

土壤及底泥中砷檢測方法—砷化氫原子吸收光譜法

中華民國101年6月21日環署檢字第1010052457號公告

自中華民國101年7月31日生效

NIEA S310.64B

一、方法概要

樣品以過氧化氫氧化分解有機質後，以 9.6 M 鹽酸萃取，經碘化鈉或碘化鉀還原為三價砷，再經氫硼化鈉還原為砷化氫，此砷化氫經由氣體載送至原子吸收光譜儀，於波長 193.7 nm 處定量之。

二、適用範圍

本方法適用於土壤及底泥中砷含量之檢測。

三、干擾

由於砷及其化合物均具揮發性，在前處理時應小心，以避免揮發而漏失。使用連續式氫化物產生器，應小心樣品交叉污染的干擾。

四、設備及材料

- (一) 木槌。
- (二) 標準篩：2 mm (10 mesh)、0.250 mm (60 mesh) (必要時 0.150 mm (100 mesh))。
- (三) 乾燥設備：烘箱（能控溫在 $30 \pm 4^{\circ}\text{C}$ 者）或冷凍乾燥器。
- (四) 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 0.250 mm (必要時 0.150 mm) 且容易清理者。
- (五) 加熱板：能控溫在 100 至 120°C 者。
- (六) 水平振盪器：能控制振盪頻率在 120 至 180 rpm 者。
- (七) 原子吸收光譜儀附有氫化物產生器之裝置（註 1）。光源使用砷中空陰極燈管或無電極放電式燈管，偵測波長選在 193.7 nm 處。在原子吸收光譜儀燃燒器上端設置排氣罩，抽氣以除去火焰中的薰煙及蒸氣。
- (八) 分析天平：可精秤至 0.1 mg 者。
- (九) 濾紙：Whatman No.40 或同級品。

五、試劑

所有檢測時使用的試劑化合物除非另有說明，否則必須是分析級試藥。若須使用其他等級試藥，在使用前必須要確認該試劑的純度足夠高，干擾物最少，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) 過氧化氫 (H_2O_2)，30 %。
- (三) 濃鹽酸。
- (四) 鹽酸溶液，9.6 M：將 400 mL 濃鹽酸加入約 80 mL 的試劑水中，以試劑水稀釋至 500 mL。
- (五) 碘化鈉溶液，10%：溶解 10 g 碘化鈉 (NaI) 於試劑水中，以試劑水稀釋至 100 mL。
- (六) 碘化鉀溶液，10%：溶解 10 g 碘化鉀 (KI) 於試劑水中，以試劑水稀釋至 100 mL。
- (七) 維他命 C，5%：溶解 5 g 維他命 C (Ascorbic acid) 於試劑水中，以試劑水稀釋至 100 mL。
- (八) 硼氫化鈉溶液，4%：溶解 4 g 硼氫化鈉 (NaBH_4) 於 100 mL 之 10%(w/v) 氫氧化鈉溶液中，使用前配製。
- (九) 砷儲備溶液：購買經濃度確認之標準品或精秤 1.320 g 純度 99.9% 以上之三氧化二砷 (As_2O_3)，放入 1,000 mL 量瓶內，加入 100 mL 4 % (w/v) 氫氧化鈉溶液，使之溶解後，再以 20 mL 之濃鹽酸酸化後，以試劑水稀釋至刻度；1.00 mL = 1.00 mg As。
- (十) 砷中間溶液：精取 1.0 mL 砷儲備溶液置於 100 mL 量瓶內，加入 1.5 mL 濃鹽酸後以試劑水稀釋至刻度；1.00 mL = 10.0 μg As。
- (十一) 砷標準溶液：精取 1.0 mL 砷中間溶液置於 100 mL 量瓶內，加入 1.5 mL 濃鹽酸後，以試劑水稀釋至刻度；1.00 mL = 0.1 μg As。

六、採樣及保存

- (一) 樣品採集必須視樣品種類，依據「土壤採樣方法 (NIEA S102)」或「底泥採樣方法 (NIEA S104)」規定執行，所採集樣品必須具有代表性。
- (二) 土壤樣品預處理方式除依照「土壤採樣方法 (NIEA S102)」外，亦可參考「土壤檢測方法總則 (NIEA S103)」，使樣品全部通過 2 mm (10 mesh) 標準篩，再充分混合均勻裝入樣品瓶中。

- (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。
- (四) 樣品瓶必須先用清潔劑、酸及試劑水洗淨，使用塑膠或玻璃容器均可。樣品於室溫下保存，最長保存期限 180 天。

七、步驟

(一) 樣品前處理

1. 為使樣品均勻化、增加表面積及提高反應效率，應再研磨樣品使通過 0.250 mm 篩網 (60 mesh) (必要時可使通過 0.150 mm (100 mesh) 篩網)。
2. 秤取適量已均勻化樣品，依照「土壤及底泥水分含量測定方法—重量法 (NIEA S280)」測定水分含量。
3. 另取已均勻化樣品約 1 g，置於 100 mL 三角錐瓶中，加入 5 mL 30% 過氧化氫後，將三角錐瓶置於加熱板上，加熱至近乾，然後冷卻至室溫。
4. 加入 5 mL 30% 過氧化氫，重複七、(一) 3 加熱及冷卻步驟。再加入 10 mL 30% 過氧化氫，並重複七、(一) 3 加熱及冷卻步驟以分解樣品中之有機質。
5. 加入 9.6 M 鹽酸溶液 30 mL，以水平震盪器振盪 1 小時後，於室溫下靜置 24 小時，使固液相達到平衡。
6. 消化液以濾紙過濾，並以試劑水定量至 50 mL (V_1)，取出 10 mL 或適量體積 (V_2) 置於測砷用之反應瓶中。
7. 加入 11 mL 濃鹽酸。
8. 加入 0.5 mL 10% 碘化鈉或碘化鉀溶液，以試劑水定量至 50 mL (V_3) 後靜置 1 小時，使砷還原為三價。(註 2)

