

水中溶解性鐵、錳檢測方法—火焰式原子吸收光譜法

中華民國 97 年 5 月 28 日環署檢字第 0970039223C 號公告

自中華民國 97 年 8 月 15 日起實施

NIEA W305.53A

一、方法概要

水樣以 0.45 μm 之濾膜過濾加酸使 pH <2，經消化分解有機物質後，直接以火焰式原子吸收光譜儀，選擇適當波長測定其中溶解性鐵、錳吸光度定量之。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水水質、飲用水水源水質、地面水體、放流水、地下水及廢污水中溶解性鐵、錳之檢驗。

三、干擾

- (一) 化學干擾：火焰溫度不足時，會導致分子無法分解或分解出之原子立即被氧化為另一無法進一步分解之化合物。若於樣品溶液中添加特定的元素或化合物，則可減少或排除此項干擾，例如於樣品溶液中添加鈣元素可克服測錳時二氧化矽之干擾。
- (二) 物理干擾：火焰中固體顆粒（來自樣品）之光散射效應及分子吸收現象，會使吸收值變大而造成正誤差。當此種物理干擾現象發生時，應使用背景校正以獲得較準確之測值。

四、設備及材料

- (一) 火焰式原子吸收光譜儀：含可放出各待測元素分析所需之特定波長光源、樣品霧化器、燃燒頭、單色光器(Monochromator)、光電倍增管及信號輸出裝置，須具有背景校正裝置。
- (二) 燈管：使用鐵或錳之中空陰極燈管(Hollow-cathode lamp，簡稱 HCL)或無電極放射燈管(Electrodeless discharge lamp，簡稱 EDL)。多元素中空陰極燈管之靈敏度低於單一元素之燈管。EDL燈管需較長時間之預熱使其穩定。

- (三) 排氣裝置：用以除去火焰之薰煙及蒸氣。
- (四) 電熱板或適當加熱裝置。
- (五) 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脂(Polycarbonate)或乙脂纖維素(Cellulose acetate)，孔徑為 0.4 至 0.45 μm (供分析溶解性水樣過濾之用)。
- (六) 抽氣裝置：過濾時之抽氣使用。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測物及干擾物質之試劑水，其電阻應大於 16 M $\Omega\text{-cm}$ 。
- (二) 鹽酸溶液 (1+5)：使用經確認為 AA 專用之光譜級以上者之濃鹽酸。將一倍體積之濃鹽酸加入五倍體積之試劑水中，配製成 1+5 鹽酸溶液。
- (三) 濃硝酸， HNO_3 ：使用經確認為 AA 專用之光譜級以上者。
- (四) 0.15% (v/v) 硝酸溶液：取 1.5 mL 濃硝酸以試劑水定容至 1 L。
- (五) 硝酸溶液 (1+1)：將濃硝酸加入等體積水中，配製成 1+1 硝酸溶液。
- (六) 鈣溶液：溶解 0.630 g 無水碳酸鈣 (Anhydrous calcium carbonate; CaCO_3) 於 50 mL 鹽酸溶液 (1+5)，視需要加熱使完全溶解，冷卻後以試劑水定容至 1,000 mL。
- (七) 鐵儲備溶液：購買濃度經確認並附保存期限說明之市售標準儲備溶液或依下述方法配製：在 1,000 mL 量瓶內，溶解 1.000 g 鐵絲 (純度 > 99.9%) 於 50 mL 硝酸溶液 (1+1)，以試劑水定容至刻度；1.00 mL=1.00 mg Fe。
- (八) 鐵標準溶液：取 10.0 mL 鐵儲備溶液置於 1,000 mL 量瓶內，以 0.15% 硝酸溶液定容至刻度；1.00 mL=10.0 μg Fe。
- (九) 錳儲備溶液，購買濃度經確認並附保存期限說明之市售標準儲備溶液或依下述方法配製：在 1,000 mL 量瓶內，溶解 3.076 g 硫

酸亞錳 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 於約 200 mL 試劑水，加入 1.5 mL 濃硝酸，以試劑水定容至刻度；1.00 mL = 1.00 mg Mn。

- (十) 錳標準溶液：取 10.0 mL 錳儲備溶液置於 1,000 mL 量瓶內，以0.15%硝酸溶液定容至刻度；1.00 mL = 10.0 μg Mn。
- (十一) 空氣：以空氣壓縮機或空氣鋼瓶供給，經適當過濾裝置除去油份、水份及其它物質。
- (十二) 乙炔：商品級，鋼瓶壓力在 7 kg/cm^2 以上，為避免鋼瓶內做為溶劑之丙酮流出，在乙炔鋼瓶之壓力低於 689 kPa (或 100 psi) 時應更新乙炔氣體。

