

溶出程序萃出液中金屬及微量元素檢測方法－酸消化法

中華民國 111 年 12 月 6 日環署授檢字第 1117108540 號公告
自中華民國 112 年 3 月 15 日生效
NIEA R306.14B

一、方法概要

溶出程序萃出液加硝酸混合後加熱迴流消化，經反覆加入硝酸直至消化液顏色變淡或顏色不再變化，繼續加熱至消化液剩少量體積。若以火焰式原子吸收光譜儀 (Flame atomic absorption spectrometer, FLAA) 或感應耦合電漿原子發射光譜儀 (Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP-AES) 分析時，須加入鹽酸繼續迴流，並以試劑水定容；若以石墨爐式原子吸收光譜儀 (Graphite furnace atomic absorption spectrometer, GFAA) 分析時，則加試劑水定容後即可分析。若樣品上機前仍含有固體時須藉由離心、過濾或沉澱去除之。

二、適用範圍

本方法適用於溶出程序（註 1）萃出液中金屬及微量元素檢測，亦可用於水溶液樣品及含有懸浮固體之液體廢棄物。經此酸消化法處理後之樣品可藉由 FLAA、ICP-AES 或 GFAA 分析樣品中金屬，儀器所分別適用之酸消化步驟不可混用。各元素建議使用之分析儀器如下表。

FLAA 或 ICP-AES	GFAA
鋁、砷 ^a 、鋇、鉍、鈣、鎘、鉻、鈷、銅、鐵、鉛、鎂、錳、鉬、鎳、鉀、硒 ^a 、鈉、鉍、鈳、鋅、銻、銀 ^b 、銻	鉍、鎘、鉻、鈷、鉛、鉬、鉍、鈳、砷 ^c 、硒 ^c 、銀 ^c

注意：^a代表僅能用 ICP-AES 分析。

^b以 FLAA 或 ICP-AES 分析時，消化時避免使用鹽酸。

^c請參照「石墨爐式原子吸收光譜法 (NIEA M113.0)」(註 2)。

三、干擾

請參照「石墨爐式原子吸收光譜法 (NIEA M113.0)」、「火焰式原子吸收光譜法 (NIEA M111.0)」及「感應耦合電漿原子發射光譜法

(NIEA M104.0)」三、干擾。

四、設備與材料

- (一) 燒杯：150 mL 或其他適量容積。
- (二) 錶玻璃：有稜紋及無稜紋 2 種。
- (三) 濾紙或離心設備。
- (四) 量筒：100 mL。
- (五) 漏斗。
- (六) 加熱裝置：可調整並控制溫度之加熱板或加熱塊。

五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則至少必須為試藥級。

- (一) 試劑水：電阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。
- (二) 濃硝酸。
- (三) 鹽酸溶液，1+1：1 體積濃鹽酸加入 1 體積試劑水中，混合均勻。

六、採樣與保存

經溶出程序所得之萃出液應儘速分析，否則用於金屬或微量元素分析之萃出液或部分萃出液應以硝酸酸化至 pH 值 < 2 ，貯存於 $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 最長可保存 180 天；惟若萃出液酸化時會產生沉澱，則應取未經酸化萃出液儘速分析。

七、步驟

- (一) 取 100 mL 或適量之萃出液至 150 mL 燒杯內，加入 3 mL 濃硝酸，以稜紋錶玻璃覆蓋燒杯並置於加熱裝置上，溫度控制在 90°C 至 95°C 間，小心蒸發至少量（約 3 mL 至 5 mL）。須小心不使樣品沸騰且不可使燒杯底部有任何乾掉現象（註 3）。冷卻後再加入 3 mL 濃硝酸，以無稜紋錶玻璃覆蓋燒杯，放回加熱裝置上加熱，提高加熱裝置溫度溫和迴流。
- (二) 繼續加熱，重複添加硝酸至消化完全（消化液顏色變淡或持續迴流下外觀已不再變化），燒杯不加蓋或使用稜紋錶玻璃，使體積蒸發至少量（約 3 mL 至 5 mL），但小心不使燒杯底部有任何乾掉現象（註 3）。
- (三) 依所使用分析儀器之不同選擇後續步驟

1. 若以 FLAA 或 ICP-AES 分析

- (1) 冷卻燒杯，加入 10 mL 1+1 鹽酸溶液，蓋住燒杯，迴流 15 分

鐘，以溶解因蒸發產生之沈澱或殘渣。

(2)以試劑水沖洗燒杯及錶玻璃，必要時過濾或離心去除樣品中可能會堵塞霧化器 (Nebulizer) 之矽酸鹽物質及不溶物（過濾前先以稀硝酸沖洗濾紙及過濾設備），以試劑水定容至 100 mL，此即為分析用消化液。

