

沈積物、污泥及油脂中金屬元素總量之檢測方法－微波消化原子光譜法

中華民國八十七年九月二十五日（87）環署檢字第 64387 號公告

自中華民國八十七年十二月二十五日起實施

NIEA S331.60B

中華民國九十一年三月五日 環署檢字第0910014627號修正原方法名稱「土壤、沈積物、污泥及油脂中金屬元素總量之檢測方法－微波消化原子光譜法」

,及方法編碼修正為NIEA R355.00C

一、方法概要

本微波消化法是一種以效能為指標的方法（Performance based method），藉由特定處理條件的控制來達到樣品完全或接近完全消化的目標。本方法適用於含矽基質、有機基質或其他複雜樣品的快速消化（約在 20 分鐘內）。對於土壤、沈積物、污泥及油脂樣品的微波消化，可依樣品特性選用適當比例之硝酸、氫氟酸及鹽酸作為消化試劑，在微波消化裝置中加熱。加熱程式一般設定在約 10 分鐘內到達 $180 \pm 5^\circ\text{C}$ ，並在此溫度下持續加熱 10 分鐘，以使樣品消化完全。冷卻後，消化液可經靜置、過濾或離心，並經稀釋至定體積，即可利用原子光譜法，包括感應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP-AES）及火焰式原子吸收光譜儀（FAAS）進行 Ag、Cd、Cu、Cr、Fe、Mn、Ni、Pb、Se 及 Zn 等元素的總量測定。

二、適用範圍

對於粒徑小於 $100\mu\text{m}$ 之土壤、沈積物及污泥和油脂樣品，可依本方法建議的酸液配方及消化程序進行樣品的全量分解。

本方法亦可延伸應用於其他基質樣品或其他種元素的分析，唯為確認其可行性，消化酸液的組成（必要時可加入過氧化氫）及消化條件均做適當的調配，以使待測各元素均能達到最高的回收率。

本方法處理所得的消化液亦可適用於感應耦合電漿質譜儀（ICP-MS）、冷蒸氣原子吸收光譜儀（CVAAS）、氫化式原子吸收光譜儀（HGAAS）及石墨爐式原子吸收光譜儀（GFAAS）的分析，唯其儀器的最適測定條件均需作個別的探討。

三、干擾

- （一）某些反應性強的物質（如碳酸鹽或有機物）在微波加熱中會產生大量氣體，導致消化瓶內壓力急遽升高。當壓力超過消化瓶所能承受之限制時，會有樣品及析物漏失的現象，造成分析上的誤差。對於此類易起劇烈反應並產生大量氣體的樣品，一般可逐量加入酸液，並在消化瓶未加蓋情況下靜置一段時間，待其反應緩和後再予密封進行微波消化。
- （二）消化液經稀釋後，在導入光譜儀器進行元素測定前，為避免不溶性物質導致霧化器的阻塞，需先經靜置、離心或過濾，再取其澄清液進行分析。
- （三）欲分析樣品中的 Ag 及 Fe 含量時，需於消化酸液配方中加入適量的鹽酸，以利其形成氯化錯合物，避免因氯離子濃度不足時產生沈澱，而影響分析結果。本方法建議之消化酸液配方只適用於樣品中 Ag 的含量在 1000mg/kg 以下者。
- （四）大部分樣品在適當的消化酸液配方下，可被完全消化分解。少數難分解的樣品基質，如二氧化鈦（ TiO_2 ）、鋁化合物或其他氧化物則仍無法完全溶解，導致部份待分析元素可能會被包覆於未溶解的沈澱物中。

四、設備

- （一）微波消化裝置
 1. 微波消化系統必須具有程式化功率設定之功能，且可提供 600W 以上的輸出功率，其功率需精確至 $\pm 2\text{W}$ 範圍內。
 2. 微波爐內腔必須具耐腐蝕及良好的排氣效果。為顧及操作上的安全，所有電子元件需有防腐蝕保護。
 3. 在微波消化過程中必須使用旋轉盤，旋轉盤的轉速至少需為 3rpm ，以確保樣品接受微波的均勻性。
 4. 微波消化容器需具有壓力監測及洩壓閥之裝置，以預防消化過程中因壓力過大而發生消化瓶的爆裂。消化瓶的材質需具有微波可穿透及耐腐蝕的特性，如碳氟化合物材質者（PFA，TFM 或其他材質）消化瓶的內容積至少需為 50ml ，並至少可承受 200psi 的壓力。
 5. 由於溫度條件在本方法中為樣品消化時的主要控制機制，因此溫度回饋控制系統的準確與否將影響本方法對於微波加熱的再現性。故微波加熱裝置必須具有溫度監測系統，而溫度感測器的準確性必須在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 誤差範圍內（溫度準確範圍需至 180°C ）；並且能感測到溫度在 $\pm 2.5^\circ\text{C}$ 範圍內的變化，且能在感測後的 2 秒內自動調整微波輸出功率。
- （二）原子光譜儀器
 1. 感應耦合電漿原子發射光譜儀

