

空氣粒狀污染物中金屬含量檢測方法—原子吸收光譜法

中華民國 99 年 6 月 10 日環署檢字第 0990053020 號公告

自中華民國 99 年 9 月 15 日起實施

NIEA A307.10C

一、方法概要

本方法係以高量採樣器、PM₁₀ 或 PM_{2.5} 採樣器，將空氣粒狀物採集於濾紙上，再將濾紙經微波消化或熱酸萃取前處理程序，使樣品溶解或消化後，以石墨爐式或火焰式之原子吸收光譜儀，測定粒狀物中各待測金屬之含量。

二、適用範圍

本方法適用於檢測大氣及周界空氣粒狀污染物之銀 (Ag)、鋁 (Al)、鋇 (Ba)、鉍 (Bi)、鈣 (Ca)、鎘 (Cd)、鈷 (Co)、鉻 (Cr)、銅 (Cu)、鐵 (Fe)、銦 (In)、鉀 (K)、鋰 (Li)、鎂 (Mg)、錳 (Mn)、鈉 (Na)、鎳 (Ni)、鉛 (Pb)、銣 (Rb)、銠 (Sr)、鉍 (Tl)、釩 (V)、鋅 (Zn) 等 23 種金屬 (註 1)。

三、干擾

可能來自化學、物理、光譜或基質等，請參閱「火焰式原子吸收光譜法 (NIEA M111)」及「石墨爐式原子吸收光譜法 (NIEA M113)」。

四、設備與材料

(一) 採樣

各別參照「空氣中粒狀污染物檢測法—高量採樣法 (NIEA A102)」之四、設備與材料，「空氣中懸浮微粒 (PM_{2.5}) 之檢測方法—衝擊式手動法 (NIEA A205)」之四、設備與材料 (一) 至 (十) 或「大氣中懸浮微粒 (PM₁₀) 之檢測方法—手動法 (NIEA A208)」之四、設備與材料 (一) 至 (三)。

(二) 微波消化

1. 微波消化系統：必須具有程式功率、溫度控制設定之功能。
2. 碳氟化合物材質 (PFA Teflon® 或同級材質) 之消化容器：需具有壓力監測及洩壓閥之裝置，消化瓶至少可承受 120

psi 之壓力。當壓力超過 120 psi (容積 60~120 mL)時，壓力瓶可控制壓力之減除。

3. 旋轉盤：微波消化過程具旋轉功能，使樣品在消化裝置內接受微波之均勻性。
4. 玻璃器皿：硼矽玻璃，50~100 mL 或適當體積。
5. 樣品儲存瓶：聚乙烯 (PE) 或聚丙烯 (PP) 瓶附防漏蓋。
6. 標準溶液儲存瓶：500 mL、125 mL、30 mL 或適當體積之 Teflon® 瓶。
7. 離心管：30 mL 或適當體積，聚砜 (Polysulfone, PSF) 材質管，附聚丙烯旋蓋。
8. 注射器濾膜：0.45 μm ，Acrodisc_No.4438 或同級品之 Nylon 或 Teflon® 材質。
9. 附旋蓋試管：15 mL 或適當體積，Falcon Model No. 2099 或同級品之聚丙烯材質。
10. 移液管：自動分注可精確設定至 0.1 mL 或更佳。Grumman Automatic Dispensing Pipette, Model ADP-30DT 或同級品。
11. 防塵口罩：切割或處理玻璃纖維濾紙時戴用；3M, No. 8500 或同級品。
12. 模板 (Template)：用於輔助玻璃纖維濾紙切割。其尺寸參考圖二。
13. 披薩切刀 (Pizza cutter)：具薄細刀輪，刀片厚度 < 1 mm，非金屬材質。
14. 漩渦混合器 (Vortex mixer)：VWR2 可變速或同級品。
15. 分析天平：可精稱至 0.1 mg。

