

鉻化砷酸銅防腐劑處理過木材中鉻、砷、銅含量之檢測方法

中華民國 97 年 1 月 15 日環署檢字第 0970004880 號公告

自中華民國97年5月15日起實施

NIEA T304.20B

一、方法概要

本方法使用攜帶式 X-射線螢光光譜儀 (Field portable X-ray fluorescence, 以下簡稱 FPXRF), 於現場快速檢測經鉻化砷酸銅 (Chromated Copper Arsenate; CCA) 處理過木材中鉻、砷、銅之濃度。若檢測結果其中任一元素平均測值大於 100 mg/kg 時, 即可逕行判定該木材為經鉻化砷酸銅處理之木材, 無須再採樣進行實驗室檢測; 但檢測結果, 若各元素的平均測值均小於 100 mg/kg 或實驗室因未備有 FPXRF 設備, 無法執行現場快速檢測時, 則需依六、採樣及保存規定, 將樣品送回實驗室檢測。樣品先經消化處理後, 再以感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP/AES)或原子吸收光譜儀進行分析。

二、適用範圍

本方法適用於測定經鉻化砷酸銅防腐劑處理過木材中鉻、砷、銅含量之檢測。

三、干擾

- (一) FPXRF 分析之干擾：參考「土壤和底泥中元素濃度快速篩選方法—攜帶式 X-射線螢光光譜儀分析法 (NIEA S322)」。
- (二) 水分含量：木材樣品中水分含量將會是一個主要誤差來源。為降低此類誤差來源, 須先將樣品烘乾, 乾燥方式可使用對流式 (Convection) 烘箱。
- (三) 感應耦合電漿原子發射光譜法之干擾：參考「感應耦合電漿原子發射光譜法 (NIEA M104)」。
- (四) 原子吸收光譜儀之干擾：參考「火燄式原子吸收光譜法 (NIEA M111)」, 「石墨爐式原子吸收光譜法 (NIEA M113)」

四、設備與材料

- (一) FPXRF 光譜儀：基本配備包括 X-ray 射源、樣品置放盒、X-ray 偵測器、數據處理及控制系統。
- (二) 粉碎機：可粉碎木材樣品至 9 mesh (2.0 mm), 不鏽鋼材質。

- (三) 壓錠機：木材樣品粉碎後，壓錠用。
- (四) 加熱板。
- (五) 微波消化裝置：參考「沉積物、污泥及油脂中重金屬元素總量之檢測方法－微波消化原子光譜法 (NIEA R355)」。
- (六) 感應耦合電漿原子發射光譜儀：參考「感應耦合電漿原子發射光譜法 (NIEA M104)」。
- (七) 原子吸收光譜儀：參考「火鋸式原子吸收光譜法 (NIEA M111)」及「石墨爐式原子吸收光譜法 (NIEA M113)」。
- (八) 篩網：32 mesh (0.5 mm)、9 mesh (2.0 mm) 不鏽鋼、尼龍或同級品。
- (九) 烘箱：熱風循環式、可維持溫度 $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。
- (十) 分析天平：可精秤至 0.1 mg。
- (十一) 刀片：市售美工刀片。

五、試劑

- (一) 試劑水：比電阻 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 之純水。
- (二) 濃硝酸 (HNO_3)：試藥級。
- (三) 標準儲備溶液 (Standard stock solution)：使用市售經確認濃度之 1000 mg/L Cu、Cr 及 As 等元素之標準儲備溶液。
- (四) Cu、Cr、As 混合標準溶液：，取 10.0 mL Cu、Cr 及 As 標準儲備溶液，移入 100 mL 量瓶內，以 0.15% 硝酸水定容至刻度。

六、採樣及保存

- (一) 利用 FPXRF 執行木材中鉻、砷及銅之檢測時，須視現場情況依木材之尺寸、用途、目的等的不同，採用如下表所示方式，計算木材之採樣及檢測比例，或依採樣計畫書規定辦理。木材數量之計算，不足 1 支者，無條件進位為整數。

