

溶出程序萃出液中砷檢測方法—連續式氫化物原子吸收光譜法

中華民國 111 年 8 月 11 日環署授檢字第 1117104772 號公告
自中華民國 111 年 11 月 15 日起實施
NIEA R318.13B

一、方法概要

溶出程序萃出液經硝酸／硫酸消化後，使其中之砷先轉變成為五價砷，續以碘化鉀試劑將其還原為三價砷。經由自動化連續流動式氫化物產生裝置，使三價砷與鹽酸及硼氫化鈉試劑進行氫化反應，生成砷化氫，再經由氫氣（或氮氣）載送導入原子吸收光譜儀，於 193.7 nm 波長處測定其吸光度，進行定量。

二、適用範圍

本方法適用於溶出程序萃出液中砷（或總砷）檢測。（註 1）

三、干擾

- （一）高濃度金屬如鉻、鈷、銅、汞、鉬、鎳及銀等會造成分析上之干擾。
- （二）樣品經前處理後所留下之微量硝酸會造成分析上之干擾，故樣品在消化過程中須加熱去除硝酸，直至產生三氧化硫 (SO₃) 白煙為止。
- （三）由於元素砷及其化合物均具揮發性，樣品處理應小心進行，以免砷之逸失。

四、設備與材料

- （一）加熱裝置：可調整溫度之電熱板或加熱消化器。
- （二）原子吸收光譜儀：需具備有氣體流量計、分光器、光電偵測器、自動化控制及數據處理系統，需具有背景校正裝置。
- （三）燈管：砷中空陰極燈管 (HCL)，或無電極放電式砷燈管 (EDL) 及其電源供應器。
- （四）原子化器：不同的儀器廠牌，其規格與形式亦各有異。常見的原子化器有下列幾種，可依適用範圍擇一使用。
 1. 電熱式石英管加熱器：以電熱方式加熱石英管至高溫進行原子化。
 2. 火燄式石英管加熱器：以氫氣與氧氣（空氣）形成之火燄加熱石英管。
- （五）自動化連續流動式氫化物產生裝置：裝置示意如附圖，包含氫化反應系統、氣液分離裝置及樣品注入系統等。將樣品、酸及還原

劑以流動注入的方式混合，反應所生成之砷化氫以氫氣（或氮氣）載送，導入原子化器進行分析。

- (六) 排氣裝置：於原子吸收光譜儀之原子化器上方 15 cm 至 30 cm 處裝設抽氣裝置，用以移除源自原子化器產生的煙霧與蒸氣，以保護分析人員免於毒性氣體的危害。
- (七) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。

五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則至少為分析試藥級。使用之溶液或試劑，可依試藥配製比例製備所需使用體積。

- (一) 試劑水：電阻率 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。
- (二) 濃硝酸。
- (三) 濃硫酸。
- (四) 硫酸溶液，9 M：取 50 mL 濃硫酸加入適量試劑水中，再以試劑水定容至 100 mL。
- (五) 濃鹽酸。
- (六) 鹽酸溶液，10 % (v/v)：取 10 mL 濃鹽酸加入適量試劑水中，再以試劑水定容至 100 mL。
- (七) 稀釋液：取 100 mL 9 M 硫酸溶液及 400 mL 濃鹽酸加入約 400 mL 試劑水中，再以試劑水定容至 1000 mL。
- (八) 碘化鉀（或碘化鈉）溶液：取 20 g 碘化鉀 (KI)（或 18 g 碘化鈉 (NaI)）溶解於 100 mL 試劑水中。
- (九) 硼氫化鈉／氫氧化鈉溶液：取 5 g 硼氫化鈉 (NaBH_4) 及 10 g 氫氧化鈉 (NaOH) 以試劑水定容至 1000 mL，使用前配製。
- (十) 砷標準儲備溶液，1000 mg/L：購買經濃度確認之標準儲備溶液，或溶解 1.320 g 三氧化二砷 (As_2O_3) (註 2) 於含有 4 g 氫氧化鈉之 100 mL 試劑水中，加入 20 mL 濃硝酸，再以試劑水定容至 1L。
- (十一) 砷標準溶液：連續稀釋砷標準儲備溶液製備成 1.0 mg/L 或其他適當濃度之標準溶液，標準溶液以硝酸酸化使含 0.15 % 硝酸，酸應於未加入任何溶液之前加入定量瓶中。

