

# 重金屬檢測方法總則

中華民國八十九年一月三日 (89) 環署檢字第00005號公告

自中華民國八十九年四月三日起實施

NIEA M103.00C

## 一、方法概要

本方法總則敘述於各種不同基質中的重金屬待測物分析檢測之一般通則。本總則對整體分析程序中的採樣與保存、樣品消化或製備、及特定重金屬成份的分析步驟等分別予以敘述。分析員需依據本總則中的各項步驟、及由待測樣品所得到的資訊，組合成一個適用的完整分析方法。本總則中敘述分析方法的一般選擇原則、各分析方法的基本背景資料、及選擇一整體的分析方法時，必須考慮的重點事項。

重金屬檢測之相關名詞定義如下：

- (一) 最佳濃度範圍( Optimum concentration range )：以上、下限表示的濃度範圍。低於下限濃度時，需將顯示器的尺度放大而予降低，使範圍向下延伸；高於上限濃度時，需作線性校正。此濃度範圍隨儀器的靈敏度及所使用的操作條件不同而異。
- (二) 靈敏度( Sensitivity )
  - 1、原子吸收光譜法( Atomic Absorption, AA )：以能產生 1 % 吸光度之每公升溶液中所含金屬的毫克數表示之。
  - 2、感應耦合電漿原子發射光譜法( Inductively Coupled Plasma, ICP )：以發射光的強度與濃度的函數關係，所建立的檢量線之斜率表示之。
- (三) 方法偵測極限( Method detection limit, MDL )：於 99 % 可信度，物質可被偵測並報告之大於 0 的最低濃度。方法偵測極限係將內含待測物的某特定基質的樣品，經過樣品製備的前處理步驟後，進行分析而得者。
- (四) 總可回收金屬( Total recoverable metals )：將未過濾的樣品，以熱的稀無機酸處理後，經分析所得之金屬濃度。

- (五) 溶解金屬( Dissolved metals )：將樣品以 0.45  $\mu\text{m}$  濾膜過濾後，經分析所得之金屬濃度。
- (六) 懸浮金屬( Suspended metals )：樣品以 0.45  $\mu\text{m}$  濾膜過濾後，滯留在濾膜上，經分析所得之金屬濃度。
- (七) 總金屬( Total metals )：樣品依「水溶液及萃取液中總金屬之酸消化法」、「水溶液及萃取液之微波消化法」、「水溶液及萃液中總金屬之酸消化法」、「油脂狀樣品之酸消化法」、「污泥、油泥及沉積物之微波消化法」、及「土質及生物體之微波消化法」消化後，經分析所得之金屬濃度。
- (八) 儀器偵測極限( Instrument detection limit, IDL )：於金屬待測物的測定波長，以試劑水重覆測定 7 次所得訊號的 3 倍標準偏差之訊號值，所相當的待測物濃度。
- (九) 干擾檢查樣品( Interference check sample, ICS )：含有已知濃度之干擾物及金屬待測物的溶液，可用來檢查背景及元素間干擾的校正因子。
- (十) 最初校正確認標準品( Initial calibration verification (ICV) standard )：用來檢查起始校正曲線準確度之已確認或獨立配製之溶液。執行感應耦合電漿原子發射光譜法分析時，需針對分析時所使用的每一波長進行最初校正確認標準品分析。
- (十一) 持續校正確認標準品( Continuing calibration verification, CCV )：用來確認分析過程中的校正準確度。需針對分析方法中的每一待測物進行此校正。至少，必須於樣品分析之前和樣品分析完成後，各分析一次持續校正確認標準品，其濃度需為檢量線中點濃度或接近中點的濃度。
- (十二) 校正標準品( Calibration standard )：一系列已知濃度的待測物標準溶液，用來校正儀器(即製備檢量線)。
- (十三) 線性範圍( Linear dynamic range )：檢量線呈線性的濃度範圍。
- (十四) 方法空白( Method blank )：試劑水經由與樣品相同製備程序者。

