

海水中鎘、鈷、銅、鐵、錳、鎳、鉛及鋅檢測前處理方法

— 鉗合離子交換樹脂濃縮法

中華民國 92 年 11 月 25 日環署檢字第 0920085408 號公告

自中華民國 93 年 2 月 25 日起實施

NIEA W308.22B

一、方法概要

海水基質複雜，欲測定其中之鎘、鈷、銅、鐵、錳、鎳、鉛及鋅等元素，應將干擾之鹽類分離，並進行預濃縮處理，使待測元素的濃度提高。測溶解性金屬 (Dissolved metals) 係將水樣過濾後，調 pH 至 6.5，通過一含 iminodiacetate 官能基之鉗合離子交換樹脂管柱，使待測元素吸附於樹脂上，經 2 M 硝酸沖提，所得去鹽之濃縮液，再以適當之重金屬檢測儀器分析方法進行檢測。如欲測定水樣之總金屬 (Total metals) 時，應將上述過濾後之殘留物，以其他合適之方法檢測其中之金屬含量後，一併加計之。採用本方法檢測時，應特別注意採樣時可能發生的污染與分析過程中各項試藥的純度。

二、適用範圍

- (一) 本方法適用於海水及感潮河口水 (鹽度範圍 1 – 40 ppt) 中鎘、鈷、銅、鐵、錳、鎳、鉛及鋅等元素之前處理。
- (二) 測定水樣中總金屬時，應將過濾後之殘留物，以其他合適之方法檢測其中之金屬含量後，一併加計之。過濾後殘留物之萃取、消化與分析請參考環保署公告之重金屬檢測方法，如：NIEA S321 (王水消化)、NIEA R355 (微波消化)、NIEA A301 (硝酸或混酸消化) 等方法 (註 2)。

三、干擾

- (一) 最後濃縮液之基質相當於約 1.5 M 硝酸，及少量之鎂、鈣、銨離子。此少量之鎂、鈣、銨離子對火燄式原光法干擾不大，但對電熱式原子吸光法則不可忽略。選擇火燄式原子吸光法製作檢量線時，可將標準溶液製備於 1.5 M 硝酸中，但選擇電熱式原子吸光法製作檢量線時，應另行準備匹配的空白基質液作配製標準溶液之用。

- (二) 水樣中若有某些穩定常數極高之錯合物或膠體，測值可能會稍微偏低。受高度污染之河口水，若含有大量有機物質或清潔劑時，也可能會降低樹脂交換能力。當檢驗目的必須消除此類干擾時，則過濾後的水樣應另擇合適之消化程序後，再依本方法操作。
- (三) 採樣瓶應避免金屬零件（如銅扣、銅環、鍍鋅鋼片等）或油漆，以免水樣被污染。
- (四) 空氣中微塵為污染的重要來源（特別是鐵、鉛、鋅），操作時應選擇空氣品質良好之實驗場所，空氣品質是否良好可以試劑空白之測值判定。

四、設備及材料

- (一) 濃縮管柱：管柱之尺寸應可容納 2 g 樹脂，如圖一（a）所示。如採用 Bio-Rad Laboratory（USA）所生產 PP 材質經濟型層析管柱（Poly-prep，型號為 731-1550），該管柱為漏斗狀，底部有支撐樹脂粒之濾片，或其他廠牌之同級品。
- (二) 試劑容器：本方法使用之試劑應裝入特定材質之容器中（如硼矽玻璃、聚丙烯、鐵氟龍等材質，避免使用鈉玻璃、聚乙烯材質），容器均應事先酸浸，再以純水清洗。

五、試劑

- (一) 試劑水：二次蒸餾水（DDW）或 Milli-Q 純水。當水樣中待測元素濃度極低時（ $1\ \mu\text{g/L}$ 以下），可用次沸點蒸餾水（SBDW，Sub-boiling distilled water）。
- (二) iminodiacetate 官能基樹脂：100 ~ 200 Mesh，可採用 Bio-Rad Laboratory（USA）生產之 Chelex-100 鈉基（Sodium form）鉗合離子交換樹脂或其他廠牌之同級樹脂。
- (三) 硝酸，2 M：自行次沸點蒸餾之硝酸或使用超純度硝酸（規格如註 3），取 125 mL，以試劑水稀釋至 1L。
- (四) 氨水，2 M：超純度氨水（規格如註 4），取 135 mL，以試劑水稀釋至 1L。

