

魚介類中鎘、鉻、銅、鎳、鉛及鋅含量檢測方法 —電熱式原子吸收光譜法

中華民國90年10月9日（90）環署檢字第63429號公告
自中華民國91年1月9日起實施
NIEA C304.00B

一、方法概要

魚介類樣品經微波消化或熱板消化分解後，直接導入電熱式（或稱石墨爐式）原子吸收光譜儀（GFAAS）中，測定各元素對特定波長吸光度，進而求得樣品所含金屬之濃度。

二、適用範圍

本方法適用於水中魚介類中鎘、鉻、銅、鎳、鉛及鋅等金屬之測定。其對魚介類中金屬測定之濃度適用範圍及方法偵測極限值見表一。

三、干擾

1. 在石墨爐程序中，雖然由於原子化的過程是在惰性氣體的環境中發生，大量減少了氧化物形成的問題，但仍無法避免樣品基質的化學干擾，這些樣品基質的組成可能對分析具有主要的影響，因此這種干擾效應不論在分析任何一種基質時都應被列入考慮並加以確定。有關基質干擾或化學干擾，可用系列稀釋法證明其是否存在。樣品若證明有干擾存在，則應用下列方法之一或多種處理之：
 - (1) 連續稀釋再分析以消除干擾。
 - (2) 修飾樣品基質（以除去干擾或穩定分析物。例如加入硝酸銨（ NH_4NO_3 ）以除去鹼金屬之氯化物，及加入磷酸銨（ NH_4 ） $_3\text{PO}_4$ 以保留鎘。在吹氣的鈍氣中混合氫氣亦可抑制化學干擾，此時氫氣用作還原劑並可促進分子的解離。
 - (3) 使用標準添加法，須注意其使用上的注意事項及其限制。
2. 在原子化過程中石墨爐內產生之氣體，可能產生分子吸收帶與分析波長重疊，當發生此種情形時，可利用背景校正或選用其他波長偵測。背景校正亦可補償非特性寬帶吸收干擾的問題。

3. 有些干擾形式是來自樣品基質所產生之煙霧，此種干擾可由升高灰化溫度、加長灰化時間，或利用空氣存在下進行灰化之技巧消除之，但須注意預防待分析物（或待測元素）的損失。
4. 由於石墨爐原子吸收光譜法具有極高的靈敏度，因此跨次污染及樣品的污染成為其誤差的主要來源。因此在製備樣品的工作區域必需保持絕對的清潔。移液管的管尖經常是造成污染的來源，若懷疑可能受污染，應以 1 + 5 的硝酸浸洗，再以試劑水充分洗淨。使用較佳等級的管尖可以減少此類的問題。此外，在分析或校正分析結果的過程中所分析的試劑空白也須特別小心。熱分解石墨爐（pyrolytic graphite）在生產及處理過程中亦有可能受到污染，在使用前可能需先高溫灼熱 5 至 10 次以清潔石墨管。

四、設備及材料

- （一）石墨爐式原子吸收光譜儀：含可放出各待測元素特定波長之中空陰極燈管光源（Hollow - Cathode Lamp）、樣品注入器、單色光器（Monochromator）、信號倍增裝置之光電管及偵測器等。此原子吸收光譜儀必須具備 Zeeman 背景校正能力。
- （二）排氣裝置：用以除去薰煙及蒸氣。
- （三）微波消化裝置：可設定微波功率、時間、轉速、風速及程式者。
- （四）過濾裝置：濾片之材質為聚碳酸脂（polycarbonate）或乙酸纖維素（cellulose acetate），孔徑為 $0.45 \mu\text{m}$ （供分析溶解性或懸浮性金屬時樣品過濾之用）。
- （五）冷凍櫃：可維持溫度 -20°C 以下者。
- （六）冷凍乾燥機。
- （七）烘箱。
- （八）乾燥箱。
- （九）量瓶：10.0、50.0、100.0 mL。
- （十）微量吸管：10、100、200 μL 。

