

水中硒檢測方法—批次式氫化物原子吸收光譜法

中華民國 108 年 1 月 8 日環署授檢字第 1080000035 號公告
自中華民國 108 年 4 月 15 日生效
NIEA W340.52A

一、方法概要

含硒及硒化物之水樣，經硫酸及過硫酸鉀溶液消化後，使其中之硒先轉變成為六價硒，續以鹽酸將其還原為四價硒，經由氫化物產生裝置，使四價硒與鹽酸及硼氫化鈉試劑進行氫化反應，生成硒化氫，再經由氮氣（或惰性氣體）載送導入原子吸收光譜儀，於 196.0 nm 波長處，測定其吸光度進行定量。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、地面水體、地下水體、放流水及廢（污）水中總硒含量的測定。

三、干擾

- (一) 水樣中若含銀、金、鉑、鈮等金屬，濃度約為 100 $\mu\text{g/L}$ 時；含銅、鉛和鎳等金屬，濃度大於或等於 1 mg/L 時；或含鈹、銻、錫和銻等金屬，濃度在 0.1 mg/L 至 1 mg/L 時，會抑制硒化氫的生成效率，造成分析誤差。
- (二) 不同氧化價態的硒，其生成氫化物的效率也不同；同一濃度之六價硒所產生的吸收訊號，其強度約僅為四價硒的四分之一至三分之一。故分析時須先將樣品中之六價硒還原成四價硒後，再進行氫化物產生反應。
- (三) 因硒及硒化合物具有揮發性，樣品在前處理過程中，應儘量防止硒的揮發，以避免漏失，造成分析上的誤差。
- (四) 鹽酸中殘留的氮氣（會將四價硒氧化至六價硒）會抑制硒化氫的生成，造成負干擾，同時也會氧化氫化物或污染氫化產生器，使回收率降低。若有干擾時，可在每一新瓶鹽酸中，先通入氮氣 3 小時（流量約 100 mL/min ）移除之。
- (五) 水中亞硝酸鹽的濃度即使很低（如 10 $\mu\text{g/L}$ ）也會減少由四價硒生成硒化氫的回收率。當使用鹽酸消化將六價硒還原為四價硒時，有些硝酸鹽可能會被還原為亞硝酸鹽，造成干擾。若懷疑有干擾時，可在樣品酸化（或鹽酸消化）後，加入還原劑對胺苯磺醯胺溶液 (Sulfanilamide) 移除之。

四、設備與材料

- (一) 原子吸收光譜儀：需具備有氣體流量計、分光器、光電偵測器及適當的數據處理系統。
- (二) 燈管：硒中空陰極燈管 (HCL)，或無電極放電式硒燈管 (EDL) 及其電源供應器。
- (三) 原子化裝置：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，可擇一使用。
 - 1. 火燄式石英管加熱器：以空氣與乙炔或氫氣與氧氣（空氣）形成之火燄加熱石英管至高溫進行原子化。
 - 2. 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。
- (四) 氫化物產生裝置：圖一為一般常見之裝置示意圖。將樣品置入反應槽中，以手動控制方式，注入硼氫化鈉試劑與樣品進行氫化反應後，所生成之氫化物經由氮氣（或惰性氣體）載送，導入原子化器進行測定。
- (五) 排氣裝置：於原子吸收光譜儀之原子化器上方 15 cm 至 30 cm 處裝設抽氣裝置，用以移除源自原子化裝置產生的煙霧與蒸氣，以保護分析人員免於毒性氣體的危害。
- (六) 加熱板或水浴槽裝置：溫度能設定 100°C 者。
- (七) 天平：可精稱至 0.1 mg。
- (八) 過濾裝置：包括塑膠或鐵氟龍固定座及濾膜。濾膜之材質為聚碳酸酯 (Polycarbonate) 或乙酯纖維素 (Cellulose acetate)，孔徑為 0.4 μm 至 0.45 μm 。
- (九) pH 計或酸鹼試紙。

五、試劑

- (一) 試劑水：比電阻 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 以上的純水。
- (二) 氣體：純度 99.99 % 以上。
- (三) 濃硝酸：分析試藥級。
- (四) 濃鹽酸：分析試藥級。
- (五) 鹽酸溶液，5.0 % (v/v)：取 50 mL 濃鹽酸，以試劑水定容至 1000 mL。

