

空氣中粒狀污染物之鉛、鎘含量檢驗法

— 火焰式、石墨式原子吸收光譜法

中華民國 91 年 6 月 20 日環署檢字第 0910041671 號公告

自中華民國 91 年 6 月 20 日起實施

NIEA A301.11C

一、方法概要

空氣中之粒狀污染物以高量空氣採樣器，經 24 小時採樣後，收集於玻璃纖維濾紙上。濾紙以硝酸加熱萃取法或以混酸（硝酸加鹽酸）之超音波萃取法萃取，最後利用火焰式或石墨式原子吸收光譜法，在 283.3nm 或 217.0nm 波長處測定樣品中鉛；228.8 nm 波長處測定樣品中鎘之含量。

二、適用範圍

本方法適用於檢驗大氣及周界中粒狀污染物之鉛或鎘含量，最高線性分析範圍（火焰式）為 $10 \mu\text{g/mL}$ （鉛）、 $1.0 \mu\text{g/mL}$ （鎘）。其方法偵測極限鉛為： 2.2ng/m^3 （火焰式）、 0.05ng/m^3 （石墨式）；鎘為： 0.2ng/m^3 （火焰式）、 0.0003ng/m^3 （石墨式），空氣樣品容積為 1627.2m^3 （採樣速率 $1.13\text{m}^3/\text{min}$ 、時間 24 小時）條件下求得。

三、干擾

樣品中存在之高濃度溶解固體所造成之非原子吸收及光散射，會引起重大的干擾現象，尤其當鉛濃度很低時更為明顯。在 217.0nm 波長處之干擾比在 283.3nm 為大。主要之干擾型式有化學干擾及光學干擾等兩種。

（一）化學干擾：對樣品基質所引起之化學干擾，一般可以藉標準添加法予以修正。

（二）光學干擾

1. 此項干擾可以使用雙光束及附有背景校正系統之原子吸收光譜儀校正。

2. 無法以儀器作修正時，干擾物質可以 APDC（Ammonium pyrrolidine -carbodithioate）螯合；MIBK（Methyl isobutyl ketone）溶劑萃取去除之。

（三）石墨式原子吸收光譜法之干擾請參考 NIEA W303.50T 三、。

四、設備及材料

(一) 採樣用

高量採樣器：參見本署公告之"空氣中粒狀污染物測定法—高量採樣法"。

(二) 分析用

1. 火焰式或原子吸收光譜儀：配有鉛、鎘元素之中空陰極燈管或無電極放射燈管者；石墨式原子吸收光譜儀請參照 NIEA W303.50T 四、。
2. 玻璃器皿：A 級。所有玻璃器皿必須依下列方式謹慎清洗：先以實驗室用之清潔劑洗刷，再以硝酸溶液（20% ，w/w）浸泡 4 小時後，用去離子蒸餾水清洗三次，最後在無塵方式下乾燥。
 - (1) 燒杯：30 及 150mL，劃有刻度之硼矽玻璃材質（Pyrex）製品。
 - (2) 量瓶：100mL、1L，劃有刻度之硼矽玻璃材質（Pyrex）製品。
 - (3) 吸量管：50、30、15、8、4、2、1mL。
3. 加熱板。
4. 超音波水浴：市售實驗室用超音波清潔浴，具有高於 450 瓦特功率者。
5. 模板（Template）：用於切割玻璃纖維濾紙，其尺寸請參考圖一。
6. Pizza 式切刀：非金屬材質且具薄細刀輪，其厚度為 1mm，同圖一。
7. 錶玻璃。
8. 聚乙烯瓶：用於保存樣品，線性聚乙烯製品比其它類聚乙烯製品具有較好之儲存穩定性。
9. 天平：可精稱至 0.1mg 者。
10. 排煙櫃。
11. 玻璃纖維濾紙：採樣用，但因濾紙本身可能含有微量之鉛或鎘，在使用前應依九、品質管制之（一）步驟計算空白濾紙含鉛或鎘量。

五、試劑

- (一) 試劑水：配製溶液時使用之水為去離子蒸餾水。
- (二) 濃鹽酸：ACS 試藥級。
- (三) 濃硝酸：ACS 試藥級或市售之超純級硝酸，鉛或鎘濃度含量相當低者。
- (四) 硝酸（3M）：使用於加熱萃取法。將 192mL 濃硝酸緩慢加入約裝