- (五) 順丁烯二酸銨緩衝溶液 (Ammonium maleate buffer)：將 58 g 順丁烯二酸 (Maleic acid) 溶於 700 mL 之試劑水中，先以濾紙去除雜質，再加入氨水使 pH 調至 6.5，稀釋至 1 L。此溶液仍可能含重金屬雜質，須將其以慢速 (< 2 mL/min) 通過經七、步驟 (一) 製備之大型樹脂管柱 (內裝 10 g 樹脂)，將最先 50 mL 流出液棄去，收集其餘的流出液。
- (六) 醋酸銨緩衝溶液 (Ammonium acetate buffer)：將 57 mL 冰醋酸置於 1 L 燒杯內，加入 700 mL 試劑水，以氨水調整其 pH 至 5.5，稀釋至 1 L。此溶液也須使用上述已製備的樹脂管柱予以淨化。
- (七) 水樣吊瓶：體積為 1 - 2 L 之聚丙烯瓶 (PP 材質) 或寶特瓶 (PET 材質)。瓶外應標明體積或刻度線 (體積為事先標定並刻劃，例如 1 L、1.25 L 或 2 L 等)。使用前，每瓶先裝入 30 mL 順丁烯二酸銨緩衝溶液，以矽膠塞封口備用。樣瓶底座須繫上繩索以便懸吊。

六、採樣及保存

- (一) 船上採樣：採用無污染採水瓶 (例如：使用 General Oceanics Inc. Miami, FL, USA 出品的 GoFlo 瓶，型號 # 1080, 2.5 L)，可懸掛在輪盤式採水器上，或不鏽鋼纜上。採水瓶在實驗室以弱酸及試劑水清洗封好。入水後，其瓶口閥的設計在當到達十米水深或預定深度的壓力下可自動打開，採樣後按控制器 (或以訊錘) 關閉瓶口閥，即採得指定深度之水樣。如採用其他廠牌型式的採水瓶，應先確認不會造成銅、鐵、鉛、鋅之污染。
- (二) 表水採樣：可用塑膠質的表水採樣器採樣。以塑膠繩連接，先拋入水中盛樣傾倒沖洗數次。
- (三) 過濾：採樣後，以 0.45 μm 濾膜過濾。使用之濾膜及過濾器應以試劑水清洗，所得之清洗液作為設備空白。如現場不便過濾，應儘速在一日內送至實驗室過濾。如欲測定水樣金屬元素之總量時，應將上述過濾後之殘留物與濾紙取下，將濾紙小心包好後，置入樣品瓶內，冷藏保存，並依二、適用範圍 (二) 之方法分析。
- (四) 保存：過濾後水樣可逕行依七、步驟 (二) 進行沖提濃縮前處理；如不能立即進行沖提濃縮處理，水樣應加適量之濃硝酸使 pH 值

小於 2（每公升水樣約加入 3 毫升 1+1 濃硝酸），存於聚丙烯質的瓶中，可保存六個月。

七、步驟

（一）濃縮管柱製備

將 2 g 樹脂裝填於濃縮管柱中，並依下述順序淋洗，淋洗以小體積分段操作（Stepwise elution）為原則，即每次加入淋洗液後，靜置俟液面降至樹脂床頂端時（小心不要讓管柱乾掉），再加下一批次淋洗液。淋洗過程為：

1. 3 mL 2 M 硝酸，分三次每次 1 mL（用以清除雜質，並將樹脂之交換基轉為氫型，此時樹脂床體積會縮小）。
2. 10 mL 試劑水，分為五次每次 2 mL（用以沖洗管柱中殘存酸）。
3. 3 mL 2 M 氨水，分三次每次 1 mL（用以轉換樹脂之交換基為銨型，此時樹脂床會膨脹）。
4. 10 mL 試劑水，分五次每次 2 mL（用以沖洗管柱中殘存氨水）。
5. 25 mL 試劑水，分五次每次 5 mL（最後沖洗）。

