

水中亞砷酸鹽、砷酸鹽及總無機砷檢測方法

—二乙基二硫代氨基甲酸銀比色法

中華民國 92 年 10 月 28 日環署檢字第 0920077872 號公告

自中華民國 93 年 1 月 28 日起實施

NIEA W310.51A

一、方法概要

亞砷酸鹽 (Arsenite) 在 pH 值等於 6 時，可利用硼氫化鈉 (NaBH₄, Sodium borohydride) 水溶液選擇性還原成砷化氫；去除亞砷酸鹽後之水樣，在 pH 值約為 1 時，則可使水樣中之砷酸鹽還原成砷化氫。欲測量總無機砷，可另取水樣於 pH 值約為 1 時，進行還原產生砷化氫。上述處理步驟產生之砷化氫利用二乙基二硫代氨基甲酸銀 (AgCS₂N(C₂H₅)₂, Silver diethyldithiocarbamate) 和溶在氯仿中的 1,4-氧氮陸園 (Morpholine)



後會呈現紅色，於波長 520 nm 測其吸光度而分別定量之。

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、地下水、放流水、海域水質及廢(污)水中亞砷酸鹽、砷酸鹽及總無機砷含量之檢驗，最小可偵測到 1 μg 的砷。

三、干擾

- (一) 某些金屬離子，如鉻、鈷、銅、汞、鉬、鎳、鉑、銀及硒，會影響砷化氫的生成而產生干擾。
- (二) 硫化氫之干擾可以醋酸鉛吸收排除。
- (三) 銻會被還原成銻化氫 (SbH₃, Stibine) 並產生一有顏色之錯化合物，其最大吸收在 510 nm 而干擾砷酸之偵測。
- (四) 甲基砷酸類的化合物在 pH = 1 時，還原成甲基砷化氫而與吸收劑形成有顏色之錯化合物。如果甲基砷類化合物存在的話，測量砷酸離子及砷酸鹽的總量是不可靠的；但亞砷酸鹽的結果則不受甲基砷類化合物影響。

四、設備及材料

- (一) 砷化氫產生器，滌氣管和吸收管：如圖一，使用 200 mL 之三

頸瓶（其中一側臂為 19/22 或更小尺寸之磨砂母接頭），插入一導氣管，其長度幾乎達三頸瓶底部。中間之頸口則以 24/40 之磨砂接頭連接滌氣管。另一側臂則以橡膠墊封住，若有可能，最好是用襯以鐵氟龍墊片之螺旋蓋帽封住。放置一磁攪拌子在三頸瓶內。將裝有二乙基二硫代氨基甲酸銀溶液之吸收管（容積為 20 mL）與滌氣管相連接，不可使用橡膠或玻璃塞，因其可能會吸收砷化氫。所使用之玻璃器材，在使用前均須使用濃硝酸清洗。

- (二) 分光光度計：波長設在 520 nm 處。使用光徑 1 cm 並附鐵氟龍蓋子之樣品槽。
- (三) 天平：可精秤至 0.1 mg。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測元素之去離子水，其電阻應大於 16 MΩ-cm。
- (二) 醋酸鈉，0.2 M：取 16.46 g 無水醋酸鈉，或 27.36 g 醋酸鈉 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 溶於水試劑水中，並以試劑水定量到 1000 mL。
- (三) 醋酸，0.2 M：取 11.5 mL 冰醋酸溶於試劑水中，定量到 1000 mL。
- (四) 醋酸緩衝溶液，pH 5.5：將 428 mL 0.2 M 之醋酸鈉和 72 mL 0.2 M 之醋酸，混合均勻。
- (五) 硼氫化鈉溶液 (NaBH_4) 1 %：取 0.4 g 氫氧化鈉（約 3 粒），溶於 400 mL 試劑水中，再加入 4 g 硼氫化鈉，搖晃使之完全溶解，混合均勻。注意，須每隔幾天即配製新溶液。
- (六) 鹽酸，2 M：取 165 mL 濃鹽酸，以試劑水定量到 1000 mL。
- (七) 醋酸鉛溶液：取 10.0 g 醋酸鉛 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 溶於試劑水中，並定量到 100 mL。
- (八) 二乙基二硫代氨基甲酸銀 (SDDC) 溶液：1.0 mL 1,4-氧氮陸園（注意：有腐蝕性，避免接觸到皮膚），溶於 70 mL 氯仿中，再加 0.3 g 二乙基二硫代氨基甲酸銀在有蓋之定量瓶中搖晃直到幾乎全溶，再用氯仿稀釋並定量到 100 mL，過濾後濾液保存於緊閉瓶口之棕褐色瓶中，保存在冰箱中。
- (九) 亞砷酸鹽儲備溶液：溶解 0.1734 g 亞砷酸鈉 (NaAsO_2) 於試劑水中，並定量至 1000 mL，1 mL = 100 μg As，注意：溶液有毒性，避免接觸皮膚及吞食。

