

海水中鎘、鉻、銅、鐵、鎳、鉛及鋅檢測方法—APDC螯合MIBK萃取原子吸收光譜法

NIEA W309.22A

一、方法概要

海水中鎘、鉻、銅、鐵、鎳、鉛及鋅等元素在適當之pH範圍，與吡咯烷二硫代氨基甲酸銨（Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate簡稱APDC）形成錯化合物，經萃取至甲基異丁基酮（Methyl isobutyl ketone，簡稱MIBK）溶劑層後，以原子吸收光譜儀在特定波長測定吸光度定量之。

二、適用範圍

本方法適用於海水中鎘、鉻、銅、鐵、鎳、鉛及鋅之檢測。

三、干擾

本方法在水樣中同時含高濃度其他可被萃取之金屬時會造成干擾。

四、設備及材料

(一) 原子吸收光譜儀：包括各種金屬燈管、原子化火焰、單色光器（Monochromator）、光電偵檢器（Photoelectric detector）及有關電子放大裝置。

(二) 排氣裝置：在燃燒頭上端15至30公分處置排氣口抽氣，以除去火焰中的薰煙及蒸氣。

五、試劑

(一) 試劑水：不含待測元素等干擾物質之試劑水，其電阻應大於16 M Ω -cm。

(二) 硝酸溶液，1 N：緩慢將64 mL試藥級濃硝酸（HNO₃）加入於約800 mL試劑水，定容至1 L。

(三) 氫氧化銨溶液，1 N：將68 mL試藥級濃氨水（NH₄OH）加入試劑水，定容至1 L。

(四) 甲基異丁基酮（MIBK）：試藥級，視需要蒸餾純化。

(五) 吡咯烷二硫代氨基甲酸銨溶液：溶解2 g試藥級吡咯烷二硫代氨基甲酸銨（APDC）於試劑水，定容至100 mL，以同體積之MIBK萃取30秒，保留水層，使用前配製。

(六) 水飽和之甲基異丁基酮：於分液漏斗中混合1份MIBK與1份試劑水，充分振盪30秒後，靜置使分兩層，保留MIBK層供用。

(七) 金屬儲備溶液，使用市售標準品或依下述方法配製。

1、鎘儲備溶液：在1,000 mL量瓶內，溶解1.000 g鎘金屬（純度> 99.9 %）於最小體積之1+1鹽酸（HCl）溶液，以試劑水定容至刻度；1.00 mL=1.00 mg Cd。

2、鉻儲備溶液：在1,000 mL量瓶內，溶解2.828 g無水重鉻酸鉀（K₂Cr₂O₇）於約200 mL試劑水，加入1.5 mL濃硝酸，以試劑水定容至刻度；1.00 mL=1.00 mg Cr（註4）。

3、銅儲備溶液：在1,000 mL量瓶內，溶解1.000 g銅金屬（純度> 99.9%）於15 mL 1+1硝酸溶液，以試劑水定容至刻度；1.00 mL=1.00 mg Cu。

- 4、鐵儲備溶液：在1,000 mL量瓶內，溶解1,000g 鐵絲（純度> 99.9%）於50 mL 1+1硝酸溶液，以試劑水定容至刻度；1.00mL=1.00 mg Fe。
- 5、鉛儲備溶液：在1,000 mL量瓶內，溶解1.598 g 硝酸鉛（ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ）於約200 mL試劑水，加入1.5 mL濃硝酸，以試劑水定容至刻度；1.00 mL=1.00 mg Pb。
- 6、鎳儲備溶液：在1,000 mL量瓶內，溶解1.273 g氧化鎳（NiO）於最小體積之10 %鹽酸溶液，以試劑水定容至刻度；1.00 mL=1.00 mg Ni。
- 7、鋅儲備溶液：在1,000 mL量瓶內，溶解1,000 g鋅金屬（純度> 99.9%）於20 mL 1+1鹽酸溶液以試劑水定容至刻度；1.00 mL=1.00 mg Zn。

(八)金屬中間溶液：分別精取各金屬儲備溶液1.00 mL，置於100 mL量瓶內，以每升含1.5 mL濃硝酸之試劑水定容至刻度；1.00 mL=10.0 μg 混合金屬。

(九)金屬標準溶液：精取10.0 mL金屬中間溶液，置於100 mL量瓶內，以每升含1.5 mL濃硝酸之試劑水定容至刻度；1.00 mL=1.00 μg 混合金屬。

(十) 空氣：以空氣壓縮機或空氣瓶供給，必須濾去水氣、油等不純物。

(十一) 乙炔：商品級，鋼瓶壓力在7 Kg/cm²以上。

(十二) 鹽酸羥胺（Hydroxylamine hydrochloride， $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ）溶液10 %：可採用試藥級市售溶液。