(三) 熱酸萃取

1. 熱板：Thermolyne Model 2200 或同級品。
2. 定量瓶：硼矽玻璃，50~100 mL 或適當體積。
3. 樣品儲存瓶：聚乙烯 (PE) 或聚丙烯 (PP) 瓶附防漏蓋。
4. 標準溶液儲存瓶：500 mL、125 mL、30 mL 或適當體積之 Teflon® 瓶。
5. 附旋蓋離心管：30 mL 或適當體積，聚砜 (Polysulfone, PSF)

材質，附聚丙烯旋蓋。

6. 注射器濾膜：0.45 μm ，Acrodisc_No.4438 或同級品之 Nylon 或 Teflon® 材質。
7. 附旋蓋試管：15 mL 或適當體積，Falcon Model No. 2099 或同級品之聚丙烯材質。
8. 移液管：自動分注可精確設定至 0.1mL 或更佳；Grumman Automatic Dispensing Pipette, Model ADP-30DT 或同級品。
9. 高型燒杯（Griffin beaker）：150 mL 或其他同型燒杯。
10. 防塵口罩：3M, No. 8500 或同級品；切割或處理玻璃纖維濾紙時戴用。
11. 模板：用於輔助玻璃纖維濾紙切割，規格如圖一。
12. 披薩切刀：具薄細刀輪，刀片厚度 $<1\text{ mm}$ ，非金屬材質。
13. 漩渦混合器：VWR2 可變速或同級品。

（四）分析儀器

1. 火焰式原子吸收光譜儀：參照「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）」之四、設備與材料（一）至（三）。
2. 石墨爐式原子吸收光譜儀：請參照「水中金屬檢測方法—石墨爐式原子吸收光譜法（NIEA W303）」四、設備與材料（一）至（七）。

五、試劑

- （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分、水分及其它物質。
- （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，對燃燒頭造成損害，在乙炔鋼瓶之壓力低於 689 kPa（或 100 psi）時，應更新乙炔氣體。
- （三）試劑水：不含待測金屬之去離子水。
- （四）濃硝酸：分析試藥級。
- （五）濃鹽酸：分析試藥級。
- （六）萃取溶液：約 500 mL 試劑水中加入 55.5 mL 濃硝酸及 167.5 mL 濃鹽酸後，再以試劑水稀釋至 1 L。

- (七) 標準儲備溶液 (Standard stock solutions): 建議濃度為 1000 mg/L, 取高純度 (純度至少為 99.99% 以上) 之含待測金屬適當量, 以每 1 L 試劑水中含有 1.5 mL 濃硝酸之稀釋溶液配置之, 或購買待測金屬濃度經確認且具有證明文件之商品化標準溶液為之。
- (八) 檢量線標準溶液: 取適當量之標準儲備溶液配製一系列檢量線標準溶液。稀釋時每 1 L 水中應含有 1.5 mL 濃硝酸。
- (九) 基質修飾劑: 請參照 NIEA W303 五、試劑 (四), 視需要使用。

六、採樣及保存

- (一) 各別依據 TSP、PM₁₀、PM_{2.5} (NIEA A102、NIEA A208、NIEA A205) 檢測方法。
- (二) 濾紙運送
 - 1. 樣品採集後, 將濾紙運送至實驗室, 運送途中應避免污染及樣品的損失。
 - 2. 濾紙加以編號並登錄。
 - 3. 接收濾紙如為 PM₁₀ 或總懸浮微粒 (TSP), 應為由短邊將粒狀污染物質向內對摺且封緘在保護封套內。分析前將這些護套保存在室溫。
 - 4. 接收濾紙如為 PM_{2.5}, 運送時需保存在 4 ± 2°C, 分析前則保存在 20~23°C 之間。
 - 5. 樣品保存最長期限 180 天; 如為 PM_{2.5}, 則依據 NIEA A205 六、採樣與保存 (一) 辦理。