2.若以 GFAA 分析

(1)將燒杯從加熱裝置移開，加入約 10 mL 試劑水，再溫熱約 10 分鐘至 15 分鐘，以增加殘留物之溶解。

(2)移開燒杯，以水沖洗燒杯及錶玻璃，必要時可以過濾或離心去除樣品中矽酸鹽物質或不溶物，以避免干擾物進入石墨爐（過濾前先以稀硝酸沖洗濾紙及過濾設備），以試劑水定容至 100 mL，此即為分析用消化液。

(四) 上述消化液以 FLAA、ICP-AES 或 GFAA 分析樣品中金屬及微量元素濃度，其檢量線之製備、儀器操作及樣品分析，請參照「火焰式原子吸收光譜法 (NIEA M111.0)」、「感應耦合電漿原子發射光譜法 (NIEA M104.0)」或「石墨爐式原子吸收光譜法 (NIEA M113.0)」七、步驟。

(五) 各方法檢量線製備，線性相關係數應大於或等於 0.995。檢量線製備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 ± 10 % 以內。

八、結果處理

$$\text{萃出液中金屬及微量元素濃度 (mg/L)} = A \times F \times \frac{V_1}{V}$$

A：由檢量線求得之金屬及微量元素濃度 (mg/L)

F：稀釋倍數

V：萃出液取樣體積 (mL)

V₁：消化液最終定量體積 (mL)

九、品質管制

(一) 檢量線查核：每批次或每 10 個樣品分析結束時，執行 1 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 ± 10 % 以內。

- (二) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次空白樣品分析，空白分析值應小於 2 倍方法偵測極限。
- (三) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20 % 以內。
- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次查核樣品分析，其回收率應在 80 % 至 120 % 範圍內。
- (五) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次添加樣品分析，其回收率應在 75 % 至 125 % 範圍內。

十、精密度與準確度

單一實驗室以再生粒料環境用途溶出程序 (NIEA R222.1) 進行真實樣品溶出程序之萃出液，使用 ICP-AES 上機檢測之結果如附表。

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA. Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts for Total Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy, Method 3010A, 1992.
- (二) U.S. EPA. Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts for Total Metal for Analysis by GFAA Spectroscopy, Method 3020A, 1992.

註 1：適用之溶出程序如事業廢棄物毒性特性溶出程序 (NIEA R201.1)、再生粒料環境用途溶出程序 (NIEA R222.1)、廢棄物資源化建材溶出特性試驗—以擴散試驗測定成塊廢棄物材料中無機溶出成分 (NIEA R217.1)、廢棄物資源化建材溶出特性試驗—無機成分可溶出量測定 (NIEA R218.1)、廢棄物溶出行為檢驗方法—向上流動滲濾試驗法 (NIEA R219.1)、合成降水溶出程序 (NIEA M205.1) 及海洋環境溶出試驗檢測方法 (NIEA R220.2) 等。

註 2：本文引用之所有公告方法名稱及編碼，以行政院環境保護署最新公告者為準。

註 3：若樣品在加熱過程中乾掉，會降低回收率，則應廢棄並重新消化。

附表 真實樣品溶出程序萃出液檢測結果

元素	焚化再生粒料			轉爐石			還原渣		
	萃出液 濃度 (mg/L)	添加樣品 分析回收 率 (%)	重複樣品 分析相對 差異百分 比 (%)	萃出液 濃度 (mg/L)	添加樣品 分析回收 率 (%)	重複樣品 分析相對 差異百分 比 (%)	萃出液 濃度 (mg/L)	添加樣品 分析回收 率 (%)	重複樣品 分析相對 差異百分 比 (%)
鉛	<0.001	93	0.4	<0.001	90	1.4	0.005	94	0.8
鎘	<0.001	96	0.3	<0.001	91	0.8	<0.001	96	0.4
鉻	0.071	96	0.1	0.005	93	1.0	<0.005	97	0.1
銅	0.204	100	1.1	<0.005	96	0.4	<0.005	99	0.8
砷	0.021	101	0.1	0.004	96	1.2	<0.002	102	0.5
鎳	<0.005	94	0.3	<0.005	90	0.9	<0.005	95	0.9
鋅	0.016	102	0.8	<0.011	97	1.0	0.076	98	0.5
錳	<0.006	94	0.7	<0.006	94	0.9	<0.006	99	1.2
鉬	0.046	97	2.4	<0.003	94	0.8	0.007	98	1.8

註：1.溶出程序方法為再生粒料環境用途溶出程序 (NIEA R222.1)

2.萃出液上機分析方法為感應耦合電漿原子發射光譜法 (NIEA M104.0)

3.重複樣品濃度無法定量時，採用查核樣品之重複分析結果