- (十) 亞砷酸鹽中間溶液：取 10 mL 砷儲備溶液於 100 mL 定量瓶中，並以試劑水定量到刻度：1 mL = 10.0 $\mu\text{g As}$ 。
- (十一) 亞砷酸鹽標準溶液：取 10 mL 砷中間溶液於 100 mL 定量瓶，並以試劑水定量到刻度；1 mL = 1.00 $\mu\text{g As}$ 。
- (十二) 砷酸標準溶液：溶解 0.416 g 砷酸氫鈉 ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 於去試劑水中，並以試劑水定量至 1000 mL，混合均勻後；再取 10 mL 砷酸儲備溶液於 100 mL 量瓶中，以試劑水定量到刻度，混合均勻後；再取此砷酸中間溶液 10 mL 於 100 mL 定量瓶中，以試劑水定量至刻度，混合均勻；1 mL = 1.00 $\mu\text{g As}$ 。
- (十三) 氮氣。

六、採樣及保存

應使用乾淨並且經酸洗及蒸餾水清洗過之玻璃瓶或塑膠瓶。採集樣品量至少須 300 mL 以上，於 4 °C 以下暗處保存，最長期限為 14 天。

七、步驟

(一) 檢量線製備

1. 精取亞砷酸標準溶液(或砷酸標準溶液)0.0、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 mL 或其他適當之序列濃度。置入砷化氫產生器中。因亞砷酸鹽或砷酸鹽所得到之檢量線幾乎相同，因此只要製備其中一種標準溶液之檢量線即可。
2. 加入 10 mL 之醋酸緩衝溶液(如取砷酸標準溶液則加入 10 mL 2 M 鹽酸)；以試劑水將溶液總體積調至 80 mL，通氮氣於溶液中使之冒泡，氮氣流量為每分鐘 30 mL。
3. 準備滌氣與吸收管：將玻璃棉浸入醋酸鉛溶液中，取出擠乾(將玻璃棉夾於兩片濾紙中，用力擠壓，再取出玻璃棉，以鑷子將之弄鬆)。如果是使用棉花，亦是相同，不過須將之置於乾燥器中，使之完全乾燥後再弄鬆。將玻璃棉或是棉花塞入滌氣管中。另外將 4 mL 之二乙基二硫代氨基甲酸銀溶液倒入吸收管中。(亦可取 5 mL 之二乙基二硫代氨基甲酸銀溶液，以提供潤溼分光光度計樣品槽之用)。
4. 砷化氫之產生與量測：先使氮氣通過整個系統 2 分鐘，且在 2 分鐘內以 30 mL 針筒取 15 mL 之 1 % 硼氫化鈉溶液，由鐵氟龍螺旋封蓋處注入，啟動磁攪拌器，劇烈攪拌，並維持 20 分鐘，使氮氣有充分時間將產生之砷化氫完全帶到吸收管中溶液裡，將吸收溶液倒入乾淨之分光光度計樣品槽中，在波長 520 nm 處測其吸收光度。繪製吸光度與砷含量之關係圖。(注意：砷化氫劇毒，應於排煙櫃中進行操作，以維安全)

(二) 亞砷酸鹽處理步驟

1. 吸取適量之樣品 (少於 70 mL) 使其砷 (亞砷酸離子) 含量不超過 20.0 μg ，依七步驟 (一) 2 至 4 操作。
2. 由檢量線可求出待測樣品之砷含量，如果欲從相同樣品中測得砷酸鹽之含量，則須保留砷化氫發生器中之液體。

(三) 砷酸鹽之處理步驟

在亞砷酸根離子還原成砷化氫之後，再處理砷酸根離子轉變為砷化氫。如果沾有醋酸鉛之玻璃棉因吸收硫化氫而失效 (呈現灰至黑色)，按照步驟七、(一) 3. 中將玻璃棉替換掉，氮氣流量仍為每分鐘 30 mL，小心地添加 10 mL 之 2.0 M 鹽酸，按照步驟七、(一) 4 產生砷化氫後收集吸收液及測量吸光度，依檢量線求得砷酸鹽之含量。