七、步驟

- (一) 濾紙前處理 (濾紙萃取步驟): 樣品濾紙如為直徑 37 或 47 mm, 無須進行切割直接進行萃取。

1. 微波萃取步驟

(1) 濾紙切割步驟

- A. 應用模板 (見圖一) 及切刀 (見圖二) 將 20 cm×25 cm (8" x 10") 之濾紙切割成 2.5 cm×20 cm (1" x 8") 條狀, 利用微波萃取系統以鹽酸/硝酸溶液萃

取金屬，冷卻後混合消化液，並利用 Acrodisc®注射器濾膜濾除不溶物。最後以微波萃取製備樣品供原子吸收光譜儀分析。

B. 在濾紙切割之前，以酸沖洗（註 2）耐熱樹脂玻璃材質之濾紙模板、聚砷材質之離心管和蓋帽以及所有其他會與濾紙樣品接觸之設備，以防污染。

C. 戴上聚乙烯手套並將濾紙模板與蓋子置放於供濾紙切割之用的排煙櫃內。

D. 以潔淨乾燥長纖維拭淨紙擦拭模板基座、蓋子及切割刀片，以防止樣品污染。

E. 在不擾動濾紙上採樣區域情況下，將有溝槽的蓋子凹痕面朝下放置在樹脂基座模板邊框之內，用乾淨之切刀切下 2.5 cm×20 cm (1" x 8") 之一長條。

F. 以戴指套之手指折疊或緊密捲起濾紙紙條，然後由邊緣移置至酸洗過潔淨之聚砷離心管中（註 3），並標號。

G. 更換樣品之間用乾燥長纖維拭淨紙清潔濾紙模板（50 張濾紙之後應更換手（指）套以降低交叉污染）。

H. 將模板蓋子移動至濾紙之第二個部分，切割另外一條濾紙長條，用以製備重複樣品，並重複七、(一)

1. (1) F. 至七、(一) 1. (1) H. 步驟，使用另外一支離心管。

(2) 微波功率校正：微波消化裝置絕對功率可經由測定 1 kg 之水，在固定微波場中加熱一段時間後之上升溫度來推估。經由此測定，可求得樣品在消化過程中實際吸收功率和微波設定功率間之關係。所需校正模式（線性或非線性）取決於製造廠商所提供之電子系統而定。若微波消化裝置使用線性電路系統，則校正曲線可用三點校正之方式來進行，否則，就

必須使用多點校正（註 4）。

- (3) 微波裝置功率評估：每台微波裝置皆應執行初始多點功率評估。如具線性關係，應定期以例行三點校正確認方式檢核其校正。當使用單一輸出功率進行消化時則可適用單點確認。如果微波射源的任何部分經維護或更換，則整體之校正必須重新加以評估。

下列公式用於評估可供微波空腔（Microwave cavity）加熱之功率，式中變數取決於量測 1kg 的水暴露在電磁輻射固定時段所上升之溫度。以下說明用於評估每一校正點，代表各微波之輸出%功率的步驟。

- A. 針對每一校正點，量測並記錄在一厚壁微波可穿透燒杯（Teflon®或 PE 材質）中 1kg（1,000 g ± 0.1 g）室溫下（23 ± 2°C）之試劑水樣品。
- B. 精確量測並記錄水之初始溫度（ T_i ）至 0.1°C 以內。起始溫度應介於 22~26°C。
- C. 將 Teflon®燒杯於置放微波中以全功率（100%校正點）照射/操作 2 分鐘。
- D. 將燒杯移出微波裝置並精確量測記錄結束照射後 30 秒內之最終最高溫度（ T_f ）至 0.1°C。此步驟須在持續攪拌中完成（電子攪拌器使用大攪拌子者為佳）。
- E. 依此類推，每一校正點（例如 100%、50%或多點）需要個別用內含室溫下試劑水之乾淨燒杯進行量測與記錄。
- F. 依下式計算微波功率

$$power = \frac{K \times C_p \times M \times T}{t}$$

$$\frac{K \times C_p \times M}{t} = 34.87$$

$$Power = 34.87 \times T$$

功率（Power）：樣品吸收之表觀功率（Apparent power），瓦特（W=joule-s⁻²）

K : 熱化學卡-秒⁻¹ (cal-s⁻¹) 轉換為瓦特 (W)
的單位轉換係數 = 4.184

C_p : 熱容量 (heat capacity) 或比熱 (specific
heat) (cal-g⁻¹-°C⁻¹ = 1.0, 針對水).

