

溶出程序萃出液中金屬及微量元素檢測方法－微波輔助酸消化法

中華民國 111 年 12 月 9 日環署授檢字第 1117108996 號公告

自中華民國 112 年 3 月 15 日生效

NIEA R317.12C

一、方法概要

本方法為一種快速（約在 30 分鐘內）且可同時進行多元素消化之方法，藉由使用濃硝酸或濃硝酸及濃鹽酸，再配合微波加熱技術，進行萃出液中元素之消化。消化液待冷卻後定量至適當體積，以感應耦合電漿質譜儀 (Inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS)、感應耦合電漿原子發射光譜儀 (Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP-AES)、火焰式原子吸收光譜儀 (Flame atomic absorption spectrophotometer, FLAA) 或石墨爐式原子吸收光譜儀 (Graphite furnace atomic absorption spectrophotometer, GFAA) 進行元素分析。

二、適用範圍

本方法適用於溶出程序（註 1）萃出液中鋁*（註 2）、鎘*、砷、鋇*、鉍*、硼、鎘、鈣、鉻*、鈷、銅、鎳、銻、鐵*、鉛、鎂*、錳、汞、鉬、鎳、鉀、硒、銀*、鈉、鋇、鉍、釷*及鋅等金屬及微量元素之消化。其他未列出之元素，若經驗證可符合檢測方法之品質管制要求，亦可使用本方法進行消化。

本方法為效能基準 (Performance-based) 分析方法，分析人員可依所使用之微波消化裝置廠牌型號的不同，適當修改本方法之消化液種類、用量及消化條件，惟修改後之方法其執行檢測之所有步驟及程序，應符合本方法及其後續上機方法所述之品質管制規範。

三、干擾

- （一）若樣品含有有機物，在微波加熱中會產生大量氣體，導致消化瓶內壓力急遽升高。當壓力超過消化瓶所能承受之限制時，會有樣品及待測物逸失之現象，造成分析結果誤差。對於此類樣品，可依據樣品的反應特性，取用較少量樣品，混合試劑水稀釋至 45 mL 以保持樣品的加熱特性一致，再加入酸進行消化，最終分析結果須以稀釋係數調整求得正確樣品濃度。由於樣品不同反應特性，因此須適時修正條件，而定量的限制依樣品量及儀器而改變。

- (二) 大部分樣品在使用適當之消化條件下，可被完全消化分解。但當樣品含氧化矽、二氧化鈦、氧化鋁或其他氧化物等難分解的懸浮固體，將導致部分待測元素可能會被包覆在難分解物中，而無法完全溶出。上述無法使溶出之被束縛元素 (Bound elements)，在環境中大都被視為不具移動性，探討水相污染物之遷移機制時，此部分不被列入考慮。
- (三) 消化後之樣品，在導入分析儀器進行待測物測定前，為避免不溶性物質導致霧化器之阻塞，需先靜置、離心或過濾，再取其澄清液進行分析。
- (四) 欲測定樣品中之鋁、銻、鉍、鉍、鉍、鉍、鐵、鎂、銀及鈳含量時，須於消化液配方中加入適量之濃鹽酸，以利其形成穩定之氯化錯合物，避免因氯離子濃度不足時產生沈澱，而影響分析結果。
- (五) 所有消化瓶及定量容器須小心地經酸洗及以試劑水清洗（註3），尤其是盛裝過高濃度樣品之消化瓶及容器，以避免記憶效應或跨次干擾 (Carry-over) 問題發生。