六、採樣與保存

經溶出程序所得之萃出液應儘速分析，否則應以硝酸酸化至 pH 值 < 2 ，惟需先以少量萃出液加硝酸測試，如發現沈澱，則其餘萃出液不應酸化，應儘速分析。酸化樣品貯存於 $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 最長可保存

180 天。

七、步驟

(一) 樣品前處理

1. 取 50 mL 或適量萃出液置於容器中，加入 10 mL 濃硝酸及 12 mL 9 M 硫酸溶液，在排煙櫃中以加熱裝置加熱消化，直至產生白色三氧化硫煙霧。勿使樣品燒焦或變黑，以免砷逸失。若發生燒焦現象，應立即關掉加熱裝置、冷卻之並另外加入 3 mL 濃硝酸。為避免在消化過程中逸失砷，不可讓溶液顏色變深，每當二氧化氮紅棕色煙霧消失時，停止加熱並冷卻後，再加入 3 mL 濃硝酸繼續消化，直至三氧化硫白煙產生，且水樣呈無色或淡黃色時表示已消化完全，停止加熱。
2. 冷卻樣品，加入約 25 mL 水，加熱至三氧化硫白煙發生，以除去氮氧化物。
3. 冷卻樣品，加入 20 mL 濃鹽酸，以試劑水定容至 50 mL，依七、(三) 進行分析。

(二) 檢量線製備

1. 配製 1 個空白和至少 5 種不同濃度的檢量線標準溶液，其濃度範圍如 0 $\mu\text{g/L}$ 至 25 $\mu\text{g/L}$ ，或其他適當濃度範圍之砷標準溶液，配製過程中，以稀釋液進行稀釋及定容。
2. 依七、(三) 進行分析，以砷濃度 ($\mu\text{g/L}$) 對吸光度建立檢量線，檢量線之線性相關係數應大於或等於 0.995。
3. 檢量線確認：檢量線製作完成後應即以第二來源標準品，配製接近檢量線中點濃度進行確認。檢量線確認相對誤差值應在 $\pm 20\%$ 以內。

(三) 樣品分析 (依照儀器操作使用說明操作)

1. 取消化後樣品或標準溶液 25 mL，置於反應瓶。
2. 加入 1.0 mL 碘化鉀 (或碘化鈉) 溶液，以試劑水定容至 50 mL。靜置 1 小時後，待五價砷還原成三價砷即可進行分析。
3. 以取樣管 (或自動取樣器) 導入樣品注入迴路中 (迴路體積一般為 1 mL)，如附圖中 A 所示。
4. 按附圖中 B 所示方式，改變流動注入閥至注入位置。藉由幫浦的推動，分別將 10.0% (v/v) 鹽酸、硼氫化鈉 / 氫氧化鈉溶液與 1.0 mL 樣品，經由不同管路，以連續流動方式，注入氫化反應槽 (附圖中 C) 中混合，反應生成砷化氫。(註 2)
5. 生成之砷化氫及其他的氣液混合產物在氫氣 (或氮氣) 帶動

下，隨即進入氣液分離器（附圖中 D）中進行分離。砷化氫在氫氣（或氮氣）載送下瞬時被導入原子化器（附圖中 E）中原子化，並於波長 193.7 nm 處測定吸光度。

八、結果處理

由樣品溶液測得之吸光度，代入檢量線可求得溶液中砷濃度($\mu\text{g/L}$)，再依下式計算萃出液中砷濃度。

$$\text{萃出液中砷（或總砷）濃度 (mg/L)} = \frac{A \times V_2}{V_1 \times 1000}$$

A: 檢量線求得砷含量 ($\mu\text{g/L}$)