- (十五) 校正空白( Calibration blank )：試劑水中添加與標準品和樣品相同種類與數量之酸液者。
- (十六) 實驗室品管標準品( Laboratory control standard )：於試劑水中添加已知濃度的金屬待測物，並經過與樣品相同的製備與分析的步驟者。此係用來檢查樣品漏失/回收率值。
- (十七) 標準添加法( Method of standard addition, MSA )：標準添加法係針對未知樣品，及於未知樣品中添加數個已知但不同量之標準品，分別進行分析。參見「原子吸收光譜法( NIEA M101.00T )」之品質管制(七)節的說明。
- (十八) 樣品有效期限( Sample holding time )：於指定的保存和儲存條件下，樣品採集後至樣品分析前的有效期間。

## 二、適用範圍

本總則敘述各種不同基質樣品之消化、處理及測試之方法，以供重金屬檢測的參考依據。詳細之處理步驟參考各特定的檢測方法。

## 三、干擾

執行微量金屬檢測時，容器會導入正或負的偏差。經由容器介面的滲出或溶離產生的污染，將造成正誤差；另亦可能因吸附現象而降低待測物的濃度，而造成負誤差。因此對樣品採集和前處理步驟需特別注意。下述之清洗程序，足以降低因容器所導入的污染，不論是硼矽玻璃，聚乙烯(PE)，聚丙烯(PP)，或鐵氟龍等材質容器皆同，先以清潔劑清洗，接著以自來水洗滌，接著以 1:1 硝酸淋洗，再以自來水沖洗，接著以 1:1 鹽酸清洗，再以自來水沖洗，最後以試劑水洗淨。(註 1)

## 四、設備

- (一) 樣品消化製備之設備：參見各特定檢測方法中有關需用設備之規定。
- (二) 原子吸收光譜儀：詳見「原子吸收光譜法」設備之規定。
- (三) 感應耦合電漿原子發射光譜儀：詳見「感應耦合電漿原子發射光譜法通則( NIEA M104.00T )」設備之規定。

- (四) 分光光度計或其他類似之儀器：詳見各特定檢測方法中有關需用設備之規定。

## 五、試劑

- (一) 參見各特定檢測方法中有關需用試劑的敘述。
- (二) 試劑水：為避免蒸餾器或滲透膜污染，通常由自來水先經過初濾及去離子樹脂處理，再經全套玻璃蒸餾器處理或逆滲透膜處理。試劑水之規格詳如註 2。

各方法中所使用的試劑之毒性或致癌性尚未確認，但每一種化合物皆應被視為具有潛在健康危害性，因此，盡可能將暴露在各化合物的機會降至最低，實驗室需將各方法中所使用的化合物，依勞工安全衛生及作業場所相關規定建立安全處理規範檔案，供分析員使用，並提供物質安全資料表給每一相關的分析人員參考。有關實驗室安全的其他參考資料，請參見參考資料(二)至(五)。

## 六、採樣與保存

- (一) 採樣方法參考「飲用水水質採樣方法—自來水系統採樣 (NIEA W101.51A)」、「地下水採樣方法 (NIEA W103.50B)」、「事業廢棄物採樣方法 (NIEA R118.00B)」。
- (二) 樣品保存方式詳見各特定檢測方法中敘述，樣品有效期限、消化體積和建議的採樣體積列在表中。

## 七、步驟

- (一) 樣品消化製備

重金屬樣品消化或製備的檢測方法敘述如下：(註 3)

- 1、水中總可回收及溶解金屬之酸消化法：使用火焰式原子吸收光譜儀 ( Direct-aspiration or Flame atomic absorption spectrometry, FLAA )、感應耦合電漿原子發射光譜儀 ( Inductively coupled argon plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES )或感應耦合電漿質譜儀 ( Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS )，進行地下水及地面水樣品中總可回收及溶解金屬之檢測。需將