本儀器系統包括樣品導入裝置、ICP 激發源、光譜儀及資料處理系統等組件。參閱 NIEA M104.00T。

2. 火鋸式原子吸收光譜儀

本儀器系統包括噴霧器、燃燒頭、陰極燈管及光學偵測器等組件。參閱NIEA M101.00T等。

(三) 分析天平

需有適當的量測適用範圍，並可量測到± 0.0001 克的秤量精確度。

(四) 溫度計

必須可精確至 0.1 C。

(五) 器皿

1. 容器：所有容器在使用前必須先以（ 1：4 ）硝酸溶液或其他清潔劑浸泡，並續以去離子水（比電阻值 16.6 MΩ-cm以上）清洗後晾乾備用。
2. 微波消化瓶：為避免樣品間的污染，當由高濃度樣品轉換為低濃度樣品的分析時，所用的含氟聚合物消化容器均需先以熱的 1：1 鹽酸（溫度超過 80 °C，但未沸騰）浸泡至少 2 小時；接著再以熱的 1：1 硝酸（溫度超過 80 °C，但未沸騰）浸泡至少 2 小時，最後再以去離子水沖洗，並置於乾淨環境中晾乾。

五、試劑

所有使用的試劑均需為分析級或分析級以上的等級，以降低試劑的空白。

- (一) 試劑水：至少使用比電阻值在 16.6 MΩ-cm 以上之純水。當樣品中待分析物的濃度很低時（≤ppb），則需考慮作進一步的純化（如經二次蒸餾或次沸騰蒸餾），以降低空白值。
- (二) 消化酸液：包括濃硝酸、濃鹽酸及氫氟酸（濃度為 40 % ）。
註：氫氟酸具強腐蝕性，應避免皮膚接觸或吸入。為安全計，應在通風良好的抽氣櫃內操作。
- (三) 標準儲備溶液（Standard stock solution）：可向具有公信力的廠商購買 Ag, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Zn等元素的標準儲備溶液，其濃度為 1000 mg/L；亦可自行以高純度之化合物或金屬（純度至少為 99.99 % ），溶解後配製而得。
- (四) 標準參考物質（Standard Reference materials）：可向具有公信力的國際機構廠商購買。如NIST2704向美國國家標準與技術研究所(U.S. National Institute of Standards and Technology)購買。

六、樣品保存

- (一) 土壤、沈積物、污泥及油脂樣品採集，均需依採樣規範執行。請參考NIEA R101.00T及NIEA S321.60T之採樣一節。
- (二) 採樣所用容器需預先用清潔劑、酸及水清洗後才能使用。
- (三) 採集後樣品需依保存規範置於冰箱中冷置，並儘速進行分析請參考NIEA R101.00T及NIEA S321.60T之樣品保存一節。

