

海洋棄置物質中元素檢測方法－微波輔助酸消化法

中華民國100年3月22日環署檢字第1000022922號公告

自中華民國100年6月15日生效

NIEA M319.10C

一、方法概要

本微波消化法為效能基準之方法 (Performance based method)，藉由濃硝酸、氫氟酸及濃鹽酸等消化液之使用，再配合微波輔助消化，以進行樣品中元素之全量消化。

樣品於微波輔助酸消化後，須待完全冷卻至室溫，再利用過濾、離心或靜置等方法，移除樣品消化液中未溶解之固體顆粒，即可利用元素檢測儀器進行分析。

二、適用範圍

(一) 本方法適用於海洋棄置物質中砷 (As)、鋁 (Al)、銀 (Ag)、硼 (B)、鋇 (Ba)、鈹 (Be)、鈣 (Ca)、鎘 (Cd)、鉻 (Cr)、鈷 (Co)、銅 (Cu)、鐵 (Fe)、汞 (Hg)、鉀 (K)、鎂 (Mg)、錳 (Mn)、鉬 (Mo)、鈉 (Na)、鎳 (Ni)、鉛 (Pb)、銻 (Sb)、銦 (Sr)、硒 (Se)、碲 (Te)、鉍 (Tl)、釩 (V)、鋅 (Zn) 等元素之全量化學分析總量消化。

本方法亦可延伸應用於含矽基質、有機基質或其他複雜基質及他種元素的消化，惟為確認其可行性，消化酸液的組成及消化條件均須做適當的調配，以便測得各元素之全量化學分析總量。

(二) 樣品消化液可利用感應耦合電漿質譜儀 (ICP-MS)、感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-AES)、火焰式原子吸收光譜儀 (FLAAS)、冷蒸氣原子吸收光譜儀 (CVAAS)、氫化式原子吸收光譜儀 (HGAAS) 或石墨爐式原子吸收光譜儀 (GFAAS) 進行元素分析。

三、干擾

(一) 某些反應性強的物質 (如碳酸鹽或有機物) 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，會有樣品及待測物漏失的現象，造成分析上的誤差。對於此類易起劇烈反應並產生大

量氣體的樣品，一般可逐量加入酸液，並在消化瓶未加蓋情況下靜置一段時間，待其反應緩和後再予密封進行微波消化。

- (二) 若樣品消化液在上機前仍含有固體顆粒時，須藉由離心、過濾或靜置方式去除之。
- (三) 欲分析樣品中的 Ag 及 Fe 含量時，需於消化酸液配方中加入適量的鹽酸，以利其形成氯化錯合物，避免因氯離子濃度不足時產生沉澱，而影響分析結果。本方法建議之消化酸液配方只適用於樣品中 Ag 的含量在 1000 mg/kg 以下。
- (四) 大部分樣品在適當的消化酸液配方下，可被完全消化分解。少數難分解的樣品基質，如二氧化鈦 (TiO_2)、鋁化合物或其他氧化物則仍無法完全溶解，導致部份待分析元素可能會被包覆於未溶解的沉澱物中。

四、設備及材料

(一) 微波消化裝置

1. 微波消化裝置必須具有程式化功率設定之功能，且可提供 600 W 以上的輸出功率，其功率需精確至 ± 12 W 範圍內。
2. 微波消化裝置內腔必須具耐腐蝕及良好的排氣效果。為顧及操作上的安全，所有電子元件需有防腐蝕保護。
3. 在微波消化過程中必須使用旋轉盤，旋轉盤的轉速至少需為 3 rpm，以確保樣品均勻接受微波。
4. 微波消化裝置需具有壓力監測及洩壓閥之設備，以預防消化過程中因壓力過大而發生消化瓶爆裂。消化瓶材質需具有微波可穿透及耐腐蝕特性，如含氟聚合物材質者 (PFA、TFM 或其他材質) 消化瓶的內容積至少需為 50 mL，並至少可承受 200 psi 的壓力。
5. 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，而溫度感測器的準確性必須在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 誤差範圍內（溫度範圍需至 180°C ）；並且能感測到溫度在 $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ 範圍內的變化，且能在感測後的 2 秒內自動調整微波輸出功率。

