

# 水中砷檢測方法—連續流動式氫化物原子吸收光譜法

中華民國 102 年 11 月 18 日環署檢字第 1020098520 號公告

自中華民國 103 年 2 月 15 日生效

NIEA W434.54B

## 一、方法概要

含砷及砷化物之水樣，經硫酸及過硫酸鉀溶液消化後，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，再經由氮氣（或惰性氣體）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

本方法適用於飲用水、飲用水水源、地面水體、地下水、放流水及廢（污）水中總砷含量的測定。適用範圍為 0.25 至 5  $\mu\text{g/L}$  之砷濃度測定（註 1）。

## 三、干擾

- （一）水樣中若含有下列諸種金屬元素，如鉻、鈷、鎳、銅、鉬、銀、汞、鉛及硒等，當其濃度超過約 10 mg/L 時，可能會影響砷化氫的生成效率，造成分析上的誤差（各元素的影響程度不盡相同）。
- （二）不同氧化價態的砷，其氫化物的生成效率亦有所不同；同一濃度之五價砷所產生的吸收訊號，其強度約僅為三價砷的三分之一至四分之一。故分析時須先將樣品中之五價砷還原成三價砷後，再進行氫化物之產生反應。
- （三）因砷及砷化合物具有揮發性，樣品在前處理過程中，應儘量防止砷的揮發，以避免漏失，造成分析上的誤差。
- （四）樣品中若含有硫化物，則會形成硫化氫，而影響砷化氫的生成效率。
- （五）鹽酸濃度變化會影響砷化氫的生成效率。

## 四、設備及材料

- (一) 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。
- (二) 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。
- (三) 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：以空氣與乙炔或氫氣與氧氣 (空氣) 形成之火燄加熱石英管。
- (四) 連續流動式氫化物產生裝置：圖一所示為一般常見之裝置圖，包括有氫化反應系統、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氮氣 (或惰性氣體) 載送，導入原子化器進行分析。
- (五) 排氣裝置：用以移除源自原子化器產生的煙霧與蒸氣，其廢氣處理需符合相關法規。
- (六) 加熱板。
- (七) 天平：可精秤至 0.1 mg。
- (八) 過濾裝置：包括塑膠或鐵氟龍固定座及濾膜。濾膜之材質為聚碳酸酯 (Polycarbonate) 或乙酯纖維素 (Cellulose acetate)，孔徑為 0.4 至 0.45  $\mu\text{m}$ 。
- (九) pH 計或酸鹼試紙。

## 五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測元素之試劑水，其電阻應大於 16 M $\Omega$ -cm。
- (二) 氣體：商品級。
- (三) 試藥：分析試藥級或以上。
  - 1. 濃鹽酸。

2. 濃硝酸。
3. 鹽酸溶液，5.0 % (v/v)：取 50 mL 濃鹽酸，以試劑水稀釋至 1000 mL。
4. 氫氧化鈉溶液，1.0 % (w/v)：取 10 g 氫氧化鈉溶於試劑水中，稀釋至 1000 mL。
5. 硼氫化鈉溶液，0.5 % (w/v)：取 5 g 硼氫化鈉溶於 1000 mL 之 1 % (w/v) 氫氧化鈉溶液。使用前配製。
6. 硫酸溶液，2.5 N：取 7 mL 濃硫酸，以試劑水稀釋至 100 mL。
7. 過硫酸鉀溶液，5.0 % (w/v)：取 5 g 過硫酸鉀，溶於試劑水中，稀釋至 100 mL。
8. 碘化鉀溶液，20 % (w/v)：取 20 g 碘化鉀，溶於試劑水中，稀釋至 100 mL。
9. 砷儲備溶液：購買市售經確認之 1000 mg/L 五價砷標準溶液，即 1.00 mL = 1000  $\mu$ g 砷。
10. 砷標準溶液：以試劑水稀釋砷儲備溶液，配製成砷濃度為 50  $\mu$ g /L 之溶液，即 1.00 mL = 50 ng 砷（註 2）。

## 六、採樣與保存

- （一）盛裝樣品之容器及過濾器，必須以清潔劑、酸及試劑水進行清洗，以去除可能的污染。
- （二）水樣於採集後應立即添加濃硝酸使水樣之 pH 值小於 2；若欲分析溶解性砷，採樣時應同時以試劑水預洗過之塑膠過濾裝置（孔徑為 0.45  $\mu$ m）將水樣抽氣過濾，所得濾液再加入適量之濃硝酸，使其 pH 值小於 2，加酸後之水樣應貯藏於  $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

