

事業廢棄物萃出液中總硒檢測方法

—連續式氫硼化鈉還原原子吸收光譜法

中華民國92年2月13日環署檢字第0920011264號公告

自中華民國92年5月13日起實施

NIEA R300.10C

一、方法概要

事業廢棄物萃出液或待消化的水溶液樣品，經本署公告之「事業廢棄物萃出液中重金屬檢測方法—酸消化法」中所述之硝酸消化方法處理，將樣品蒸發至近乾後定容，並加入尿素除氣，硒在鹽酸消化過程中轉變為四價的氧化態，經過 1:10 的稀釋後，以氫硼化鈉與此酸化樣品在連續式氫化物產生器內作用，使硒轉變為揮發性的氫化物。將揮發性氫化物導入原子吸收光譜儀，內裝有加熱至約 900 °C 之石英吸收管，將氫化硒分解為氣態的硒原子，在波長 196.0 nm 處定量之。

二、適用範圍

本方法為原子吸收光譜法，可用以檢測事業廢棄物萃出液的硒濃度範圍為 3 ~ 750 $\mu\text{g/L}$ ，並適用於樣品基質中含鈷、銅、鐵、汞及鎳等重金屬總濃度高達 1000 mg/L 的樣品。樣品在分析前都必須經過適當的消化步驟，分析樣品時應同時分析標準添加樣品及參考標準樣品，以判定方法對樣品的適用性。本方法的偵測極限為 3 $\mu\text{g/L}$ 。

三、干擾

- (一)高濃度(>1000 mg/L)的鈷、銅、鐵、汞及鎳等可能因還原為金屬後，沈積在管線及接頭處，造成分析上的干擾。
- (二)消化後未完全去除的少量過氧化物，亦可能造成分析干擾，分析前，樣品必須蒸發至近乾後，加入尿素並等候足夠的除氣時間以去除其中的過氧化物。
- (三)即使經過酸消化後，可燃氣及有機物等仍可能存在樣品中，因可燃氣及有機物等在此分析所使用的波長具吸收值，故其背景應加以校正。

四、設備與材料

- (一)電熱板：板面至少須足以放置數個 100 mL (Pyrex 材質或同級品) 消化的燒杯。
- (二)連續式的氫化物產生器：可採用市售的連續式氫硼化鈉還原氫化物產生器，其裝置依照供應儀器製造商之建議使用，或如圖一所示。
 - 1、蠕動幫浦：四頻道可變速的蠕動幫浦，具有可調節液體流速的功能，(Ismatec Reglo-100 或同級品)，幫浦及管徑必須可調節至下述流速(樣品/空白流速 = 4.2 mL/min，氫硼化鈉流速 = 2.1 mL/min)。