- 6.微波功率校正（註 1）：微波消化裝置絕對功率的測定，可將 1 kg 水在固定的微波場中加熱一段時間後，由其溫度上升的幅度來作推估。經由此測定，可求得樣品在消化過程中之實際吸收功率和微波設定功率間的關係。所需的校正模式（線性或非線性）取決於製造廠商所提供的電子系統而定。若微波消化裝置是使用線性電路系統，則校正曲線可用三點校正的方式來進行；否則，就必須使用多點校正的方法。

校正步驟：

- (1)以玻璃燒杯裝取 500 mL 至 1000 mL 的水，將其置入微波消化裝置中，用全功率進行 5 分鐘加熱，以使微波消化裝置達到暖機的效果。
- (2)稱取 1000 ± 0.1 g 已與室溫達平衡（ $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ）的純水（使用不吸收微波的 Teflon 或 PE 材質容器），精密量測其溫度至 0.1°C 。加蓋密封後，置入微波消化裝置中。
- (3)設定微波消化裝置功率，並連續加熱 120 秒。取出微波消化裝置外，立即放入一攪拌子劇烈攪拌，並在 30 秒內精確地記錄最高溫度至 0.1°C 。
- (4)重複步驟 (2) - (3) 兩次。
- (5)以下列關係式計算其吸收功率：

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

P=水樣之實際吸收功率（W）

k=轉換係數（= 4.184），即將 Cal/sec 轉換為 W

(因 $1 \text{ Cal/sec} = 4.184 \text{ W}$)

C_p =水之熱容量 ($\text{Cal/g}^\circ\text{C}$)

m =水樣的質量 (g)

ΔT =末溫－初溫 ($^\circ\text{C}$)

t =加熱時間 (sec)

在 120 秒加熱時間和使用 1 kg 純水 (25°C 之熱容量為 $0.9997 \text{ Cal/g}^\circ\text{C}$) 之實驗條件下，校正程式可簡化為：

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

三點校正包含測量不同三個功率設定的吸收功率，如校正步驟測量 100 及 50% 的功率，並計算於 100 至 50% 中任二點功率設定所應符合的瓦特數。測量此二點功率設定的吸收功率。若量得的吸收功率不在計算值的 $\pm 10 \text{ W}$ 內，則使用多點校正。

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，則必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的完整性。若發現有明顯的改變 ($\pm 10 \text{ W}$)，則須重新校正一次。

(二) 分析天平：可精秤至 0.1 mg 者。

(三) 溫度計：可精確至 0.1°C 。

(四) 濾紙：Whatman No.40 或同級品。

(五) 器皿

1. 容器：所有容器在使用前必須先以 10% 硝酸溶液或其他清潔劑浸泡，續以試劑水清洗後晾乾備用。

2.微波消化瓶：為避免樣品間的污染，當由高濃度樣品轉換為低濃度樣品的分析時，所用的含氟聚合物消化瓶均需先以熱的 1：1 鹽酸（溫度超過 80°C，但未沸騰）浸泡至少 2 小時；接著再以熱的 1：1 硝酸（溫度超過 80°C，但未沸騰）浸泡至少 2 小時，或是依據製造廠商的建議以微波消化裝置之清潔程式進行清潔，最後再以試劑水沖洗，並置於乾淨環境中晾乾。

（六）離心機。

五、試劑

所有使用的試劑均須為分析級或分析級以上的等級，以降低試劑的空白。

（一）試劑水：至少使用比電阻值在 18 MΩ-cm 以上之純水。

（二）消化酸液：包括濃硝酸、濃鹽酸及氫氟酸。（註 2）

（三）標準儲備溶液（Standard stock solution）：可使用經確認之市售金屬儲備溶液，亦可自行以高純度之化合物或金屬（純度至少為 99.99%），溶解後配製而得。

