

事業廢棄物萃出液中重金屬檢測方法

— 微波輔助酸消化法

中華民國九十一年三月二十七日環署檢字第0910019876號公告

自中華民國九十一年四月七日起實施

NIEA R317.10C

一、方法概要

本微波消化法是以效能為指標之方法（Performance based method），藉由濃硝酸或濃硝酸及濃鹽酸等消化液之使用，再配合微波輔助加熱技術，進行萃出液中金屬元素之萃取消化反應。

於微波輔助消化後，樣品須待完全冷卻至室溫再利用過濾、離心或靜置等方法，移除樣品溶液中未溶解之固體顆粒，再利用原子光譜法進行金屬元素之測定。

本方法為一般性操作，可滿足大部分實驗室微波設備的操作條件。為求正確地操作微波消化裝置，使用微波消化裝置時需參閱製造廠商的建議操作指引。

二、適用範圍

- （一）本微波輔助消化法係利用微波輔助快速加熱，配合適當酸液的使用進行萃出液中重金屬的萃取反應，並不能將樣品完全分解，因此萃取後分析濃度並不能反映出萃出液樣品之總量。本方法適用於事業廢棄物萃出液及含有懸浮固體之水溶液樣品的重金屬檢測，可分析的元素包括：鎘（Cd）、鉻*（Cr）、銅（Cu）、鉛（Pb）及銀*（Ag）。

註：為獲得最佳之消化回收率，在元素處打出（*）者，必須同時使用硝酸及鹽酸進行消化。其他未列出之元素，若經驗證可符合檢測方法之品質管制要求，亦可使用本方法消化。

- （二）經由消化後之樣品可利用感應耦合電漿質譜儀（ICP - MS）、感應耦合電漿原子放射光譜儀（ICP - OES）、火焰式原子吸收光譜儀（FLAA）、或電熱式原子吸收光譜儀（GFAA）進行金屬元素分析。但鹽酸的移除可能會限制某些分析方法，或增加分析技巧的困難度。

三、干擾

- （一）許多樣品含有有機物，如事業廢棄物萃出液，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，會有樣品及待分析物逸失之現象，造成分析結果的誤差。對於此類樣品，可依據樣品的反應特性，取用較少量的樣品，混合試劑水稀釋至 45 mL 以保持樣品的加熱特性一致，再加入酸進行消化，最終分析結果須以稀釋係數調整求得正確樣品濃度。由於樣品不同的反應特性，因此須適時修正條件，而定量的限制依樣品量及儀器而改變。
- （二）大部分樣品在使用適當之消化條件下，可被完全消化分解。但當樣品含氧化矽（ SiO_2 ）、二氧化鈦（ TiO_2 ）、鋁礬土（Alumina）或其他氧化物等難分解的懸浮固體，將導致部分待分析元素可能會被包覆在難分解物中，而無法完全溶出。上述無法使溶出之被束縛元素（bound elements），在環境中大都被視為不具移動性（nonmobile），探討水相污染物之遷移機制（transport mechanisms）時，此部分不被列入考慮。

- (三) 消化液經稀釋後，在導入分析儀器進行待分析物測定前，為避免不溶性物質導致霧化器之阻塞，需先靜置、離心或過濾，再取其澄清液進行分析。
- (四) 所有消化瓶及定量器具必須小心地經酸洗及以試劑水清洗。尤其是盛裝過高濃度的樣品，須以熱的 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，最後再以試劑水沖洗，並置於乾淨環境中晾乾。當消化瓶未知是否使用或可能交叉污染時，則必須進行此清洗步驟。塑膠或玻璃的定量容器及儲液容器則必須以較為稀釋的酸（約 10 % v/v）進行浸泡及清洗步驟。此外，為預防銀離子沈澱，必須確定消化瓶中殘留之鹽酸皆已清洗乾淨。

四、設備及材料

（一）微波消化裝置

1. 微波消化裝置必須具有程式化功率設定之功能，且可提供 600 W 至 1200 W 的輸出功率，其功率需精確至 ± 12 W 範圍內。由於溫度條件在本方法中為樣品消化時之主要控制機制，其準確與否將影響本方法之再現性，故微波消化裝置最好具有溫度回饋控制系統，而溫度感測器之準確性必須在 ± 2 °C 誤差範圍內（溫度準確範圍需至 170 ± 5 °C），且能感測到溫度在 ± 2.5 °C 範圍內之變化，在感測後之 2 秒內自動調整微波輸出功率。
2. 微波消化裝置內腔必須耐腐蝕且具良好之排氣效果。為顧及操作上之安全，所有電子元件需有防腐蝕保護。
3. 為確保消化時溫度量測之正確性，在使用本方法時，必須經常進行微波消化裝置溫度感測器之校正。溫度感測器可利用矽康油（Silicon oil）及經校正過之溫度計進行校正。校正時可利用加熱裝置將矽康油均勻加熱（適度攪拌）至 170 ± 5 °C，並同時利用微波消化裝置溫度感測器及經校正過之溫度計進行溫度之測定，若發現溫度感測器及經校正溫度計所測得之溫度差大於 2 °C 時，必須委請微波消化裝置代理商進行維修校正。
4. 在微波消化過程中必須使用旋轉盤，旋轉盤之轉速至少為 3 rpm，以確保樣品均勻接受微波。其他型式的裝置若能增進微波的均勻性亦可採用。
5. 微波消化容器的材質需可穿透微波和抗試劑的特性，如氟碳聚合物（如 PFA 或 TFM）或石英的材質。為能耐高壓，消化瓶可以不同微波穿透性、強度、耐久性和安全性製造。其內容積至少為 100 mL，並至少可承受 30 atm（435 psi）以上的壓力。微波消化容器需具有壓力監控及洩壓閥之裝置，可在瓶內壓力超過瓶身限制時洩壓，以預防消化過程中因壓力過大而發生消化瓶的爆裂。