- 有 500mL 試劑水之 1L 量瓶中，冷卻後加試劑水至標線。《註 1》
- (五) 硝酸 (0.45M)：使用於加熱萃取法時作為基質之檢量標準液。將 29mL 濃硝酸緩慢加入約裝有 500mL 試劑水之 1L 量瓶中，冷卻後加試劑水至標線。
- (六) 混酸甲 (2.6 M HNO₃ + 0.0~0.9 M HCl)：使用於超音波萃取法。所用 HCl 濃度由 0.0~0.9 M 不等。將 167mL 濃硝酸緩慢地加入適量濃鹽酸 (例如：配製含 0.9 M HCl 時，加 77mL 濃鹽酸)，同時攪拌並加入約裝有 500mL 試劑水之 1L 量瓶中，待冷卻至室溫後，加試劑水至標線。
- (七) 混酸乙 (0.4 M HNO₃+ X M HCl)：使用於超音波萃取法時作為基質之檢量標準液。X 為混酸甲中之 HCl 濃度，將 26mL 濃硝酸緩慢地加入適量濃鹽酸，同時攪拌並加入約裝有 500mL 試劑水之 1L 量瓶中，待冷卻至室溫後，加試劑水至標線。濃鹽酸所需量 (Y)

$$\text{可以下式計算：} Y = \frac{77\text{mL} \times 0.15 \times X}{0.9M} \dots\dots (1)$$

式中

Y：所需之濃鹽酸體積 (mL)

X：混酸甲之 HCl 體積莫耳濃度 (M)

0.15：稀釋因數

- (八) 石蠟膜 (Parafilm)。
- (九) 硝酸鉛：ACS 試藥級，純度高於 99.0%。使用時於 120°C 烘箱加熱 4 小時，置於乾燥器中冷卻。
- (十) 檢量標準液《註 2》
1. 儲備鉛標準溶液甲 (1000 μg Pb/mL)：使用於加熱萃取法。精秤經五、(九) 處理過之硝酸鉛 1.598g 溶於 0.45M 硝酸，並加 0.45M 硝酸至 1000mL。
 2. 儲備鉛標準溶液乙 (1000 μg Pb/mL)：使用於超音波萃取法。精秤經五、(九) 處理過之硝酸鉛 1.598g 溶於混酸乙溶液，並加混酸乙溶液至 1000mL。
 3. 工作標準液 (20 μg Pb/mL)：取 2.0mL 之儲備鉛標準溶液 (1000

μ gPb/mL)，各以配製儲備標準液時相同濃度之酸定量至 100mL。(加熱萃取法時使用標準溶液甲，以 0.45M 硝酸來配製；超音波萃取法時使用標準溶液乙，以混酸乙來配製)

4. 檢量標準液：需每天配製。取上述工作標準液 (20μ gPb/mL)，各以配製儲備標準液時相同濃度之酸依下表稀釋配製。(加熱萃取法時使用 0.45M 硝酸，超音波萃取法時使用混酸乙)《註 2》