M : 樣品質量 (g)

T : T_f - T_i, °C

t : 時間, 秒

G. 推導以校正範圍的線性部分方程式, 用以確定任意設定標度 (scale) 相當之瓦特數。再由實際功率瓦特數定出所使用微波裝置之適當設定。每一台微波裝置各有其自身 (% 功率) 設定, 對應於實際傳送至樣品之功率 (瓦特)。

(4) PFA 容器之清潔

- A. 每個 PFA 消化瓶需用去離子清潔劑清洗後以試劑水潤洗。
- B. 在 12 個消化瓶中各加入 10 mL 濃硝酸, 加蓋放入微波裝置中。
- C. 依微波裝置製造商建議在微波裝置 100 % 功率下加熱 10 分鐘。PFA 瓶在分析使用之前應以試劑水充分潤洗。若僅使用 6 組消化瓶, 對照每一組約 5 %, 可用 70 % 之功率。

(5) 微波萃取消化步驟

- A. 將七、(一) 1. (1) G 之濾紙長條, 用塑膠鑷子將濾紙條向下壓入離心管之下端部分, 以確認萃取溶液覆蓋整條濾紙 (註 5, 6)。
- B. 以分注移液管或移液管, 在每一支離心管中加入 10 mL 萃取溶液, 溶液並須完全覆蓋紙條。
- C. 精稱每個離心管至 0.01 g。再將離心管置放於內含 31 mL 試劑水之 Teflon® PFA 瓶中。
- D. 將具有壓力釋放閥之 Teflon® PFA 瓶蓋蓋於瓶上以手旋緊, 再用蓋瓶把手依廠商使用說明旋緊。將消化瓶組件置於微波轉盤架, 以 Teflon® PFA 接管連接各樣品消化瓶至溢流容器 (見圖三)。

- E. 消化程式設定在使每個樣品約 10 分鐘內加熱到達 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ ，並在該溫度下維持加熱 13 分鐘。原則上加熱程式需依樣品基質及反應特性之不同而作適當之改變；惟溫度在到達 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ 後，仍必須維持加熱 13 分鐘，使樣品得以達到消化之目的（註 7）。
- F. 樣品消化瓶數可由 1 至 14 瓶，視微波消化裝置之設計、功率大小及使用試劑而定。
- G. 微波消化結束時，移出含消化瓶組件之轉盤架，將消化瓶組件壓力釋放（建議放置於排煙櫃內），然後置於水中冷卻 10 分鐘。
- H. 再精稱每個離心管之重量至 0.01 g，並與初始稱量比較確認無樣品漏失。消化前、後稱重比較應在 0.1 g 以內，否則該消化樣品應剔除。
- I. 利用蓋瓶座開啟微波消化瓶蓋，取出含樣品之離心管，棄去 PFA 瓶中的試劑水。
- J. 添加 10 mL 試劑水至每一支離心管。緊蓋離心管，以漩渦混合器充分混合內容物 2~3 分鐘使能完全萃取。以尼龍或鐵氟龍材質之注射器自離心管抽取部分樣品，然後將 Acrodisc 濾膜置於注射器上，將樣品注入乾淨試管中。繼續此抽取過濾動作，至完全抽完離心管內消化濾液。
- K. 依據前述步驟，最終萃取體積為 20 mL。此樣品濾液準備供作後續分析之用。

2. 熱酸萃取步驟

(1) 方法概述

- a. 當無法使用微波消化技術時，可利用熱酸萃取方法替代之。
- b. 將 20 cm×25 cm (8" x 10") 之濾紙切割成 2.5 cm×20 cm (1" x 8") 長條狀。利用 HCl/HNO₃ 熱酸萃取方法萃取濾紙條中成分；冷卻後稀釋至定體積。

(2) 熱酸萃取步驟

- A. 戴聚乙烯手套或用塑膠鑷子，取出七、(一) 2.