五、試劑

- (一) 氬氣 (Ar)：高純度者。
- (二) 試劑水：電阻值 $\geq 16 \text{ M}\Omega - \text{cm}$ 者。
- (三) 硝酸、硫酸：高純度級或超純度級者或經次沸 (Subboiling) 裝置蒸餾而得者。
- (四) 過氧化氫溶液 (30 - 33 %)：分析試藥級。
- (五) 重金屬儲備溶液：藉由稀釋下列各重金屬儲備溶液而配製一系列標準溶液，稀釋時每 1 L 水中應含有 1.5 mL 濃硝酸。配製儲備溶液所使用之金屬試劑須為高純度者，配製前並須先經乾燥處理。另外亦可使用經確認之市售金屬儲備溶液。
 1. 鎘儲備溶液：先溶解 0.1000 g 鎘金屬 (純度大於 99.9 %) 於 4 mL 濃硝酸中，再加入 8 mL 濃硝酸，以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μg 鎘)
 2. 鉻儲備溶液：溶解 0.1923 g 氧化鉻於少量試劑水中，待其全部溶解後，再以 10 mL 濃硝酸酸化，以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μg 鉻)
 3. 銅儲備溶液：溶解 0.1000 g 銅金屬 (純度大於 99.9 %) 於 2 mL 濃硝酸，加入 10 mL 濃硝酸，以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μg 銅)
 4. 鎳儲備溶液：溶解 0.1000 g 鎳金屬 (純度大於 99.9 %) 於 10 mL 熱濃硝酸，冷卻後以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μg 鎳)
 5. 鉛儲備溶液：溶解 0.1598 g 硝酸鉛 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) 於最少量之 1 + 1 硝酸溶液中，再加入 10 mL 濃硝酸，以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μg 鉛)
 6. 鋅儲備溶液：溶解 0.1000 g 鋅金屬 (純度大於 99.9 %) 於 20 mL 之 1 + 1 鹽酸溶液中，以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μg 鋅)
- (六) 各重金屬中間儲備溶液：精取 10.0 mL 各重金屬儲備溶液，置

於 100 mL 量瓶內，以 5 % (V / V) 硝酸溶液稀釋至刻度。(1.00 mL = 10.0 μ g 重金屬)

- (七) 各重金屬標準溶液：精取適當體積之各重金屬中間儲備溶液，以 5 % (V / V) 硝酸溶液稀釋，使其濃度落於各該元素之檢量線濃度範圍。本標準溶液應於使用當日配製。

六、採樣及保存

- (一) 魚介類樣品採集後，先鑑定種類，再記錄體長、體重及採樣地點和時間。若要分為肌肉及內臟如肝、腎、腸等，則需解剖，分別取出所要的部位。
- (二) 處理後樣品放入冷凍櫃保存，並於半年內分析完畢。

七、步驟

(一) 脫水

將具代表性之魚介類樣品（肌肉或肝臟）凍結後，放入冷凍乾燥機之真空瓶內（或置於 105 °C 烘箱），乾燥至魚介類樣品成恆重後，分別記錄魚肉乾、濕時的重量。再將乾燥後之魚介類樣品放入磨碎機，將樣品磨碎成均勻粉末，保存於乾燥器皿中，以備分析。

(二) 消化

魚肉消化可用微波消化或公告之熱板消化 (NIEA C303.02T)，下例為微波消化。

1. 秤取乾重樣品約 0.50 g (精秤至 0.0001 g)，放入微波消化瓶內 (濕重樣品約 2.00 g)。
2. 加入 6 mL 濃硝酸，鎖緊有洩壓閥裝置之消化瓶，並對稱放入微波消化器中，並以漸進式進行微波消化。依微波消化爐之使用規範，依序鍵入輸出功率、加熱時間及風扇速率等，並設定多段式進行加熱。(以下條件僅作參考；詳細的微波消化條件設定，可參考 NIEA C303.01T)