(十一) 鎘檢量標準液之配置請參照 NIEA W303.50T 五、(五) 2。

(十二) 氣體

1. 乙炔 (適用火焰式)：為避免可能含有之丙酮對燃燒頭造成損害，在乙炔鋼瓶之壓力低於 698kpa (或 100psi) 時應換新。

2. 空氣：需有適當過濾裝置去除粒狀物、油、水分及其它物質。

3. 石墨式原子吸收光譜儀使用氣體請參照 NIEA W 303.50T 四、。

六、採樣及保存

參見本署公告之“空氣中粒狀污染物測定法-高量採樣法”。

七、步驟

(一) 樣品前處理

1. 加熱萃取法《註 3》

(1) 以模板及 Pizza 式切刀，由濾紙上切下 1.9cmx20.3cm 長條，如圖一、圖二所示。

(2) 將此長條對折兩次，置於 150mL 燒杯中。加 15mL 之 3M 硝酸，酸液需完全覆蓋樣品，並以錶玻璃覆蓋燒杯。

(3) 於排煙櫃中，以加熱板加熱沸騰 30 分鐘，注意勿使樣品蒸發至乾。

(4) 冷卻至室溫，以試劑水洗濯錶玻璃及燒杯邊緣，然後將萃取液倒入 100mL 量瓶中。

(5) 於 (4) 步驟之燒杯中，加試劑水至 40mL 之刻線，放置至少 30 分鐘，使濾紙中硝酸擴散至水中，再倒入量瓶內。

(6) 再以試劑水洗濯燒杯與濾紙兩次，每次不可超過 30mL，洗液倒入量瓶內。

(7) 量瓶中之水溶液經猛烈搖盪後，靜置 5 分鐘直至泡沫消失為止。

(8) 加試劑水至標線，靜置 1 小時，並存放於聚乙烯瓶中。

2. 超音波萃取法

- (1) 以模板及 Pizza 式切刀，由濾紙上切下 1.9cm×20.3cm 長條，如圖一、圖二所示。
- (2) 將此長條對折兩次，置於 30mL 燒杯中。加 15mL 混酸甲溶液，燒杯以石蠟膜遮蓋。注意石蠟膜不可與超音波浴中之水接觸，以避免污染。
- (3) 燒杯置於超音波浴中振盪 30 分鐘。
- (4) 以試劑水洗濯燒杯邊緣、濾紙及石蠟膜，洗液倒入 100mL 量瓶中。
- (5) 加入 20mL 試劑水，使覆蓋石蠟膜及濾紙，放置 30 分鐘後，將溶液倒入量瓶內。再以試劑水洗濯燒杯與濾紙兩次，洗液倒入量瓶內。
- (6) 量瓶中之水溶液經猛烈搖盪後，靜置 5 分鐘直至泡沫消失為止。
- (7) 加試劑水至標線，靜置 1 小時，並存放於聚乙烯瓶中。

(二) 檢量線製備

選擇與樣品含有相同酸濃度之檢量標準液及空白液，以涵蓋儀器製造商標示之線性吸光範圍，依七、(三) 步驟測量吸光度，以吸光度 (Y 軸) 對濃度 (X 軸) 做圖。

(三) 樣品測定《註 4~註 7》

1. 設定儀器之波長鉛為 283.3 或 217.0nm，鎘為 228.8 nm，其它之儀器操作狀況則參考製造商之建議設定。
2. 樣品可直接由量瓶中分析，亦可小心地倒取適量之樣品於樣品分析管中，勿攪動沈積之固體。
3. 樣品、檢量標準液及空白液吸入火焰中，並記錄穩定後之吸光度。
4. 由檢量線測定鉛或鎘濃度 ($\mu\text{g/mL}$)。
5. 樣品濃度超過檢量線範圍時，須稀釋後再重新分析。

八、結果處理

以下式計算空氣樣品中鉛或鎘濃度：

$$C = \frac{(\mu\text{g} / \text{mL} \times 100 \text{ mL} / \text{條} \times 12 \text{ 條}) - \bar{W}b}{V_{std}} \dots\dots\dots (2)$$

式中

C : 鉛或鎘濃度 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

$\mu\text{g/mL}$: 鉛或鎘濃度，由七、(三) 所得

100mL/條 : 樣品總體積

12 條 : 每張濾紙可用面積裁成之總條數

\bar{W}_b : 由九、(一)、2.計算所得之空白濾紙鉛或鎘
含量平均值， μg

V_{STD} : 表示標準溫度及壓力下 (0°C ，760mmHg)，
空氣樣品體積 (Nm^3)

九、品質管制

(一) 濾紙本身可能含有微量之鉛或鎘，每張濾紙其含鉛或鎘量通常約在 $75\mu\text{g}$ 左右，但對同一批濾紙之間，鉛或鎘含量須相近。其驗收法如下步驟：

1. 對大批之濾紙 (500 張以上)，可任意選擇 20 至 30 張濾紙，而小批者，可選擇較少之數量 (5%) 進行以下之檢驗。由每張濾紙切下一長條 ($1.9\text{cm}\times 20.3\text{cm}$)，依七、(一) 與七、(三) 進行檢驗。