未過濾或已過濾的樣品，於稀鹽酸和硝酸中先行加熱處理後，再進行金屬檢測。

- 2、水溶液及萃取液中總金屬之酸消化法：使用 FLAA、ICP-AES 或 ICP-MS，進行樣品中總金屬之檢測。需將樣品於硝酸中劇烈消化，再以鹽酸稀釋之。本方法適用於水溶液、廢棄物萃取程序萃取液及移動程序萃取液的樣品處理。
- 3、水溶液及萃取液之微波消化法：使用 FLAA、石墨爐式原子吸收光譜法( Graphite-furnace atomic absorption spectrometry, GFAA )、ICP-AES 或 ICP-MS，進行水溶液樣品、移動程序萃取液、含懸浮固體廢棄物樣品中總金屬之檢測。將硝酸（或混酸）加入於已盛裝樣品的鐵氟龍（或其他適當材質）消化容器中，置入微波消化設備中進行加熱消化後，再進行金屬檢測。
- 4、水溶液及萃液中總金屬之酸消化法：使用 GFAA 或 ICP-MS，進行樣品中總金屬之檢測。需將樣品於硝酸中劇烈消化，再以硝酸稀釋之。本方法適用於水溶液樣品、廢棄物萃取程序萃取液及移動程序萃取液的檢測。
- 5、油脂狀樣品之酸消化法：使用 FLAA、ICP-AES，進行廢油、油狀污泥、煤焦油、蠟、塗料、塗料污泥、及其他黏滯性的石油產物之檢測。需將樣品於硝酸、硫酸、鹽酸及高錳酸鉀中劇烈消化，再進行檢測。
- 6、油蠟樣品之溶解法：使用 FLAA、GFAA、ICP-AES，進行油狀樣品中溶解金屬之檢測。樣品需先以有機溶劑溶解並稀釋後，再進行分析。本方法適用於油狀廢棄物經萃取程序萃取後的有機萃取液及其他含高量油、油脂或蠟之樣品的檢測。
- 7、污泥及沉積物之酸消化法：使用 FLAA、ICP-AES 或 ICP-MS，進行樣品中總金屬之檢測。需將樣品於硝酸及過氧化氫中劇烈消化，再以硝酸或鹽酸稀釋之。本方法適用於土壤、污泥和固體廢棄物樣品的檢測。（ NIEA R109.00C ）
- 8、污泥、油泥及沉積物之微波消化法：使用 FLAA、GFAA、ICP-AES 或 ICP-MS，進行污泥、沈積物、土壤、和油狀物中總金屬的檢測。將硝酸加入於已盛裝具代表性樣品的鐵氟龍（或其他

適當材質) 消化容器中，置入微波消化設備中進行加熱消化後，再進行金屬檢測。

- 9、土壤及生物體之微波消化法：使用 FLAA、CVAA、GFAA、ICP-AES 及 ICP-MS，進行含矽酸鹽及有機基質的樣品的檢測，如：灰燼、生物體組織、油狀物、油污染的土壤、沈積物、污泥及土壤。將硝酸和氫氟酸加入於已盛裝具代表性樣品的鐵氟龍消化容器中，置入微波消化設備中進行加熱消化後，再進行金屬檢測。( NIEA S331.60B )
- 10、土壤中六價鉻之鹼消化法：使用比色法來進行土壤中水溶性及非水溶性之六價鉻化合物的檢測。將樣品在控制 pH 下，以碳酸鈉和氫氧化鈉進行加熱消化，再以二苯基二氨月尿比色法測定六價鉻。
- 11、煤灰(含飛灰、底灰)及爐渣之鹼熔前處理：使用 FLAA、CVAA、GFAA、ICP-AES 及 ICP-MS，進行含矽酸鹽、微溶性磷酸鹽、硫酸鹽等難溶性化合物樣品的檢測。在適當材質之坩鍋內，將適當的大量助熔劑(如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  等)加入樣品中，並放入高溫爐內加熱至高溫使之熔融，最後使用酸將熔融的樣品溶解成水溶液，再進行金屬檢測。