- 2、樣品閥(視需要選用)：樣品閥(如 P.S. Analytical 氫化物產生系統所附或同級品)應可在樣品及空白(清洗液)間交互切換且不應帶入空氣以增加訊號的穩定性。
 - 3、傳輸管及連接器：氟碳化物材質的傳輸管(1 mm 內徑)，混合三通及連接器可提供適當尺寸、緊密且不滲漏的連結。
 - 4、混合線圈：可將傳輸管在一直徑 1 cm 及長度 5 cm 的塑膠或玻璃棒上纏繞 20 圈而成。
 - 5、混合線圈加熱器：於 250 mL 三角燒瓶中加入 100 mL 試劑水，以小型電熱板，加熱至沸騰，將上述之混合線圈置入沸水中，以加速氫化物生成反應並增加被還原的金屬沈積物之溶解度。
 - 6、氣液分離器：分離及收集液相及氣相物的玻璃裝置，此裝置應可使液相部份流入廢液瓶，液相上端的氣體產物則被已調節的載流氣體帶入石英管內分析。為避免過量的載流氣體將樣品稀釋，液相上端容納氣體的空間應不大於 20 mL，參見圖一中適用的分離器形式。
 - 7、冷凝器：載流氣體所帶入的水份在進入加熱的石英吸收管前，必須除去以除；將載流氣體通過一小體積 (< 25 mL)且以冷卻水槽冷凍至 5 °C 的冷凝管，可去除載流氫化物氣體中的水份，以冷的自來水取代冷卻水槽的方式亦為適用。
 - 8、流量計/調壓閥：建議使用流量計備配可調節氫氣流量至 1 L/min。
- (三)吸收管：建議採用 17 公分或更長的 T 型石英管(強烈建議兩端不應封口)，如圖一所示，此吸收管係以一固定器支撐固定於一般 AA 空氣—乙炔燃燒頭上端約 1 公分處。實際操作時，吸收管將加熱至約 900 °C。
- (四)原子吸收光譜儀：單或雙頻道，單或雙光束具分光鏡、光電管偵測器，可調式光柵，波長範圍 190 ~ 800 nm 間及可接用適當記錄器的儀器均可使用。
- (五)燃燒頭：可使用電熱式加熱包或空氣—乙炔火焰燃燒頭，依照供應儀器製造商之建議使用之，若使用空氣—乙炔火焰燃燒頭，必須用一適當的固定架將吸收管固定於燃燒頭上方 1 至 2 公分處。
- (六)硒中空陰極燈管(Selenium Hollow Cathode Lamp)或硒無電極放電式燈管(Selenium Electrodeless Discharge Lamp)及其電源供應器，建議使用高放電式中空極燈管或無電極放電式燈管以得到最佳靈敏度。
- (七)連續式圖形記錄器(視需要選用)：接至儀器訊號輸出端。

五、試藥

所有檢測時使用的試劑化合物除非另有說明，否則必須是分析試藥級。若須使用其他等級試藥，在使用前必須要確認該試劑的純度足夠高，使檢測結果的準確度不致降低。

- (一)試劑水：參照本署公告之「事業廢棄物檢測方法總則」之規格。除非特別指定，否則本方法所指的水皆為試劑水。
- (二)濃硝酸(HNO_3)：硝酸必須經分析測定其中的不純物質，若方法空白濃度小於方法偵測極限時，此試劑才可使用。
- (三)濃鹽酸(HCl)：鹽酸必須經分析測定其中的不純物質，若方法空白濃度小於方法偵測極限時，此試劑才可使用。
- (四)稀釋溶液：以試劑水及鹽酸配製 3% 的鹽酸稀釋溶液。若樣品中待測物或干擾金屬濃度過高時，則以此稀釋溶液稀釋之。
- (五)尿素(H_2NCONH_2)。
- (六)4% 氫硼化鈉(NaBH_4)：取 20 g 試藥級的硼氫化鈉及 2 g 的氫氧化鈉溶解於水中，並定量至 500 mL。此氫硼化鈉溶液濃度可依照供應儀器製造商之建議使用。
- (七)硒標準溶液
 - 1、硒儲備標準溶液(1000 mg/L)：購買經濃度確認之標準品或溶解 0.3453 g 硒酸（純度為 96.6 % 以上的 H_2SeO_3 ）於 200 mL 試劑水中。
 - 2、硒中間儲備溶液：以移液管量取 1 mL 的硒儲備溶液，置入 1 L 的定容瓶中，並以每公升試劑水中含 1.5 mL 濃硝酸的溶液，將其稀釋至刻度，此溶液濃度為 1 mg Se/L (1 mL = 1 μ g Se)。

六、採樣與保存

- (一)樣品採集均須依照採樣方法執行與保存，參考本署公告之「事業廢棄物採樣方法」。
- (二)樣品已經本署公告之「事業廢棄物毒性特性溶出程序」所得之萃出液應儘速分析，否則應以 HNO_3 酸化至 $\text{pH} < 2$ ，貯存於 4 $^\circ\text{C}$ ，最長可保存 6 個月；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。
- (三)若分析揮發性硒化合物時需使用特殊容器（如盛裝揮發性有機物之容器）。

