

廢棄物及底泥中金屬檢測方法－酸消化法(草案)

NIEA M353.02C

一、方法概要

取代表性樣品 1 至 2 g，經添加硝酸、過氧化氫及鹽酸進行迴流消化，最後稀釋至適當體積，以石墨爐式原子吸收光譜儀（GFAA）、感應耦合電漿質譜儀（ICP-MS）、火焰式原子吸收光譜儀（FLAA）或感應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP-AES）分析。

二、適用範圍

本方法適用於廢棄物及底泥中鋁、銻、鉍、鉍、鈣、鎘、鉻、鈷、銅、鐵、鉛、鎂、錳、鉬、鎳、鉀、銀、鈉、鉍、鈇、鋅、砷、硒等金屬檢測。本方法為強酸消化，在環境中可供利用的元素大多可被溶解，但鍵結在矽酸結構內的元素，在環境中不具溶解性及移動性，通常不易被本消化程序所溶解。對大部分的樣品而言本方法並不是全量消化，若需全量消化則需使用含氫氟酸之微波消化法。

上述所列之任何元素的樣品，經由本方法處理後，只要其檢測值高於儀器之偵測極限，皆可用上述儀器分析，且其他替代方法有科學上驗證及可符合品質管制標準，在提出適當證明結果後也可採用之。若為非上述所列之金屬或其他基質，經本方法操作驗證後之濃度值可符合要求的程度，亦可採用本方法分析之。

三、干擾

樣品之分析條件可能會隨基質而異，所以必須進行樣品添加分析及選用適當參考標準品，以確認本方法之適用性。鹽酸可能會造成GFAA或ICP-MS檢測時的干擾，一般儀器可以提供克服干擾之對策，詳細作法請參看本署公告之最新檢測方法。

四、設備與材料

- (一) 木槌。
- (二) 標準篩：2 mm (10 mesh)、0.150 mm (100 mesh)。
- (三) 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

底泥等樣品研磨至粒徑小於 0.150 mm 且容易清理者。

- (四) 消化瓶 (Digestion vessels) : 250 mL。
- (五) 蒸氣回收裝置 (如有稜紋之錶玻璃、適當之迴流裝置或適當之溶劑處理系統)。
- (六) 乾燥設備：烘箱 (能控溫在 $30 \pm 4^{\circ}\text{C}$ 者) 或冷凍乾燥器。
- (七) 溫度測量裝置：至少能精確量測至 125°C (如溫度計、紅外線感應器、熱電偶)。
- (八) 濾紙：Whatman No.40 或同級品。
- (九) 分析天平：能精稱至 0.01 g 者。
- (十) 熱源：可調式並能維持在設定溫度 (電熱板、塊狀消化器或微波等)。
- (十一) 漏斗。
- (十二) 量筒或可測量體積之設備。
- (十三) 量瓶：100 mL。

五、試劑

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

- (一) 試劑水：比電阻 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 之純水。
- (二) 濃硝酸。
- (三) 硝酸 (1:1)：加入 500 mL 濃硝酸於 400 mL 試劑水中，以試劑水稀釋至 1 L。
- (四) 濃鹽酸。
- (五) 過氧化氫 (30%)。

六、採樣與保存

- (一) 樣品採集必須視樣品種類，分別依據「事業廢棄物採樣方法(NIEA R118)」、「底泥採樣方法 (NIEA S104)」或其他相關規定執行，所採集樣品必須具有代表性。

- (二) 所有盛裝樣品的容器必須使用沒有污染的塑膠或玻璃容器。
- (三) 底泥樣品之預處理方式係將樣品放置於乾淨器皿中，以自然風乾（約需 7 至 10 天）、 $30 \pm 4^{\circ}\text{C}$ 之烘箱烘乾或冷凍乾燥等方式乾燥。乾燥過程視需要偶而將團粒剝散，以免底泥因脫水而緊密膠結。乾燥完成後，以木鎚打碎，使其全部通過 2 mm (10 mesh) 標準篩，再充分混合均勻裝入樣品瓶中。

七、步驟

- (一) 廢棄物樣品混合使達到均勻，廢棄物樣品一般以總量樣品進行消化，無需計算含水率，如有測定含水率需要，可使用本署公告之「事業廢棄物水分測定方法—間接測定法 (NIEA R203)」；底泥樣品為使其均勻化、增加表面積及提高反應效率，應再研磨樣品使通過 0.150 mm (100 mesh) 篩網，底泥樣品需使用「土壤及底泥水分含量測定方法—重量法 (NIEA S280)」，測定樣品中水分含量，以備乾基表示濃度之計算。
- (二) 另取 1 至 2 g 已均勻化樣品，精稱至 0.01 g，將樣品放入消化瓶。對於含有大量液體的廢棄物樣品，只要能消化完全則可用較多量之樣品。
- (三) 加入 10 mL (1:1) 硝酸於樣品中混合均勻，蓋上錶玻璃或蒸氣回收裝置。樣品加熱至 $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，在不沸騰狀況下迴流 10 至 15 分鐘。待冷卻後再加入 5 mL 濃硝酸，蓋上錶玻璃，再迴流 30 分鐘。如果有棕色煙霧產生，顯示樣品被硝酸氧化，重複此步驟（加入 5 mL 濃硝酸）直至無棕色煙霧出現。利用有稜紋之錶玻璃或蒸氣回收裝置，在不沸騰狀況下使溶液蒸發至約 5 mL 或保持在 $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 樣品不沸騰的狀況下加熱 2 小時。