2. 由下式計算每張濾紙之鉛或鎘含量

$$W_b = \mu\text{gPb/mL} \times \frac{100\text{mL}}{\text{條}} \times 12 \text{ 條}$$

W_b : 每張濾紙 (切成 12 條) 鉛或鎘含量 (μg)

3. 計算各 W_b 之平均值 \bar{W}_b 及相對標準偏差 (標準偏差/平均值)，若相對標準偏差高於 20%，此批濾紙應予以退回。

4. 若濾紙含鉛或鎘空白值在可接受範圍，則可使用該批濾紙進行採樣分析，並以 \bar{W}_b 值做修正 (見公式 (2))；若樣品之鉛或鎘含量測定值低於偵測極限時，則毋須做修正。

(二) 每分析十次樣品後，抽取濃度小於等於 $10.0\mu\text{g/mL}$ (鉛)、 $1.0\mu\text{g/mL}$ (鎘) 之標準液做測試，若吸收度結果與校正曲線相差大於 5% 時，須重新製作檢量線及樣品分析。

(三) $1.9\text{cm}\times 20.3\text{cm}$ 玻璃纖維濾紙條可收集 80 至 $2000\mu\text{g}$ 鉛或鎘/條 (以鉛或鎘鹽表示)，且其空白濾紙條測定時應不可含有鉛或鎘成分，如果本法使用時有任何偏差，品質管制圖應予建立，以監測測定值及真值間之差異，其查核頻率則可依當時的品管計畫而定。

(四) 為保證空氣污染數據之品質並降低產生非信賴資料的可能性，使用者應遵照所建立的標準操作程序來分析。

(五) 樣品應作重覆分析及品管樣品分析，若確知有基質干擾則應作標準

添加。

十、精密度與準確度

- (一) 本方法之標準偏差為 $0.035 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ，是對可偵測之最低鉛含量所做之實驗測試結果。
- (二) 在以高量採樣器之程序來收集空氣中粒狀污染物之鉛含量時，當濃度範圍在 80 至 $125 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 《註 3》時，於實驗室間之相對標準偏差 (RSD) 可達 3.7%；當濃度範圍在 1.5 至 $15 \mu\text{gPb}/\text{mL}$ 時，不論是以硝酸加熱萃取法或以硝酸及鹽酸混酸之超音波萃取法之程序，於實驗室內平均之相對標準偏差 (RSD) 為 5-6%，實驗室間為 7-9%。
- (三) 在單一或實驗室間之測試均指出，不論是以熱萃取法或超音波萃取法，於鉛回收率上並無明顯之差別。

十一、參考資料

- (一) Scott, D. R. et al., "Atomic Absorption and Optical Emission Analysis of NASN Atmospheric Particulate Samples for Lead.", *Envir. Sci. and Tech.*, 10, 877-880. (1976)
- (二) Skogerboe, R. K. et al., "Monitoring for Lead in the Environment.", pp.57-66, Department of Chemistry, Colorado State University, Fort Collins, Colo.80523. Submitted to National Science Foundation for publications. (1976).
- (三) Zdrojewski, A. et al, "The Accurate Measurement of Lead in Airborne Particulates.", *Inter.J. Environ. Anal. Chem.* 2, 6377. (1972).
- (四) Slavin, W., "Atomic Absorption Spectroscopy.", Published by Interscience Company, New York, N.Y. (1968).
- (五) Kirkbright, G.F., and Sargent, M., "Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy.", Published by Academic Press, New York, N.Y. (1974).
- (六) Burnham, C.D. et al., "Determination of Lead in Airborne Particulates in Chicago and Cook County, Ill. By Atomic Absorption Spectroscopy.", *Envir. Sci. and Tech.*, 3, 472-475. (1969).
- (七) "Proposed Recommended Practices for Atomic Absorption Spectrometry.", *ASTM Book of Standard*, part 30, pp.1596-1608. (July 1973).
- (八) Koirttyohann, S.R. and Wen, J.W., "Critical Study of the APCD-MIBK Extraction System for Atomic Absorption.", *Anal. Chem.*, 45, 1986-1989. 9. To be published. EPA, RAB, EMSL, RTP, N.C.27711. (1973).

