

初級固體生質燃料中元素檢測方法草案

NIEA A311.00C

一、方法概要

將預處理好之初級固體生質燃料樣品加入適用於加熱爐或加熱板塊材質之密閉容器中，使用硝酸、過氧化氫及氫氟酸以微波爐、加熱爐或加熱板塊進行樣品消化。消化液稀釋至適當體積後，以石墨爐式原子吸收光譜儀 (GFAA)、氫化物原子吸收光譜儀 (HG-AAS)、感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-AES)、感應耦合電漿質譜儀 (ICP-MS) 或冷蒸氣原子吸收光譜儀 (CVAAS) 進行分析。

二、適用範圍

本方法適用於初級固體生質燃料（註1）中砷、鎘、鈷、鉻、銅、汞、錳、鉬、鎳、鉛、銻、釩、鋅、硒、鉈、錫等元素檢測，惟需注意所選擇之儀器分析方法，其方法偵測極限須可符合法規管制需求。

三、干擾

略

四、設備與材料

- (一) 加熱爐 (Heating oven) 或加熱板塊 (Heating block)：電阻式，加熱溫度可達 220°C 且準確度在 $\pm 10^\circ\text{C}$ 。
- (二) 微波爐：實驗室用並具有溫度控制功能。
- (三) 樣品消化瓶：密閉式，一般為含氟聚合物材質製成。
- (四) 分析天平：可精稱至 1 mg。
- (五) 塑膠定量瓶。

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，可依試藥配製比例製備所需使用體積。

- (一) 試劑水：電阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 之試劑水。
- (二) 氫氟酸 (HF)：40% (w/w)，特別留意氫氟酸會造成健康之危害。
- (三) 過氧化氫 (H_2O_2)：30% (w/w)。
- (四) 濃硝酸 (HNO_3)： $\geq 65\%$ (w/w)。

- (五) 硼酸，4% (w/w)：溶解 4 g 硼酸 (H_3BO_3) 於試劑水中，使最終重量為 100 g。
- (六) 標準儲備溶液 (Standard stock solution)：可購買附成分證明文件之市售標準儲備溶液，或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。
- (七) 固體生質燃料參考物質：須為 CRM 或 SRM 等級，附成分證明文件，可追溯至國家或國際標準。
- (八) 硫酸亞錫溶液：加 25 g 硫酸亞錫於 250 mL 0.25 M 硫酸溶液，此為懸浮溶液，使用時應持續攪拌（或依照儀器製造廠商建議配製）。
- (九) 氯化亞錫溶液：加 10 g 氯化亞錫於含 20 mL 濃鹽酸之試劑水中，以試劑水稀釋至 100 mL（或依照儀器製造廠商建議配製）。

六、採樣與保存

- (一) 樣品採集依據「初級固體生質燃料採樣方法 (NIEA A104)」規定執行，所採集樣品須具代表性，採集之樣品以密封袋（或桶）保存。
- (二) 潮濕樣品須於 24 小時內進行分析，或貯藏於 $4^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ ，最長保存期限 7 天，或者依「初級固體生質燃料中水分測定方法 (NIEA A217)」七、（一）步驟進行預乾燥處理，乾燥或預乾燥後樣品，保存於乾燥陰涼處，最長保存期限 180 天。保存期間若有發黴、蕈類或昆蟲等生物滋生現象，則需立即分析樣品。

七、步驟

（一）樣品消化前處理

1. 初級固體生質燃料樣品依「初級固體生質燃料中水分測定方法 (NIEA A217)」七、（一）進行樣品預乾燥（視需要）、破碎及過篩等前處理，使成粒徑小於 1 mm 之樣品。
2. 稱取粒徑小於 1 mm 之樣品 400 mg 至 500 mg，精稱至 1 mg，置入消化瓶中。同時另取一份粒徑小於 1 mm 之樣品依「初級固體生質燃料中水分測定方法 (NIEA A217)」檢測水分含量 ($M_{ad}(\%)$)，或將粒徑小於 1 mm 之樣品保存在有效密封之小容器中，直至進行水分含量測定。
3. 加入 2.5 mL 過氧化氫並靜置 1 分鐘至 5 分鐘。
4. 加入 5 mL 濃硝酸及 0.4 mL 氫氟酸（註 2，註 3）。

5. 加入蓋上消化瓶蓋子，依使用設備設定加熱程式：

(1) 加熱爐或加熱板塊（註4，註5）

步驟 1：1 小時內，升溫至 220°C。

步驟 2：在 220°C ± 2°C，維持加熱 1 小時。

(2) 微波爐（註6）

步驟 1：15 分鐘內升溫至 190°C。

步驟 2：在 190°C ± 2°C，維持加熱 20 分鐘。

6. 冷卻後，將消化液置入定量瓶中，並以試劑水淋洗消化瓶壁並將淋洗液轉移到定量瓶中，再以試劑水定容至適當體積（視使用之分析儀器而定）。

（二）樣品分析

1. 使用原子吸收光譜儀分析，參見「石墨爐式原子吸收光譜法 (NIEA M113)」、「水中硒檢測方法—批次式氫化物原子吸收光譜法 (NIEA W340)」、「水中硒檢測方法—自動化連續流動式氫化物原子吸收光譜法 (NIEA W341)」、「水中砷檢測方法—連續流動式氫化物原子吸收光譜法 (NIEA W434)」或「水中砷檢測方法—批次式氫化物原子吸收光譜法 (NIEA W435)」。

