchner 漏斗中放一張已浸濕的 PVC 濾紙將濾液過濾溶液，去以除懸浮物質的干擾。並以一乾淨離心管來收集過濾液，以 2~3 mL 0.5N H₂SO₄ 清洗含有濾紙的瓶子並將洗液倒入漏斗過濾，再以 5~8 mL 0.5M H₂SO₄ 清洗漏斗和濾紙表面。

4.1.5 加 0.5 mL diphenyl carbazide 溶液到每一個離心管中。並以 0.5N H₂SO₄ 加至每一離心管總體積為 25 mL。充份混合並靜置最少 2 分鐘但不超過 40 分鐘使顏色

生成。40 分鐘內用 UV 測量並記錄吸收度。

4.2 不溶性鉻和鉻(VI)中含有鉻(III)，Fe 或 Fe^{2+} 其它還原劑的處理：

注意：假如預料有足量的鉻(III)存在，在實驗前先用氫氣來去除樣品溶液的氣體。

4.2.1 從瓶中將 PVC 濾紙取出，置入一個 50 mL 燒杯中，然後加 5 mL 2% NaOH ~3% Na_2CO_3 的萃取液。在此處開始試劑空白試驗。

4.2.2 在整個萃取過程中，以氫氣排除溶液中之空氣以防止鉻(III)氧化，用錶玻璃將燒杯蓋上並在加熱板上加熱並攪拌 30~45 分鐘，直到接近沸點。

注意：不要讓溶液沸騰也不要加熱超過 45 分鐘，不要將溶液蒸乾，因為鉻(VI) 會與 PVC 濾紙反應而有所損失並且可由 PVC 濾紙的棕色變化而明顯指示出其有所損失。

4.2.3 待溶液冷卻後，加入約 5 mL 之去離子水，並倒入 25 mL 量瓶中，再以去離子水沖洗燒杯數幾次，再將此溶液倒入量瓶中，保持總體積約 20 mL。

注意：若溶液出現懸浮微粒，將濾液用 PVC 濾紙做真空過濾，並用去離子水清洗。

4.2.4 加 1.9 mL 6N H_2SO_4 到量瓶中搖晃使溶液均勻。

注意：混合將會放出二氧化碳，造成量瓶的壓力增加，並打開瓶蓋，靜置溶液幾分鐘，直到氣體停止放出為止。

4.2.5 加 0.5 N diphenyl corbazide 溶液，用去離子水稀釋至刻度，並反覆搖數次至混和均勻每搖一次就將蓋子打開使壓力釋出。

注意：若分析步驟中有二氧化碳釋出氣泡，則二氧化碳會造成較高的吸收度因而造成誤差。

5. 檢量與品管

5.1 準備一系列標準溶液，濃度範圍是 0.48 ~0.004 $\mu\text{g/mL}$ 。

5.1.1 將 6 ~7 mL 0.5N 硫酸分別加入於 25 mL 量瓶中。

5.1.2 以 10 $\mu\text{g/mL}$ 標準溶液，配製濃度範圍為 0.48 ~0.004 $\mu\text{g/mL}$ 。

5.1.3 加入 0.5 mL 顯色劑。

5.1.4 再以 0.5N 硫酸稀釋至刻度，充份混合。

5.1.5 建立檢量線時，至少要五點不同濃度的標準溶液。

5.2 建立檢量線：以吸收度對溶液絕對量(μg)作圖。

5.3 將樣品、標準溶液及空白樣品一同分析。

5.4 每隔 10 個樣品，測試一次標準品，以檢查儀器的狀況是否穩定。

6. 儀器分析

6.1 儀器分析方法：紫外光吸光光譜儀的條件如下：

儀器：UV; PERKIN-ELMER Lambda 6

波長：540 nm

光徑：1 cm

6.2 測定標準溶液、樣品、空白樣品的吸光度，並加以記錄。

註：1.如果樣品的吸光度，大於儀器測定的線性範圍，需以 0.5N 硫酸稀釋之重新測量，計算濃度時，需乘以稀倍數。

2.樣品濃度 0.06 $\mu\text{g/mL}$ Cr(VI)以吸收度 0.04

6.3 脫附效率 *

化合物	TLV (mg/m ³)	相當採樣量 (L)	脫附濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	脫附效率 (%)	CV ₁ (%)
Cr(VI)	0.10	8~32	0.032~0.128	95.22	2.98