（四）過氧化氫（30%）。

六、採樣與保存

（一）以塑膠瓶或玻璃瓶採集樣品，所有容器必須清洗乾淨。

（二）採集後樣品須冷藏於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 。保存期限：汞 28 天、其他元素 180 天。

七、步驟

操作流程如圖一。

（一）稱取適量樣品，依照本署公告之「事業廢棄物水分測定方法—間接測定法」（NIEA R203），測定樣品中水分含量，以備乾基表示濃度之計算。

（二）同時稱取約 0.5 g 經充分混合且均勻化之代表性樣品（精

秤至 0.001 g，最多可至 1 g) 於消化瓶中，為避免消化過程中可能因壓力過高而導致洩壓問題，樣品量亦可減酌至 0.1 g。

- (三) 加入適當的消化酸液。消化酸液的選擇，一般可以濃硝酸及氫氟酸作為基準的消化液，藉由硝酸的氧化能力及氫氟酸對二氧化矽的溶解能力，以消化樣品基質。為提昇某些特定樣品的溶解效果，或特定元素分析之穩定性及再現性，則視情況可再加入其他特定試劑：如加入鹽酸試劑，藉由氯離子的錯合作用，使 Ag、Al、Ba、Fe 及 Sb 等元素得以穩定的錯合狀態存在於消化溶液中；或加入過氧化氫試劑，以促使有機基質完全氧化分解等。對一般樣品的消化而言，可於每一消化瓶中加入 9 mL 濃硝酸與 3 mL 氫氟酸作為基準消化酸液。唯視樣品的特性，氫氟酸的使用量仍可適當地予以增減，其使用量可由 0.5 mL (樣品中二氧化矽含量 $\leq 10\%$ 時) 至 5 mL (二氧化矽含量 $> 70\%$ 時)。表一及表二所示為污泥及沉積物樣品在特定酸液配方下的分析結果。從表上的結果可看出，對以下特定的樣品而言，污泥樣品使用 4 mL 的氫氟酸及沉積物樣品使用 3 mL 的氫氟酸，各元素的濃度測定值均可與確認值頗相一致。由此顯示對這些特定樣品而言，所選用的酸液配方應頗為適當。

除了硝酸及氫氟酸外，其他試劑的添加亦可有助於樣品的消化分解。對於樣品中 Ag 及 Fe 等元素的分析而言，一般可依其存在於樣品中濃度的高低，除了硝酸及氫氟酸之基準酸液外，再加入適量 2 ± 2 mL 的鹽酸 (建議值：污泥 ≥ 2 mL；沉積物 ≥ 3 mL)。

另為促進樣品中有機物質的完全氧化，必要時亦可再加入 0.1 至 2 mL 之過氧化氫 (30%) 使樣品完全分解。

- (四) 將樣品與酸液置入消化瓶後即予加蓋密封，並移至微波消化裝置中進行加熱。微波消化步驟需依儀器製造商所提供的規範進行操作，依序設定加熱程序，並進行消化瓶內溫度與壓力的監控。對大多數樣品而言，消化程式一般可設定在約 10 分鐘內加熱到達 180 ± 5 °C，並在該溫度下繼續維持 10 分鐘；而壓力則設定在 5 至 15 分鐘內到達最高峰。原則上加熱程式需依樣品基質及其反應特性的不

同而作適當的改變；惟溫度必須在到達 180°C 後，維持並持續加熱 10 分鐘，以使樣品得以完全消化。不同樣品加熱到達 180±5°C 的時間可能不同，但基本上由於樣品消化是在溫度到達 180±5°C 後，持續加熱 10 分鐘的步驟中進行，故加熱溫度到達 180°C 的時間長短（從 5 分鐘至 10 分鐘以上），並不會影響樣品消化的結果。