肌肉 設定 1: 功率 45 % 3 min, 設定 2: 功率 30 % 20 min。

肝臟 設定 1: 功率 70 % 5 min, 設定 2: 功率 50 % 15 min。

3. 待樣品冷卻後，開啟消化瓶加入 2 mL 過氧化氫試劑，並鎖緊消化瓶再進行消化，直至成澄清液為止。待消化瓶冷卻後，先以少量試劑水淋洗消化瓶內壁，再將消化溶液移至量瓶，並以 5.0 % (v / v) 硝酸溶液稀釋至定體積 50 mL。
4. 若消化液中殘存有不溶物或小顆粒，須藉過濾、離心 (於 2000 至 3000 rpm 轉速下離心 10 min, 使上層液澄清) 或靜置沉降方法移除，以免堵塞光譜儀之霧化裝置。
5. 依前 1 ~ 4 之步驟，同時以空白液進行空白液消化。

(三) 儀器測定

1. 消化液可直接使用石墨爐式原子吸收光譜儀測定鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅等元素含量；若無法立即測定，則置於 4 °C 以下冷藏，並防止蒸發。
2. 本方法中各元素所使用之波長及分析設定條件見表二，同時使用石墨爐式原子吸收光譜儀應具備背景校正功能者，以減少干擾。
3. 檢量線製備：配製至少五種濃度之標準溶液，測定其最大吸光度。以標準溶液濃度 ($\mu\text{g} / \text{L}$) 為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製檢量線圖。

八、結果處理

由樣品溶液測得之吸光度，代入檢量線可求得溶液中重金屬之濃度 (mg / L 或 $\mu\text{g} / \text{L}$)，再依下式計算樣品中重金屬之濃度。

$$A = A' \times F \times (V / W)$$

A：樣品中重金屬之濃度 (mg / Kg 或 $\mu\text{g} / \text{Kg}$)

A'：由檢量線求得樣品溶液中重金屬之濃度 (mg / L 或 $\mu\text{g} / \text{L}$)。

V：樣品經前處理後最終定容體積 (L)。

W：使用之原樣品重量 (Kg, 濕重或乾重)。

F：稀釋倍數

九、品質管制

- (一) 檢量線製作：每批次樣品應重新製作檢量線，並求其相關係數(γ 值)。 γ 值應大於或等於 0.995。
- (二) 空白分析：每 10 個或每一批次之樣品至少作一空白分析。空白分析值可接受標準應小於或等於方法偵測極限之二倍。
- (三) 重複分析：每 10 個樣品或每一批次(當每批次樣品少於 10 個時)至少作一個重複分析，以檢驗本方法的精密度。
- (四) 查核樣品分析：每 10 個或每批次樣品至少作一個查核樣品分析，並求其回收率。回收率應在 75 ~ 125 % 範圍。
- (五) 添加標準品分析：每 10 個或每批次樣品至少做一個添加標準品於樣品之分析並求其回收率。回收率應在 70 ~ 130 % 範圍內。
- (六) 樣品的濃度若大於檢量線之檢測範圍時，應將樣品稀釋後再測定。

十、精密度與準確度

單一實驗室分析標準參考樣品之精密度、準確度如表三、四所示。

十一、參考資料

- (一) 陳弘成及王一雄，河川魚貝類累積毒調查及標準方法之建立(EPA - 88 - 1502 - 03 - 01) 期末報告。行政院環境保護署環境檢驗所，台北。1999。
- (二) 謝嘉峰，河川魚貝類累積毒調查及標準方法之建立(EPA - 89 - E3S5 - 03 - 01) 期末報告。行政院環境保護署環境檢驗所，台北。2000。
- (三) 行政院環境保護署環境檢驗所，環境檢測方法，水質檢測方法，NIEA W303.50T, 水中重金屬檢測方法-電熱式原子吸收光譜法，1997。
- (四) 行政院環境保護署環境檢驗所，環境檢測方法，環境生物檢測方法，NIEA C303.02T，魚介類酸性消化總則-熱板消化 / 元素分