七、步驟

(一) 微波消化

1. 秤取約 0.5 克樣品（精秤至 0.001 克，最多可至 1 克）於消化瓶中。對於有機物含量較高的油脂樣品，則不可大於 0.25 克；為避免消化過程中可能因壓力過高而導致洩壓問題，樣品量亦可減酌至 0.1 克。分析人員可自行決定同時消化的樣品數量，由一瓶到儀器製造商設定或文獻中提供的最多瓶數（一般為 12 瓶），視微波消化裝置之磁控管的最大加熱能量而定。每批次消化樣品中至少需包含一試劑空白的測試瓶。
2. 加入適當的消化酸液。消化酸液的選擇，一般可以濃硝酸及氫氟酸作為標準的消化液，藉由硝酸的氧化能力及氫氟酸對二氧化矽的溶解能力，以消化樣品基質。為提昇某些特定樣品的溶解效果，或特定元素分析之穩定性及再現性，則視情況可再加入其他特定試劑：如加入鹽酸試劑，藉由氯離子的錯合作用，使 Ag, Al, Ba, Fe及 Sb 等元素得以穩定的錯合狀態存在於消化溶液中；或加入過氧化氫試劑，以促使有機基質的完全氧化分解等。
對一般樣品的消化而言，可於每一消化瓶中加入 9 毫升濃硝酸與 3 毫升氫氟酸作為標準消化酸液。唯視樣品的特性，氫氟酸的使用量仍可適當地予以增減，其使用量可由 0.5 毫升（樣品中二氧化矽含量 ≤ 10 % 時）至 5 毫升（二氧化矽含量 70 % 時）。表一、二、三及四所示為土壤、沈積物、污泥及油脂樣品在特定酸液配方下的分析結果。從表上的結果可看出，對以下特定的樣品而言，土壤及沈積物樣品時使用3 毫升的氫氟酸，污泥樣品時使用 4 毫升，及油脂樣品時使用 0.5 毫升，各元素的濃度測定值均可與確認值頗相一致。由此顯示對這些特定樣品而言，所選用的酸液配方應頗為適當。
除了硝酸及氫氟酸外，其他試劑的添加亦可有助於樣品的消化分解。對於樣品中 Ag 及 Fe 等元素的分析而言，一般可依其存在於樣品中濃度的高低，除了硝酸及氫氟酸之基準酸液外，再加入適量 2 ± 2 毫升的鹽酸（建議值：污泥及油脂 ≥ 2 毫升；土壤及沉積物 ≥ 3 毫升）。表五及六所示，

為同一沈積物樣品在消化過程中有無添加鹽酸試劑所得的分析結果。比較表上各元素的分析結果可看出,除了 Ag 及 Fe 兩元素在無添加鹽酸的條件下有明顯的偏低外,其他各元素在有無添加鹽酸的情況下,結果均頗為相近。由此結果顯示,對於樣品中的 Ag 及 Fe 的分析,適量的鹽酸添加是必要的;但若分析的項目不包括此二元素時,則可由分析人員決定是否需要添加鹽酸。

另為促進樣品中有機物質的完全氧化,必要時亦可再加入 0.1 至 2 毫升之過氧化氫 (30%) 使樣品完全分解。

- 將樣品與酸液置入消化瓶後即予加蓋密封,並移至微波消化裝置中進行加熱。微波消化步驟需依儀器製造商所提供的規範進行操作,依序設定加熱程序,並進行消化瓶內溫度與壓力的監控。對大多數樣品而言,消化程式一般可設定在約 10 分鐘內加熱到達 $180 \pm 5^\circ\text{C}$,並在該溫度下繼續維持 10 分鐘;而壓力則設定在 5 至 15 分鐘內到達最高峰。原則上加熱程式需依樣品基質及其反應特性的不同而作適當的改變;唯溫度則仍必須維持在到達 180°C 後,持續加熱 10 分鐘,以使樣品得以完全消化。不同樣品加熱到達 $180 \pm 5^\circ\text{C}$ 的時間可能不同,但基本上由於樣品消化是在溫度到達 $180 \pm 5^\circ\text{C}$ 後,持續加熱 10 分鐘的步驟中進行,故加熱溫度到達 180°C 的時間長短(從 5 分鐘至 10 分鐘以上),並不會影響樣品消化的結果。

樣品的消化瓶數可由一至十二瓶,視消化裝置的設計、功率大小及使用試劑的不同而異。

圖一及圖二為土壤及污泥樣品的典型微波消化圖形,圖中分別顯示溫度隨時間,及壓力隨時間的變化情形。從圖上可看出,土壤樣品(每瓶含 0.25 克樣品,使用 9 毫升硝酸及 3 毫升氫氟酸)約可在 5 分鐘內到達 180°C ;而污泥樣品(八瓶各含 0.5 克樣品,使用 9 毫升硝酸,4 毫升氫氟酸及 2 毫升鹽酸)則約可在 10.2 分鐘到達 180°C 。