七、步驟

- (一)取 100 mL 的事業廢棄物萃出液或待消化的水溶液樣品，置入 250 mL 的燒杯中，以濃硝酸消化之，消化方法請參照本署公告之「事業廢棄物萃出液中重金屬檢測方法—酸消化法」，最後將消化液定量至 100 mL。
- (二)取 5 mL 樣品消化液，加入 1g 的尿素及 20 mL 濃鹽酸，將樣品置於 90 $^\circ\text{C}$ 水浴中加熱至少 30 分鐘，以溶解其中的鹽類並將硒還原，以試劑水定量至 50 mL，最終濃度計算應將此項 10 倍的稀釋倍數計入。
- (三)以中間儲備溶液配製檢量線標準溶液；分別量取 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 及 2.5 mL 的中間儲備溶液至 100 mL 的量瓶內，並以稀釋液稀釋至刻度；檢量線標準溶液硒的濃度分別為 0, 5, 10, 15, 20 及 25 $\mu\text{g/L}$ 。

(四)儀器分析：依據儀器操作使用說明上機，若使用如圖一的氫化物產生器，可以按照下列步驟操作。

- 1、在試劑瓶中加試劑並設定儀器及氫化物產生器的條件，樣品及空白的流量必須設定在 4.2 mL/min，氫硼化鈉則為 2.1 mL/min，氫氣載流速可調節至 200 mL/min，在原子吸收光譜儀中，設定波長 196.0 nm，光柵 2.0 nm (或依供應儀器廠商建議)及背景校正，啟動氫化物產生器，並依照廠商的建議預熱儀器。
- 2、將樣品導入管置入已處理的樣品中，並啟動幫浦開始產生氫化物，等待記錄器顯示最強訊號穩定後，切換至空白樣品，待訊號降低回到基線後，再導入下一個樣品繼續分析，先分析標準品(自低濃度到高濃度)，然後分析樣品，在分析過程中，應包含適當的品保品管步驟，製作檢量線並將吸收值轉換為濃度；參見分析流程圖 (圖二)。
註：氫化硒具高毒性，應有防範措施避免吸入此氣體。

八、結果處理：

如以標準添加法分析樣品，則應以尚未添加已知濃度及添加已知濃度後所測得樣品的吸光度值作為 y 軸，以添加的濃度作為 x 軸，由標準添加法所得的直線外插至 x 軸上所得的絕對值，即為樣品的濃度。如作圖結果並非為一直線，則顯示有非線性的干擾存在，此問題有時可用稀釋的方式排除，如對樣品來源有所掌握，亦可用添加其他試劑的方式加以解決，如不需採用標準添加法分析時，則可用一般檢量線方式檢測其濃度，公式如下：

$$\text{事業廢棄物萃出液中總硒濃度 (mg/L)} = A \times V1 / V2$$

A：由檢量線求得之待分析物濃度 (mg/L)

V1：上機前最終定量體積 (mL)

V2：消化液取樣體積 (mL)

九、品質管制：

- (一)一般品質管制請參見本署公告之「事業廢棄物檢測方法總則」、「重金屬檢測方法總則」及「事業廢棄物毒性特性溶出程序」的規定。
- (二)空白分析：每批次或每 10 個樣品至少做 1 個，於消化處理及儀器分析過程中需與萃出液同時執行。
- (三)重覆分析：每批次或每 10 個樣品至少做 1 個重覆分析。
- (四)添加分析：每批次或每 10 個樣品至少做 1 個添加樣品分析，並求其回收率。若硒回收率小於 50 % 且其濃度未超過溶出標準但為溶出標準之 80 % 以上時，則須使用標準添加法分析。有關標準添加法請參照「事

業廢棄物毒性特性溶出程序」九、品質管制之內容。

(五)查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少做 1 個，於消化處理及儀器分析過程中需與萃出液同時執行。

十、精密度與準確度：

略

十一、參考資料：

(一) USEPA , "Selenium (Atomic absorption, borohydride reduction) Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 7742, September 1994.

(二) Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. EPA-600/4-82-055, December 1982, Method 206.3.

