

土壤中重金屬檢測方法－王水消化法

中華民國 92 年 7 月 1 日環署檢字第 0920047102 號公告

自中華民國 92 年 10 月 1 日起實施

NIEA S321.63B

一、方法概要

將已預處理的土壤樣品以鹽酸和硝酸混合，在室溫下靜置萃取 16 小時，再加熱至沸騰並迴流 2 小時。萃出消化液經定量，再以適宜的原子光譜分析儀分析其濃度。

二、適用範圍

本方法適用土壤或其他類似基質中鎘、鉻、鈷、銅、鉛、錳、鎳及鋅等重金屬含量之檢測。

三、干擾

- (一) 本方法對於以王水無法消化完全之金屬氧化物，僅能得到部分消化萃取溶出的重金屬。
- (二) 樣品中所含之有機碳需少於 20 % (即 200 g / kg，註 1)，否則應添加額外硝酸處理之。
- (三) 若在樣品乾燥的過程中會導致金屬的逸失，則改未乾燥的樣品進行消化。
- (四) 萃出消化液中含有高濃度的基質，會造成測定時光譜干擾或背景濃度的干擾。

四、設備及材料

若實驗發現空白試驗值大於兩倍 MDL 或同批次樣品中最低測定值之 5 % 時，則需將所使用之玻璃器皿小心浸入熱稀硝酸中至少 6 小時，然後以水清洗乾淨。

(一) 前處理

- 1、研磨器：以瑪瑙、氧化鋯或其他不干擾分析的材質製成。可將乾燥土壤、底泥等樣品研磨至粒徑小於 0.150 mm 且容易清理者。

2、標準篩網：孔目為 0.150 mm (100 mesh)，以不銹鋼或尼龍材質製成。

3、分析天平：可精秤至 0.1 mg。

(二) 消化處理

1、反應瓶：容積 250 mL。

2、冷凝管：長度約為 340 mm，可於冷凝管底部三分之一處達迴流效果之冷凝設備，或如圖一所示。

3、玻璃珠：直徑 2 至 3 mm 的圓珠，或其他型式的沸石。

4、溫度控制加熱器：可加熱反應瓶至所需的迴流溫度。

5、濾紙：定性中等細孔規格，如 Whatman No. 40 或同級品。

6、量瓶：100 mL。

7、移液管。

(三) 測試儀器

1、火燄式原子吸收光譜儀：參考「火燄式原子吸收光譜法」。

2、電熱式原子吸收光譜儀：參考「原子吸收光譜法」。

3、感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP) 或感應耦合電漿質譜儀 (ICP - MS)。

五、試劑

檢測時使用的試劑除非另有說明外，必須是分析試藥級。若須使用其他等級試藥，在使用前必須要確認該試劑有足夠高的純度，使檢測結果的準確度不致降低。

(一) 試劑水：除非特別指定，否則本方法中所用的水皆為試劑水，參見「土壤檢測方法總則」。

(二) 濃鹽酸，HCl：應分析其不純物含量，且方法空白須小於方法偵測極限 2 倍。

(三) 濃硝酸， HNO_3 ：應分析其不純物含量，且方法空白須小於方法偵測極限 2 倍。

(四) 稀硝酸：濃度為 0.5 mol / L 。取 32 mL 濃硝酸以水稀釋至 1 L。

(五) 儲備標準溶液：以分析級的高純度金屬、金屬氧化物或非吸溼性金屬鹽類等用水及再蒸餾的硝酸或鹽酸配製而成。應避免使用硫酸或磷酸溶液，因其會對許多金屬產生不利的影響。配製濃度為 $1,000 \text{ mg / L}$ 的標準金屬儲備溶液，最長保存期限為一年；亦可採用市售標準溶液。參考原子吸收光譜法的品質管制步驟確認標準溶液的穩定度，確定標準溶液是否有效與檢量線比較。

1、鎘：於 40 mL 1：3 硝酸中溶解 1.000 g 鎘金屬，並以水稀釋至 1 L。

2、鉻：以水溶解 2.829 g 重鉻酸鉀 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)，加入 5 mL 硫酸酸化，再以試劑水稀釋至 1 L。