2. 使用感應耦合電漿原子發射光譜儀分析，參見「感應耦合電漿原子發射光譜法 (NIEA M104)」。

3. 使用感應耦合電漿質譜儀分析，參見「感應耦合電漿質譜法 (NIEA M105)」。

4. 以冷蒸氣原子吸收光譜儀分析樣品中汞時：依照汞分析儀器之使用手冊操作

(1) 連續式汞冷蒸氣系統：必須先行定容後上機，上機時使用之還原劑依儀器製造廠商建議配製使用，當吸收度穩定時即可讀取讀值。

(2) 批次式汞冷蒸氣系統：在上機前先加試劑水使體積約為 100 mL，再加入 5 mL 硫酸亞錫或氯化亞錫溶液，並迅速連接反應瓶至通氣裝置，靜置樣品，調整流速為 1 L/min 之循環幫浦持續通氣，吸收值在 30 秒內可達最大，記錄其最大值後，打開旁路並持續曝氣使吸收度降至最低，再關掉旁路，從反應瓶移開玻璃曝氣管，繼續通氣。

八、結果處理

$$w_i = \frac{A \times f \times V}{m} \times \frac{100}{(100 - M_{ad})}$$

w_i ：樣品中金屬含量（乾基）(mg/kg)。

A：檢量線求得金屬濃度 (mg/L)。

f：消化液上機分析時之稀釋倍數。

V：消化液定容體積 (mL)。

m：粒徑小於1 mm 之樣品重量 (g)。

M_{ad} ：粒徑小於1 mm 之樣品水分含量 (%)。

九、品質管制

- (一) 檢量線：每日樣品分析前應重新製作檢量線，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，使用 CVAA 分析時，其相對誤差值應在 ±20% 以內，使用其他儀器分析時，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 1 次檢量線查核，以檢量線中間濃度附近的標準溶液進行，使用 CVAA 分析時，其相對誤差值應在 ±20% 以內，使用其他儀器分析時，其相對誤差值應在 ±10% 以內。
- (三) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品應至少執行 1 個空白樣品分析，空白分析值應小於 2 倍方法偵測極限。
- (四) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品應至少執行 1 個重複樣品分析，其相對差異百分比應在 25% 以內。
- (五) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品應至少執行 1 個固體生質燃料參考物質分析，其回收率應在 75% 至 125% 範圍內。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品應執行 1 個添加樣品分析，其回收率應在 75% 至 125% 範圍內。

十、精密度與準確度

不同實驗室分析木屑及廢棄橄欖殘餘物中砷、鎘、鈷、鉻、銅、汞、錳、鉬、鎳、鉛、銻、釩和鋅含量分析數據（乾基）如表一至表十三。

十一、參考資料

- (一) International Standard, Solid biofuels — Determination of minor elements, ISO 16968, 2015-05-15.

(二) 行政院環境保護署，土壤、底泥及廢棄物中總汞檢測方法－冷蒸氣原子吸收光譜法 NIEA M317.04B，中華民國 105年。

- 註1：初級固體生質燃料係指農林植物、木材及其殘留物未經化學處理、膠合或表面塗裝程序作為燃料使用者，且非屬廢棄物再利用燃料者。
- 註2：若真實樣品在不添加氫氟酸之情形下，其測值與添加氫氟酸之測值相同，則可不添加氫氟酸。
- 註3：若添加氫氟酸，則分析儀器應具有抗腐蝕性，通常使用 ICP-AES 或 ICP-MS 進行分析時，需改用抗氫氟酸之霧化器，但仍須請儀器製造商針對使用氫氟酸提供相關資訊。若分析儀器不具抗腐蝕性，樣品可添加硼酸，使其與氫氟酸進行複合反應，惟須特別注意硼酸純度。
- 註4：有些消化彈系統使用含氟聚合物容器而容許溫度無法超過 170 °C，當有此情形，若以相同初級固體生質燃料參考物質在 170°C 與 220 °C 消化測出相近結果，則可採用較低溫度進行消化。
- 註5：所列溫度為加熱爐或加熱板塊之設定溫度。
- 註6：所列溫度為微波爐消化液溫度。