淋洗完畢後，將管柱以矽膠塞封口備用。如為現場濃縮使用，則以有孔矽膠塞封口，配上通氣膠管，夾型閥等，組成一串套件，並將整組管柱裝入 PP 塑膠袋中封口備用，如圖一（b）所示。

（二）水樣前處理

採樣後，水樣如立即進行沖提濃縮處理，可逕依下述步驟進行前處理；如未立即進行沖提濃縮處理，因水樣已加適量之濃硝酸使 pH 值小於 2 保存，須先加入適量的氨水，將 pH 值調回中性附近，再依下述方法進行前處理。

1. 樣品濃縮

取 1000 mL 或適量之水樣，選擇下列方法之一處理：

- （1）現場濃縮法：將過濾後水樣直接注入裝有 30 mL 順丁烯二

酸銨緩衝溶液 (pH = 6.5) 的水樣吊瓶中，直至瓶口或刻度線 (體積須事先標定，例如 1 L、1.25 L、2 L)。此舉之用意在於使水樣無須另行調整 pH，且減少容器轉移次數，使污染機率降至最低。水樣裝滿後，將樹脂管柱套件組連接妥當，整組瓶及管柱套件倒懸，如圖一 (c) 所示，固定通氣管後，打開夾型閥使水樣通入管柱，控制流速約為 4 mL / 分。當水樣全部通過管柱後，關閉夾型閥，整組管柱套件取下。如在野外操作，應保留塑膠護套，攜回實驗室中適當場所，如平流檯等，予以處理。

- (2) 蠕動馬達濃縮法：將過濾後或已將 pH 值調回中性之水樣，置入裝有 30 mL 順丁烯二酸銨緩衝溶液 (pH = 6.5) 的適當容器中，以蠕動馬達在約為 4 mL/分流速下帶動水樣流經樹脂萃取管柱，並使廢液收集至水盤中，直至水樣完全通過管柱。

2. 管柱流洗

將所有上述之濃縮管柱置於塑膠質試管架上，底部置一塑膠盤。加入定量之流洗液，俟液面降至樹脂床頂端，再注入下一流洗液。管柱流洗之試劑及次數如下：

- (1) 5 mL 試劑水，分五次每次 1 mL (用以沖洗殘存鹽水，淋洗液丟棄)。
- (2) 20 mL 醋酸銨緩衝溶液，分四次每次 5 mL (用以將樹脂上的鈉、鉀、鎂、鈣離子洗出，淋洗液丟棄)。
- (3) 5 mL 試劑水，分五次每次 1 mL (用以將醋酸銨殘液洗出，淋洗液丟棄)。

3. 管柱沖提

於塑膠質試管架上之濃縮管柱下放置 10 mL 刻度之 PP 試管，並使用 8 mL 2 M 硝酸，分四次每次 2 mL，將重金屬沖提，並收集於 10 mL 刻度之 PP 試管中，如圖一 (d) 所示 (因硝酸會使樹脂的空隙緊縮，故加入 8 mL 2 M 硝酸可得到超過 9 mL 沖提液)，最後以 2 M 硝酸定量濃縮液至 10.0 mL，混合均勻。

(三) 方法空白

以空白海水（如註5）1L，依前述七、（二）步驟通過樹脂管柱，所得之回收液上機測定，即得方法空白值。

八、結果處理

略。

九、品質管制

除本方法中六、採樣及保存（三）設備空白及七、步驟（三）方法空白之規定以外，應依上機方法內之品質管制規定執行。

十、精密度與準確度

- （一）如測定對象為近岸海水或感潮河口水（預期濃度範圍在 $1 \mu\text{g} / \text{L}$ 以上，可用火焰式原子吸收光譜儀測定），其準確度之判定，建議以自行配製之添加樣品行之（即選一海水添加已知量重金屬）。
- （二）經本方法前處理後上機時，準確度依所使用之儀器不同而不同。單一實驗室使用電熱式原子吸收儀在低濃度範圍測定。在添加濃度為 $1 \mu\text{g} / \text{L}$ ，濃縮一百倍後，八種元素（Cd、Co、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Zn）之回收率（%）分別為 104 %、96 %、98 %、85 %、97 %、95 %、98 %、96 %。本方法之準確度應可在 80 % 至 120 % 以內，請參考表一。