- 微波加熱步驟結束後,待樣品冷卻至室溫,即可取出消化瓶,並秤取每一瓶的重量。比較消化前後各瓶重量的變化情形;若某一瓶重量較消化前重量減少 10% 以上,則需捨棄該瓶樣品並檢討其原因。一般導致重量減少的原因,可能是由於瓶封不密合、消化時間太長、樣品量太多或加熱條件不適當等所致。
- 樣品消化完成後,取出消化瓶並移至抽氣櫃內。小心地轉鬆洩壓閥,以使氣體釋出。(註:排放氣體時,需依照儀器製造商指示的操作程序進行。)
- 消化後之樣品可依分析需求的不同,而作不同方式的處理。一般最常使用的方法是,將消化液倒入清洗過的 100 毫升塑膠量瓶內,並以試劑水稀釋至定容,備作儀器測定之用。(註:稀釋體積可依樣品中待測元素濃度之高低而改變)。

在某些情況下,為了提昇待測元素的濃度裨利於儀器的偵測,或為了避免儀器測定時鹽酸或氫氟酸對某些元素造成干擾,則可將消化液予以加熱揮發,以達到待測元素濃縮,及去除或降低酸含量的目的。唯此項除酸步驟,必須考慮處理過程中可能造成待分析物漏失的問題。

- 樣品經上述程序處理後,即可進行後續的光譜儀器測定。唯若發現樣品液中殘存有粒狀物時,則需靜置以得到澄清的樣品液,或利用離心及過濾等方法處理。
- 利用光譜儀器進行分析時,需考慮標準液與樣品液間基質的匹配性(Matrix matching),儘量使兩者的酸液組成相近,以減少可能的分析誤差。
- 微波功率校正:微波爐系統絕對功率的測定,可將 1 公斤水在固定的微波場中加熱一段時間後,由其溫度上升的幅度來作推估。經由此測定,可求得樣品在消化過程中之實際吸收功率和微波設定功率間的關係。所需的校正模式(線性或非線性)取決於製造廠商所提供的電子系統而定。若微波爐是使用線性電路系統,則校正曲線可用三點校正的方式來進行;否則,就必須使用多點校正的方法。

註:若所使用的微波裝置具有溫度回饋的控制機制,原則上可不需進行以下的校正流程。唯因功率校正能提供該微波裝置長期使用後功率的變化情況,可作為微波功率穩定性的監測之用,故建議仍宜定期進行此項校正步驟。

校正步驟:

- 以玻璃燒杯裝取 500 毫升至 1000 毫升的水,將其置入微波爐中,用全功率進行 5 分鐘加熱,以使微波爐達到暖機的效果。
- 於一與室溫達平衡的容器(使用不吸收微波的 Teflon 或 PE 材質)中,秤取 1000 ± 0.1 克已與室溫達平衡 ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) 的純水,精密量測其溫度至 0.1°C 。加蓋密封後,置入微波爐中。
- 設定微波爐功率,並連續加熱 120 秒。取出微波爐外後,立即進行劇烈攪拌,並在 30 秒內精確地記錄最高溫度至 0.1°C 。
- 重複步驟 (2) - (3) 兩次。
- 以下列關係式計算其吸收功率:

$$P = \frac{(k)(C_p)(m)(\Delta T)}{t}$$

P=水樣之實際吸收功率 (W)

k=轉換係數(= 4.184),即將 Cal/sec 轉換為 W

(因 1 Cal/sec = 4.184 W)

C_p =水之熱容量 (Cal/g°C)

m =水樣的質量 (g)

ΔT =末溫－初溫 (°C)

t =加熱時間 (sec)

在120秒加熱時間和使用1公斤純水 (25°C之熱容量為0.9997Cal/g°C) 之實驗條件下，校正程式可簡化為：

$$P = (\Delta T) \times (34.86)$$

(二) 儀器測定

1. 以感應耦合電漿原子發射光譜儀進行樣品消化液中多元素的同時測定

(1) 消化後的樣品液中氫氟酸的濃度若高於某一範圍，將對石英製的電漿儀造成腐蝕。為保護石英儀炬，可於樣品液中加入適量的硼酸使其與氟離子產生錯合反應，或亦可直接採用抗氫氟酸的電漿儀炬，如此即可免去添加硼酸的需求。

(2) ICP-AES的儀器操作條件及分析波長的選擇，可參考環保署已公告之ICP-AES相關檢測方法。(註：各廠牌儀器的特性不盡相同，因此其最佳測定條件的設定仍需參考儀器廠商提供的相關資料。)