(十三) 高錳酸鉀溶液，5 %（w/v）：溶解50 g試藥級高錳酸鉀（ KMnO_4 ）於試劑水中，並定容至1 L。

(十四) 無水硫酸鈉（Anhydrous sodium sulfate， Na_2SO_4 ）：可採用試藥級市售品。

六、採樣及保存

(一)船上採樣：採用無污染採水瓶（例如：使用General Oceanics Inc. Miami, FL, USA出品的GoFlo瓶，型號# 1080，2.5 L），可懸掛在輪盤式採水器上，或不鏽鋼纜上。採水瓶在實驗室以稀酸及試劑水清洗封好。入水後，其瓶口閥的設計在當到達十米水深或預定深度的壓力下可自動打開，採樣後按控制器（或以訊錘）關閉瓶口閥，即採得指定深度之水樣。如採用其他廠牌型式的採水瓶，應先確認不會造成銅、鐵、鉛、鋅之污染。

(二)表面水採樣：可用塑膠質的表面水採樣器採樣。以塑膠繩連接，先拋入水中盛樣傾倒沖洗數次。

(三)保存：水樣應加適量之濃硝酸使pH值小於2（每公升水樣約加入3 mL 1+1濃硝酸），存於聚丙烯質的瓶中，可保存六個月。

七、步驟

(一) 取海水800 mL，以1 N之硝酸溶液或氫氧化銨溶液調整pH值為3至4後，置於1 L之分液漏斗中。

(二) 加入8 mL APDC溶液，振盪混合。

(三) 加入33.0 mL MIBK，劇烈振盪混合1分鐘。

- (四) 靜置使水層與MIBK層分開，取MIBK層以離心機分離去水，並保留水層以供製備標準溶液及空白試驗。
- (五) 將儀器之噴霧室排水管路及水封以丙酮置換後，再以MIBK置換。
- (六) 點燃火焰後，吸入水飽和之MIBK，調整乙炔流量使火焰與吸入水時相似。
- (七) 選擇適當波長，以水飽和之MIBK將儀器歸零後，吸入MIBK萃取液，測定吸光度（註3），由檢量線求得金屬濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）。
- (八) 每一MIBK萃取液測定完成後，均須以水飽和之MIBK吸入以清洗噴霧室使歸零。
- (九) 測定完畢時，噴霧室排水管路及水封，應以丙酮置換MIBK後，再置換蒸餾水。
- (十) 檢量線製備
- 1、將步驟七(四)保留之水層以20 mL MIBK萃取二次，棄去MIBK層，保留水層，充分混合均勻。
 - 2、分別精取如0.00、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0及20.0 mL金屬標準溶液（或其他適當濃度範圍），置於1,000 mL量瓶內，以上述步驟之水溶液定容至刻度。
 - 3、各取上述之標準溶液800 mL，置於1 L之分液漏斗中，調整pH值為3至4，加入8 mL APDC溶液，振盪混合。
 - 4、加入20.0 mL MIBK，劇烈振盪混合1分鐘後，靜置使水層與MIBK層分開取MIBK層，經離心分離去水後，以原子吸收光譜儀測定吸光度，繪製金屬濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）—吸光度之檢量線。

八、結果處理

$$C = A \times F$$

C：金屬濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）

A：從檢量線得出之金屬濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）

F：稀釋倍數

九、品質管制

- (一) 檢量線：每次樣品分析前應重新製作檢量線，其線性相關係數（r值）應大於或等於0.995。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，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
- (二) 檢量線查核：每10個樣品及每批次分析結束時，執行一次檢量線查核，以檢量線中間濃度附近的標準溶液進行，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
- (三) 空白樣品分析：每批次或每10個樣品至少執行一次空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
- (四) 重複樣品分析：每批次或每10個樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在20%以內。

(五) 查核樣品分析：每批次或每10個樣品至少執行一次查核樣品分析其回收率應在80~120%範圍內。

(六) 添加樣品分析：每批次或每10個樣品至少執行一次添加樣品分析，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) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., Method 3111C, pp.3-19~3-20, APHA, Washington, DC, USA, 2005.

(二) Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes (MCAWW) - EPA/600/4-79-020 - Revised March 1983.

註1：本檢驗廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。

註2：濃硝酸及濃鹽酸具有中度的毒性，且極容易刺激皮膚與黏膜。盡可能在排煙櫥中使用，若眼睛或皮膚接觸到這些試劑，則以大量水沖洗。操作這些試劑時，隨時戴著安全眼鏡或眼睛防護罩。

註3：MIBK萃取液需於3小時內測定完成。

註4：本方法僅可測定六價鉻，如欲測定總鉻含量，應將樣品加熱至沸騰並逐滴加入5 %高錳酸鉀溶液，經煮沸10分鐘至粉紅色不消失為止。加入1至2滴之鹽酸脛胺溶液去除過量之高錳酸鉀並煮沸2分鐘使反應完全（粉紅色消失）。如果粉紅色持續存在，再加入1至2滴鹽酸脛胺溶液，並觀察2分鐘後，若粉紅色未消失，則再加入1至2滴脛胺鹽酸溶液直到粉紅色消失為止，再多加熱5分鐘，冷卻後，依同樣步驟萃取之。

註5：在萃取過程中水與甲基異丁基酮介面若有乳化現象，可加入無水硫酸鈉，以除去乳化現象。對於所有標準溶液及空白溶液也須以相同處理。

表一

各元素使用波長表

元素	鎘	鉻	銅	鐵	鎳	鉛	鋅
波長 (nm)	228.8	357.9	324.8	248.3	232.0	217.0 283.3	213.9