

事業廢棄物萃出液中總砷檢測方法－批次式氫化砷原子吸收光譜法

NIEA R301.13C

一、方法概要

事業廢棄物萃出液經硝酸／硫酸消化後，使其中之砷先轉變成為五價砷，續以碘化鉀試劑將其還原為三價砷，再以鋅／鹽酸氫化程序，生成氫化砷，經由氫氣（或氮氣）載送導入原子吸收光譜儀，於 193.7 nm 波長處測定其吸光度，進行定量。

二、適用範圍

本方法適用於事業廢棄物萃出液中總砷之檢驗，所有樣品均須經適當的消化步驟，方可進行分析，並使用基質樣品添加及適當的參考標準樣品分析，以檢核方法之適用性。

三、干擾

- (一) 高濃度的金屬如鉻、鈷、銅、汞、鉬、鎳及銀等會造成分析上之干擾。
- (二) 樣品經前處理後所留下之微量硝酸會造成分析上的干擾，故樣品在消化過程中必須加熱去除硝酸，直到產生白煙（ SO_3 ）為止。
- (三) 由於元素砷及其化合物均具揮發性，樣品處理應小心進行，以免砷的逸失。

四、設備及材料

- (一) 燒杯或同級品。
- (二) 可調整溫度之電熱板或加熱消化器。
- (三) 砷之氫化裝置：如下所述，或依儀器製造商之建議組合。
 - 1、藥用滴管：可固定吸取 1.5 mL。
 - 2、梨形燒瓶：50 mL，雙頸尺寸為 14/20（使用 Scientific Glass JM-5835 或同級品）。
 - 3、氣體進出管：將微量冷卻器（如 micro cold-finger condenser JM-3325 或同級品）切除 14/20 磨砂玻璃接頭以下部位而製成。
 - 4、磁攪拌器：使鋅粉懸浮液均勻化。
 - 5、聚乙烯乾燥管：10 cm，內充填玻璃棉防止粒狀物進入燃燒頭。
 - 6、流量計：可量測 1 L/min。
 - 7、A 級定量瓶。
 - 8、量筒。
- (四) 原子吸收光譜儀：需具備有氣體流量計、分光器、光電偵測器、自動化控制及數據處理系統。
- (五) 原子化器：不同的儀器廠牌，其規格與形式亦各有異。常見的原子化器有下列幾種，可依適用範圍擇一使用。

- 1、電熱式石英管加熱器：以電熱方式加熱石英管至高溫進行原子化。
 - 2、火燄式燃燒頭：以氫氣（或氮氣）、空氣與氫氣形成之火燄進行原子化。
 - 3、火燄式石英管加熱器：以氫氣與氧氣（空氣）形成之火燄加熱石英管。
- (六) 燈管：砷中空陰極燈管（HCL），或無電極放電式砷燈管（EDL）及其電源供應器。
- (七) 排氣裝置：於原子吸收光譜儀之原子化器上方15至30 cm處裝設抽氣裝置，用以移除源自原子化器產生的煙霧與蒸氣，以保護分析人員免於毒性氣體的危害。
- (八) 天平：可精秤至0.1 mg。

五、試劑

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 。
- (三) 濃硫酸， H_2SO_4 （36N）。
- (四) 濃鹽酸， HCl 。
- (五) 稀釋液：在1000 mL量瓶內先加入400 mL試劑水，再加入100 mL 18 N硫酸及400 mL濃鹽酸，並以試劑水定容到1000 mL。
- (六) 碘化鉀（或碘化鈉）溶液：於100 mL試劑水中溶解20 g碘化鉀（或碘化鈉）。
- (七) 氯化亞錫溶液：於100 mL濃鹽酸中溶解100 g氯化亞錫。
- (八) 鋅粉懸浮液：每1 mL試劑水中含有1 g的鋅粉（ $< 45 \mu\text{m}$ ），並以磁攪拌器攪拌，使其保持懸浮狀態。
- (九) 砷儲備溶液（1,000 mg / L）：購買經濃度確認之標準品，或在1000 mL量瓶內，於含有4 g氫氧化鈉之100 mL試劑水中溶解1.320 g三氧化二砷（註：三氧化二砷， As_2O_3 為固體具有劇毒應避免食入），再以20 mL之濃硝酸酸化後，以試劑水定容至刻度。
- (十) 砷中間溶液：精取1.00 mL砷儲備溶液，置於100 mL量瓶內，以每升含1.5 mL濃硝酸之稀硝酸溶液定容至刻度；1.00 mL = 10.0 $\mu\text{g As}$ 。
- (十一) 砷標準溶液：精取10 mL砷中間溶液，置於100 mL量瓶內，以每升含1.5 mL濃硝酸之稀硝酸溶液定容至刻度；1.00 mL = 1.00 $\mu\text{g As}$ 。