- (五) 微波加熱步驟結束後，待樣品冷卻至室溫，即可取出消化瓶，並稱取每一瓶的重量。比較消化前後各瓶重量的變化情形；若某一瓶重量較消化前重量減少 10% 以上，則需捨棄該瓶樣品並檢討其原因。一般導致重量減少的原因，可能是由於瓶封不密合、消化時間太長、樣品量太多或加熱條件不適當等所致。
- (六) 樣品消化完成後，取出消化瓶並移至抽氣櫃內。小心地轉鬆洩壓閥，以使氣體釋出。(註 3)
- (七) 消化後之樣品可依分析需求的不同，而作不同方式的處理。一般最常使用的方法是，將消化液倒入清洗過的 100 mL 塑膠量瓶內，並以試劑水稀釋至定容，備作儀器測定之用(註 4)。在某些情況下，為了提昇待測元素的濃度裨利於儀器的偵測，或為了避免儀器測定時鹽酸或氫氟酸對某些元素造成干擾，則可將消化液予以加熱揮發，以達到待測元素濃縮，及去除或降低酸含量的目的。惟此項除酸步驟，必須考慮處理過程中可能造成待分析物漏失的問題。
- (八) 樣品經上述程序處理後，即可進行後續的儀器測定。惟若發現樣品液中殘存有粒狀物時，則需靜置以得到澄清的樣品液，或利用離心及過濾等方法處理。
- (九) 儀器測定

上述消化液以感應耦合電漿質譜儀 (ICP-MS)、感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-AES)、火焰式原子吸收光譜儀 (FLAAS)、冷蒸氣原子吸收光譜儀 (CVAAS)、氫化式原子吸收光譜儀 (HGAAS) 或石墨爐式原子吸收光譜儀 (GFAAS) 進行元素分析，其檢量線製備、儀器操作詳見各方法規定。(註 5) 利用儀器進行分析時，需考慮標

準液與樣品液間基質的匹配性 (Matrix matching)，儘量使兩者的酸液組成相近，以減少可能的分析誤差。

八、計算

分析所得之濃度以樣品乾重為基準

$$\text{樣品中元素濃度(mg/kg)} = \frac{A \times V \times f}{S \left(\frac{100 - W}{100} \right)}$$

A：由檢量線求得之元素濃度 (mg/L)

V：樣品消化後之定量體積 (mL)

f：稀釋倍數

S：樣品重 (g)

W：樣品水分含量 (%)

九、品質管制

本方法在微波消化條件 (包括酸液的配方及加熱程式) 的選擇上，常需依樣品的特性而作彈性的改變。因此為達到最佳的樣品分析效果，本方法建議應由有經驗的分析人員或在其監督下來執行。

微波消化的品管要求包括以下各項：

- (一) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
- (二) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次查核樣品分析，其回收率應在 80 ~ 120 % 範圍內。
- (三) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20 % 以內。
- (四) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次添加樣品分析，其回收率應在 75 ~ 125 % 範圍內。

十、精密度與準確度

方法之精密度與準確度資料列於表一至表三中。

- (一) 本方法經單一實驗室對同一樣品進行三次重複分析。表三為分析污泥及沉積物所得的重複分析結果。
- (二) 本方法經單一實驗室進行標準品之分析。表一至二分別為污泥及沉積物標準參考樣品的分析結果。本分析中採用 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$ 作為消化酸液，在八個消化瓶（樣品量為 0.5 g）的條件下，依所制定的微波加熱規範（約 10 分鐘內到達 180°C ，並在此溫度下持續加熱 10 分鐘）進行樣品的消化；消化後樣品液再分別以 ICP-AES 及 FLAAS 進行測定。從分析的結果可看出，各元素的測定均與確認值頗為一致，顯示此方法具有可接受的準確度。

十一、參考資料

- (一) Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, U. S. EPA Method 3052, 1996.
- (二) Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts, U. S. EPA Method 3015A, 2007.
- (三) 行政院環境保護署，沉積物、污泥及油脂中金屬元素總量之檢測方法—微波消化原子光譜法 NIEA R355。

註 1：若所使用的微波裝置具有溫度回饋的控制機制，原則上可不需進行以下的校正流程。惟因功率校正能提供該微波裝置長期使用後功率的變化情況，可作為微波功率穩定性的監測之用，故建議仍宜定期進行此項校正步驟；如微波裝置不具有溫度回饋控制機制，則使用前須進行微波功率校正。