- (九) "Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems", Volume II -Ambient Air Specific methods, EPA-600/4-77/027a,. (May 1977).
- (十) Compendium Method IO-3.2"Determination of metals in ambient Particulate Matter using Atomic Absorption Spectroscopy" U.S. EPA, (1999) .

註 1：硝酸蒸氣有毒，必須在排煙櫃中配製

註 2：上述標準液需貯存於聚乙烯瓶中；亦可使用市售經確認之鉛標準溶液。

註 3：因為含有鉛之腐蝕性產物可能在採用熱萃取法萃取鉛期間形成於排煙櫃表面，故將樣品以錶玻璃蓋住是很重要的。

註 4：應將樣品酸濃度所引起之噴霧器腐蝕減到最低，然而不同之噴霧器可能需要更低之酸濃度。

註 5：由美國環保署及其合約實驗室證實，並不需要再用原子吸收光譜法對粒狀污染物灰化樣品做鉛分析，因此本步驟可以從這個方法中予以忽略。

註 6：一些分析者發現雖然萃取樣品過濾，可以移走粒狀污染物質，但卻造成鉛之損失，所以在樣品製備步驟中特別將過濾程序予以排除。

註 7：如果懸浮粒狀物在樣品分析期間會膠結在霧化器上時，可用離心方法去除此粒狀物。

註 8：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 9：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。