(四) 總無機砷之處理步驟

另取適量之樣品 (少於 70 mL) 使總無機砷含量不超過 20.0 μg ，以 10 mL 之 2.0M 鹽酸溶液取代醋酸緩衝溶液。依步驟七、(一) 2 至 4 產生砷化氫後收集及測量讀取吸光度，依檢量線求得無機砷之含量。

八、結果處理

根據步驟七、(二) 或步驟七、(三) 或步驟七、(四) 所得待測物之吸光度與檢量線，依下式分別計算亞砷酸鹽、砷酸鹽及無機砷總量如下：

$$A = A' \times F / V$$

A : 水樣中之砷含量 (mg/L)

A': 由檢量線中得到亞砷酸鹽、砷酸鹽及總無機砷之重量 ($\mu\text{g As}$)

V : 砷化氫產生器中樣品體積 (mL)

F : 稀釋倍數

九、品質管制

- (一) 檢量線：每批次樣品應重新製作檢量線，其線性相關係數 (R 值)，應大於或等於 0.995。
- (二) 空白分析：每 10 個或每批次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。

- (三) 重複分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行一次重複樣品分析。
- (四) 查核樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行一次查核樣品分析。
- (五) 添加標準品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行一次添加標準品分析。

十、精密度及準確度

本方法實驗室間之精密度及準確度如表一。

十一、參考資料

American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, *20th Ed., Method 3500-As B Silver Diethyldithiocarbamate Method*, pp.3-60 ~3-61,. APHA, Washington, DC.,USA, 1998

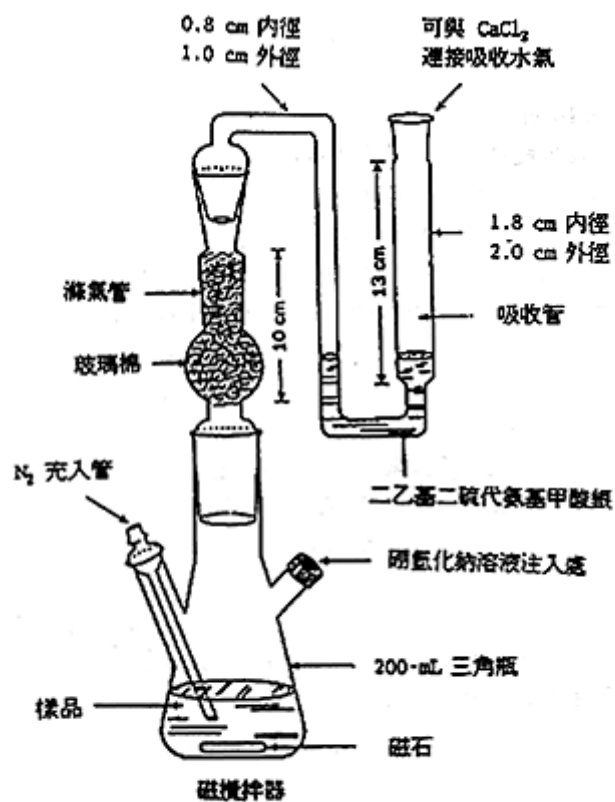
註 1：本檢驗廢液，依含氯有機溶劑處理原則處理。

表一 本方法實驗室間相對誤差數據

配製值 mg/L	分析值 mg/L	平均值 mg/L	平均回收率 (%)	回收率 標準偏差	精密度 (RSD)%	準確度 (X)%
-------------	-------------	-------------	--------------	-------------	---------------	-------------

0.086	0.094 0.089 0.107	0.097	113	11.4	10.1	101.6 ~ 124.4
0.164	0.188 0.204 0.151 0.154	0.174	106	15.7	14.8	90.3~121.7
0.432	0.471 0.401 0.354	0.409	94.6	13.6	14.4	81.0~108.2
0.725	0.790 0.743 0.665	0.733	101	8.71	8.62	92.3~109.7
0.915	0.869 1.010 0.910	0.930	102	10.0	7.80	92.0~112.0

註：來源為國內各實驗室 92 年度第一次例行性盲樣



圖一、砷化氫產生吸收裝置