四、設備與材料

(一) 微波消化裝置

1. 由於溫度條件在本方法中為樣品消化時之主要控制機制，其準確與否將影響本方法之再現性，故微波消化裝置最好具有溫度回饋控制系統，而溫度感測器之準確性須在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 誤差範圍內（溫度準確範圍需至 $170^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ），且能感測到溫度在 $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ 範圍內之變化，在感測後之2秒內自動調整微波輸出功率。若使用功率—時間模式執行溫度控制，微波消化裝置必須具有程式化功率設定功能，其功率設定調整需精確至 $\pm 12\text{ W}$ 範圍內，並定期執行微波功率校正（註4）。
2. 微波消化裝置內腔必須耐腐蝕且具良好之排氣效果。為顧及操作上之安全，所有電子元件需有防腐蝕保護。
3. 為確保消化時溫度量測之正確性，在使用本方法時，必須經常進行微波消化裝置溫度感測器之校正。溫度感測器可利用矽油 (Silicone oil) 及經校正過之溫度計或具追溯性溫度校正器進行校正。使用矽油校正時可利用加熱裝置將矽油均勻加熱（適度攪拌）至 $170^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，並同時利用微波消化裝置溫度感測器及經校正過之溫度計進行溫度測定，若發現溫度感測器及經校正溫度計所測得之溫度差大於 2°C 時，須進行維修校正。
4. 在微波消化過程中須使用旋轉盤，旋轉盤之轉速至少為 3 rpm，以確保樣品均勻接受微波。其他型式的裝置若能增進微波的均勻性

亦可採用。

5.微波消化瓶通常分內外兩層，內層的材質需具可穿透微波和抗試劑的特性，如氟碳聚合物 (Fluorocarbon polymers，例如 PFA 或 TFM™) 或石英材質。外層則須具微波穿透、耐高壓、不易變形之材質，如陶瓷、克維拉 (Kevlar)、PEEK (Polyether ether ketone) 等。此外，消化瓶需至少可承受 435 psi 壓力且具有壓力監控或自行調壓裝置，可在瓶內壓力超過瓶身限制時自動洩壓，以預防消化過程中因壓力過大而發生消化瓶的爆裂。消化瓶之材質及內外層之組合方式可依微波裝置廠商建議執行之。使用時需注意下列事項：

- (1) 消化瓶外層不需如內層一樣防蝕。為保有本方法要求特定的消化效能及安全需求，消化瓶外層須為化學惰性材料構成且不能有任何物理性的損傷出現。因此實驗過程中，須經常檢查所用之消化瓶，以確保實驗安全。
- (2) 溫度為控制消化反應的重要參數。在高溫下才能達到所需的反應壓力，但在此壓力下，許多消化瓶可能會爆裂或爆炸。因此，惟有微波裝置廠商所提供之消化瓶才可用來進行樣品消化。
- (3) 為安全起見，在實驗室中應避免使用家用（廚房）型微波爐來進行此消化方法。首先，微波安全防護設備，如微波電磁管裝置是在爐門突然打開時，自動停機防止微波外洩，而消化中的酸所產生的酸氣可能腐蝕安全防護設備，因此將導致操作員暴露在微波下。建議不要使用家用型微波爐或無洩壓裝置的消化瓶，以避免發生危險。
- (4) 分析時需依據設備說明、廠商建議、適宜文獻和安全操作方法進行。

(二) 溫度感測器：量測範圍需包含 $170\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，刻度可顯示至 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(三) 天平：可精稱至 0.01 g。

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) 濃鹽酸。

(四) 矽油。

(五) 標準儲備溶液 (Standard stock solution)：可自行以超高純度之金屬或化合物（純度至少為 99.99 %）溶解配製而得，或購買具可追溯濃度確認證明文件之市售標準儲備溶液。

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用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（註 5）