- (1) A. 濾紙長條將其置入已經標示體積之 150 mL 之高型燒杯或同型容器中。將濾紙條置於燒杯之下端部分，以確認萃取溶液體積足以覆蓋整條濾紙。
- B. 以分注移液管或移液管，各取 10 mL 萃取溶液加於燒杯中。
- C. 將燒杯置放於排煙櫃內之熱板上，蓋上錶玻璃，緩慢迴流 30 分鐘，勿使樣品蒸乾，隨後將燒杯自熱板移開並置放冷卻。
- D. 以試劑水淋洗燒杯杯壁，再添加約 10 mL 試劑水於燒杯中剩餘之濾紙殘留物並靜置至少 30 分鐘。
- E. 將燒杯中萃出液移入 20 mL 量瓶或其他刻度容器中，以試劑水淋洗燒杯及任何剩餘之固體物料並將淋洗液加入量瓶。再以試劑水稀釋至標線並搖勻。
- F. 以尼龍或鐵氟龍材質之注射器抽取部分樣品，然後將濾膜置於注射器上，將樣品注入乾淨試管中。繼續此抽取過濾動作至完全抽完離心管內消化濾液。
- G. 依據上述步驟，最終萃取體積為 20 mL，此樣品濾液準備供作後續分析之用。

(二) 儀器操作：請參照 NIEA W303 七、(二)、W306 七、(二)。

(三) 檢量線製備

至少五個不同濃度的標準溶液，建立檢量線與其線性相關係數。

(四) 檢量線製備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進行分析作確認。其相對誤差值應在 $\pm 10\%$ 以內。

八、結果處理

(一) 空氣中粒狀污染物濃度，計算方式：

周界之金屬濃度

$$C = [(\mu\text{g 元素} / \text{mL}) \times (\text{消化體積(例: } 20\text{mL)}) \text{mL} / \text{條}] \times 9 - F_m / V_{std}$$

大氣空氣品質之金屬濃度

$$C = [(\mu\text{g 元素} / \text{mL}) \times (\text{消化體積(例: } 20\text{mL)}) \text{mL} / \text{條}] \times 9 - F_m / V$$

C = 濃度， $\mu\text{g 金屬} / \text{m}^3$ 。

9 = 濾紙切割成九分之一。

F_m = 空白濾紙平均金屬濃度， μg 。

對大批之濾紙(500張以上)，可任意選擇 20 至 30 張濾紙，而小批者，可選擇較少之數量(5%)進行以下之檢驗，依七、(一)及(二)進行分析。

V_{std} = 標準狀態下之採樣空氣體積，立方公尺 (m^3)

V = 採樣空氣體積，立方公尺 (m^3)

(二) 若原樣品經稀釋處理，則樣品測定值必須乘以稀釋倍數。

九、品質管制

- (一) 檢量線：線性相關係數須大於或等於 0.995。
- (二) 檢量線查核：每 10 個樣品或完成樣品分析後應執行檢量線查核，其相對誤差值應在 $\pm 10\%$ 以內。
- (三) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個空白樣品分析，其分析值應小於 2 倍方法偵測極限。
- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個查核樣品分析，其回收率應在 80~120% 範圍內。
- (五) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個重複樣品分析，其相對差異百分比應小於 20%。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個添加樣品分析，其回收率應在 75~125% 範圍內。