(三) 行政院環境保護署，重金屬檢測方法總則，2000。

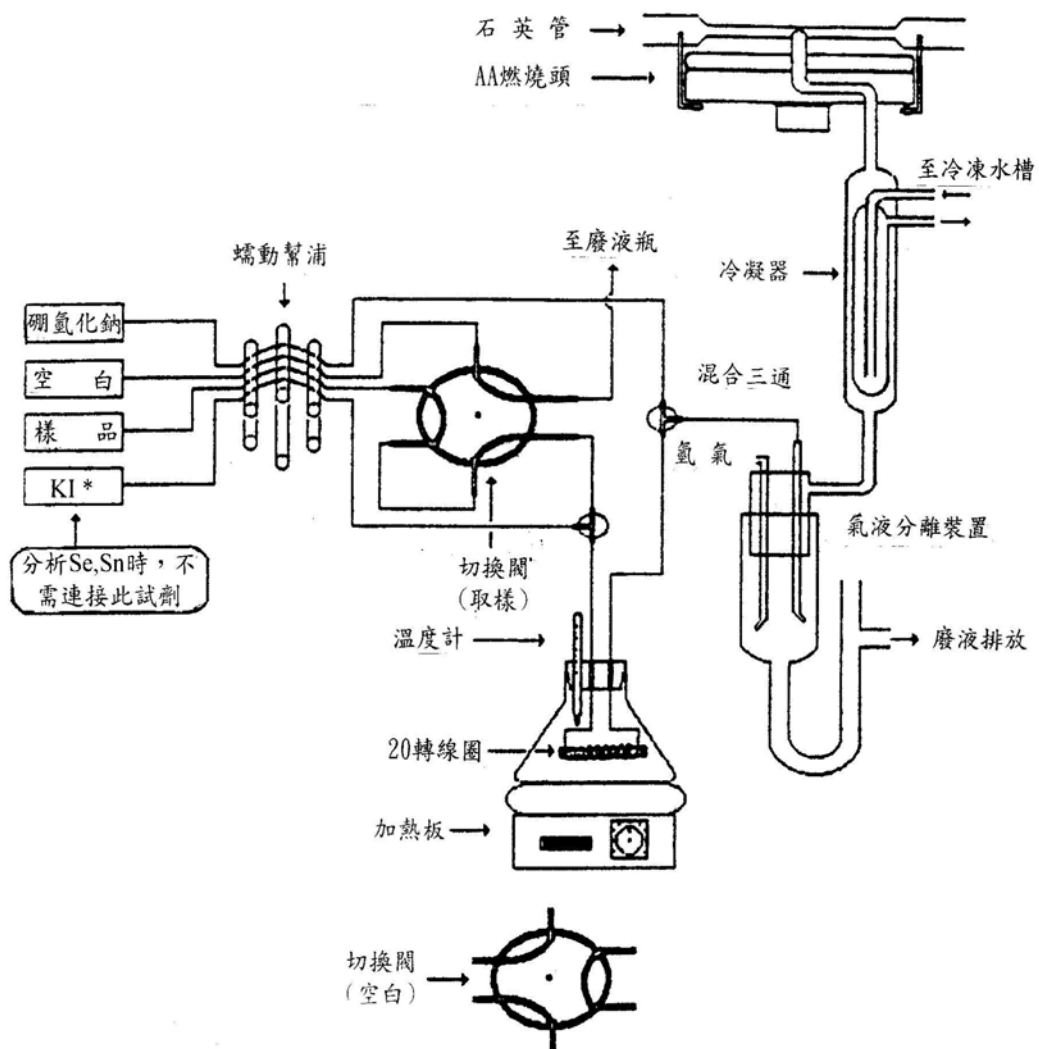
(四) 行政院環境保護署，事業廢棄物檢測方法總則，1999。

(五) 行政院環境保護署，事業廢棄物毒性特性溶出程序，2001。

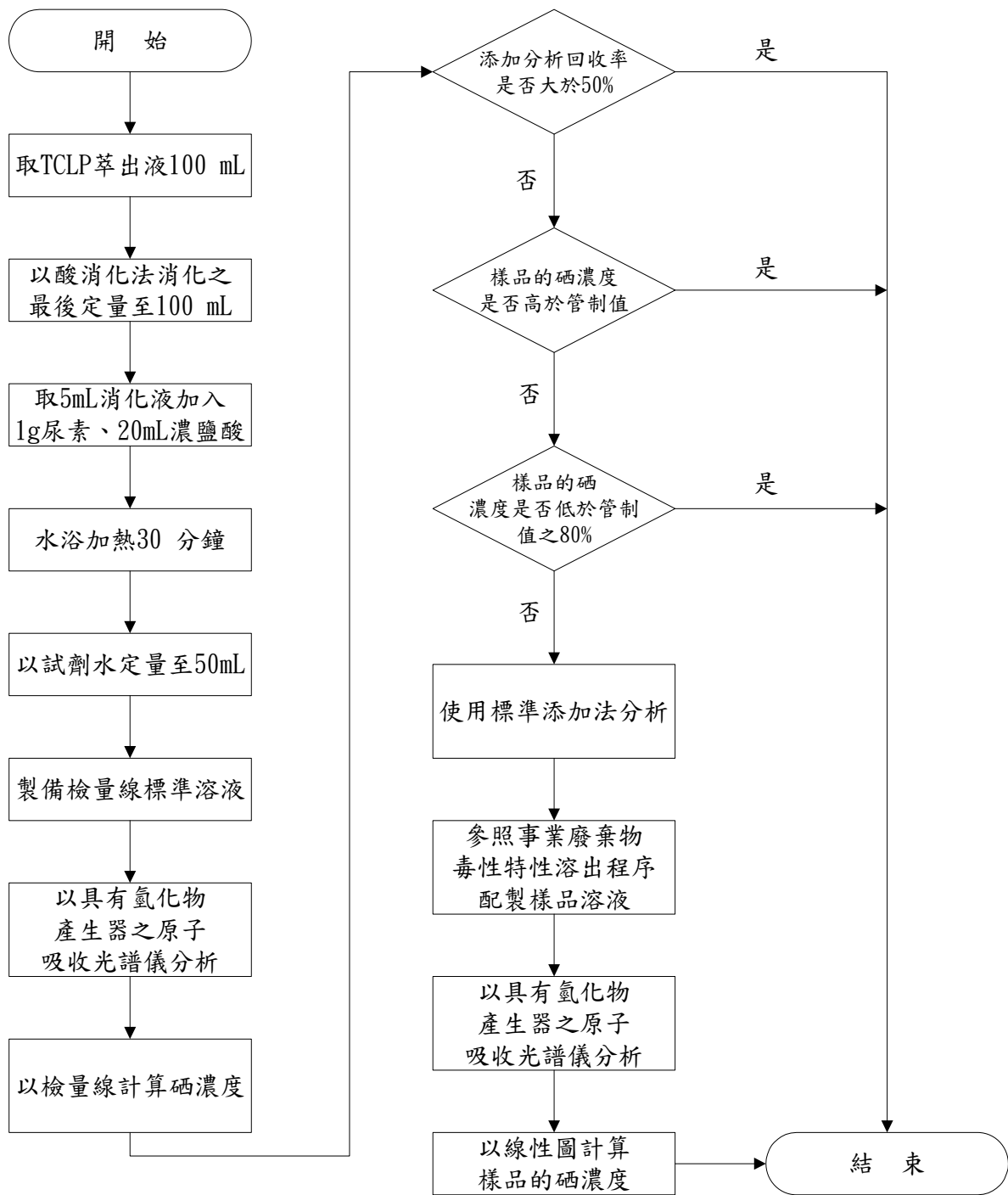
(六) 行政院環境保護署，事業廢棄物萃出液中重金屬檢測方法－酸消化法，2002。

註 1：實驗室人員應減少或消除廢棄物的量或毒性，本檢測方法產生之廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。

註 2：本方法引用之行政院環境保護署公告方法之內容及編碼，以最新公告者為準。



圖一 連續式氫硼化鈉/氫化物產生器裝置及 AA 進樣系統



圖二 事業廢棄物萃出液中總硒檢測方法—連續式氫硼化鈉
還原原子吸收光譜法流程圖