水中銀、鎘、鉻、銅、鐵、錳、鎳、鉛及鋅檢測方法 —火焰式原子吸收光譜法

中華民國 105 年 9 月 12 日環署檢字第 1050073334 號公告
自中華民國 106 年 3 月 15 日生效
NIEA W306.55A

一、方法概要

水樣經消化分解後，直接吸入火焰式原子吸收光譜儀，測定其中待測元素之濃度。

二、適用範圍

- (一) 本方法適用於地面水體、放流水（放流水標準第二條之附表一所列之項目及限值）及廢（污）水中銀、鎘、鉻、銅、鐵、錳、鎳、鉛及鋅等元素之測定（註 1）。
- (二) 本方法中各元素所使用之波長、氣體及最佳適用濃度範圍與儀器偵測極限如表一所示。

三、干擾

(一) 化學干擾

1. 火焰溫度不足時，會導致分子無法分解或分解出之原子立即被氧化為另一無法進一步分解之化合物。若於樣品溶液中添加特定的元素或化合物，則可減少或排除此項干擾，例如於樣品溶液中添加鈣元素可克服測定錳時二氧化矽之干擾。
2. 高鹽類基質水樣（鹽度大於 10.0 psu）若添加樣品分析之回收率可符合本方法之規範，即可直接測定，惟吸入含高濃度溶解性固體之溶液，常導致固體沈積於燃燒頭，需要經常熄滅火焰清潔燃燒頭。當分析水樣中固體含量大於 1%，最好使用背景校正，特別當待測元素的主要共振譜線（Resonance line）小於 240 nm。
3. 鹽類基質之水樣，可使用 APDC 螯合 MIBK 萃取法或鉗合離子交換樹脂濃縮法去除干擾。

(二) 物理干擾

火焰中固體顆粒（來自樣品）之光散射效應及分子吸收現象，會使吸收值變大而造成正誤差。當此種物理干擾現象發生時，應使用背景校正以獲得較準確之測值。

四、設備與材料

- (一) 火焰式原子吸收光譜儀：含可放出各待測元素分析所需之特定波長光源、樣品霧化器、燃燒頭、單色光器（Monochromator）、信號倍增裝置之光電管及信號輸出裝置，須具有背景校正裝置。
- (二) 燈管：使用中空陰極燈管（Hollow-cathode lamp，簡稱 HCL）或無電極放射燈管（Electrodeless discharge lamp，簡稱 EDL），每種待測元素皆有其特定燈管。多元素中空陰極燈管之靈敏度低於單一元素之燈管。EDL 燈管需較長時間之預熱使其穩定。
- (三) 排氣裝置：用以除去火焰之薰煙及蒸氣。
- (四) 過濾裝置：包括塑膠或鐵氟龍固定座及濾膜。濾膜之材質為聚碳酸酯（Polycarbonate）、乙酯纖維素（Cellulose acetate）或親水性鐵氟龍濾膜，孔徑為 0.45 μm （供分析溶解性或懸浮性金屬時水樣過濾之用）。
- (五) 電熱板或適當之加熱消化裝置。
- (六) 離心設備與濾紙。

五、試劑

- (一) 空氣：以空氣壓縮機或空氣鋼瓶供給，經適當過濾裝置除去油份、水份及其它物質。
- (二) 乙炔氣體：商品級，為避免鋼瓶內做為溶劑之丙酮流出，對燃燒頭造成損害，在乙炔鋼瓶之壓力低於 689 kPa（或 100 psi）時應更新乙炔氣體。
- (三) 試劑水：不含待測元素之去離子水，其電阻應大於 16 $\text{M}\Omega\text{-cm}$ 。
- (四) 鈣溶液：溶解 0.630 g 碳酸鈣於 50 mL 鹽酸（1:5）溶液中，必要時緩慢煮沸以獲得完全溶解之溶液，冷卻後稀釋至 1000 mL。