表一 砷測值之統計數據

樣品	n	l	o %	x mg/kg	S _R mg/kg	CV _R %	S _r mg/kg	CV _r %
木屑	6	27	10	0.036	0.023	64	0.012	34
廢棄橄欖殘餘物	8	38	7.3	0.60	0.057	9.5	0.036	6.0

(資料來源：參考資料(一))

符號說明：

- n 去除異常值後之實驗室數量
- l 無異常分析值之數量
- o 重複分析異常值百分比
- x 全部平均值
- S_R 再現性之標準偏差值
- CV_R 再現性之變異係數
- S_r 重複性之標準偏差
- CV_r 重複性之變異係數

表二 鎘測值之統計數據

樣品	n	l	o %	x mg/kg	S _R mg/kg	CV _R %	S _r mg/kg	CV _r %
木屑	13	63	3.1	0.32	0.021	6.4	0.009	2.9
廢棄橄欖殘餘物	8	40	0	0.025	0.0057	23	0.0050	20

(資料來源：參考資料(一))

表三 鈷測值之統計數據

樣品	n	l	o %	x mg/kg	S _R mg/kg	CV _R %	S _r mg/kg	CV _r %
木屑	9	43	4.4	0.34	0.033	9.7	0.010	2.9
廢棄橄欖殘餘物	11	54	1.8	1.04	0.128	12	0.056	5.4

(資料來源：參考資料(一))

表四 鉻測值之統計數據

樣品	n	l	o %	x mg/kg	S _R mg/kg	CV _R %	S _r mg/kg	CV _r %
木屑	9	43	4.4	0.37	0.12	31	0.077	21
廢棄橄欖殘餘物	15	72	4	14.3	3.4	24	1.08	7.6

(資料來源：參考資料(一))

表五 銅測值之統計數據

樣品	n	l	o %	x mg/kg	S _R mg/kg	CV _R %	S _r mg/kg	CV _r %
木屑	12	57	6.6	1.29	0.16	12	0.091	7.0
廢棄橄欖殘餘物	15	75	0	25	2.2	8.6	0.85	3.4

(資料來源：參考資料(一))

表六 汞測值之統計數據

樣品	n	l	o %	x mg/kg	S _R mg/kg	CV _R %	S _r mg/kg	CV _r %
木屑	6	27	3.6	0.0072	0.0016	23	0.0010	13
廢棄橄欖殘餘物	10	44	2.2	0.012	0.0048	40	0.0026	22

(資料來源：參考資料(一))

表七 錳測值之統計數據

樣品	n	l	o %	x mg/kg	S _R mg/kg	CV _R %	S _r mg/kg	CV _r %
木屑	14	69	1.4	261	18	6.78	3.78	1.4
廢棄橄欖殘餘物	15	73	2.7	40.2	2.5	6.30	1.46	3.6

(資料來源：參考資料(一))

表八 鉬測值之統計數據

樣品	n	l	o %	x mg/kg	S _R mg/kg	CV _R %	S _r mg/kg	CV _r %
木屑	5	23	0	0.0028	0.015	52	0.012	41
廢棄橄欖殘餘物	8	37	7.5	0.22	0.056	25	0.018	8.2

(資料來源：參考資料(一))

表九 鎳測值之統計數據

樣品	n	l	o %	x mg/kg	S _R mg/kg	CV _R %	S _r mg/kg	CV _r %
木屑	10	47	0	0.60	0.103	17	0.042	7.0
廢棄橄欖殘餘物	11	54	1.8	12.5	0.82	6.5	0.68	5.4

(資料來源：參考資料(一))

表十 鉛測值之統計數據

樣品	n	l	o %	x mg/kg	S _R mg/kg	CV _R %	S _r mg/kg	CV _r %
木屑	9	41	10.9	0.75	0.117	16	0.072	9.6
廢棄橄欖殘餘物	13	56	6.7	3.83	0.575	15	0.357	9.3

(資料來源：參考資料(一))

表十一 銻測值之統計數據

樣品	n	l	o %	x mg/kg	S _R mg/kg	CV _R %	S _r mg/kg	CV _r %
木屑	5	25	0	0.013	0.0042	31	0.001	10
廢棄橄欖殘餘物	5	24	4	0.094	0.014	15	0.010	11

(資料來源：參考資料(一))

表十二 鈎測值之統計數據

樣品	n	l	o %	x mg/kg	S _R mg/kg	CV _R %	S _r mg/kg	CV _r %
木屑	9	42	4.5	0.076	0.018	23	0.009	12
廢棄橄欖殘餘物	11	51	7.3	4.26	0.45	11	0.21	4.9

(資料來源：參考資料(一))

表十三 鋅測值之統計數據

樣品	n	l	o %	x mg/kg	S _R mg/kg	CV _R %	S _r mg/kg	CV _r %
木屑	15	70	5.4	13.8	1.94	14	0.67	4.8
廢棄橄欖殘餘物	15	71	5.3	18.2	1.97	11	0.83	4.5

(資料來源：參考資料(一))