V_1 : 消化液取樣體積 (mL)

V_2 : 消化液最終定容體積 (mL)

九、品質管制

- (一) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，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 $\pm 20\%$ 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，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
- (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、精密度及準確度

單一實驗室針對廢棄物毒性特性溶出程序萃出液樣品進行 9 次添加樣品分析，結果如附表。

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA Methods. Arsenic (Atomic Absorption Spectrophotometry Gaseous Hydride). Method 7061A, 1992.
- (二) U.S. EPA Methods. Flame Atomic Absorption. Method 7000B, 2007.
- (三) APHA, AWWA, WEF.. Standard Methods for the Examination of

Water and Wastewater. Arsenic And Selenium By Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometry , Method 3114 , 2017.

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。

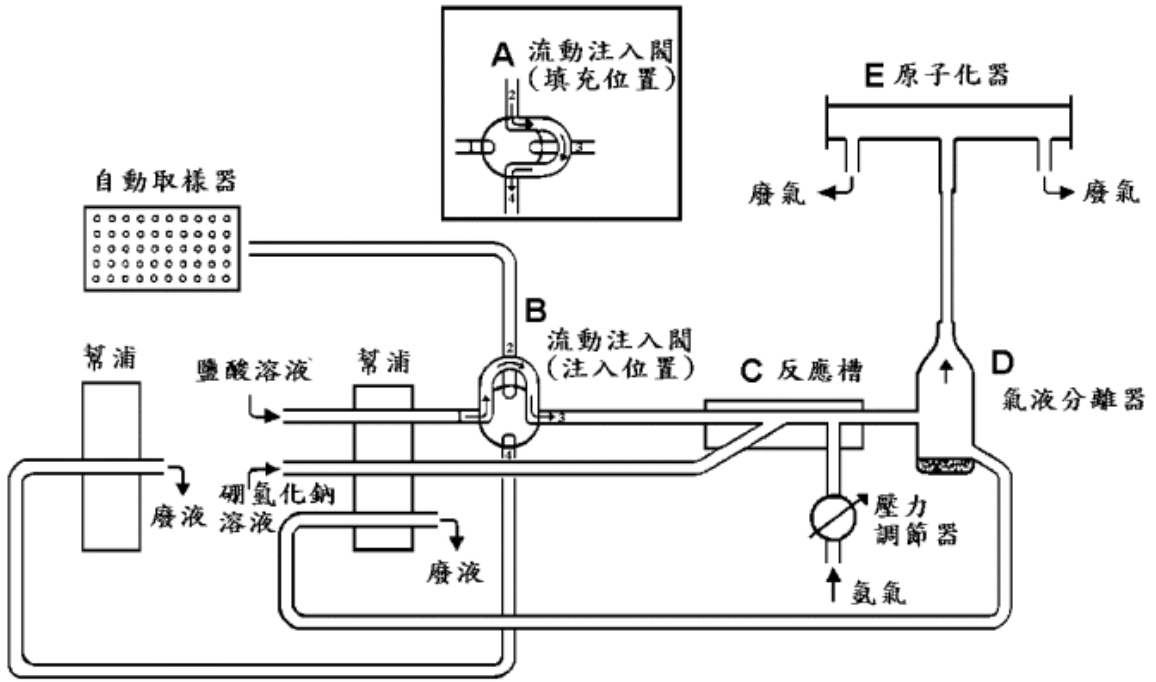
註 2：三氧化二砷固體及砷化氫氣體均為毒性極強之血液性毒劑，請操作者應極小心避免食入及吸入。

附表 廢棄物毒性特性溶出程序萃出液添加樣品分析結果

測值* μg/L	平均測值 (μg/L)	平均回收率 (%)	標準偏差 (μg/L)	相對標準偏差 (%)
9.84	9.87	98.7	0.198	2.01
9.91				
9.81				
9.90				
10.20				
9.78				
9.76				
10.09				
9.51				

*添加濃度：10 μg/L

資料來源：環境檢驗所



附圖 自動化連續流動式氫化物產生裝置示意圖