六、採樣及保存

- (一) 樣品採集均須依照採樣方法執行與保存，請參考本署公告之「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 °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) 若分析揮發性砷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50 mL事業廢棄物萃出液或待消化的樣品，置於燒杯中，加入10 mL濃硝酸及12 mL 18 N硫酸，在煙櫥中以電熱板加熱消化，直到產生白色SO₃煙霧。勿使樣品燒焦或變黑，以免逸失砷。若發生燒焦現象應立即關掉電熱器、冷卻之並另外加入3 mL濃硝酸。繼續加入過量的濃硝酸（有紅棕色煙霧產生）消化之。

(二) 為避免在消化過程中逸失砷，不可讓溶液顏色變深，每當二氧化氮紅棕色煙霧消失時，停止加熱並冷卻後，再加入3 mL之濃硝酸繼續消化，直至三氧化硫白煙發生，且水樣呈無色或淡黃色時表示已消化完全，停止加熱。

(三) 冷卻樣品，加入約25 mL水，加熱至三氧化硫白煙發生，以除去氮氧化物。

(四) 冷卻樣品，將此消化液移入100 mL量瓶中，加入40 mL濃鹽酸，以水定量至刻度。

(五) 檢量線配製：配製一個空白和至少五種不同濃度的檢量線標準溶液，其濃度範圍如0至25 μg/L，或其他適當濃度範圍之砷標準溶液，分別置於100 mL量瓶中，以試劑水定容至刻度。

(六) 鋅／鹽酸氫化程序：如下所述，或依據儀器操作使用說明操作。

1、取消化後的樣品或標準溶液25 mL，置於反應瓶。

2、加入1.0 mL碘化鉀（或碘化鈉）溶液及0.5 mL氯化亞錫溶液，靜置至少10分鐘，使砷還原成三價砷。

3、連接反應瓶與氣體進出管。

4、以藥用滴管吸取1.5 mL鋅粉懸浮液（以磁攪拌器維持在懸浮狀態下），將含有滴管之橡皮塞緊密插入反應瓶之側頸口。

5、將鋅粉懸浮液擠入樣品或標準溶液中，氫化砷立即生成，並被攜入原子吸收光譜儀，記錄最大吸光度後，可移開反應瓶，再由檢量線求得砷含量（μg）。

註：As₂O₃（固體）、AsH₃（氣體）均為毒性極強之血液性毒劑，請操作者應極小心避免食入及吸入。

6、使用193.7 nm波長及背景校正進行砷之分析。

7、依操作手冊操作氫-氫焰，氫-氫焰為無色，可使吸入低濃度鈉，使其火焰為亮黃色，以辨認是否點燃。

(七) 若待測樣品有基質干擾時，須使用標準添加法測定之，取10 mL製備好的樣品置於50 mL的量瓶中，以每升含有1.5 mL濃鹽酸之稀鹽酸溶液稀釋至刻度，本液作為該樣品的零添加溶液之用。另取3個量瓶中各加入10 mL製備好的樣品，分別精取25 mL的25、20及15 mg/L砷標準溶液，各置於50 mL量瓶中，再以每升含有1.5 mL濃鹽酸之稀鹽酸溶液稀釋至刻度。

繪製標準添加及空白之吸光度－濃度圖，而其外插值為最初樣品液濃度的五分之一。若所繪結果非為直線，則必有非線性干擾存在，此時可加以稀釋或略知樣品性質時可添加其他試劑來克服。若不需要標準添加，則檢量線部份即為所求之濃度。

八、結果處理

$$\text{事業廢棄物萃出液中總砷濃度 (mg/L)} = \frac{A \times V_2}{V_1 \times V}$$

A = 檢量線求得砷含量 (μg)

V = 前處理之萃出液體積 (mL)

V₁ = 參與還原反應之消化液體積 (mL)

V₂ = 萃出液消化後之定量體積 (mL)

九、品質管制

一般品質管制請參見本署公告之「重金屬檢測方法總則」、「事業廢棄物檢測方法總則」及「事業廢棄物毒性特性溶出程序」的規定。

- (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± 20%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± 20%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。待測物之回收率小於50%且其濃度未超過溶出標準但為溶出標準之80%以上時，則該項金屬元素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。

十、精密度及準確度

略

十一、參考資料

- (一) USEPA, Test Methods for Evaluating Solid Wastes Physical / Chemical Methods, SW-846, Arsenic (Atomic Absorption Spectrophotometry Gaseous Hydride), Method 7061A, 1992.
- (二) USEPA, Test Methods for Evaluating Solid Wastes Physical / Chemical Methods, SW-846, Flame Atomic Absorption, Method 7000B, 2007.
- (三) 行政院環境保護署，重金屬檢測方法總則，2002。
- (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，2002。

註1：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：本文引用的公告方法名稱及編碼以環保署最新公告者為準。

註3：建議所使用之原子吸收光譜儀應含有背景校正裝置。