十、精密度與準確度：略。

十一、參考資料

- (一) US EPA, "Determination of metals in ambient particulate matter using Atomic Absorption(AA)spectrometry", Method IO-3.2, 1999.
- (二) U.S. EPA, "Selection preparation and extraction of filter material", Method IO-3.1, 1999.
- (三) 行政院環境保護署檢測方法，重金屬檢測方法總則(NIEA M103.01C)。
- (四) 行政院環境保護署檢測方法，水中金屬檢測方法—石墨爐式原子吸收光譜法(NIEA W303.51A)。
- (五) 行政院環境保護署檢測方法，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 W306.52A)。
- (六) 蘇國澤、曹國田、雷一弘、程惠生、賴金郎，空氣中多重重金屬調查研究(2/2)，行政院環保署環境檢驗所「環境調查研究年報」，第15期，2008。

註1：本方法係針對已初步具有光譜、化學和物理干擾校正光譜儀器基本知識及操作人員而制定。因涉及複雜樣品基質的分析檢測工作，故在使用本方法時，分析人員必須充分瞭解光譜性、化學性和物理性等干擾問題，並有能力利用適當的修正補償措施，針對各類干擾進行校正的工作。

註2：以10%硝酸溶液進行清洗，再依序以自來水及試劑水沖洗乾淨。

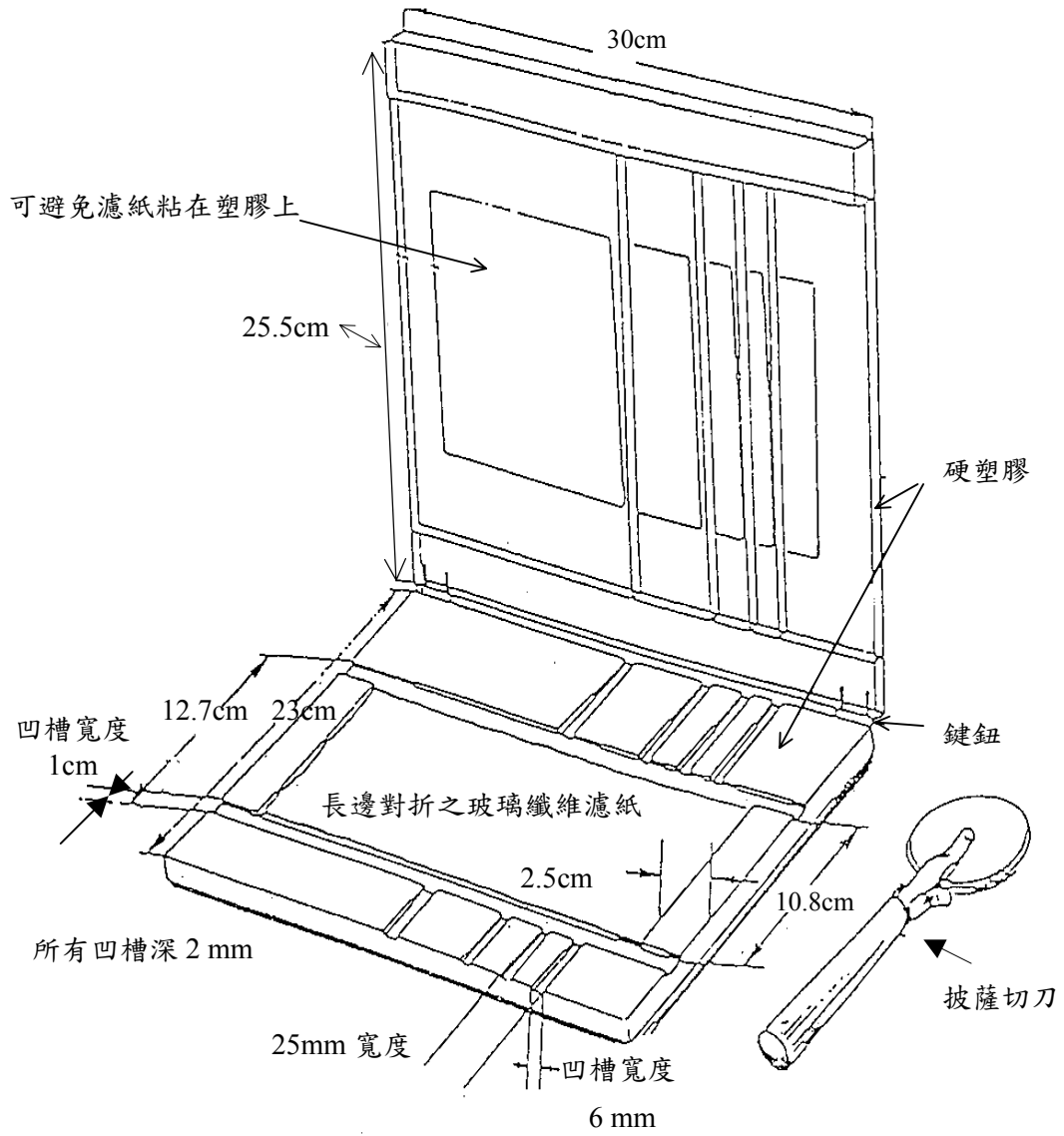
註3：微波消化之樣品之識別，切勿使用條碼或膠帶標示。

註4：若所使用之微波消化裝置具有溫度回饋控制系統，原則上可不需進行校正。惟功率校正能提供該微波消化裝置長期使用後功率之變化情況，可作為微波功率穩定性之監測之用，故建議仍宜定期進行此項校正。

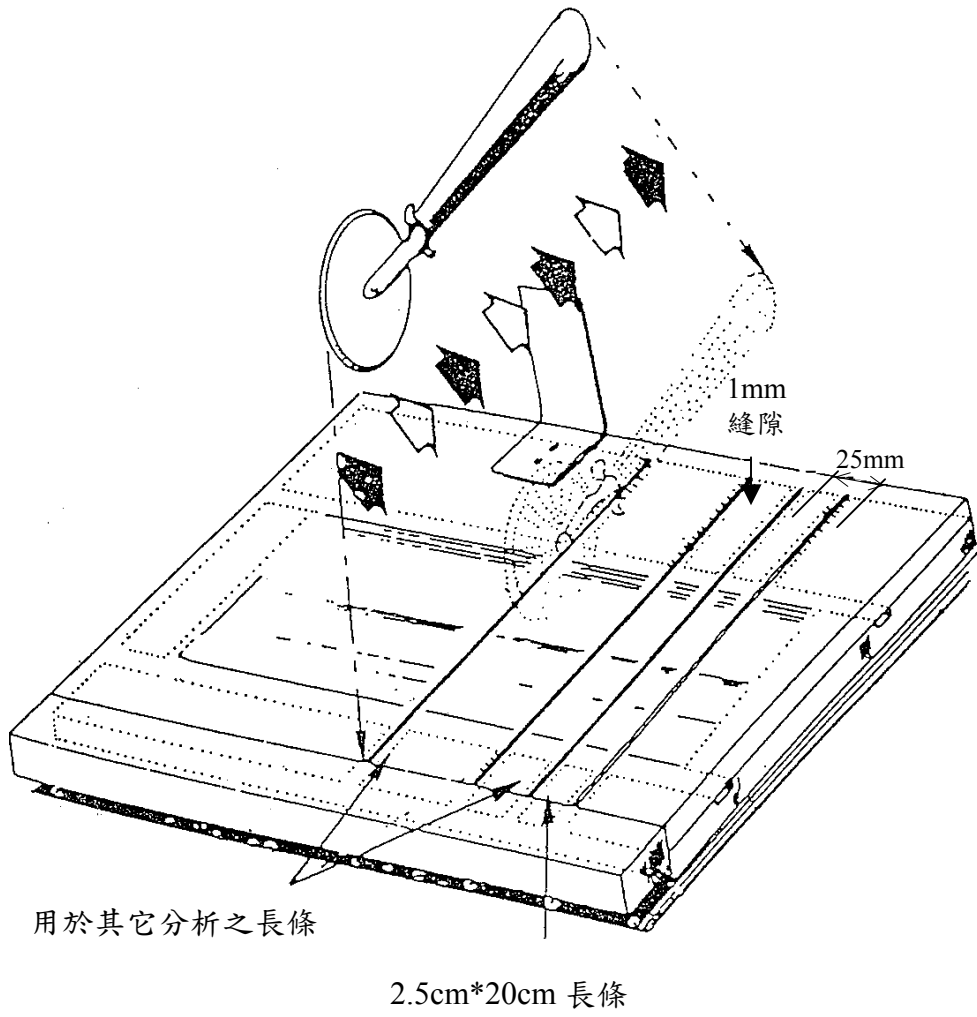
註5：為安全考量，人員操作處理濾紙須穿戴呼吸面罩及戴聚乙烯手套。呼吸面罩是為防止吸入微小玻璃碎屑及粒狀污染物。手套則為防護皮膚且避免因皮膚分泌物污染樣品。針對使用呼吸面罩，建議另一替代方式，實驗室如有層流排煙櫃(laminar flow hood)，宜將樣品濾紙之切割及移轉等