2. 以火燄式原子吸收光譜儀進行樣品消化液中個別元素的逐一測定

(1) 參照NIEA公告之廢棄物中總鎳、鎘、鉻、銅、鉛及鋅檢測方法－火燄式原子吸收光譜法 (R301.20C、R303.20T、R305.20T、R306.20T及R307.20T) 進行上述個別元素的測定。

(2) 另參照NIEA公告之水中銀、鎘、鉻、銅、鐵、錳、鎳、鉛及鋅檢測方法－火燄式原子吸收光譜法 (W306.50A) 進行銀、鐵及錳的測定。

八、計算

$$\text{元素濃度}(\text{mg} / \text{kg}) = \text{檢量線所求得濃度}(\mu\text{g} / \text{mL}) \times \frac{100\text{mL}^*}{\text{樣品重量}(\text{g})}$$

(*註：依樣品最後定量之體積，決定此參數。)

九、品質管制

本方法在微波消化條件 (包括酸液的配方及加熱程式) 的選擇上，常需依樣品的特性而作彈性的改變。因此為達到最佳的樣品分析效果，本方法建議應由有經驗的分析人員或在其監督下來執行。在執行真實樣品微波消化前應先進行標準參考物質的分析能力評估。

微波消化的品管要求包括以下各項：

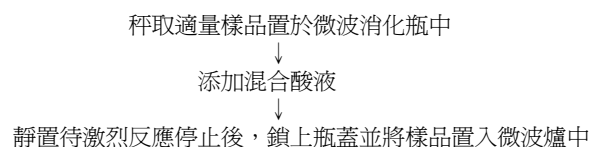
- (一) 重覆樣品分析：樣品需經過完全相同的處理和分析程序。每批次或每 10 個樣品均需進行重覆分析。對於不同基質的樣品 (如土壤、污泥等)，應分別進行其重覆分析。
- (二) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品進行添加分析。每逢新的樣品基質出現時，均應執行添加樣品分析。
- (三) 空白樣品分析：空白樣品需使用和樣品完全一致的處理程序，包括使用同樣的試劑及試劑使用量，放置在相同形式的容器中，並同時進行消化程序。
- (四) 標準參考物質分析：每批次或每 10 個樣品進行標準參考物質分析。

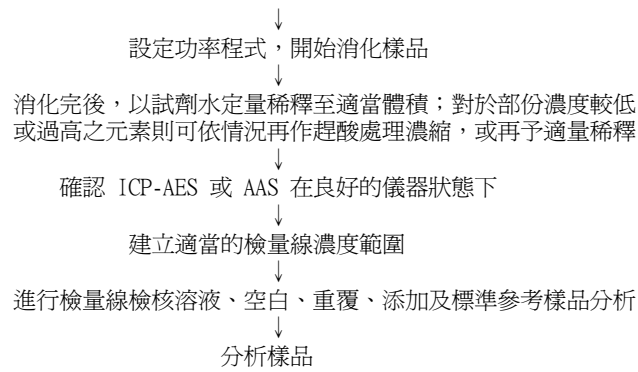
十、精密度與準確度

方法之精密度與準確度資料列於表一至表八中。

- (一) 本方法經單一實驗室對同一樣品進行三次重覆分析，其精密度皆可在品管要求之 20 % 範圍內。表七及八為分析土壤、沈積物、污泥及油脂所得的重覆分析結果。
- (二) 本方法經單一實驗室進行標準品之分析，其回收率皆可在品管要求之 20 % 範圍內。表一至四分別為土壤、沈積物、污泥及油脂標準參考樣品的分析結果。本分析中採用 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$ 作為消化酸液，在八個消化瓶 (土壤、沈積物及污泥樣品各為 0.5 克，油脂樣品為 0.1 克) 的條件下，依所制定的微波加熱規範 (約 10 分鐘內到達 180 °C，並在此溫度下持續加熱 10 分鐘) 進行樣品的消化；消化後樣品液再分別以 ICP-AES 及 FAAS 進行測定。從分析的結果可看出，各元素的測定均與確認值頗為一致，顯示此方法具有可接受的準確度。