3、鈷：以 10 mL 1：3 硝酸及 10 mL 鹽酸溶解 1.000 g 鈷金屬，再以水稀釋至 1 L。亦可用鈷的氯化物或硝酸鹽；不建議使用水合的型式，除非已知其化合物的精確組成。

4、銅：於 40 mL 1：3 硝酸中溶解 1.000 g 電解銅，並以水稀釋至 1 L。

5、鉛：於 40 mL 1：3 硝酸中溶解 1.000 g 鉛金屬，並以水稀釋至 1 L。

6、錳：以 20 mL 1：3 硝酸及 20 mL 鹽酸溶解 1.000 g 錳金屬，再以水稀釋至 1 L。

7、鎳：以 10 mL 1：3 硝酸及 10 mL 鹽酸溶解 1.000 g 鎳金屬，再以水稀釋至 1 L。

8、鋅：於 40 mL 1：3 硝酸中溶解 1.000 g 鋅金屬，並以水稀釋至 1 L。

(六) 20 mg / L 中間標準溶液：各精取 20.00 mL 儲備標準溶液於 1 L 量瓶中，加入 20 mL 1：3 硝酸，再以水稀釋至刻劃，最長保存期限為一個月。

- (七) FLAA 標準溶液：分別精取 1.00 至 40.00 mL 各階段體積之 20 mg / L 中間標準溶液於 100 mL 量瓶中，加入 21 mL 濃鹽酸及 7 mL 濃硝酸，再以水稀釋至刻劃，使用於 FLAA 檢量線製備，至少每個月需重新配製。
- (八) 0.4 mg / L 標準溶液：各精取 10.00 mL 20 mg / L 中間標準溶液於 500 mL 量瓶中，加入 10 mL 1:3 硝酸，再以水稀釋至刻劃，每天重新配製，使用於 GFAA 標準溶液配製。
- (九) GFAA 空白溶液：取 500 mL 水置於 1 L 量瓶中，緩慢加入 210 mL 濃鹽酸及 70 mL 濃硝酸，混合後再以水稀釋至刻劃。
- (十) GFAA 標準溶液：分別精取各階段體積之 0.4 mg / L 標準溶液於 100 mL 量瓶中，加入 GFAA 空白溶液 20 mL，再以水稀釋至刻劃，每天重新配製，使用於 GFAA 檢量線製備。
- (十一) 氯化釷溶液：溶解 100 g 氯化釷 ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 於 700 mL 水中，再以水稀釋至 1,000 mL。

六、採樣及保存

- (一) 土壤樣品之採樣與保存依據「土壤採樣方法」採集具有代表性之土壤樣品，並經樣品處理後貯存於塑膠或玻璃瓶中密封以備分析，一般金屬最長保存期限 6 個月。
- (二) 土壤樣品處理參考「土壤檢測方法總則」步驟，為使土壤樣品均勻化、增加表面積及提高反應效率，應再研磨樣品使通過 0.150 mm 篩網 (100 mesh) 過篩。

七、步驟

- (一) 秤取適量已經風乾處理之土壤樣品，依照「土壤水分含量測定方法—重量法」測定土壤中水分含量。
- (二) 同時另取土壤樣品約 3 g (精秤至 1 mg)，置於 250 mL 反應瓶中。
- (三) 先以 0.5 至 1 mL 水潤濕樣品。
- (四) 緩慢加入 21 mL 濃鹽酸，再慢慢加入 7 mL 濃硝酸，搖盪充分混合均勻。若樣品加酸會產生強烈氣泡，則需小心逐滴加入。

註：上述步驟中所加入王水的量只能消化 3 g 土壤中約含 0.5 g 的有機碳。若有機碳含量超出此限制，則需進行下述步驟：待加入王水反應緩和。以每 0.1 g 有機碳需 1 mL 硝酸的量，額外加入樣品中超出 0.5 g 有機碳以外所需的硝酸。加入的額外硝酸量不得超過 10 mL，且須使反應進行後再接下述步驟。