* 添加量的回收率為三次分別添加、脫附，並測定所得之平均值。

7. 計算：

7.1 測量所得的吸光度，以檢量線計算出相對應的絕對量(μg)

$$C = \frac{W - B}{V} \text{ mg/m}^3$$

C：計算濃度(mg/m^3)

W：樣品中絕對含量(μg)

B：空白樣品中平均絕對含量(μg)

V：所採集空氣量(L)

8. NIOSH 7600 分析方法

8.1 本分析方法是沿革 NIOSH 7600 分析方法而成。

8.2 儀器分析條件：

方法：UV/Vis

分析物： CrO_4^{2-} 與二苯尿之衍生物

最終溶液：25 mL

波長：540nm

標準樣品： K_2CrO_4 於 0.5N 硫酸中

檢量線範圍：0.2-7 μg /樣品

預估偵測極限：0.05 $\mu\text{g/mL}$

分析精密度偏差(CV₁)：2.9% @ 0.3-1.2 $\mu\text{g/mL}$ [4]

8.3 方法評估

8.3.1 P&CAM 169 和 S317 兩種分析方法適用於可溶性鉻或鉻酸分析而 S317 利用標準氣體產生方法，產生鉻酸霧滴後，再利用此種分析方法得到，P&CAM 169 是以現場樣品作試驗[2.8]。

8.3.2 S319 分析方法適用於不可溶性鉻或鉻酸分析[4]。下面表示這三種方法的精密度分析範圍，回收數據等...全精密度偏差: 0.084 分析精密度偏差 2%-4%[2,3,4]，範圍 0.5-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [4] 收集效率 94.5%[5] 採集範圍:1.5-2.5 L/min[2,3,4] 穩定性(二週)96% 回收[2]，濾紙 FWSB(MSA); VM-1 (Gelman)[4]。

8.4 其他驗證分析方法

	測試 1	測試 2
儀器	vu/vis	vu/vis
波長	540 nm	540 nm
光徑	1 cm	1 cm
顯色劑	二苯尿於 0.5N 硫酸中	二苯尿於 0.5N 硫酸中
平均脫附效率	95.09 %	90.3%
平均 CV ₁ 值	3.73%	1.43%

9. 文獻

[1] NIOSH Testimony on the OSHA Proposal Rules on Air Contaminants,Docket #H-020 August 1 ,1988.

[2] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd. ed., V. 1, P&CAM 169, U.S.Department of Health. Education, and Welfare, Publ.(NIOSH) 77-157-A(1977)

[3] Ibid,V.3, S317, U.S. Department of Health, Education, and welfare ,Publ, (NIOSH) 77-157-c (1977)

[4] Ibid,V.6, P&CAM 319, U.S. Department of Health and Human Services,Publ, (NIOSH) 80-125 (1980)

[5] NIOSH/OSHA Occupational Health Guidelines for Occupational Hazards,U.S.Department of Health and Humam Services , Publ.(NIOSH) 81-123(1981), available as GPO Stock #017-033-00337-8 from SuperintendentDocuments,Washington, DC 20402.

[6] Lewis, B.,NIOSH/DPSE, unpublished data (1989).

[7] Documentation of the NIOSH Validation Tests, U.S. Department of Heath,Education , and Welfare, Publ . (NIOSH) 77-185 (1977).

[8] Abell, M.T. and J.R. Carlberg. A Simple Reliable Method for the Deter-mination of

Airborne Hexavalent Chromium. Am. Ind.Hyg.Assoc.J.,35:229(1974)

[9] Operation manual for UV/Vis absorption Spectrophotometry,Perkin-Elmer (1990) .

[10] 勞工作環境空氣中有害 物質容許濃度標準，行政院勞委會，民國 76 月。

METHOD REVISED BY: Daniel Molina and Martin T.Abell, NIOSH/DPSE: Method S317validated under NIOSH Contract CDC-99-74-45.

測試撰寫人：鍾 瑩、陳聯燮、余榮彬

驗 證 人：潘喜人、張火炎、歐芬芳

鉻(六價)
採樣及分析流程圖