## 七、步驟

### （一）水樣前處理

1. 取 25.0 mL 已酸化之水樣，或適量水樣經酸化稀釋至 25.0 mL，其 pH 值均需調整至 2 以下，置於 100 mL 燒杯中。

2. 分別加入 1 mL 2.5 N 硫酸溶液及 2 mL 5% 過硫酸鉀溶液。
3. 以錶玻璃覆蓋後，加熱至約 90°C，並在此溫度下維持 30~40 分鐘。反應後冷卻至室溫。
4. 分別加入濃鹽酸 2.5 mL 及 20% 碘化鉀溶液 10 mL，以試劑水稀釋定量至 50 mL。靜置一小時後，待五價砷還原成三價砷即可進行分析（註 3）。

## （二）儀器操作

原子吸收光譜儀因廠牌及形式的不同，其操作方法亦有所不同。請參照各儀器廠商提供之操作程序，進行分析。

## （三）樣品分析

1. 經七（一）步驟前處理後之樣品，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），如圖一 A 所示。
2. 按圖一 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 5.0% 鹽酸、0.5% 硼氫化鈉與樣品，經由不同管路，以連續流動的方式，注入氫化反應槽（圖一 C）中混合，反應生成砷化氫。
3. 生成之砷化氫及其他的氣液混合產物在氮氣（或惰性氣體）帶動下，隨即進入氣液分離器（圖一 D）中進行分離。砷化氫在氮氣（或惰性氣體）載送下瞬時被導入原子化器（圖一 E）中原子化，並於波長 193.7 nm 處被測定。
4. 由檢量線求出樣品中的砷濃度（註 4）。

## （四）檢量線製備

1. 精取適當量之標準溶液，配製一個空白和至少五種濃度的檢量線標準溶液，如精確量取 0.00、0.25、0.50、1.00、2.50 及 5.00 mL 之 50 µg/L 砷標準溶液，分別置入 100 mL 燒杯中，再以酸性水溶液分別稀釋至 25.0 mL，其 pH 值需調整至 2 以下，繼依七（一）之步驟進行前處理。
2. 檢量線確認：檢量線製作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。若檢量線在指定範圍內無法被確認，則應找出原因並在樣品分析前重新校正儀器。

3. 由如上述方法製備所得之檢量線溶液，其砷濃度分別為 0.00、0.25、0.50、1.00、2.50 及 5.00  $\mu\text{g/L}$ 。
4. 依七（三）之儀器測定程序分別測定標準溶液之吸光度。以標準溶液之濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）為橫軸，吸光度為縱軸，繪製檢量線圖（註 5）。

## 八、結果處理

$$A = A' \times F \times 2 \quad (\text{註 6})$$

A：水中總砷濃度( $\mu\text{g/L}$ )

A'：從儀器或檢量線讀取之濃度( $\mu\text{g/L}$ )

F：稀釋倍數

## 九、品質管制

- （一）檢量線：檢量線之相關係數 (R 值)應大於或等於 0.995。檢量線確認之相對誤差值應在  $\pm 20\%$  以內。
- （二）檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行一次檢量線查核，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。
- （三）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。空白分析值應小於方法偵測極限之二倍。
- （四）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。
- （五）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。回收率應在 80 ~ 120% 範圍內。
- （六）添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次添加標準品分析，其回收率應在 75 ~ 125% 範圍內。

## 十、精密度與準確度

本方法經國內某單一實驗室針對標準參考水樣（NIST SRM 1643C，砷確認值為  $82.1 \pm 1.2 \mu\text{g/L}$ ）之分析結果，其回收率為 99%。以河川水，放流水與海水進行分析，其添加回收率分別為 97%、96% 和 104%，相對標準偏差分別為 2.9%、7.4% 和 8%。

## 十一、參考資料

(一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard methods for the examination water and wastewater, 22<sup>nd</sup> Edition, Method 3114 Arsenic and Selenium by Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometry, pp.3-34~3-39, 2012.