注意 1：在酸消化過程中，不論是液相或固相有機物，皆會產生大量的氣體，極有可能造成樣品的洩漏。因此，樣品中易氧化（oxidizable）之有機物不可超過 1 %（v/v 或 g/v）。

注意 2：消化瓶外層不需如內層一樣防蝕。為保有本方法要求特定的消化效能及安全需求，消化瓶外層必須是化學惰性材料構成且不能有任何物理性的損傷出現。因此實驗過程中，必須經常檢查所用之消化瓶，以確保實驗的安全。

注意 3：溫度是控制消化反應的重要參數。在高溫下才能達到所需的反應壓力，但在此壓力下，許多消化瓶可能會爆裂或爆炸。因此，唯有具洩壓裝置之氟碳聚合物消化瓶才可用來進行樣品的消化。

注意 4：為安全起見，在實驗室中應避免使用家用（廚房）型微波爐來進行此消化方法。首先，微波安全防護設備，如微波電磁管裝置是在爐門突然打開時，自動停機防止微波外洩，而消化中的酸所產生的酸氣可能腐蝕安全防護設備，因此將導致操作員暴露在微波下。建議不要使用

家用型微波爐或無洩壓裝置的消化瓶，以避免發生危險。

注意 5：微波消化裝置的製造商也提供很多安全及操作上的建議文件。這些文件則不列在本方法的規範內。而分析時則需依據設備說明、廠商的建議、適宜的文獻和安全操作方法來進行。

- (二) A 級或其他適宜的定量器具，50 或 100 mL 的定量瓶。
- (三) 濾紙：定性分析或同等性質的濾紙。
- (四) 過濾漏斗：玻璃或可拋棄式聚乙烯材質。
- (五) 分析天平：適宜的稱量範圍，並可量測到 ± 0.1 毫克的精確度。
- (六) 上皿天平：適宜的稱量範圍，並可量測到 ± 0.01 克的精確度。

五、試劑

檢測時使用的試劑除非另有說明外，必須是分析試藥級。若須使用其他等級試劑，在使用時必須要確認該試劑有足夠高的純度，使檢測結果的準確度不致降低。

- (一) 試劑水：參照「事業廢棄物檢測方法總則 NIEA R101.00C」。除非特別指定，否則本方法所指的水皆為試劑水。
- (二) 消化試劑：濃硝酸及濃鹽酸。
- (三) 標準儲備溶液 (Standard stock solution)：可使用經確認之市售金屬儲備溶液，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。

六、採樣與保存

- (一) 樣品採集均須依照採樣方法執行與保存，參考「事業廢棄物採樣方法 NIEA R118.00B」。所有樣品容器必須以中性清潔劑、酸及水清洗後才能使用。
- (二) 樣品已經「事業廢棄物毒性特性溶出程序 NIEA R201.11C」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。

七、步驟

- (一) 取 45 mL 經充分混合且均勻化之萃出液，置於具有洩壓裝置之消化瓶中。
- (二) 於排煙櫃中加入 5 ± 0.1 mL 濃硝酸或 4 ± 0.1 mL 濃硝酸及 1 ± 0.1 mL 濃鹽酸消化液。加入濃鹽酸之目的，是藉由氯離子之錯合作用，使 Ag（或 Al、Ba、Fe、Sb 等）元素得以穩定錯合狀態存在於消化液中。
 - 註 1：使用混合消化液時，應個別添加一定量之濃硝酸及濃鹽酸，不可將其預先混合後添加，因為預先混合之濃硝酸及濃鹽酸會產生氯氣及其他氣體，一旦遇熱時會劇烈釋出。
 - 註 2：由於在消化過程會產生具有毒性之氮氧化物及氯氣，因此應在通風良好之排煙櫃中開啓消化瓶。
 - 註 3：分析人員在操作過程中，應穿戴保護手套及防護面具。
 - 註 4：當進行未知成份樣品之消化時，務必使用溫度感測器監控消化過程中消化瓶內之溫度變化。為避免在消化過程中產生大量氣體，導致消化瓶內壓力過高，在進行未知成份樣品消化時，可採用耐壓較高之消化瓶進行消化。
- (三) 當樣品中含有大量易氧化之有機物時，分析人員在添加消化液時應注意是否有劇烈反應發生；若樣品於添加消化液時發生劇烈反應，分析人員應立即停止使用本方法進行消化，以免造成安全上之顧慮。