十一、參考資料

- （一）行政院環境保護署，海水中溶解鎘銅鎳鋅元素分析方法之可行性評估及實驗室間的實測比較，EPA-81-E3S4-09-01, 1992.
- （二）Pai,S.C., T.H.Fang, C.T.A.Chen, and K.L.Jeng, A Low Contamination Chelex-100 Technique for Shipboard Pre-concentration of Heavy Metals in Seawater, Mar. Chem., 29 : 295-306, 1990.
- （三）Pai,S.C., S.D.Huang, and C.C.Hung, Preparation of A Heavy Metal - Removed Seawater, J. of Chin. Chem. Soc., 37 : 535-540, 1990.

(四) Pai, S.C. and H.Y. Chen, Vertical Distribution of Cadmium in Marginal Seas of the Western Pacific Ocean, Mar. Chem., 47 : 81 - 91, 1994.

(五) Pai, S.C., T.C. Chen, G.T.F. Wang, and C.C. Hung, Maleic Acid / Ammonium Hydroxide Buffer System for Preconcentration of Trace Metal from Seawater, Anal. Chem., 62 : 774-777, 1990.

註 1：本檢驗廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。

註 2：本文引用之公告方法之內容及編碼，以環保署最新公告者為準。

註 3：超純度硝酸規格如下 (ppm 或 ug/g)：

鎘 < 0.001、鈷 < 0.001、銅 < 0.001、鐵 < 0.020、錳 < 0.001、鎳 < 0.010、鉛 < 0.001、鋅 < 0.005。

註 4：超純度氨水規格如下 (ppm 或 ug/g)：