六、採樣及保存

- (一) 採樣容器之材質以石英或鐵氟龍最佳，但因其昂貴，故亦可使用聚丙烯或直鏈聚乙烯材質且具聚乙烯蓋之容器。採樣容器及過濾器於使用前應預先酸洗。
- (二) 採樣時，水樣應於採樣現場以 0.45 μm 之薄膜濾紙過濾 (註 2)，所得濾液再加入適當體積之濃硝酸，使其 pH 值小於 2。一般而言，每 1 L 水樣中添加 1.5 mL 濃硝酸或 3 mL 1+1 硝酸溶液已足夠水樣短期貯藏之所需，但若水樣具有高緩衝容量，應適當增加硝酸之體積 (某些鹼性或緩衝容量高之水樣可能須使用 5 mL 之濃硝酸)。應使用高純度之市售硝酸或自行以次沸騰 (Subboiling) 蒸餾方式取得高純度之濃硝酸。加酸後之水樣宜貯藏於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 下，以避免因水分蒸發而改變水樣體積，同時在上述狀況下，若水樣含數 mg / L 濃度之金屬時，其穩定期限為 6 個月。

七、步驟

(一) 水樣前處理：

1. 水樣應於採樣現場以 0.45 μm 之薄膜濾紙過濾 (註 2)，並酸化至 $\text{pH} < 2$ ，加酸後送驗之水樣如無沈澱生成，直接依七、步驟 (二) 進行水樣之測定；如沈澱生成，則依七、步驟 (一) 2. 至 4. 消化處理之。

2. 量取 100 mL 水樣或適當體積水樣於燒杯中（取樣前，應將水樣充分混合均勻），加入 5 mL 濃硝酸，置於加熱板上加熱至近沸騰（注意：不可沸騰）或將溫度控制於 85°C 左右，使蒸發至接近可能產生沉澱前之最小體積（約 10 至 20 mL）（注意：不可蒸發至乾）。同時以試劑水作空白試驗。
3. 將燒杯移出，使冷卻後加入 5 mL 濃硝酸，以表玻璃覆蓋加熱迴流至近乾，並重複此步驟至溶液呈無色、淡黃色或澄清且顏色不再變化為止。
4. 以少量試劑水淋洗表玻璃及燒杯內壁，加入 1 至 2 mL 濃硝酸，加熱使殘渣全部溶解，冷卻後移入 100 mL 量瓶，定容至刻度。若加熱未能使殘渣完全溶解，則待樣品冷卻後，以 0.45 μ m 之薄膜濾紙過濾，移入 100 mL 量瓶，定容至刻度。

（二）儀器操作

原子吸收光譜儀因廠牌及型式不同，其操作方法亦有不同，因此分析人員在使用儀器時必須遵循使用說明書的操作，下述為一般之操作程序：

1. 將待測定元素所需之燈管裝妥並校正光徑，依操作手冊設定波長及光譜狹縫寬度(Slit width)。
2. 開啟電源，提供燈管合宜之電流，暖機 10 至 20 分鐘，並使儀器穩定。必要時可在暖機後重新調整電流。
3. 依製造廠商說明校正光源。
4. 安裝合宜之燃燒頭，並調整至適當水平及垂直之位置，打開乙炔及空氣開關並調整至合宜流量，點燃火焰並穩定數分鐘。
5. 取 0.15% 硝酸溶液，吸入噴霧器內，以清洗噴霧頭並將儀器歸零。
6. 取一適當濃度之標準溶液，吸入噴霧器內，調整儀器吸入標準溶液之流速及燃燒頭位置，以獲得最大吸光度。
7. 吸入 0.15% 硝酸溶液，重新將儀器歸零。

- 8.取檢量線中點之待測金屬新配標準溶液，來測試新用燈管，建立其吸光值資料，以為日後查核儀器穩定性及燈管老化之參考資料。
- 9.測定每一標準品或樣品之後，均須吸入 0.15% 硝酸溶液，以清洗噴霧頭，避免產生記憶效應，造成檢測誤差。
- 10.測定完畢後，先以試劑水吸入噴霧室清洗約 5 至 10 分鐘後熄滅火焰。熄滅火焰時，應先將乙炔關閉，再關閉空氣。