- (五) 將迴流冷凝管及反應瓶順序裝置如圖一。在室溫下靜置此裝置 16 小時，可適時將反應瓶搖晃使充分反應之。
- (六) 緩慢加熱溶液至迴流溫度，使溶液在沸騰狀態下維持約 2 小時。加熱程度保持迴流區域在冷凝管高度三分之一以下。
- (七) 冷卻樣品至室溫後，以約 10 mL 0.5 M 稀硝酸沖洗冷凝管，並收集於反應瓶中。
- (八) 將反應瓶中溶液倒入 100 mL 量瓶中，以 0.5 M 稀硝酸沖洗反應瓶，並收集於此量瓶中，再加水至標線，加蓋並搖勻。
- (九) 待不溶物沈降後，取上澄液分析。若不溶物不易沈降，需藉過濾、離心等方法移除，以免在霧化時堵塞原子吸收光譜儀之噴霧裝置或其他分析儀器之樣品進入裝置。
 - 1、過濾：用中等細孔（如 Whatman No. 40 或同級品）濾紙過濾。
 - 2、離心：將操作步驟（八）之溶液，於 2,000 至 3,000 rpm 轉速下離心 10 分鐘，使上層液澄清。
- (十) 此樣品消化溶液，可直接以火焰式原子吸收光譜儀測定其吸光度，並由相對應檢量線上求得該金屬濃度；測定鉻及錳時，若使用空氣／乙炔為燃料之火焰原子吸收光譜儀時，測定前需在每 100 mL 樣品溶液、空白試液及各濃度標準溶液中加入 10 mL 氯化鋇溶液，或依儀器供應商所建議之最佳操作條件添加適宜之基質修飾劑（如氯化銨溶液），再行上機測試。使用電熱式原子吸收光譜儀測定前，先將樣品溶液稀釋 5 倍再行上機測試。使用感應耦合電漿原子發射光譜儀或感應耦合電漿質譜儀，應符合該儀器方法品管規範。樣品濃度過高需要稀釋時，應保持與檢量線標準溶液相同之酸度。

八、結果處理

$$\text{土壤中各金屬元素}(mg/kg) = \frac{A \times V \times f \times 1000}{W \times 100 / (100 + W_{H_2O})}$$

A：檢量線求得之濃度（mg / L）

V：樣品經過濾或離心後定量之最終體積（L），即 0.1 L

f：上機測試時之稀釋倍數

W：風乾土壤取樣量（g）

W_{H_2O} ：土壤之水分含量

九、品質管制

- （一）完成檢量線製作後，必須以檢量線空白及另一不同來源或不同批號之標準品在檢量線中間濃度確認。另每批次分析結束時或每隔 10 個樣品後，檢量線必須以檢量線空白及檢量線中間濃度查核。
- （二）以 20 個樣品數為一個分析批次，不足 20 個樣品則仍以一個批次計。每批樣品至少要做一個完整操作程序的空白試驗，以檢查系統是否遭受污染或是否有跨樣效應存在。
- （三）每批樣品至少應選一樣品做重覆分析，以檢驗本方法的精密度。
- （四）每批樣品至少應選一樣品做添加分析，此添加分析必須添加於風乾土壤中，經靜置後再與樣品相同之處理及分析步驟，以檢驗方法之回收率。另外在每批樣品應再取一已經消化萃取上機前之樣品溶液執行添加，以檢驗消化萃取液之回收率。
- （五）每批樣品或每隔 40 個樣品至少應併同樣品分析一次參考標準樣品（至少為 CRM 等級），以檢核實驗室執行本方法的準確度。
- （六）本方法偵測極限（MDL）應使用空白的參考樣品（CRM）或含待測物濃度低之空白土壤為之。