- (五) 鹽酸 (1:1) 溶液及濃鹽酸。
- (六) 過氧化氫溶液 30%：試藥級。
- (七) 0.15% (V/V) 硝酸溶液、硝酸 (1:1) 溶液及濃硝酸。
- (八) 標準金屬溶液：藉由稀釋下列各金屬儲備溶液而配製一系列標準溶液，稀釋時每 1 L 水中應含有 1.5 mL 濃硝酸。配製前金屬試劑須經乾燥處理，且全部試劑均應儘可能使用最高純度者。另外亦可使用經確認之市售金屬儲備溶液。
1. 鎘儲備溶液：先溶解 0.1000 g 鎘金屬於 4 mL 濃硝酸中，再加入 8 mL 濃硝酸，以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μ g 鎘)
 2. 鉻儲備溶液：溶解 0.1923 g 氧化鉻 (CrO_3) 於少量試劑水中，待其全部溶解後，再以 10 mL 濃硝酸酸化，以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μ g 鉻)
 3. 銅儲備溶液：溶解 0.100 g 銅金屬於 2 mL 濃硝酸，加入 10 mL 濃硝酸，以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μ g 銅)
 4. 鉛儲備溶液：溶解 0.1598 g 硝酸鉛於最少量之 1:1 硝酸溶液中，再加入 10 mL 濃硝酸，以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μ g 鉛)
 5. 鎳儲備溶液：溶解 0.1000 g 鎳金屬於 10 mL 熱濃硝酸，冷卻後以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μ g 鎳)
 6. 銀儲備溶液：溶解 0.1575 g 硝酸銀於 100 mL 水中，再加入 10 mL 濃硝酸，以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μ g 銀)
 7. 鋅儲備溶液：溶解 0.1000 g 鋅金屬於 20 mL 之 1:1 鹽酸溶液中，以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μ g 鋅)
 8. 錳儲備溶液：溶解 0.1000 g 錳金屬於 10 mL 濃鹽酸與 1 mL 濃硝酸之混合液中，再以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μ g 錳)

9.鐵儲備溶液：溶解 0.1000 g 鐵絲於 10 mL 1:1 鹽酸與 3 mL 濃硝酸之混合液中，再加入 5 mL 濃硝酸，並以試劑水稀釋至 1000 mL。（1.00 mL = 100 μ g 鐵）

六、採樣與保存

- (一) 採樣容器之材質以石英或鐵氟龍最佳，亦可使用聚丙烯或直鏈聚乙烯材質且具聚乙烯蓋之容器。分析銀時，水樣應以棕色容器貯存。採樣容器及過濾器於使用前應預先酸洗。
- (二) 水樣於採集後應立即添加濃硝酸使水樣之 pH 值小於 2；若欲分析溶解性或懸浮性金屬，採樣時應同時以試劑水預洗過之塑膠過濾裝置將水樣抽氣過濾，所得濾液再加入適當體積之濃硝酸，使其 pH 值小於 2。一般而言，每 1 L 水樣中添加 1.5 mL 濃硝酸或 3 mL 1:1 硝酸溶液已足夠水樣短期貯藏之所需，但若水樣具高緩衝容量，應適當增加硝酸之體積（某些鹼性或緩衝容量高之水樣可能須使用 5 mL 之濃硝酸）。應使用高純度之市售硝酸或自行以次沸騰(Subboiling)蒸餾方式取得高純度之濃硝酸。加酸後之水樣應貯藏於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 下，若水樣含數 mg/L 濃度之金屬時，其穩定期限為 6 個月。

七、步驟

(一) 水樣前處理

- 1.量取 100 mL 或 50 mL 水樣於燒杯中（取樣前，應將水樣充分混合均勻），加入 5 mL 濃硝酸，置於加熱板上加熱至近沸騰（注意：不可沸騰）或將溫度控制於 85°C 左右，使蒸發至接近可能產生沉澱前之最小體積（約 10 至 20 mL）（注意：不可蒸發至乾）。
- 2.將燒杯移出，使冷卻後加入 5 mL 濃硝酸，以錶玻璃覆蓋加熱迴流至近乾，並重複此步驟至溶液呈無色、淡黃色或澄清且顏色不再變化為止。
- 3.以少量試劑水淋洗錶玻璃及燒杯內壁，再加入 1 至 2 mL 濃硝酸，加熱使殘渣全部溶解。冷卻上述消化處理之水樣，再以試劑水稀釋至 100 mL 或 50 mL。如發現有不溶解顆粒，可以靜置自然沉澱法或離心法分離，若分離後仍有不溶解顆粒會阻塞