- (一) 取 45 mL（若有需要，可減少取樣體積）經充分混合且均勻化之萃出液，置於具有洩壓裝置之消化瓶中，針對高反應性及高污染之水樣可先經適當稀釋再取樣（註 6）。
- (二) 於排煙櫃中加入 $5\text{ mL} \pm 0.1\text{ mL}$ 濃硝酸；或分別加入 $4\text{ mL} \pm 0.1\text{ mL}$ 濃硝酸及 $1\text{ mL} \pm 0.1\text{ mL}$ 濃鹽酸（註 7）。
- (三) 當樣品中含有大量易氧化之有機物時，分析人員在添加消化液時應注意是否有劇烈反應發生；若樣品於添加消化液時發生劇烈反應，應先將樣品置於排煙櫃中待劇烈反應平緩後，再進行以下消化步驟。
- (四) 將樣品與消化液置入消化瓶後即予加蓋密封，依儀器製造商所提供之規範，將消化瓶置入微波消化裝置中，確認微波消化裝置溫度或壓力監控功能是否正常。
- (五) 消化程式設定在使每個樣品約 10 分鐘內加熱到達 $170^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，並在該溫度下維持加熱 10 分鐘。原則上加熱程式需依樣品基質及反應特性之不同而作適當之改變；惟溫度在到達 $170^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 後，仍必須維持加熱 10 分鐘，使樣品得以達到消化之目的（註 8）。
- (六) 依消化程式完成消化後，消化管可於微波消化裝置中靜置冷卻至少 5 分鐘以上再取出，或利用自行架設之冷卻裝置加速冷卻，當消化瓶冷卻至接近室溫時，檢查消化瓶是否仍維持在密封狀態，因消化瓶之設計不同，可依不同方式加以檢查。對於採個別密封之消化瓶，可於消化前後加以稱重，以評估消化瓶之密封性，若樣品之重量損失超過樣品加消化液（試劑）重量之 1 % 以上，則認定樣品洩漏；對於具有安全洩壓膜片 (Burst disk) 之消化瓶，除稱重方式外，亦可以目視檢查安全洩壓膜片是否破損來判斷樣品是否洩漏；對於具有再密封洩壓裝置 (Resealing pressure relief

mechanism) 之消化瓶，則可透過洩壓聲響感測或觀察洩壓閥外觀是否有水氣殘留等方式，判斷消化過程中是否洩漏，若樣品有洩漏現象，必須捨棄該樣品，並重新進行消化。

- (七) 若經檢查未發現消化瓶有洩漏現象，即可依照儀器製造商指示之操作程序小心地在通風良好之排煙櫃中轉鬆洩壓閥，使消化瓶中之氣體洩出。將消化後樣品倒入經酸洗過之容器內，若發現殘存有粒狀物時，則需靜置或利用離心或過濾等方法去除之。
- (八) 消化後可利用加熱板或微波消化裝置進行揮發濃縮，但在利用加熱揮發法進行樣品濃縮時，應特別注意待測物之化學及揮發特性，以免造成待測物之漏失。一般而言，樣品中硝酸之濃度至少需維持在 2 % 以上，如此才可確保待測物之穩定性，為瞭解待測物在揮發濃縮過程中有無漏失，可利用添加標準品或查核樣品分析結果進行確認。
- (九) 將樣品倒入酸洗過之定量瓶內，以試劑水稀釋至刻度，此即為分析用消化液。萃出液微波消化流程如附圖。
- (十) 上述消化液以 FLAA、ICP-AES、ICP-MS 或 GFAA 分析樣品中元素濃度，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)」(註 9)、「感應耦合電漿原子發射光譜法 (NIEA M104.0)」、「感應耦合電漿質譜法 (NIEA M105.0)」或「石墨爐式原子吸收光譜法 (NIEA M113.0)」七、步驟。
- (十一) 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

儀器分析檢測所得待測物之濃度，再依下式計算原萃出液中濃度

$$\text{萃出液中元素濃度 (mg/L)} = A \times F \times \frac{V_1}{V}$$

A：由檢量線求得之元素濃度 (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 $\pm 10\%$ 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

略

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA Methods. Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. Method 3015A, 2007.
- (二) APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Microwave-Assisted Digestion. Method 3030 K, 2017.
- (三) 行政院環境保護署，水中元素萃取消化法－微波輔助酸消化法 NIEA W312.51C，中華民國 103 年。

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：為獲得最佳之消化回收率，標示 * 之元素必須同時使用濃硝酸及濃鹽酸進行水樣之消化，但使用鹽酸可能會限制某些分析方法，或增加分析技術的困難度。

註 3：消化瓶內層建議先以 1 + 1 熱鹽酸溶液（溫度超過 80°C ，但未沸騰）浸泡或淋洗至少 2 小時，接著以 1 + 1 熱硝酸溶液（溫度超過

80 °C，但未沸騰）浸泡或淋洗至少 2 小時，最後再以試劑水沖洗，並置於乾淨環境中晾乾。塑膠或玻璃的定量容器及儲液容器則以稀釋的酸（約 10 %）進行浸泡及清洗步驟。此外，為預防銀離子沈澱，必須確定消化瓶中殘留之鹽酸皆已清洗乾淨。