十、精密度與準確度

單一實驗實之精密度與準確度是以 ICP - OES 執行參考標準樣品（BCR CRM 141R），結果如表一。對真實樣品之添加回收率、添加重覆

差異百分比及萃取液添加回收率，結果數據如表二。

表一 單一實驗室對參考標準樣品 (BCR CRM 141R) 重覆分析結果數據。

<u>分析元素</u>	<u>鋅(Zn)</u>	<u>*鉛(Pb)</u>	<u>*鎘(Cd)</u>	<u>鎳(Ni)</u>	<u>鉻(Cr)</u>	<u>銅(Cu)</u>
<u>ICP-OES 波長 (nm)</u>	<u>213.856</u>	<u>220.353</u>	<u>228.802</u>	<u>231.604</u>	<u>267.716</u>	<u>324.754</u>
<u>真值(mg/kg)</u>	<u>270±8</u>	<u>51.3±2</u>	<u>14±0.4</u>	<u>94±4.5</u>	<u>138±5</u>	<u>46.9±1.8</u>
<u>平均值 (mg/kg)</u>	<u>261</u>	<u>53.1</u>	<u>13.8</u>	<u>84.9</u>	<u>128</u>	<u>45.6</u>
<u>標準差</u>	<u>17.1</u>	<u>5.97</u>	<u>1.75</u>	<u>7.62</u>	<u>9.13</u>	<u>3.92</u>
<u>回收率(%)</u>	<u>97</u>	<u>104</u>	<u>98</u>	<u>90</u>	<u>93</u>	<u>97</u>
<u>重覆分析次數</u>	<u>24</u>	<u>5</u>	<u>15</u>	<u>22</u>	<u>22</u>	<u>22</u>

*ICP – OES 在測定鉛（波長 220.353 nm）時有鋁元素的干擾；測定鎘（波長 228.802 nm）時可能有砷元素的干擾，均需使用適當之背景校正法以求取正確測值。

表二 單一實驗室對真實樣品之添加回收率、添加重覆差異百分比及萃取液添加回收率結果數據。

分析元素	鋅(Zn)	鉛(Pb)	鎘(Cd)	鎳(Ni)	鉻(Cr)	銅(Cu)
添加標準品量 (mg/L)	<u>10</u>	<u>10</u>	<u>0.2</u>	<u>5</u>	<u>5</u>	<u>5</u>
樣品測值(mg/kg) Sample1	<u>194</u>	<u>43.6</u>	<u>N. D.</u>	<u>202</u>	<u>134</u>	<u>70.4</u>
添加回收率(%) Sample1MS	<u>103</u>	<u>103</u>	<u>109</u>	<u>99</u>	<u>97</u>	<u>106</u>
添加重覆差異百分比(%) Sample1MSD	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>1</u>
萃取液添加回收率(%) Sample1S	<u>104</u>	<u>105</u>	<u>103</u>	<u>100</u>	<u>99</u>	<u>104</u>
樣品測值(mg/kg) Sample2	<u>48.3</u>	<u>6.07</u>	<u>0.293</u>	<u>99.2</u>	<u>246</u>	<u>59.0</u>
添加回收率(%) Sample2MS	<u>105</u>	<u>98</u>	<u>104</u>	<u>97</u>	<u>97</u>	<u>100</u>
添加重覆差異百分比(%) Sample2MSD	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>2</u>
萃取液添加回收率(%) Sample2S	<u>98</u>	<u>94</u>	<u>97</u>	<u>90</u>	<u>88</u>	<u>91</u>
樣品測值(mg/kg) Sample3	<u>67.5</u>	<u>21.9</u>	<u>0.409</u>	<u>24.2</u>	<u>29.7</u>	<u>15.6</u>
添加回收率(%) Sample3MS	<u>109</u>	<u>91</u>	<u>98</u>	<u>88</u>	<u>93</u>	<u>102</u>
添加重覆差異百分比(%) Sample3MSD	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>3</u>	<u>2</u>
萃取液添加回收率(%) Sample3S	<u>113</u>	<u>89</u>	<u>95</u>	<u>86</u>	<u>94</u>	<u>103</u>