析，1997。

- (五) 行政院環境保護署環境檢驗所，環境檢測方法，環境生物檢測方法，NIEA C303.01T，魚介類酸性消化總則-微波消化 / 元素分析，1997。

註 1：廢液分類處理原則 — 本廢液為含重金屬溶液，廢液應放入重金屬廢液桶處理。

註 2：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。

表一、本方法對各元素之適用濃度範圍及方法偵測極限

| 元素 | 適用範圍 $\mu\text{g} / \text{L}$ | 方法偵測極限 ($\mu\text{g} / \text{Kg}$) |
|--------|-------------------------------|--------------------------------------|
| 鎘 (Cd) | 1.00 ~ 5.00 | 0.78 |
| 鉻 (Cr) | 4.00 ~ 20.0 | 0.59 |
| 銅 (Cu) | 10.0 ~ 60.0 | 2.48 |
| 鎳 (Ni) | 20.0 ~ 120.0 | 7.08 |
| 鉛 (Pb) | 10.0 ~ 200.0 | 8.98 |
| 鋅 (Zn) | 20.0 ~ 120.0 | 9.20 |

資料來源：同本文之參考資料 (二)。

表二、石墨爐式原子吸收光譜儀應用於魚介類消化樣品溶液中重金屬之分析條件（僅供參考；依所使用儀器特性之不同，可酌作改變）

| 儀器參數 | 鎘 (Cd) | 鉻 (Cr) | 銅 (Cu) | 鎳 (Ni) |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 燈管電流 | 7.5mA | 7.5mA | 7.5mA | 10mA |
| 波長 | 228.8nm | 359.3nm | 324.8nm | 232.0nm |
| 狹縫寬度 | 1.3nm | 1.3nm | 1.3nm | 0.2nm |
| 樣品槽 (Cuvette) | Tube type | Tube type | Tube type | Pyrotube type |
| 攜帶氣體 (Ar) 流量 | 200mL/min | 200mL/min | 200mL/min | 200mL/min |
| 原子化時攜帶氣體流量 | 30mL/min | 30mL/min | 30mL/min | 30mL/min |
| 樣品容積 | 20 μ L | 20 μ L | 20 μ L | 20 μ L |
| 溫度程式 | $^{\circ}$ C/sec | $^{\circ}$ C/sec | $^{\circ}$ C/sec | $^{\circ}$ C/sec |
| 乾燥 | 80~140/40 | 80~140/40 | 80~140/40 | 80~140/40 |
| 灰化 | 300~300/30 | 700~700/30 | 600~600/30 | 1000~100/30 |
| 原子化 | 1500~1500/10 | 2600~2600/10 | 2400~2400/10 | 2700~2800/10 |
| 清洗 | 1800~1800/4 | 2700~2700/4 | 2500~2500/4 | 2800~2800/4 |

| 儀器參數 | 鉛 (Pb) | 鋅 (Zn) |
|---------------|------------------|------------------|
| 燈管電流 | 7.5mA | 5.0mA |
| 波長 | 283.3nm | 213.9nm |
| 狹縫寬度 | 1.3nm | 1.3nm |
| 樣品槽 (Cuvette) | Tube type | Tube type |
| 攜帶氣體 (Ar) 流量 | 200mL/min | 200mL/min |
| 原子化時攜帶氣體流量 | 30mL/min | 30mL/min |
| 樣品容積 | 20 μ L | 20 μ L |
| 溫度程式 | $^{\circ}$ C/sec | $^{\circ}$ C/sec |
| 乾燥 | 80~140/40 | 80~120/30 |
| 灰化 | 400~400/30 | 300~300/30 |
| 原子化 | 2000~2000/10 | 2000~2000/10 |
| 清洗 | 2200~2200/4 | 2400~2400/4 |