註 4：若所使用之微波消化裝置具有溫度回饋控制系統，原則上可不需進行微波功率校正。惟功率校正能提供該微波消化裝置長期使用後功率之變化情況，可作為微波功率穩定性之監測，故建議仍宜定期進行此項校正。

1.微波功率校正方式：微波消化裝置絕對功率可經由測定 1 kg 試劑水，在固定微波場中加熱一段時間後之上升溫度來推估。經由此測定，可求得樣品在消化過程中實際吸收功率和微波設定功率間之關係。所需校正模式（線性或非線性）取決於製造廠商所提供之電子系統而定，若微波消化裝置使用線性電路系統，則校正曲線可用 3 點校正之方式來進行，否則，就須使用多點校正。微波功率校正可依微波裝置廠商建議執行或依下列校正步驟執行。

(1)以玻璃燒杯裝取 500 mL 至 1000 mL 試劑水，將其置入微波消化裝置中，以全功率加熱 5 分鐘，使微波消化裝置達到暖機效果。

(2)取大量試劑水並使其與室溫達到平衡 (25 °C ± 2 °C)。稱取 1000 g ± 0.1 g 試劑水置入一個不吸收微波之容器（如 Teflon 或 PE 材質）中，並精密量測其溫度至 ± 0.1 °C。加蓋密封，並放入微波消化裝置中平常樣品所放置之路徑上（轉盤外側）。

(3)設定微波消化裝置功率，並連續加熱 120 秒（排煙風扇調至最大）。取出微波消化裝置外，立即放入一攪拌子劇烈攪拌，並在 30 秒內精確記錄最高溫度至 0.1 °C。

(4)重複步驟 2 至 3 兩次。

(5)以下列關係式計算吸收功率：

$$P = \frac{(K)(C_p)(m)(\Delta T)}{t}$$

P：水樣實際吸收功率 (W)

K：將 Calories/秒轉換為 W 之轉換係數 (K = 4.184)

C_p：水之熱容量 (Cal/g °C)

m：水樣質量 (g)

ΔT ：末溫－初溫 (°C)

t：加熱時間（秒）

在 120 秒加熱時間和使用 1 kg 試劑水（25 °C 之熱容量為 0.9997 Cal/g °C）之實驗條件下，校正確式可簡化為：

$$P = (\Delta T) \times (34.86)$$

2. 3 點校正方法：以 100 % 及 50 % 的設定功率依校正步驟量測吸收功率，並以此校正曲線計算 100 % 至 50 % 間之任 1 點所需設定功率，量測此點設定功率的吸收功率，若量得的吸收功率不在計算功率的 ± 10 W 內，則使用多點校正。

3. 多點校正包括被吸收功率及大範圍功率設定的測量，一般以 100 %、99 %、98 %、97 %、95 %、90 %、80 %、70 %、60 %、50 % 及 40 % 的功率設定如校正步驟測量之。上述百分比功率為一般常用的功率設定，並常用於非線性的功率校正。若電子系統是為非線性關係，則須測量校正所使用的功率範圍。定期檢查功率設定以評估校正之完整性。若發現有明顯的改變 (± 10 W)，則須重新校正一次。