## (二) 重金屬分析

適用之重金屬檢測分析的方法為：感應耦合氫氣電漿原子發射光譜法( ICP-AES )、感應耦合電漿質譜法( ICP-MS )、火焰式原子吸收光譜法( Direct-aspiration or FLAA )、石墨爐式原子吸收光譜法( GFAA )、氫化式原子吸收光譜法( Hydride-generation atomic absorption spectrometry, HGAA )、冷蒸氣原子吸收光譜法( Cold-vapor atomic absorption spectrometry, CVAA )、及若干分析六價鉻的方法。針對上述各方法於分析樣品時的優點、缺點及分析時需注意的事項，概要敘述如下：

- 1、感應耦合電漿法( ICP's )：主要的優點為其可同時或快速逐一偵測多種元素，唯其缺點則為易受其他元素及電漿氣體造成之背景輻射的影響。雖然 ICP 儀器皆使用高解析度的光學系統及背景校正設計以減少此種干擾，但在分析微量元素時

還是難以避免大量基質成份造成的干擾，典型的例子如分析合金中的無機待測物或分析廢石灰(高鈣含量)中的金屬。感應耦合電漿原子發射光譜法與火焰式原子吸收光譜法的偵測極限頗為相近(相差在4倍以內)，但ICP則對鋁、鋇等耐火金屬的靈敏度較高。另者石墨爐式原子吸收光譜法的偵測極限比感應耦合電漿原子發射光譜法及火焰式原子吸收光譜法的偵測極限皆低。通常，感應耦合電漿質譜法的靈敏度對大部分的元素都比石墨爐式原子吸收光譜法或火焰式原子吸收光譜法為佳，但感應耦合電漿質譜法的缺點為同質量元素及複合離子的干擾問題。此干擾原因主要來自不同的元素在電漿激發源中離子化時，形成具有相同的質量/電荷比的離子所致。此種干擾一般可使用數學校正或其他方法予以消除或克服。

- 2、火焰式原子吸收光譜法(FLAA)：直接將樣品導入儀器進行偵測。其不同於感應耦合電漿原子發射光譜法者，為只能進行單一元素的檢測，及較不會受到元素間光譜線的干擾。笑氣/乙炔或空氣/乙炔火焰係作為將吸入的樣品解離的能源，使樣品變成自由的原子態，而可吸收待測原子的特定光線，分析某些元素時，所使用的溫度或火焰的形式極重要，若未使用適當的火焰及分析條件，則化學和離子化的干擾就會產生。
- 3、石墨爐式原子吸收光譜法(GFAA)：此法係以電熱式石墨爐取代火焰作為熱源，石墨爐可分數個加熱程序對樣品進行漸進式的加熱，因此，針對樣品溶液中的有機、無機分子和鹽類的溶劑之蒸發、乾燥、分解及最後形成原子的過程，在火焰式原子吸收光譜法或感應耦合電漿原子發射光譜法中，於數個毫秒內即完成，但在石墨爐中則可於所設定的溫度及時間區間中，用足夠的時間進行之，且可利用昇溫程式或基質修飾劑，去除待測物樣品中不需要的基質成份，以減少干擾。本方法的優點是可提供極低的偵測極限，若樣品相當乾淨，則極易使用本方法執行樣品檢測。由於本方法極靈敏，因此，干擾問題較嚴重，針對基質複雜的樣品，如何找到最佳的消化方法，加熱溫度和加熱時間及基質修飾劑是一大挑戰。
- 4、氫化式原子吸收光譜法(HGAA)：利用選擇性的化學還原反