資料來源：同本文之參考資料（二）。

表三、單一實驗室分析標準參考樣品 (SRM DORM - 2, muscle) 之精密度及準確度

| 元素 | 參考樣品含量 ($\mu\text{g}/\text{Kg}$) | 測定值 ($\mu\text{g}/\text{Kg}$) | | | | | | 準確度 (回收率 \pm 標準偏差(%)) | 精密度 (%) |
|-------|---------------------------------------|---------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------------------------------------|-------------------------------|------------|
| | | 第1次 | 第2次 | 第3次 | 第4次 | 第5次 | 五次平均 ($\mu\text{g}/\text{Kg}$) | | |
| 鎘(Cd) | 0.043 \pm 0.08 | 0.040 | 0.047 | 0.0465 | 0.040 | 0.047 | 0.044 | 102. \pm 18 | \pm 8.7 |
| 鉻(Cr) | 34.7 \pm 5.5 | 36.8 | 37.9 | 38.1 | 34.9 | 40.3 | 37.8 | 109 \pm 13 | \pm 5.9 |
| 銅(Cu) | 2.34 \pm 0.16 | 2.32 | 2.38 | 2.38 | 2.40 | 2.29 | 2.35 | 101 \pm 4 | \pm 2.0 |
| 鎳(Ni) | 19.4 \pm 3.1 | 16.5 | 17.3 | 16.6 | 17.9 | 18.2 | 17.3 | 89 \pm 8 | \pm 4.4 |
| 鉛(Pb) | 0.065 \pm 0.007 | 0.068 | 0.062 | 0.072 | 0.065 | 0.068 | 0.067 | 103 \pm 12 | \pm 5.6 |
| 鋅(Zn) | 25.6 \pm 2.3 | 25.3 | 25.5 | 25.2 | 24.8 | 25.1 | 25.2 | 98 \pm 2 | \pm 1.0 |

資料來源：同本文之參考資料 (二)。

表四、單一實驗室分析標準參考樣品 (SRM DOLT - 2, Liver) 之精密度及準確度

| 元素 | 參考樣品含量 ($\mu\text{g}/\text{Kg}$) | 測定值 ($\mu\text{g} / \text{Kg}$) | | | | | | 準確度(回 收率 \pm 標準 偏差(%)) | 精密度 (%) |
|-------|---------------------------------------|-----------------------------------|-------|------|------|------|------|--------------------------------|------------|
| | | 第1次 | 第2次 | 第3次 | 第4次 | 第5次 | 五次平均 | | |
| 鎘(Cd) | 20.8 \pm 0.5 | 21.1 | 22.3 | 20.4 | 20.8 | 20.4 | 21.1 | 101 \pm 8.5 | \pm 3.7 |
| 鉻(Cr) | 0.37 \pm 0.08 | 0.42 | 0.40 | 0.42 | 0.40 | 0.41 | 0.41 | 111 \pm 5 | \pm 2.4 |
| 銅(Cu) | 25.8 \pm 1.1 | 25.4 | 25.49 | 25.4 | 25.8 | 26.7 | 25.7 | 100 \pm 4 | \pm 2.2 |
| 鎳(Ni) | 0.20 \pm 0.02 | 0.20 | 0.21 | 0.20 | 0.23 | 0.18 | 0.20 | 100 \pm 18 | \pm 9.0 |
| 鉛(Pb) | 0.22 \pm 0.02 | 0.22 | 0.21 | 0.19 | 0.19 | 0.20 | 0.20 | 91 \pm 9 | \pm 5 |
| 鋅(Zn) | 85.8 \pm 2.6 | 86.8 | 89.4 | 83.6 | 88.8 | 88.1 | 87.3 | 102 \pm 5 | \pm 2.6 |

資料來源：同本文之參考資料 (二)。