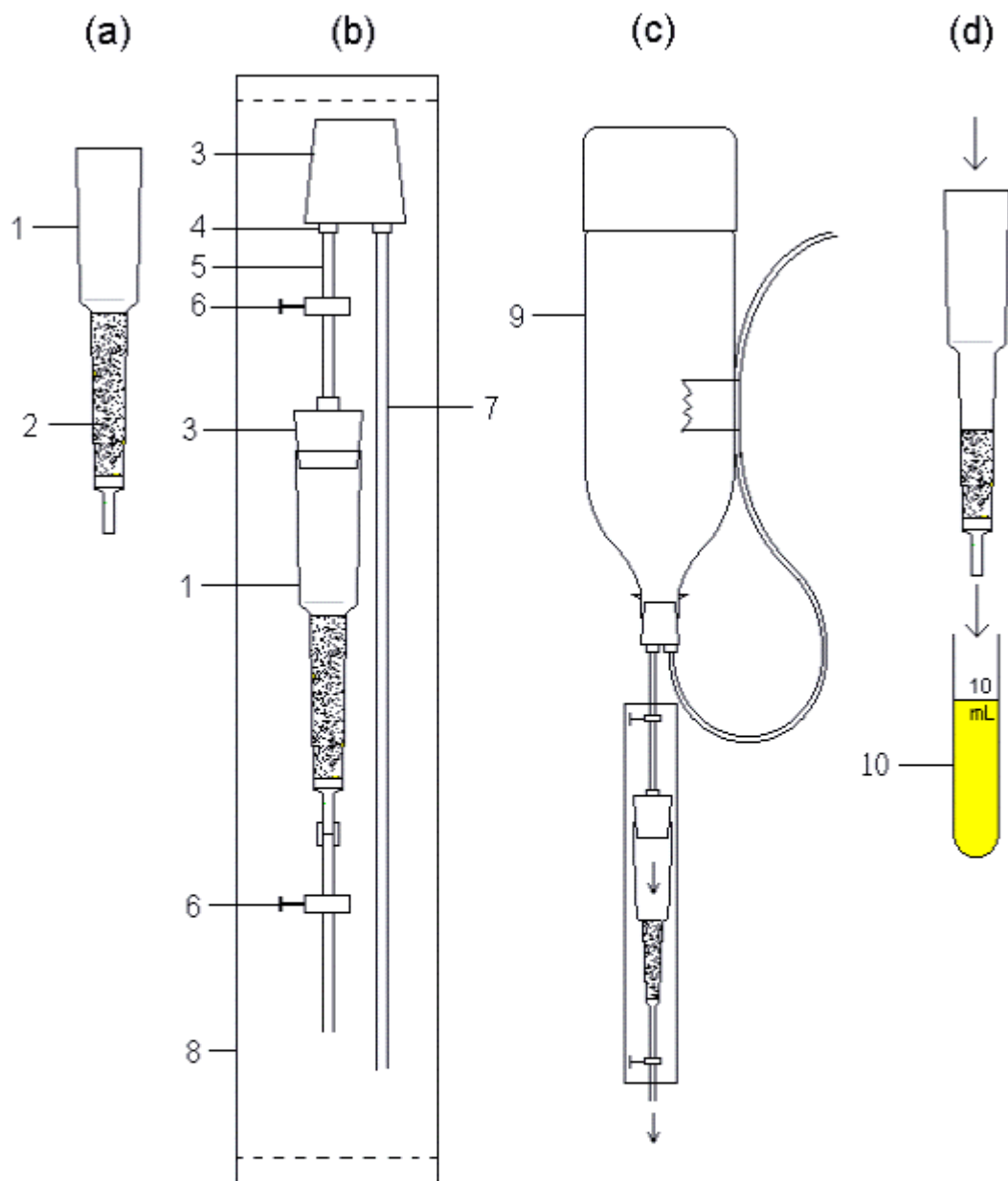
鎘 < 0.001、鈷 < 0.001、銅 < 0.001、鐵 < 0.005、錳 < 0.001、鎳 < 0.001、鉛 < 0.001、鋅 < 0.001。

註 5：空白海水之製備：將海水以 2-5 mL / min 之流速通過經七、步驟 (一) 製備之濃縮管柱串聯 2-3 支或相同步驟製備之大型樹脂管柱 (內裝 10 g 樹脂)，並將最先約 10 倍管柱體積之流出液棄去，收集其餘的流出液備用。

表一 對某一海水水樣之添加與回收及試劑空白之結果

| 元素 | 試劑空白 ($\mu\text{g/L}$) | 未添加海水測值 ($\mu\text{g/L}$) | 添加 $1\mu\text{g/L}$ 元素測值 ($\mu\text{g/L}$) | 回收率 (%) |
|----|-----------------------------|--------------------------------|---|------------|
| Cd | 0.005 | 0.06 | 1.1 | 104 |
| Co | < 0.01 | ND | 0.96 | 96 |
| Cu | 0.02 | 0.77 | 1.75 | 98 |
| Fe | < 0.1 | 2.1 | 3.05 | 85 |
| Mn | 0.01 | 1.45 | 2.42 | 97 |
| Ni | < 0.1 | 0.23 | 1.18 | 95 |
| Pb | < 0.01 | ND | 0.98 | 98 |
| Zn | 0.12 | 5.70 | 6.66 | 96 |

資料來源：Pai ,S.C. et al., Anal. Chem., 62 : 774, 1990.



圖一 Chelex-100 鉗合離子交換濃縮管柱操作圖示(a)裝填樹脂(b)組裝管柱套件
(c) 處理樣本 (d)沖提與回收

- 1-聚丙烯管柱(Econo-column) 2-Chelex-100樹脂 3-矽膠塞
 4-聚丙烯連接頭(nipple) 5-矽膠管 6-夾型閥 7-通氣膠管 8- 塑膠護套
 9- 樣本吊瓶 10-有10 mL刻度之試管