- (六) 硝酸溶液，0.15 % (v/v)：取 1.5 mL 濃硝酸，以試劑水定容至 1000 mL。
- (七) 氫氧化鈉溶液，1.0% (w/v)：取 10 g 氫氧化鈉溶於試劑水中，定容至 1000 mL。
- (八) 硼氫化鈉溶液，0.5% (w/v)：取 5 g 硼氫化鈉溶於 1000 mL 之 1% (w/v) 氫氧化鈉溶液。使用前配製。
- (九) 硫酸溶液，1.25 M：取 7 mL 濃硫酸，以試劑水定容至 100 mL。
- (十) 過硫酸鉀溶液，5.0 % (w/v)：取 5 g 過硫酸鉀，溶於試劑水，定容至 100 mL。
- (十一) 四價硒儲備標準溶液：溶解 1.0950 g 亞硒酸鈉 (Na_2SeO_3) 在含有 5 mL 鹽酸的試劑水中，並定容至 500 mL，此溶液濃度為 1000 mg/L。或購買市售經確認之標準品。
- (十二) 六價硒儲備標準溶液：溶解 1.1965 g 硒酸鈉 (Na_2SeO_4) 在含有 5 mL 鹽酸的試劑水中，並定容至 500 mL，此溶液濃度為 1000 mg/L。或購買市售經確認之標準品。
- (十三) 硒標準溶液：以試劑水稀釋硒儲備溶液，配製成硒濃度為 100 $\mu\text{g/L}$ 之標準溶液。(註 1)
- (十四) 對胺苯磺醯胺溶液，2.5 % (w/v)：取 2.5 g 對胺苯磺醯胺，加入適量試劑水，再滴入數滴濃鹽酸幫助溶解後，以試劑水定容至 100 mL，使用前配製。

六、採樣與保存

- (一) 盛裝樣品之容器及過濾器，必須以清潔劑、酸及試劑水進行清洗，以去除可能的污染。
- (二) 水樣於採集後應立即添加濃硝酸使水樣之 pH 值小於 2；若欲分析溶解性硒，採樣時應同時以試劑水預洗過之過濾裝置，將水樣抽氣過濾，所得濾液再加入適量之濃硝酸，使其 pH 值小於 2。加酸後之水樣應貯藏於 $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。

七、步驟

(一) 水樣消化

1. 取 25.0 mL 已酸化之水樣，或適量水樣經酸化稀釋至 25.0 mL，其 pH 值均需調整至 2 以下，置於 100 mL 燒杯中。
2. 分別加入 0.5 mL 1.25 M 硫酸溶液及 2.5 mL 5% 過硫酸鉀溶液。

3. 錶玻璃覆蓋後，加熱或水浴至約 90°C，並在此溫度下維持 30 分鐘至 40 分鐘。反應後冷卻至室溫。

(二) 還原

樣品中的六價硒必須還原成四價硒後，才可進行分析。分別在經七、(一)消化後的樣品中加入濃鹽酸 15 mL，混合均勻，加熱至 90°C 至 100°C，此加熱還原時間的長短，可依七、(三)、4 之比對結果設定，加熱完成後，冷卻至室溫，以試劑水定容至 50 mL。

(三) 檢量線製備與還原時間之設定

1. 取適當量之硒標準溶液，配製一個空白和至少五種不同濃度的檢量線標準溶液，如精取 0.0 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.5 mL、5.0 mL 及 10.0 mL 之 100 µg/L 硒標準溶液，分別置於反應瓶中，以 0.15% 硝酸溶液稀釋至 25.0 mL，調整其 pH 值至 2 以下，再依七、(一)及七、(二)之步驟進行前處理。由上述方法製備所得之檢量線溶液，其濃度分別為 0.0 µg/L、1.0 µg/L、2.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L 及 20.0 µg/L。
2. 依七、(五)之儀器測定程序分別測定標準溶液之吸光度，繪製濃度 (µg/L) 對吸光度之檢量線圖。(註 3)
3. 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標準品進行確認。
4. 六價硒還原效率：還原所需的加熱時間，可藉比對分別以四價硒及六價硒標準溶液製備之檢量線經七、(二)還原步驟後，兩者分析所得的儀器感應度是否相當，即可得知選用的加熱時間是否恰當(註 3)；執行比對時，所使用的硒標準溶液不需經七、(一)之消化步驟。(註 1)

(四) 樣品分析

1. 取經七(二)步驟處理所得的樣品 10 mL 或適量，置入反應瓶中。(註 4)
2. 以手動控制方式將 0.5% 硼氫化鈉溶液注入反應槽中，與樣品進行氫化反應，隨即生成硒化氫氣體。
3. 將產生的硒化氫氣體，藉由氮氣(或惰性氣體)的載送導入原子化器進行原子化，於波長 196.0 nm 處測定其吸光度。
4. 由檢量線求出樣品中的硒濃度(註 2)。