十一、樣品分析流程





十二、參考資料

1. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, U. S. EPA Method 3052, 1995. J. Lamothe, T. L. Fries and J. J. Consul, Evaluation of Microwave-Oven System for the Dissolution of Geologic Samples., Anal. Chem., 58, p.1881, 1986.
2. M. Paudyn and R. G. Smith, Microwave Decomposition of Dusts, Ashes, and Sediments for the Determination of Elements by ICP-AES., Canadian J. Appl. Spectrosc., 37, p.94, 1992.
3. Quevauviller, J. L. Imbert and M. Qlle, Evaluation of the Use of Microwave-Oven Systems for the Digestion of Environmental-Samples., Mikrochim. Acta, 112, p.147, 1993.
4. A. Nadkarni, Applications of Microwave-Oven Sample Dissolution in Analysis., Anal. Chem., 56, p.2233, 1984.
5. Nakashima, R. E. Sturgeon, S. N. Willie and S. S. Berman, Acid Digestion of Marine Samples for Trace-Element Analysis Using Microwave-Heating., Analyst, 113, p.159, 1988.
6. Kingston, H. M., Walter, P. J., Lorentzen, E. M. L., Lusnak, G. P., Report to NIST Office of Standard Reference Materials, The Performance of Leaching Studies on Soil SRMs 2710 and 2711, Duquesne University, Pittsburgh, PA, 1994.
7. Kingston, H. M., Walter, P. J., Link, D. D., Validation Study and Unpublished Data., Duquesne University, Pittsburgh, PA, 1995.
8. Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. U. S. EPA 6010A, 1990.
9. Determination of metals and trace elements in water and wasters by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, U. S. EPA, Method 200.7, 1991.
10. J. Lamothe, T. L. Fries and J. J. Consul, Evaluation of Microwave-Oven System for the Dissolution of Geologic Samples., Anal. Chem., 58, p.1881, 1986..

表一、土壤標準參考物質的分析結果 (n=3)

土壤樣品：標準參考物質 GBW 07411
 消化酸液：9 mL HNO₃+3mL HF+3mL HCl

| 元素 | 確認值, mg/kg | 測定值, mg/kg | |
|----|------------|--------------------------|------------------------|
| | | ICP-AES | Flame-AAS ^a |
| Ag | 5.4± 1.0 | (91.5± 0.7) ^b | (50± 2.5) ^c |
| Cd | 28.2± 1.3 | 29.3± 0.1 | 27.0± 0.3 |
| Cr | 59.6± 5.0 | 47.6± 0.3 | 67.9± 1.2 |
| Cu | 65.4± 4.7 | 57.4± 0.1 | 60.0± 1.0 |

| | | | |
|----|-------------|---------------------------|------------|
| Fe | 55800± 2400 | 50500± 830 | 55800± 240 |
| Mn | 9700± 100 | 9110± 50 | 10100± 50 |
| Ni | 24.2± 2.1 | 23.2± 0.2 | 20.1± 0.2 |
| Pb | 2700± 100 | 2650± 10 | 2750± 10 |
| Se | 0.51± 0.13 | (178.6± 2.4) ^d | -- |
| Zn | 3800± 300 | 3580± 10 | 4000± 250 |

消化條件：每一消化瓶中含0.5克樣品，共8瓶；加熱功率：550 W

a：消化液經加熱趕酸後，稀釋至適當體積再以FAAS進行分析

b：消化前先於樣品中添加銀標準溶液100 ppm後，再行分析

c：消化前先於樣品中添加銀標準溶液50 ppm後，再行分析

d：消化前先於樣品中添加硒標準溶液200 ppm後，再行分析

表二、沈積物標準參考物質的分析結果 (n=3)

沈積物樣品：標準參考物質 NIST 2704

消化酸液：9 mL HNO₃+3mL HF+3mL HCl

| 元素 | 確認值, mg/kg | 測定值, mg/kg | |
|----|----------------------|---------------------------|--------------------------|
| | | ICP-AES | Flame-AAS ^a |
| Ag | -- | (87.7± 16.9) ^d | (45.0± 2.5) ^b |
| Cd | 3.45± 0.22 | (100± 1) ^e | (94.5± 0.9) ^e |
| Cr | 135± 5 | 121± 1 | 120± 1 |
| Cu | 98.6± 5.0 | 88.6± 1.9 | 90.0± 1.0 |
| Fe | (41100) ^c | 37900± 750 | 38900± 360 |
| Mn | 555± 19 | 571± 8 | 500± 5 |
| Ni | 44.1± 3.0 | 40.8± 0.5 | 40.8± 0.5 |
| Pb | 161± 17 | 180± 5 | 145± 1 |
| Se | 1.12± 0.05 | (182± 2) ^f | -- |
| Zn | 438± 12 | 417± 4 | 396± 10 |