註 2：氫氟酸具強腐蝕性，應避免皮膚接觸或吸入。為安全考量，應在通風良好的抽氣櫃內操作。

註 3：排放氣體時，需依照儀器製造商指示的操作程序進行。

註 4：稀釋體積可依樣品中待測元素濃度之高低而改變。

註 5：樣品消化液中氫氟酸的濃度若高於某一範圍，將對石英製的電

漿燄炬造成腐蝕。為保護石英燄炬，可於消化液中加入適量的硼酸使其與氟離子產生錯合反應，或亦可直接採用抗氫氟酸的電漿燄炬，如此即可免去添加硼酸的需求。

註 6：廢液分類處理原則—請依據無機廢液之一般重金屬廢液處理。

表一、污泥標準參考物質的分析結果 (n=3)

污泥樣品：標準參考物質 BCR R-143			
消化酸液：9 mL HNO ₃ +4 mL HF+4 mL HCl			
元素	確認值，mg/kg	測定值，mg/kg	
		ICP-AES	FLAAS ^a
Ag	--	(89±3) ^c	(89±3) ^c
Cd	71.8±1.2	73.3±0.2	71.8±1.2
Cr	(426±12) ^b	453±13	500±10
Cu	130.6±1.4	126±12	112±12
Fe	--	29000±700	29200±400
Mn	904±13	779±13	945±3
Ni	299±5	258±4	250±4
Pb	179.7±2.1	154±2	176±2
Se	--	(168±4) ^d	--
Zn	1055±14	953±9	1000±20

消化條件：每一消化瓶含 0.5 g 樣品，共 8 瓶；加熱功率：550 W

a：消化液經加熱趕酸後，稀釋至適當體積再以 FLAAS 進行分析

b：王水可溶出量

c：消化前先於樣品中添加銀標準溶液 100 ppm 後，再行分析

d：消化前先於樣品中添加硒標準溶液 200 ppm 後，再行分析

表二、沉積物標準參考物質的分析結果 (n=3)

沉積物樣品：標準參考物質 NIST 2704			
消化酸液：9 mL HNO ₃ +3 mL HF+3 mL HCl			
元素	確認值，mg/kg	測定值，mg/kg	
		ICP-AES	FLAAS ^a
Ag	--	(87.7±16.9) ^d	(45.0±2.5) ^b
Cd	3.45±0.22	(100±1) ^e	(94.5±0.9) ^e
Cr	135±5	121±1	120±1
Cu	98.6±5.0	88.6±1.9	90.0±1.0
Fe	(41100) ^c	37900±750	38900±360
Mn	555±19	571±8	500±5
Ni	44.1±3.0	40.8±0.5	40.8±0.5
Pb	161±17	180±5	145±1
Se	1.12±0.05	(182±2) ^f	--
Zn	438±12	417±4	396±10