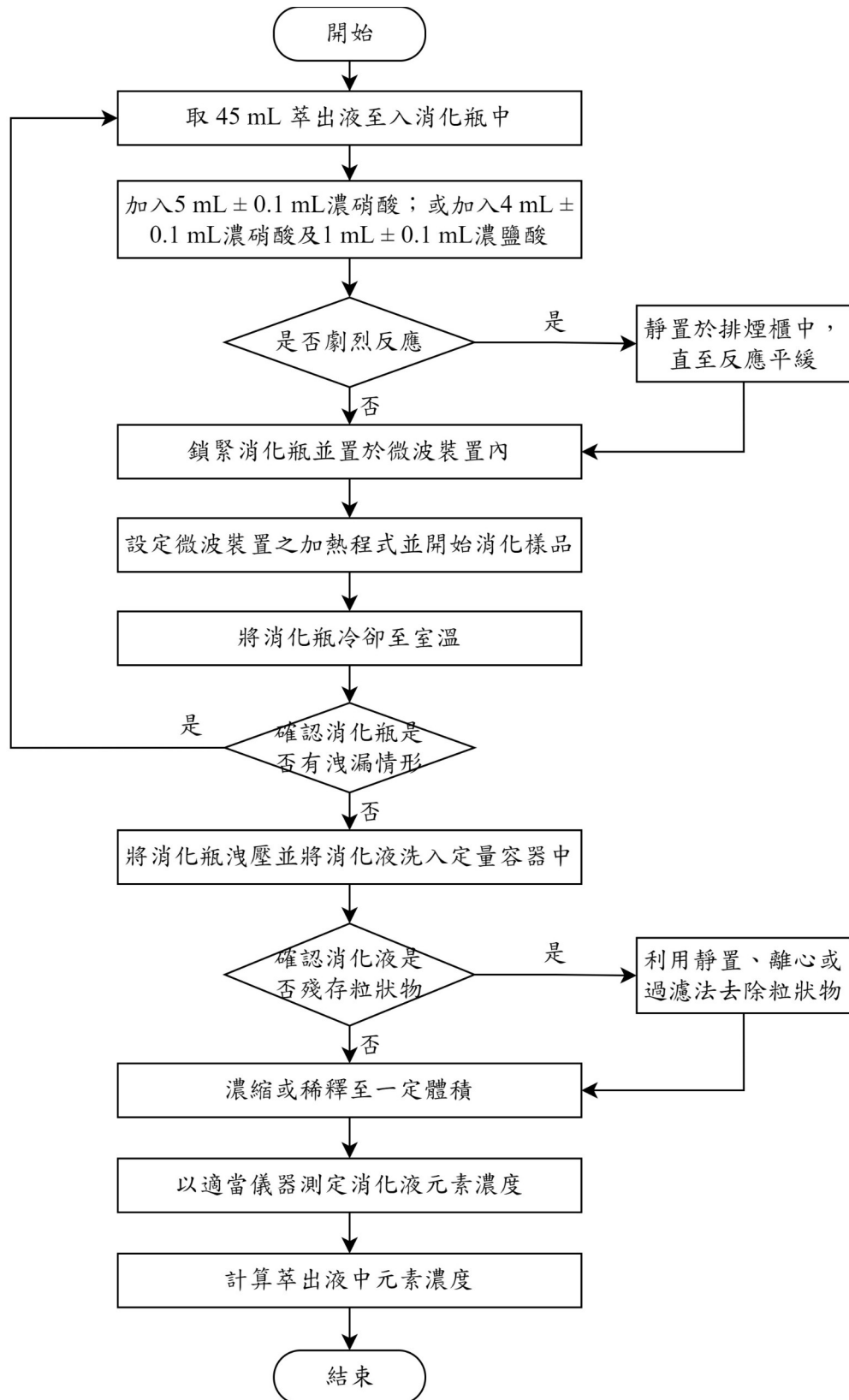
註 5：由於在消化過程會產生具有毒性之氮氧化物及氯氣，因此微波消化裝置應連接抽氣設備並在通風良好之排煙櫃中加酸及開啟消化瓶。基於安全的考量，分析人員在操作過程中，應穿戴保護手套及防護面具。

註 6：當進行未知成份樣品之消化時，務必使用溫度感測器監控消化過程中消化瓶內之溫度變化。為避免在消化過程中產生大量氣體，導致消化瓶內壓力過高，在進行未知成份樣品消化時，可採用耐壓較高之消化瓶進行消化。

註 7：使用混合消化液時，應個別添加一定量之濃硝酸及濃鹽酸，不可將其預先混合後添加，因預先混合之濃硝酸及濃鹽酸會產生氯氣及其他氣體，一旦遇熱時會劇烈釋出。

註 8：不同樣品加熱到達 170 °C $\pm$ 5 °C 之時間可能不同，但基本上由於樣品消化是在溫度到達 170 °C $\pm$ 5 °C 後，維持加熱 10 分鐘之步驟中進行，故加熱溫度到達 170 °C $\pm$ 5 °C 之時間長短，並不會影響樣品消化之結果。

註 9：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。



附圖 萃出液之微波消化流程圖