操作在層流排煙櫃中完成。

- 註 6：一張濾紙應準備一條以上之濾紙條，供萃取以確保能有適量之樣品體積，供作樣品及品管樣品分析。空白濾紙樣品應與樣品同時進行萃取與分析；消化空白則用於確認所使用試劑中之金屬為相對低濃度。
- 註 7：不同樣品加熱到達 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ 之時間可能不同，但基本上由於樣品消化是在溫度到達 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ 後，維持加熱 13 分鐘之步驟中進行，故加熱溫度到達 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ 之時間長短（從 5 分鐘至 10 分鐘左右），並不會影響樣品消化之結果。
- 註 8：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。
- 註 9：檢測廢液，依一般重金屬廢液處理原則

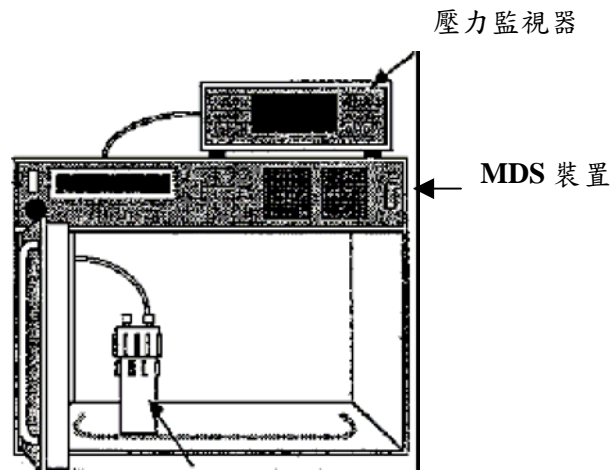


圖一 濾紙切割模板範例



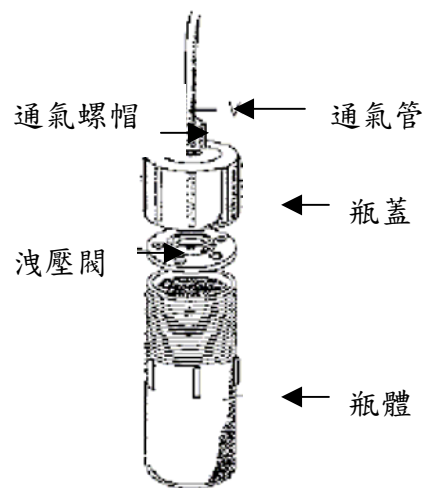
圖二 濾紙切割方法示意圖

微波萃取



壓力監視瓶組件

消化瓶組件



圖三 微波消化系統範例