(二) 檢量線製備

精取適量之砷標準溶液，配製一個空白和至少五種濃度之檢量線標準溶液，例如取 0.0、0.25、0.5、1.0、2.5、5.0 mL 之 100 $\mu\text{g/L}$ 砷標準溶液，依七、(一) 7~8 步驟操作，如由上述方法製備所得之檢量線標準溶液，其砷濃度分別為 0.0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0

μg/L。依七、(三)之儀器測定程序分別測定檢量線標準溶液之吸光度，並繪製吸光度與砷濃度(μg/L)之檢量線。

(三) 樣品分析

1. 使用連續式氫化物產生器者，依據儀器操作使用說明上機；使用批次式氫化物產生器者，於溶液中加入 6 mL 4% 硼氫化鈉溶液，此時即有砷化氫生成，迅速連接反應瓶至通氣裝置上機。
2. 依據儀器操作使用說明，使用原子吸收光譜儀於波長 193.7 nm 處測定砷之吸光度，並由檢量線求得砷濃度。(限於使用批次式氫化物產生器者，若使用連續式氫化物產生器，請依據儀器使用說明操作)

八、結果處理

$$\text{土壤或底泥中砷濃度 (mg/kg)} = \frac{A \times (V_3/1000) \times F \times (V_1/V_2)}{W \times 100 / (100 + W_{H_2O})}$$

A：檢量線求得之砷濃度(μg/L)

F：上機測試時之稀釋倍數

V₁：消化液過濾後定量體積(mL)，V₁ = 50 mL。

V₂：消化液定量至 V₁ 後的取樣體積(mL)。

V₃：消化液加入碘化鈉或碘化鉀溶液後定量體積(mL)，V₃ = 50 mL。

W：樣品取樣量(g)

W_{H₂O}：樣品之水分含量(%) (水分含量以乾基為基準)

九、品質管制

- (一) 檢量線：每次樣品分析前應重新製作檢量線，其線性相關係數(r值)應大於或等於 0.995。檢量線製作完成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 ±20% 以內。
- (二) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行一次檢量線查核，以檢量線中間濃度附近的標準溶液進行，其相對誤差值應在 ±20% 以內。
- (三) 空白樣品分析：每 20 個樣品應至少執行 1 個空白樣品分析，若

每批次樣品數少於 20 個，則每批次仍應執行 1 個空白樣品分析，空白樣品分析值應小於二倍方法偵測極限。

(四) 重複樣品分析：每 20 個樣品應至少執行 1 個重複樣品分析，若每批次樣品數少於 20 個，則每批次仍應執行 1 個重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。

(五) 查核樣品分析(註 3)：每 40 個樣品應至少執行 1 個參考標準樣品(至少為 CRM 等級)分析，若每批次樣品數少於 40 個，則每批次仍應執行 1 個參考標準樣品分析，其回收率應在 70~130%。

(六) 添加樣品分析：每 20 個樣品應執行 1 個添加樣品分析，若每批次樣品數少於 20 個，則每批次仍應執行 1 個添加樣品分析(註 4)。另外每 20 個樣品應再取一已經消化萃取上機前之樣品溶液執行添加，若每批次樣品數少於 20 個，則每批次仍應取一已經消化萃取上機前之樣品溶液執行添加，其添加回收率應在 75~125%。

十、精密度與準確度：

國內單一實驗室以參考標準樣品進行檢測，分析結果之精密度與準確度如表一。

十一、參考資料

(一) 行政院環境保護署，土壤中重金屬標準檢驗方法之建立，EPA-79-004-01-029，中華民國 89 年。

(二) Barth, D.S., Starks, T.H., Sediment sampling quality assurance user's guide, U.S.EPA/600-4-85/048, July 1985.

註 1：建議所使用之原子吸收光譜儀應含有背景校正裝置。

註 2：本步驟亦可能因儀器廠牌的不同，需使用下述方法：加入約 5 mL 10% 碘化鉀溶液，充分混合後靜置 10 分鐘，再加入約 2.5 mL 5% 維他命 C(Ascorbic acid)，以試劑水定量至 50 mL，靜置約一小時後上機。

註 3：執行查核樣品分析時，得以 40 個樣品數為一個分析批次，不足 40 個樣品則仍以 1 個批次計。

註 4：國內單一實驗室添加回收率範圍在 70~130%。

註 5：本檢測方法產生之廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。

表一 國內單一實驗室參考標準樣品分析之精密度與準確度

	土壤參考樣品 NIST 2709	土壤參考樣品 LGC 6141	底泥參考樣品 CRM015	底泥參考樣品 CRM016	底泥參考樣品 CRM008
分析次數	17	32	8	8	4
分析值 (mg/kg)	15.9 ± 1.2	12.7 ± 0.6	7.51 ± 0.387	7.79 ± 0.162	15.0 ± 0.472
確認值 (mg/kg)	17.7 ± 0.8	13.2 ± 3.5	6.60 ± 0.433	7.76 ± 0.439	14.1 ± 0.758

註 1：參考標準樣品確認值係以下列分析方法確認：NIST 2709：INAA；CRM015、CRM016、CRM008：GFAAS。

註 2：資料來源：行政院環保署環境檢驗所，儀器使用自動化連續流動式氫化物原子吸收光譜儀。