(五) 儀器操作

原子吸收光譜儀因廠牌及形式的不同，其操作方法亦有所不同。請參照各儀器廠商提供之操作程序進行分析。

八、結果處理

$$A = A' \times F \times 2 \quad (\text{註 5})$$

A：水中總硒濃度 ($\mu\text{g/L}$)

A'：從儀器或檢量線讀取之濃度 ($\mu\text{g/L}$)

F：稀釋倍數

九、品質管制

- (一) 檢量線：檢量線之相關係數 (r 值) 應大於或等於 0.995。檢量線確認相對誤差值應在 $\pm 20\%$ 以內。
- (二) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行 1 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 $\pm 20\%$ 以內。
- (三) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次空白樣品分析，空白分析值應小於 2 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 1 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 1 次查核樣品分析，回收率應在 80% 至 120% 範圍內。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次添加樣品分析，其回收率應在 75% 至 125% 範圍內。

十、精密度與準確度

國內單一實驗室以試劑水、飲用水及河川水樣品執添加分析之結果如表一所列；本方法偵測極限值約為 $2 \mu\text{g/L}$ 。

十一、參考資料

American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd ed., Method 3114A&B pp.3-36 ~3-40, Washington D.C. USA 2017.

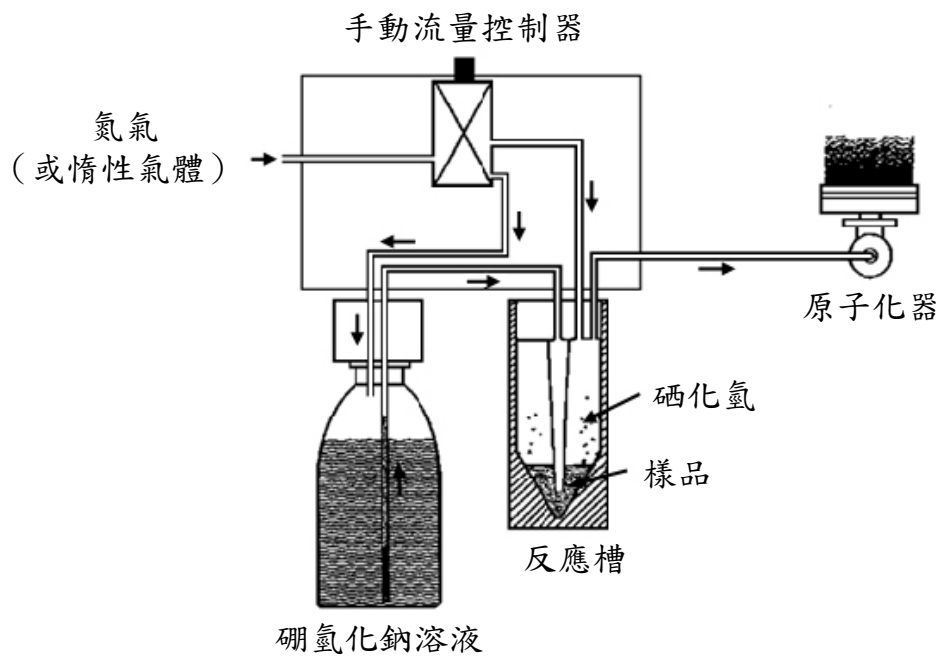
註 1：硒及其氫化物均為毒性物質，配製溶液與操作分析時，須小心勿吸

入或食入。

- 註 2：儀器機型不同，檢量線的濃度及其線性範圍可能有所不同。
- 註 3：視加熱裝置之不同，加熱時間一般約介於 5 分鐘至 60 分鐘之間；此項測試應於樣品消化前進行，測試完成後，應採用相同之加熱時間處理樣品及標準品；使用相同之加熱裝置時，並不需每次執行測試。
- 註 4：所用機型不同時，儀器操作的程序，所使用樣品量、硼氫化鈉溶液之濃度及氣體流量，應隨之調整。
- 註 5：經前處理步驟後之樣品，已被稀釋 2 倍。
- 註 6：本方法中所產生之鹽酸、硝酸及硫酸廢液，依無機酸類廢液處理原則處理；氫氧化鈉與硼氫化鈉廢液，依鹼類廢液處理原則處理；砷標準溶液與樣品廢液，依重金屬類廢液處理原則處理。

表一 單一實驗室添加樣品分析結果

| 樣品基質 | 添加濃度 ($\mu\text{g/L}$) | 平均回收率 (%) | 標準偏差 (%) | 分析次數 |
|------|-----------------------------|--------------|-------------|------|
| 試劑水 | 6.0 | 108 | 3.5 | 3 |
| 飲用水 | 6.0 | 106 | 2.3 | 3 |
| 河川水 | 6.0 | 103 | 2.3 | 3 |



圖一 氫化物產生裝置示意圖