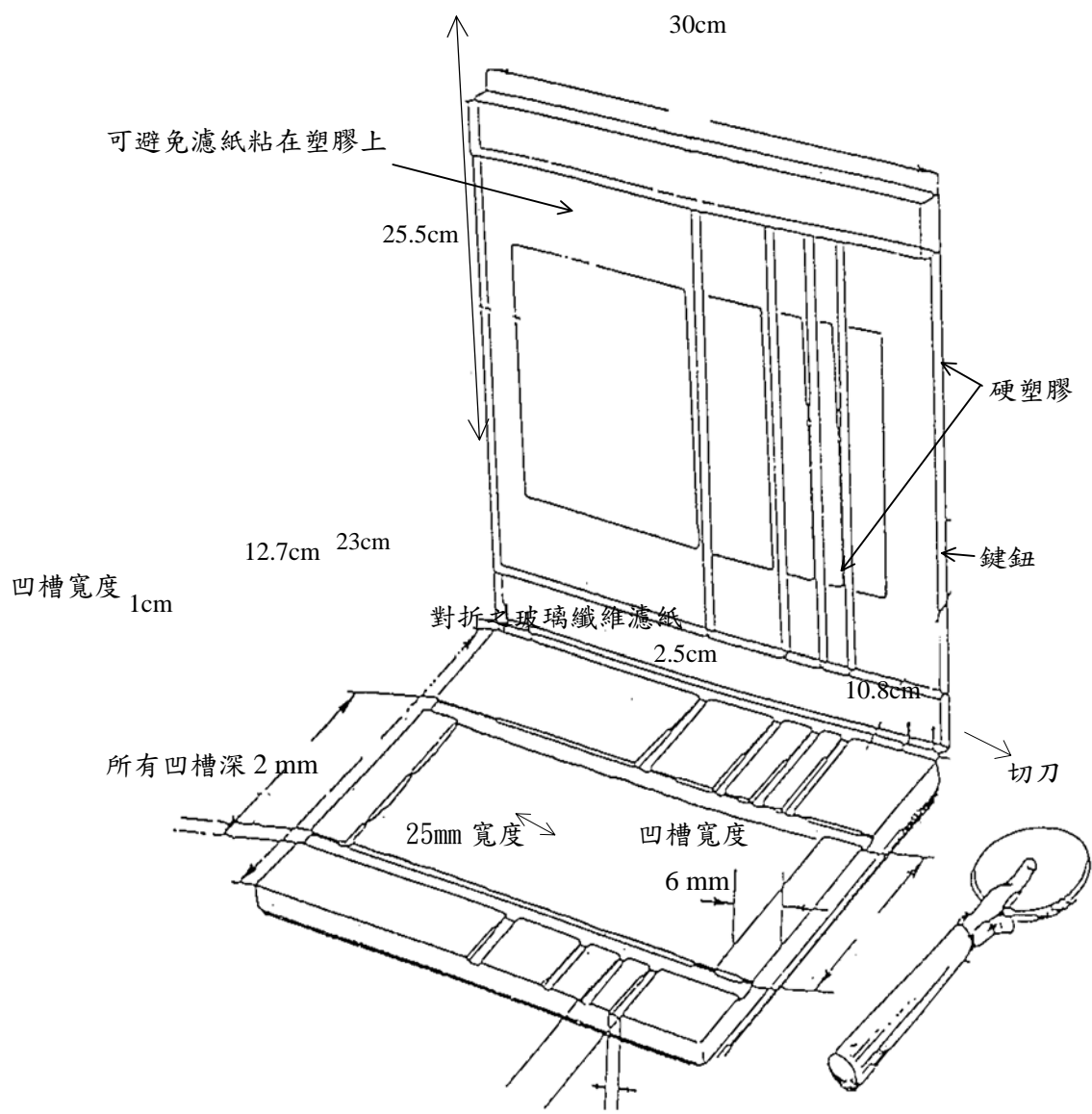


圖 一

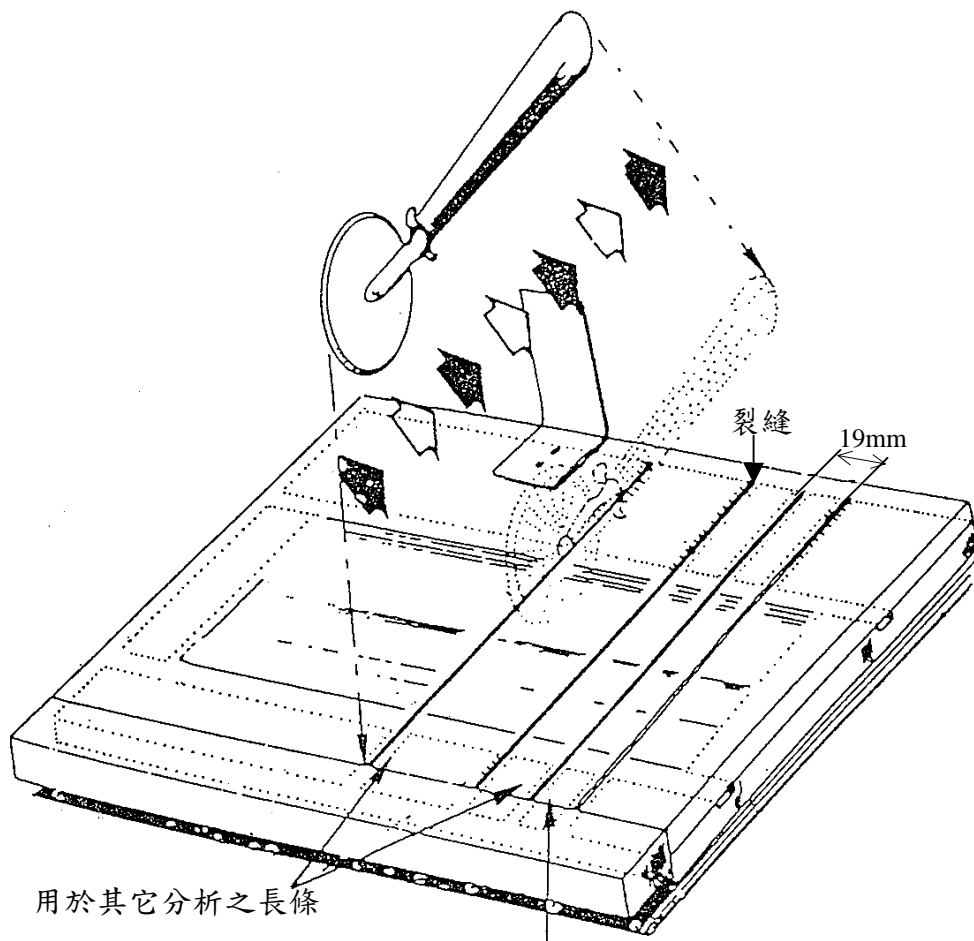


圖 二