注意：另一替代方法，以直接能量加熱裝置（如微波）消化樣品：加入 10 mL (1:1) 硝酸混合均勻，加熱樣品至 $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，在 $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 及樣品不沸騰狀況下迴流 5 分鐘。樣品冷卻 5 分鐘後，加入 5 mL 濃硝酸，樣品加熱至 $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，再迴流 5 分鐘。如果有棕色煙霧產生，顯示樣品被硝酸氧化，重複此步驟（加入 5 mL 濃硝酸）直至無棕色煙霧出現。使用蒸氣回收裝置，加熱樣品至 $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，並在 $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 樣品不沸騰狀況下迴流 10 分鐘。

- (四) 將上述迴流後之樣品冷卻，加入 2 mL 水及 3 mL 30% 過氧化氫，

蓋上錶玻璃或蒸氣回收裝置後，緩慢加熱進行氧化反應。此步驟需小心操作，勿使激烈之冒泡現象發生，以免樣品漏失。加熱直到冒泡平息後，冷卻消化瓶。繼續加入 30% 過氧化氫，每次 1 mL，加熱直至冒泡減至最低程度或樣品的外觀不再改變為止。全部所加入 30% 過氧化氫之總體積勿超過 10 mL。蓋上有稜紋之錶玻璃或蒸氣回收裝置後，繼續加熱內含酸-過氧化氫之樣品消化液，直到體積降至大約 5 mL 止或保持於 $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 和樣品不沸騰狀況下加熱 2 小時。

注意：另一替代方法，為以直接能量加熱裝置（如微波）消化樣品：樣品冷卻 5 分鐘後，緩慢加入 10 mL 30% 過氧化氫，此步驟需小心操作，勿使激烈之冒泡現象發生，以免樣品漏失。於 6 分鐘內加熱樣品至 $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，在 $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 樣品不沸騰狀況下加熱 10 分鐘。

（五）再加入 10 mL 濃鹽酸於消化液中，蓋上錶玻璃或蒸氣回收裝置後，將樣品加熱至 $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，在 $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 樣品不沸騰狀況下加熱迴流 15 分鐘。

注意：另一替代方法，以直接能量加熱裝置（如微波）消化樣品：加入 5 mL 鹽酸和 10 mL 水於消化液中，加熱至 $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，在 $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 樣品不沸騰狀況下加熱迴流 5 分鐘。

（六）待冷卻後以試劑水稀釋定容至 100 mL，使用 Whatman No.40 濾紙（或同級品）過濾或離心方式，取澄清消化液儀器分析。

（七）消化液分析

1、使用 FLAA 及 GFAA 分析，參見本署公告之「火焰式原子吸收光譜法（NIEA M111）」及「石墨爐式原子吸收光譜法（NIEA M113）」。

2、ICP-AES 及 ICP-MS 分析，參見本署公告之「感應耦合電漿原子發射光譜法（NIEA M104）」及「感應耦合電漿質譜儀法（NIEA M105）」。

八、結果處理

（一）廢棄物中金屬濃度以原（濕基）樣品計算。

$$\text{廢棄物樣品中金屬濃度}(mg/kg) = \frac{A \times V}{S}$$

其中：A=儀器測得處理後之樣品金屬濃度（mg/L），如有稀釋則需乘以稀釋倍數

V=處理後樣品之最終體積（mL）

S=樣品重（g）

（二）底泥中金屬之濃度以乾基樣品計算，應進行水分含量校正。

$$\text{底泥樣品中金屬濃度}(mg/kg) = \frac{A \times V}{S \left(\frac{100}{100 + W_{H_2O}} \right)}$$

其中：A=儀器測得處理後之樣品金屬濃度（mg/L），如有稀釋則需乘以稀釋倍數

V=處理後樣品之最終體積（mL）

S=樣品重（g）

W_{H_2O} =底泥樣品之水分含量（%），計算方式詳見 NIEA S280

九、品質管制

每批或每 10 個樣品（底泥為 20 個）至少需執行 1 個空白樣品、重複樣品、查核樣品及添加樣品分析，以檢查是否受干擾或有記憶效應存在。

十、精密度與準確度

表一為實驗室分析 NIST 標準參考品的結果。標準品是在大氣壓下微波消化及熱板消化之分析。

十一、參考資料

U. S. EPA. Test Methods for Evaluating Solid Wastes Physical / Chemical Methods, SW-846 3rd Ed., Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils, Method 3050B, 1996.

註 1：本方法消化過程應在排氣櫃中操作處理。

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。

表一 使用本方法分析 NIST 標準參考物質 2704 河川底泥之結果（單位：
mg/kg）

元素	大氣壓下微波消化			熱板消化	NIST 全量消化確認值 (mg/kg $\pm$ 5%)
	功率控制	溫度控制（電子球）	溫度控制（IR 感應）		
Cu	101 $\pm$ 7	89 $\pm$ 1	98 $\pm$ 1.4	100 $\pm$ 2	98.6 $\pm$ 5.0
Pb	160 $\pm$ 2	145 $\pm$ 6	145 $\pm$ 14	146 $\pm$ 1	161 $\pm$ 17
Zn	427 $\pm$ 2	411 $\pm$ 3	405 $\pm$ 14	427 $\pm$ 5	438 $\pm$ 12
Cd	--	3.5 $\pm$ 0.66	3.7 $\pm$ 0.9	--	3.45 $\pm$ 0.22
Cr	82 $\pm$ 3	79 $\pm$ 2	85 $\pm$ 4	89 $\pm$ 1	135 $\pm$ 5
Ni	42 $\pm$ 1	36 $\pm$ 1	38 $\pm$ 4	44 $\pm$ 2	44.1 $\pm$ 3.0