霧化器，則可取部分消化溶液進行過濾，例如可使用中等細孔（如 Whatman No. 40 或同級品）濾紙過濾，惟過濾過程中應避免可能之污染。

4. 依七、（一）1. 至 3. 之步驟，同時以試劑水進行空白分析。

（二）儀器操作

原子吸收光譜儀因廠牌及型式不同，其操作方法亦有不同，因此分析人員在使用儀器時必須遵循使用說明書的操作，下述為一般之操作程序：

1. 將待測定元素所需之燈管裝妥並校正光徑，依操作手冊設定波長及光譜狹縫寬度 (slit width)。
2. 開啟電源，提供燈管合宜之電流，暖機 10 至 20 分鐘，並使儀器穩定。必要時可在暖機後重新調整電流。
3. 依製造廠商說明校正光源。
4. 安裝合宜之燃燒頭，並調整至適當水平及垂直之位置，打開乙炔及空氣開關並調整至合宜流量，點燃火焰並穩定數分鐘。
5. 取 0.15% 硝酸溶液，吸入噴霧器內，以清洗噴霧頭並將儀器歸零。
6. 取一適當濃度之標準溶液，吸入噴霧器內，調整儀器吸入標準溶液之流速及燃燒頭位置以獲得最大吸光度。
7. 吸入 0.15% 硝酸溶液，重新將儀器歸零。
8. 取檢量線中點之待測元素新配標準溶液，來測試新用燈管，建立其吸光度資料，以為日後查核儀器穩定性及燈管老化之參考資料。
9. 測定每一標準品或樣品之後，均須吸入 0.15% 硝酸溶液，以清洗噴霧頭，避免產生記憶效應，造成檢測誤差。
10. 測定完畢後，先以試劑水吸入噴霧室清洗約 5 至 10 分鐘後熄滅火焰。熄滅火焰時，應先將乙炔關閉，再關閉空氣（註 2）。

(三) 檢量線製備

- 1.配製至少五種濃度之標準溶液，依七、(二)至(三)之步驟測定其最大吸光度。以標準溶液濃度(mg/L)為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製檢量線圖。使用原子吸收光譜儀測定各種濃度之標準溶液以製備檢量線時，應預先將儀器歸零，並於所有標準溶液測定結束後，隨即測定 0.15% 硝酸溶液，以確認原子吸收光譜儀基線之穩定性，若基線呈現不穩定狀態，則應待儀器穩定後，將儀器歸零，並重新測定標準溶液，以製備新的檢量線。
- 2.檢量線確認：完成檢量線製作後，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確認，其相對誤差值應在 ±10% 以內。若檢量線在指定範圍內無法被確認，則應找出原因並在樣品分析前重新校正儀器。

(四) 樣品分析

- 1.將 0.15% 硝酸溶液吸入噴霧頭內，將儀器歸零。吸入經處理後之樣品，記錄其吸光度。
- 2.由檢量線求出樣品中之金屬元素濃度。
- 3.分析鐵及錳時，每 100 mL 水樣中須添加 25 mL 鈣溶液（可依水樣體積：鈣溶液體積為 4：1 之比例增減體積）；分析鉻時，每 100 mL 水樣中須添加 1 mL 之 30% 過氧化氫溶液。

八、結果處理

樣品之最大吸光度經由檢量線可求得元素之濃度(mg/L)。依下式計算水樣中元素之濃度：

$$\text{水樣中元素濃度 (mg/L)} = A \times \frac{V_1}{V}$$

A：由檢量線求得之元素濃度 (mg/L)。

V_1 ：水樣經前處理後最終定容體積 (mL)。

V：使用之原水樣體積 (mL)。

九、品質管制

- (一) 檢量線：線性相關係數（r 值）應大於或等於 0.995，檢量線確認之相對誤差值應在 $\pm 10\%$ 以內。
- (二) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，以檢量線查核標準溶液進行檢量線查核，檢量線查核標準溶液分析結果之相對誤差值應在 $\pm 10\%$ 以內。
- (三) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
- (四) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。
- (五) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次查核樣品分析，其回收率應在 80~120% 範圍內。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次添加樣品分析，其回收率應在 80~120% 範圍內。若回收率超出管制範圍，且分析元素又不能以稀釋方式測得時，必須改用標準添加法進行分析。

十、精密度與準確度

- (一) 原子吸收光譜法適用元素之最佳適用濃度範圍與儀器偵測極限及單一檢驗員分析結果之精密度如表一及表二所示。
- (二) 多實驗室間之精密度及準確度測試結果誤差如表三所示。
- (三) 單一實驗室分析查核樣品之精密度、準確度及方法偵測極限如表四所示。

十一、參考資料

American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22th ed., Method 3111A&B, pp. 3-14~3-20, Washington D.C. USA, 2012.