木材數量	採樣及檢測比例
100 支 (含) 以下	10%
超過 100 支以上部分	5%

- (二) 若以 FPXRF 測定發現各元素之平均測值均小於 100 mg/kg，或因

實驗室未備有 FPXRF 設備時，則需於現場另行採樣後攜回實驗室檢測。木材先除去表面灰塵，避開防腐劑無法滲入之木心部分，在木材同一切面任選 2 點，以刀片削下表面約 5mm 厚度之木材削片，混樣成為一重量約為 5g 的樣品。貯存於塑膠或玻璃瓶中密封以備分析，最長保存期限 6 個月。

七、步驟

(一) X-射線螢光光譜儀檢量線之製備：

1. 秤取約 3 g 未經防腐劑處理之木材削片，在 $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 之烘箱中乾燥 2 小時。
2. 使用研磨機研磨及通過 32 mesh (0.5 mm) 篩網。
3. 準備 6 個 10 mL 之燒杯，分別置入 150 mg 研磨過篩之木粉。
4. 在各燒杯中分別加入 0.5 mL 不同濃度之檢量線標準溶液 (含 0 點及 5 個濃度值)，攪拌混合後，在 $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱內乾燥至恆重。或另亦可購買市售已知各元素濃度之木粉標準品作為檢量線用試料。
5. 將各個配製的試料放入壓錠機內製作成圓錠 (pellet)。
6. 將圓錠放置在 X-射線螢光光譜儀之樣品承裝盒內，依 FPXRF 操作條件製作鉻、砷及銅之檢量線。

(二) 以 FPXRF 現場篩選：

1. 儀器校正：依照廠商之操作手冊或標準作業程序執行相關校正程序。
2. 在現場以攜帶式 X-射線螢光光譜儀 (FPXRF) 檢測，在木材同一切面任選 2 點，檢測時間各為 120 秒，並求各元素測值之平均值，若鉻、砷及銅三元素中任一元素平均值大於 100 mg/kg 時，則不需在現場採樣，即可逕行判定該木材為經鉻化砷酸銅處理之木材；若各元素之平均測值均小於 100 mg/kg 時，則需依六、採樣及保存規定，將樣品送回實驗室檢測。

(三) 實驗室檢測：

1. 為使木材樣品均勻化，將混樣樣品後全部置入烘箱在 $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 乾燥 2 小時，再將樣品全部粉碎使通過 9 mesh (2.0mm) 篩網，貯存於塑膠或玻璃瓶中密封以備分析。
2. 利用 XRF 檢測：依照廠商之操作手冊或標準作業程序執行相關校

正程序。將製備完成（已粉碎通過 9 mesh2.0 mm 篩網）之樣品，以壓錠機製作成適當大小之圓錠，於實驗室中以 XRF 進行檢測。檢測時間各為 120 秒，若檢測鉻、砷及銅三元素中任一元素平均值大於 100 mg/kg 時，即可逕行判定該木材為經鉻化砷酸銅處理之木材；若各元素平均測值均小於 100 mg/kg，則需依下述步驟進行消化及分析。

3. 消化及分析：取已經粉碎之木材樣品 0.5g，依公告方法 NIEA R355 或 NIEA R353 進行消化，定量體積後，以感應耦合電漿原子發射光譜儀或原子吸收光譜儀分析。

八、結果處理

- (一)由 X-射線螢光光譜儀讀出元素濃度值；以 mg/kg 單位表示。
- (二)以感應耦合電漿原子發射光譜儀或原子吸收光譜儀測定時，其鉻、砷、銅之濃度計算方式如下：

$$\text{木材中鉻、砷、銅之濃度計算 (mg/kg): } \frac{A \times V}{W}$$

A：由檢量線求得各元素之濃度 (mg/L)

W：樣品重 (g)

V：樣品消化液之體積 (mL)