消化條件：每一消化瓶含0.5克樣品，共8瓶；加熱功率：550W

a：消化液經加熱趕酸後，稀釋至適當體積再以FAAS進行分析

b：消化前先於樣品中添加銀標準溶液50 ppm後，再行分析

c：參考值

d：消化前先於樣品中添加銀標準溶液100 ppm後，再行分析

e：消化前先於樣品中添加鎘標準溶液100 ppm後，再行分析

f：消化前先於樣品中添加硒標準溶液200 ppm後，再行分析

表三、污泥標準參考物質的分析結果 (n=3)

污泥樣品：標準參考物質 BCR R-143

消化酸液：9 mL HNO₃+4mL HF+4mL HCl

| 元素 | 確認值, mg/kg | 測定值, mg/kg | |
|----|----------------------|-----------------------|------------------------|
| | | ICP-AES | Flame-AAS ^a |
| Ag | -- | (89± 3) ^c | (89± 3) ^c |
| Cd | 71.8± 1.2 | 73.3± 0.2 | 71.8± 1.2 |
| Cr | 426± 12 ^b | 453± 13 | 500± 10 |
| Cu | 130.6± 1.4 | 126± 12 | 112± 12 |
| Fe | -- | 29000± 700 | 29200± 400 |
| Mn | 904± 13 | 779± 13 | 945± 3 |
| Ni | 299± 5 | 258± 4 | 250± 4 |
| Pb | 179.7± 2.1 | 154± 2 | 176± 2 |
| Se | -- | (168± 4) ^d | -- |
| Zn | 1055± 14 | 953± 9 | 1000± 20 |

消化條件：每一消化瓶含0.5克樣品，共8瓶；加熱功率：550W

a：消化液經加熱趕酸後，稀釋至適當體積再以FAAS進行分析

b：王水可溶出量

c：消化前先於樣品中添加銀標準溶液100 ppm後，再行分析

d：消化前先於樣品中添加硒標準溶液200 ppm後，再行分析

表四、油脂標準參考物質所得的分析結果 (n=3)

油脂樣品：標準參考物質 NIST 1085a

消化酸液：9 mL HNO₃+0.5mL HF+4mL HCl

| 元素 | 確認值, mg/kg | 測定值, mg/kg | |
|----|------------|------------------------|------------------------|
| | | ICP-AES | Flame-AAS ^a |
| Ag | 305.7± 5.8 | 299± 15 | 299± 15 |
| Cd | -- | (470± 10) ^b | (500± 10) ^b |
| Cr | 296.3± 3.3 | 290± 1 | 350± 10 |
| Cu | 295.1± 6.8 | 300± 1 | 263± 1 |
| Fe | 296.8± 27 | 293± 6 | 302± 6 |
| Mn | -- | (410± 10) ^b | (522± 8) ^b |
| Ni | 302.9± 6.8 | 273± 6 | 280± 6 |
| Pb | 297.4± 9.6 | 277± 12 | 288± 12 |
| Se | -- | (580± 90) ^b | -- |
| Zn | -- | (480± 10) ^b | (495± 12) ^b |

消化條件：每一消化瓶含0.1克樣品，共8瓶；加熱功率：500W

a：消化液經加熱趕酸後，稀釋至適當體積再以FAAS進行分析

b：消化前先於樣品中添加該元素標準溶液500 ppm後，再行分析

表五、沈積物樣品經消化後以ICP-AES分析所得結果 (n=3)

沈積物樣品：標準參考物質 NIST 2704

消化酸液：9 mL HNO₃+3 mL HF

| 元素 | 確認值, mg/kg | 測定值, mg/kg | 回收率, % |
|----|----------------------|--------------------------|--------|
| Ag | -- | (23.7± 7.1) ^b | 24 |
| Cd | 3.45± 0.22 | (99.5± 0.8) ^c | 96 |
| Cr | 135± 5 | 118± 1 | 88 |
| Cu | 98.6± 5.0 | 95.5± 1.9 | 97 |
| Fe | (41100) ^a | 31200± 740 | 76 |
| Mn | 555± 19 | 504± 4 | 91 |
| Ni | 44.1± 3.0 | 37.9± 0.2 | 86 |
| Pb | 161± 17 | 137± 3 | 85 |
| Se | 1.12± 0.05 | (192± 2) ^d | 95 |
| Zn | 438± 12 | 416± 1 | 95 |