(三) 樣品分析

- 1.將 0.15% 硝酸溶液吸入噴霧頭內，將儀器歸零。吸入經處理後之樣品，記錄其吸光度。
- 2.每 100 mL水樣中加入 25 mL鈣溶液(可依水樣體積：鈣溶液體積為4：1之比例增減體積)。
- 3.吸入原子吸收光譜儀測定最大吸光度，由檢量線求得鐵或錳濃度 (mg/L) (註3)。

(四) 檢量線製備

- 1.配製一個空白和至少五種不同濃度的檢量線標準溶液，其濃度範圍如0至10 mg/L，或其他適當範圍，依七、步驟(二)至(三)之步驟測定其最大吸光度。以標準溶液濃度(mg/L)為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製檢量線圖。使用原子吸收光譜儀測定各種濃度之標準溶液以製備檢量線時，應預先將儀器歸零，並於所有標準溶液測定結束後，隨即測定 0.15% 硝酸溶液，以確認原子吸收光譜儀基線之穩定性，若基線呈現不穩定狀態，則應待儀器穩定後，將儀器歸零，並重新測定標準溶液，以製備新的檢量線。
- 2.檢量線確認：完成檢量線製作後，必須以中間濃度附近的標準溶液進行檢量線確認。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。

八、結果處理

樣品之最大吸光度經由檢量線可求得鐵或錳之濃度(mg/L)。依

下式計算水樣中鐵或錳之濃度：

$$\text{水樣中鐵或錳濃度 (mg/L)} = A \times \frac{V_1}{V}$$

A：由檢量線求得之鐵或錳濃度(mg/L)。

V₁：水樣經前處理後最終定容體積(mL)。

V：使用之原水樣體積(mL)。

九、品質管制

- (一) 檢量線：每次樣品分析前應重新製作檢量線，其線性相關係數(r 值)應大於或等於0.995。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，其相對誤差值應在± 10%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± 10%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，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
- (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其回收率應在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樣品分析，其回收率應在80~120%範圍內。

十、精密度及準確度

- (一) 原子吸收光譜法檢測鐵或錳之最佳適用濃度範圍與儀器方法偵測極限如表一所示。

- (二) 多實驗室間比測之精密度及準確度測試結果誤差如表二所示。
- (三) 單一實驗室分析查核樣品之精密度、準確度及方法偵測極限如表三所示。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署環境檢驗所，水質檢測方法，水中溶解性錳檢測方法—原子吸收光譜法，NIEA W304.50A，1994。
- (二) 行政院環境保護署環境檢驗所，水質檢測方法，水中溶解性鐵檢測法—原子吸收光譜法，NIEA W305.50A，1994。
- (三) 行政院環境保護署環境檢驗所，水質檢測方法，水中銀、鎘、鉻、銅、鐵、錳、鎳、鉛及鋅檢測方法—火焰式原子吸收光譜法，NIEA W306.50A，1994。
- (四) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition, Method 3030B and Method 3111A&B, pp. 3-6,3-13~3-19, APHA, Washington, DC, USA, 2005.

註1：廢液分類處理原則—本檢驗廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。

註2：如水樣中有多量之粒狀物，應先以濾紙粗濾之。

註3：原子吸收光譜儀，依各種廠牌型式不同，而有不同之操作程序，應依照各儀器使用說明書操作。

表一 原子吸收光譜法檢測之鐵或錳及其最佳適用濃度範圍與儀器偵測極限

元素	波長 (nm)	使用氣體	最佳濃度範圍 (mg/L)	儀器偵測極限* (mg/L)
鐵	248.3	空氣及乙炔	0.3-10	0.02
錳	279.5	空氣及乙炔	0.1-10	0.01

*此值僅供參考，可參考各儀器廠商提供之資料。

資料來源：本文之參考資料。

表二 多實驗室間之精密度及準確度測試結果誤差

元素	添加之濃度 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	相對標準偏差 (%)	相對誤差 (%)	實驗室 數目
鐵	4.40	0.26	5.8	2.3	16
鐵	0.30	0.05	16.5	0.6	43
錳	4.05	0.32	7.8	1.3	16
錳	0.05	0.01	13.5	6.0	14

資料來源：本文之參考資料。

表三 單一實驗室分析查核樣品之精密度、準確度及方法偵測極限

元素	查核樣品中 標準品濃度 (mg/L)	測得之 濃度 (mg/L)	標準 偏差 (mg/L)	相對標 準偏差 (%)	回收率 (%)	分析 次數	方法偵 測極限 (mg/L)
鐵	0.30	0.296	0.004	1.5	98.8	7	0.030
錳	0.05	0.050	0.001	2.8	99.3	9	0.008

資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所。