九、品質管制

- (一)XRF 檢測：

1. 能量校正查核：為確認 FPXRF 儀器的解析度及穩定度是否在可容許範圍內，應執行能量校正查核。能量校正查核頻率應該與儀器所提供之建議一致，於每個工作天開始使用儀器時，或在更換電池後及每個工作天儀器結束操作前，或當儀器操作者發現儀器訊號有漂移現象時，皆需要作能量校正查核工作。
2. 校正確認查核：可使用校正確認查核樣品來檢查儀器的準確性，和評估待測物分析時的穩定性和一致性。這個校正確認查核樣品應該在每個工作天開始分析前、真實樣品分析期間和每個工作天分析完成時，皆需執行校正確認查核樣品分析。以 NIST 或其他 SRM 來執行校正確認查核時，可接受範圍為測量值與真值的相對誤差值 (%D) 應在 ±20% 以內，假如測量值是落在這個範圍外，則查核樣品應重新分析。若測量值連續落在可接受範圍外，則儀器應該被重新校正。

3.重複分析：同一批次或 10 個樣品做一次重複分析，若同時有不同基質的樣品時，每種基質的樣品均需進行重複分析，相對差異百分比應小於 20 %。

(二) 依據所使用設備參考公告方法 NIEA R353、R355、M104、M111、M113 之規定辦理。

十、精密度與準確度：單一實驗室以 ICP-OES 執行 AWPA 參考標準木材樣品檢測之精密度與準確度是，結果如表一。對真實樣品之測定平均值、添加回收率、添加回收率標準偏差，結果如表二。

十一、參考資料

(一) 經濟部標準檢驗局『經防腐劑處理之木材中鉻、砷、銅含量之測定方法』，第 1 版，96 年 3 月。

(二) AWPA Standard A9-01, Standard Method for Analysis of Treated Wood and Treating Solution by X-Ray Spectroscopy, American Wood Preserves' Association, 2006

(三) 行政院環境保護署，土壤和底泥中元素濃度快速篩選方法—攜帶式 X-射線螢光光譜儀分析法 NIEA S322，2006。

(四) 行政院環境保護署，污泥及沉積物中重金屬檢測方法—酸消化法 NIEA R353，2002。

(五) 行政院環境保護署，沉積物、污泥及油脂中重金屬元素總量之檢測方法—微波消化原子光譜法 NIEA R355，2002。

(六) 行政院環境保護署，感應耦合電漿原子發射光譜法，NIEA M104，2003。

(七) 行政院環境保護署，火燄式原子吸收光譜法 NIEA M111，2001。

(八) 行政院環境保護署，石墨爐式原子吸收光譜法 NIEA M113，2003。

註 1：實驗室人員應減少或消除廢棄物的量或毒性，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 2：暴露在過量 X- 輻射線對人體健康有危害性。操作者需做適當防護措施以避免身體暴露於一次輻射、二次輻射及散射輻射。X- 射線光譜儀應依據行政院原子能委員會「游離輻射防護法」及「游離輻射防護安全標準」等規定操作。

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 單一實驗室對經鉻化砷酸銅處理之木材樣品 (AWPA item D) 之準確度與精密度 (6 重複分析)

分析元素	As	Cr	Cu
波長(nm)	189.042	267.716	219.226
參考值 (mg/kg)	3257	3224	1917
測值平均值 (mg/kg)	2838	3232	1872
平均回收率%	87	100	98
準確度%	79.6~94.7	92.5~107.9	90.0~105.4
精密度%	4.3	3.8	4.0

表二 單一實驗室對真實樣品測值平均值、添加回收率、添加回收率相對標準偏差 (n=3)

	分析元素	As	Cr	Cu
	波長(nm)	189.042	267.716	219.226
	測值平均值 (mg/kg)	2816	3422	2098
樣品 1	添加回收率%	113、102、102	104、97、94	103、95、92
	添加回收率相對標準偏差	0.04	0.03	0.04
	測值平均值 (mg/kg)	2917	3944	2339
樣品 2	添加回收率%	102、92、109	90、80、100	97、90、100
	添加回收率相對標準偏差	0.05	0.05	0.03
	測值平均值 (mg/kg)	1753	2950	476
樣品 3	添加回收率%	96、91、96	81、76、85	96、92、93
	添加回收率相對標準偏差	0.03	0.04	0.02

表一、表二樣品依據 NIEA R353 消化後以 ICP-AES 檢測。

表二樣品添加方式為 1000mg/L 添加 2mL，樣品消化液最後定量至 50mL。