消化條件：每一消化瓶含 0.5 g 樣品，共 8 瓶；加熱功率：550 W

a：消化液經加熱趕酸後，稀釋至適當體積再以 FLAAS 進行分析

b：消化前先於樣品中添加銀標準溶液 50 ppm 後，再行分析

c：參考值

d：消化前先於樣品中添加銀標準溶液 100 ppm 後，再行分析

e：消化前先於樣品中添加鎘標準溶液 100 ppm 後，再行分析

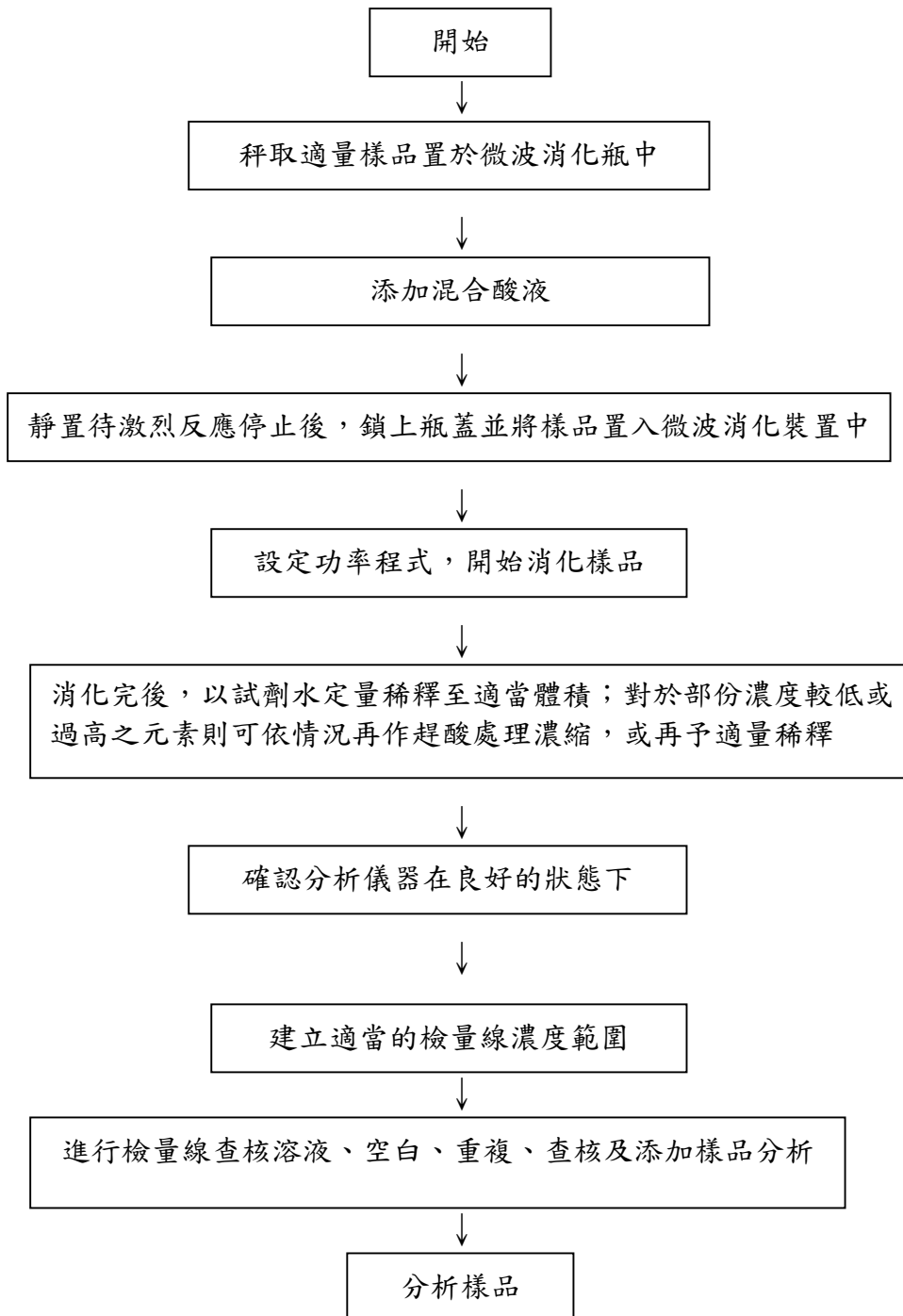
f：消化前先於樣品中添加硒標準溶液 200 ppm 後，再行分析

表三、以 ICP-AES 測定標準參考物質消化液所得的重複分析結果

元素	污泥 ^a (RSD,%)		沉積物 ^a (RSD,%)	
	同批消化	不同批消化	同批消化	不同批消化
Ag	7	2	1.4	5.6
Cd	3	3	0.1	1.6
Cr	3	6	0.7	1.2
Cu	9	5	5.2	6.3
Fe	0.2	6	0.3	1.8
Mn	2	3	0.9	3.3
Ni	2	6	2.1	4.9
Pb	1	0.5	1.4	1.8
Se	4 ^b	17 ^b	0.5	2.0
Zn	1	2	0.6	1.0

污泥樣品 BCR R-143，沉積物樣品 NIST 2704

a : n=3 ; b : n=2



圖一、樣品分析流程