十一、參考資料：

- (一) DRAFT INTERNATIONAL STANDARD ISO / DIS 11466.2, Soil quality
— Extraction of trace metals soluble in aqua regia, 1994。
- (二) DRAFT INTERNATIONAL STANDARD ISO / DIS 11047, Soil quality
— Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil— Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods, 1998。
- (三) DRAFT INTERNATIONAL STANDARD ISO / DIS 11464, Soil quality
— Pretreatment of samples for physico - chemical analyses, 1992。
- (四) DRAFT INTERNATIONAL STANDARD ISO / DIS 11465, Soil quality
— Determination of matter and water content on a mass basis
— Gravimetric method, 1993。
- (五) 行政院環境保護署,「土壤採樣方法」。

註 1：以目視土壤外觀為黑色時（含有機質土或遭受油污染之土壤），應檢測其有機碳含量，並據以增加硝酸使用量。有機碳測定方法可使用燃燒法、元素分析法或氧化法，以下提供土壤常用測定方法（Walkey - Black 濕氧化法（Nelson and Sommers, 1982））供參考：

稱取約 0.25 g 之土樣，置於 500 mL 錐形瓶中。以吸管吸取 10 mL 之 1 N 重鉻酸鉀 ($K_2Cr_2O_7$)（或視土壤狀況增加 1 N 重鉻酸鉀量至 15 或 20 mL）加入其中，搖晃均勻。迅速加入 20 mL 濃硫酸，搖晃均勻後靜置 30 分鐘。另做空白試驗，即錐形瓶中不加土樣而重覆以上步驟。

加入約 200 mL 試劑水（必要時過濾之）及 10 mL 之 85 % 磷酸，放冷。滴入 3 ~ 4 滴二苯胺指示劑（o - Phenanthroline / Fe^{2+} 詳見水質 COD 檢測方法配製）後，以 0.5 N 之硫酸亞鐵銨溶液（ Fe^{2+} ）滴定之。

滴定過程顏色變化如下：暗褐色→濁藍色→鮮明藍色→深綠色→紅棕色（終點）。

$$\text{有機碳含量(g/kg)} = V \left[1 - \frac{V_s}{V_b} \right] \times \frac{12}{4000} \times 1.3 \times \frac{1000}{\text{風乾土壤重(g)}}$$

V：1 N 重鉻酸鉀 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 10 mL (15 或 20 mL)

V_s ：土壤滴定 0.5 N Fe^{2+} 之體積 (mL)

V_b ：空白試驗 0.5 N Fe^{2+} 之體積 (mL)

12：碳之原子量

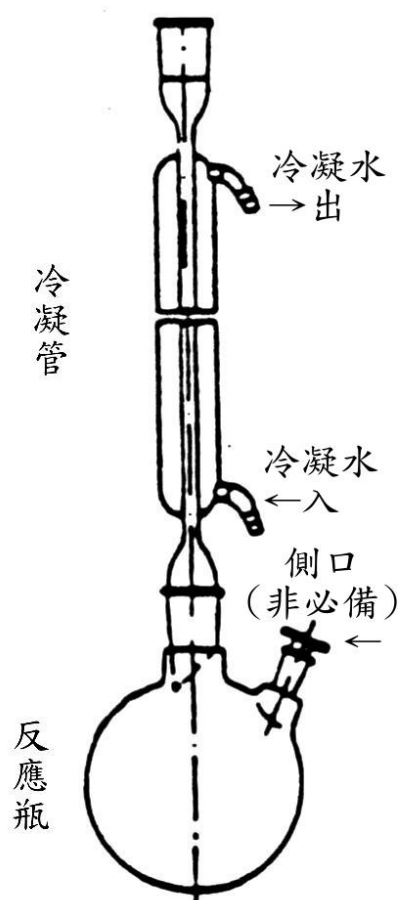
4：碳原子之價數改變，即換算為當量

1.3：方法之校正係數

1000：mg 與 g 之換算值，及毫當量數與當量數之換算

註 2：本檢測方法產生之廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。

註 3：本方法引用之行政院環境保護署公告方法之內容及編碼，以最新公告者為準。



圖一 一般重金屬消化之反應瓶組合圖