(二) 行政院環境保護署，修訂已公告無機類水質檢測方法 EPA-87-1302-03-01，中華民國八十七年。

註 1：若樣品濃度過高時，可適當稀釋後再分析。

註 2：砷為具有劇毒之致癌物，配製溶液與操作分析時，須小心勿吸入或食入。

註 3：待分析水樣的基質（如來源特殊的放流水），若與一般水樣有明顯的不同時，則上述藥劑的濃度與用量需作適度的調整，才能達到最佳的前處理效果。

註 4：所用機型不同時，上述儀器操作的程序，所使用的鹽酸溶液，和硼氫化鈉溶液之濃度及流量，應隨之調整。

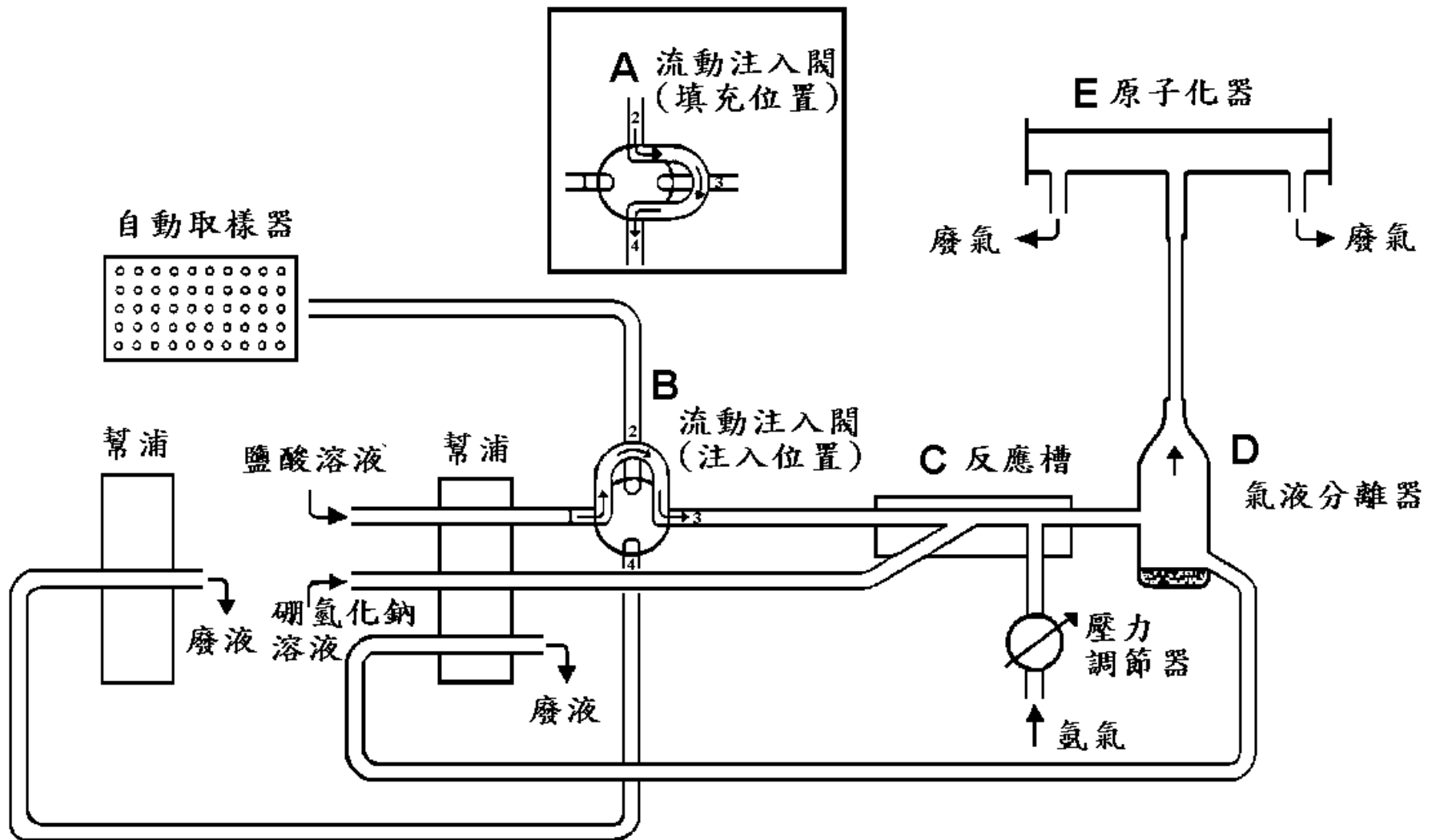
註 5：儀器機型不同，檢量線的濃度及其線性範圍可能有所不同。其最適條件，需個別進行探討。

註 6：七（一）之水樣，經前處理步驟後已被稀釋 2 倍。

註 7：本方法中所產生之鹽酸、硝酸及硫酸廢液，依無機酸類廢液處理原則處理；氫氧化鈉與硼氫化鈉廢液，依鹼類廢液處理原則處理；砷標準溶液與樣品廢液，依重金屬類廢液處理原則處理。

註 8：方法偵測極限(MDL)會因樣品基質、所使用之儀器設備及操作條件而異。本方法之 MDL 約為  $0.1 \mu\text{g/L}$ 。





圖一連續流動式氫化物產生裝置連接原子吸收光譜儀之系統圖