消化條件：每一消化瓶含0.5克樣品，共8瓶；加熱功率：550W

a：參考值

b：消化前先於樣品中添加銀標準溶液100 ppm後，再行分析

c：消化前先於樣品中添加鎘標準溶液100 ppm後，再行分析

d：消化前先於樣品中添加硒標準溶液200 ppm後，再行分析

表六、沈積物樣品經消化後以ICP-AES分析所得結果 (n=3)

沈積物樣品：標準參考物質 NIST 2704

消化酸液：9 mL HNO₃+3 mL HF + 4 mL HCl

| 元素 | 確認值, mg/kg | 測定值, mg/kg | 回收率, % |
|----|----------------------|--------------------------|--------|
| Ag | -- | (91.9± 5.9) ^b | 92 |
| Cd | 3.45± 0.22 | (96.8± 4.7) ^c | 94 |
| Cr | 135± 5 | 121± 2 | 89 |
| Cu | 98.6± 5.0 | 85.5± 1.2 | 87 |
| Fe | (41100) ^a | 38200± 400 | 93 |
| Mn | 555± 19 | 571± 5 | 103 |
| Ni | 44.1± 3.0 | 40.8± 0.6 | 93 |

| | | | |
|----|------------|-----------------------|----|
| Pb | 161± 17 | 163± 10 | 99 |
| Se | 1.12± 0.05 | (188± 2) ^d | 94 |
| Zn | 438± 12 | 412± 8 | 94 |

消化條件：每一消化瓶含0.5克樣品，共8瓶；加熱功率：550W

a：參考值

b：消化前先於樣品中添加銀標準溶液100 ppm後，再行分析

c：消化前先於樣品中添加鎘標準溶液100 ppm後，再行分析

d：消化前先於樣品中添加硒標準溶液200 ppm後，再行分析

表七、以 ICP-AES 測定標準參考物質消化液所得的重覆分析結果

| 元素 | 土壤 ^a (RSD, %) | | 沈積物 ^b (RSD, %) | |
|----|--------------------------|-------|---------------------------|-------|
| | 同批消化 | 不同批消化 | 同批消化 | 不同批消化 |
| Ag | 1.6 | 11 | 1.4 | 5.6 |
| Cd | 1.0 | 2.9 | 0.1 | 1.6 |
| Cr | 2.2 | 3.1 | 0.7 | 1.2 |
| Cu | 1.7 | 13 | 5.2 | 6.3 |
| Fe | 1.4 | 2.9 | 0.3 | 1.8 |
| Mn | 0.5 | 1.7 | 0.9 | 3.3 |
| Ni | 2.8 | 1.2 | 2.1 | 4.9 |
| Pb | 1.2 | 4.6 | 1.4 | 1.8 |
| Se | 1.2 | 2.6 | 0.5 | 2.0 |
| Zn | 4.3 | 1.1 | 0.6 | 1.0 |

土壤樣品GBW 07411，沈積物樣品NIST 2704

a：n=3；b：n=3

表八、以ICP-AES測定標準參考物質消化液所得的重覆分稀結果

| 元素 | 污泥 ^a (RSD, %) | | 油脂 ^b (RSD, %) | |
|----|--------------------------|------------------|--------------------------|----------------|
| | 同批消化 | 不同批消化 | 同批消化 | 不同批消化 |
| Ag | 7 | 2 ^a | 5 | 9 ^a |
| Cd | 3 | 3 | 2 | 13 |
| Cr | 3 | 6 | 2 | 1 ^a |
| Cu | 9 | 5 ^a | 2 | 6 |
| Fe | 0.2 | 6 | 2 | 3 |
| Mn | 2 | 3 | 4 | 3 |
| Ni | 2 | 6 | 3 | 10 |
| Pb | 1 | 0.5 ^a | 0.6 | 11 |
| Se | 4 ^c | 17 ^c | 3 | 2 ^a |
| Zn | 1 | 2 | 4 | 1 ^a |

汗泥樣品BCR R-143，油脂樣品NIST 1085a

a : n=3 ; b : n=6 ; c : n=2