應，將樣品消化液中的砷或硒還原成氫化物而予分離，因此本方法的優點是能將此二種元素從複雜的樣品中分離出來，而無其他分析方法可能遭遇的干擾問題。報告指出，在下列情況下會有嚴重的干擾問題：(1)有銅、銀、汞等易還原的金屬存在時，(2)有大於 200 mg/L 之高濃度過渡元素存在時，及(3)樣品消化液中有氧化劑(氮氧化物)存在時。

5、冷蒸氣原子吸收光譜法( CVAA )：是利用選擇性的化學還原反應，只將樣品消化液中的汞還原。本方法對汞的分析極靈敏，但會受樣品中揮發性有機物、氯、和硫化物的干擾。

6、分光光度計比色法：在適當 pH 的溶液中，重金屬與呈色劑反應生成有顏色的物質(通常為錯化合物)，再用分光光度計測其吸光度定量之。

## 八、結果處理

略

## 九、品質管制

參見各特定檢測方法中有關品質管制的規定。

## 十、精密度與準確度

參見各特定檢測方法中有關檢測之數據。

## 十一、參考資料

(一) U. S. EPA. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Chapter Three, Inorganic Analytes, Revision 3, Jan. 1995.

(二) “Carcinogens – Working with Carcinogens”, Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, Publication No. 77-206, August 1977.

(三) “OSHA Safety and Health Standards, General Industry”(29 CFR



1910), Occupational Safety and Health Administration, OSHA 2206, revised January 1976.

(四) “Proposed OSHA Safety and Health Standards, Laboratories,” Occupational Safety and Health Administration, Federal Register, July 24, 1986, p.26660.

(五) “Safety in Academic Chemistry Laboratories,” American Chemical Society Publication, Committee on Chemical Safety, 3rd edition, 1979.

註 1：鉻酸不得用來清洗玻璃器皿，尤其需分析樣品中的鉻時，絕不可用鉻酸來清洗玻璃器皿。市售非鉻清潔劑(如：Nochromix)可作為鉻酸清潔劑的替代品，但其清潔成效必須有符合分析品質管制需求的書面證明。(鉻酸亦不得用於塑膠瓶)。

註 2：一般試劑水規格 (資料來源 ASTM D1193 Type II )

導電度：最大值 1.0  $\mu\text{S}/\text{cm}$  at 25°C

比電阻：最小值 1.0  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  at 25°C

pH 值：未規範

TOC：最大值 50  $\mu\text{g}/\text{L}$

鈉( Na)：最大值 5  $\mu\text{g}/\text{L}$

氯離子：最大值 5  $\mu\text{g}/\text{L}$

總矽鹽：最大值 3  $\mu\text{g}/\text{L}$

註 3：氯會造成感應耦合電漿質譜法檢測時的干擾，除非有必要，否則應盡量不使用。

表 水溶液和固體樣品中重金屬檢測之樣品有效期限、需用的樣品消化體積和建議的樣品採集體積

檢測項目	樣品消化 需用體積 (mL) <sup>a</sup>	樣品採集 體積(mL) <sup>a</sup>	樣品處理保存的有效期限 <sup>b</sup>
檢測重金屬(不含六價鉻及汞)：			
水溶液			
總量	100	600	加硝酸使 pH < 2，6 個月
溶解性	100	600	現場立即過濾，再加硝酸使 pH < 2，6 個月
懸浮性	100	600	現場立即過濾，6 個月
固體			
總量	2 g	200 g	6 個月
六價鉻：			
水溶液	100	400	24 小時
固體	2.5 g	100 g	採樣後一個月內完成萃取，萃取後 4 天內完成分析
汞：			
水溶液			
總量	100	400	加硝酸使 pH < 2，28 天
溶解性	100	400	現場立即過濾，再加硝酸使 pH < 2，28 天
固體			
總量	0.2 g	200 g	28 天

註：a：若另有規定，則從其規定。

b：所有非水溶液和所有水溶液樣品，若需進行六價鉻的檢測，必須保存於 4°C ± 2°C 溫度下直至進行檢測，可使用玻璃或塑膠容器保存。