註 1：待測元素之方法偵測極限無法達到法規管制標準或鹽類基質之水樣，可使用感應耦合電漿原子發射光譜法（NIEA W311）、感應耦合電漿質譜法（NIEA W313）或石墨爐式原子吸收光譜法（NIEA W303）等方法檢測。

註 2：廢液分類處理原則一本檢驗廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。

表一 原子吸收光譜法適用之元素及其最佳適用濃度範圍與儀器偵測極限

元素	波長 (nm)	使用氣體*	最佳適用濃度範圍 (mg/L)	儀器偵測極限** (mg/L)
銀	328.1	A-Ac	0.1-4	0.01
鎘	228.8	A-Ac	0.05-2	0.002
鉻	357.9	A-Ac	0.2-10	0.02
銅	324.7	A-Ac	0.2-10	0.01
鐵	248.3	A-Ac	0.3-10	0.02
錳	279.5	A-Ac	0.1-10	0.01
鎳	232.0	A-Ac	0.3-10	0.02
鉛***	283.3	A-Ac	1-20	0.05
鋅	213.9	A-Ac	0.05-2	0.005

* A-Ac 表示空氣及乙炔。

** 此值僅供參考，可參考各儀器廠商提供之資料。

*** 若使用具背景校正之儀器，則以波長 217.0 nm 之靈敏度較佳。

資料來源：同本文之參考資料。

表二 單一檢驗員分析結果之精密度及原子吸收光譜法之查核樣品分析容許範圍

元素	單一檢驗員分析結果			原子吸收光譜法之查核樣品分析		
	樣品濃度 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	相對標準偏差 (%)	查核樣品濃度 (mg/L)	容許範圍 (mg/L)	實驗室 數目
鉻	7.00	0.69	9.9	5.00	3.3-6.7	9
銅	4.00	0.12	2.9	4.00	3.7-4.3	15
鐵	5.00	0.19	3.8	5.00	4.4-5.6	16
鎳	5.00	0.04	0.8	5.00	4.9-5.1	-
銀	2.00	0.25	12.5	2.00	1.2-2.8	10

資料來源：同本文之參考資料。

表三 多實驗室間之精密度及準確度測試結果

元素	添加之濃度 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	相對標準偏差 (%)	相對誤差 (%)	實驗室 數目
鎘	0.05	0.011	21.6	8.2	26
鎘	1.60	0.11	6.9	5.1	16
鉻	3.00	0.30	10.0	3.7	9
銅	1.00	0.11	11.2	3.4	53
銅	4.00	0.33	8.3	2.8	15
鐵	4.40	0.26	5.8	2.3	16
鐵	0.30	0.05	16.5	0.6	43
錳	4.05	0.32	7.8	1.3	16
錳	0.05	0.01	13.5	6.0	14
鎳	3.93	0.38	9.8	2.0	14
銀	0.05	0.01	17.5	10.6	7
銀	2.00	0.07	3.5	1.0	10
鋅	0.50	0.04	8.2	0.4	48
鉛	6.00	0.28	4.7	0.2	14

資料來源：同本文之參考資料。

表四 單一實驗室分析查核樣品之精密度、準確度及方法偵測極限

元素	查核樣品中 標準品濃度 (mg/L)	測得平均 濃度 (mg/L)	相對標 準偏差 (%)	平均回收率 (%)	分析 次數	方法偵 測極限 (mg/L)
銀	0.050	0.050	2.7	100.5	9	0.010
鎘	0.010	0.010	6.3	96.1	9	0.002
鉻	0.050	0.043	12	86.0	9	0.020
銅	0.030	0.030	1.5	99.0	9	0.010
鐵	0.300	0.296	1.5	98.8	7	0.030
錳	0.050	0.050	2.8	99.3	9	0.008
鎳	1.00	1.03	2.2	102.7	9	0.050
鉛	0.100	0.099	2.1	99.4	9	0.045
鋅	0.500	0.501	1.8	100.2	9	0.010

資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所。