- (四) 將樣品與消化液置入消化瓶後即予加蓋密封，依儀器製造商所提供之規範，將消化瓶置入微波消化裝置中，並連接消化瓶內溫度與壓力監控設備。
- (五) 消化程式設定在使每個樣品約 10 分鐘內加熱到達 $170 \pm 5^\circ\text{C}$ ，並在該溫度下維持加熱 10 分鐘。[圖一](#)為模擬水溶液樣品利用不同消化液進行消化，消化瓶內溫度及壓力變化趨勢圖。原則上加熱程式需依樣品基質及反應特性之不同而作適當之改變；唯溫度在到達 $170 \pm 5^\circ\text{C}$ 後，仍必須維持加熱 10 分鐘，使樣品得以達到消化之目的。不同樣品加熱到達 $170 \pm 5^\circ\text{C}$ 之時間可能不同，但基本上由於樣品消化是在溫度到達 $170 \pm 5^\circ\text{C}$ 後，維持加熱 10 分鐘之步驟中進行，故加熱溫度到達 $170 \pm 5^\circ\text{C}$ 之時間長短（從 5 分鐘至 10 分鐘左右），並不會影響樣品消化之結果。樣品消化瓶數可由一至十四瓶，視微波消化裝置之設計、功率大小及使用試劑之不同而不同。
- (六) 樣品消化完成後，取出消化瓶並移至抽氣櫃內，並靜置冷卻至少 5 分鐘以上（可利用微波消化裝置內建或自行架設之冷卻裝置加速冷卻）。當消化瓶冷卻至接近室溫時，檢查消化瓶是否仍維持在密封狀態，若發現消化瓶之重量較原重量減輕 1 % 以上時，就必須捨棄該樣品，並重新進行消化。
- (七) 若經檢查未發現消化瓶有洩露現象，即可依照儀器製造商指示之操作程序小心地在通風良好之排煙櫃中轉鬆洩壓閥，使消化瓶中之氣體洩出。將消化後樣品倒入經酸洗過之容器內，若發現殘存有粒狀物時，則需靜置或利用離心及過濾等方法去除之。
- (八) 消化後可利用加熱板或微波消化裝置進行揮發濃縮，但在利用加熱揮發法進行樣品濃縮時，應特別注意待分析物之化學及揮發特性，以免造成待分析物之漏失。為瞭解待分析物在揮發濃縮過程中有無漏失，可利用添加標準品或查核樣品分析結果進行確認。

註：一般而言，樣品中硝酸之濃度至少需維持在 2 % 以上，如此才可確保待分析物之穩定性，因此在進行未知樣品之揮發濃縮前，須先利用已知標準品分析結果，來確認經揮發濃縮後之消化液酸度仍足以維持待分析物之穩定性。

- (九) 將樣品倒入酸洗過之定量瓶內，以試劑水稀釋至刻度後，利用相關儀器分析方法進行檢測。樣品消化流程如[圖二](#)。

註：稀釋體積可依樣品中待分析物濃度之高低而改變。

- (十) 微波功率校正：微波消化裝置絕對功率可經由測定 1 kg 之水，在固定微波場中加熱一段時間後之上升溫度來推估。經由此測定，可求得樣品在消化過程中實際吸收功率和微波設定功率間之關係。所需校正模式（線性或非線性）取決於製造廠商所提供之電子系統而定，若微波消化裝置使用線性電路系統，則校正曲線可用三點校正之方式來進行，否則，就必須使用多點校正。

註：若所使用之微波消化裝置具有溫度回饋控制系統，原則上可不需進行以下之校正。惟功率校正能提供該微波消化裝置長期使用後功率之變化情況，可作為微波功率穩定性之監測之用，故建議仍宜定期進行此項校正。

校正步驟：

1. 以玻璃燒杯裝取 500 mL 至 1000 mL 之水，將其置入微波消化裝置中，以全功率加熱 5 分鐘，使微波消化裝置達到暖機之效果。
2. 取大量試劑水並使其與室溫達到平衡（如 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ）。稱取 $1000 \pm 0.1\text{ g}$ 試劑水置入一個不吸收微波之容器（Teflon 或 PE 材質）中，並精密量測其溫度至 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。加蓋密封，並放入微波消化裝置中平常樣品所放置之路徑上（轉盤外側）。
3. 設定微波消化裝置功率，並連續加熱 120 秒（排煙風扇調至最大）。取出微波消化裝置外，立即放入一攪拌子劇烈攪拌，並在 30 秒內精確記錄最高溫度至 0.1°C 。
4. 重複步驟 2 ~ 3 兩次。

5. 以下列關係式計算吸收功率：

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

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

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 kg 試劑水 (25 °C 之熱容量為 0.9997 Cal / g°C) 之實驗條件下，校程式可簡化為：

$$P = (\Delta T) \times 34.68$$

三點校正包含測量不同三個功率設定的吸收功率，如校正步驟測量 100 及 50 % 的功率，並計算於 100 至 50 % 中任二點功率設定所應符合的瓦特數。測量此二點功率設定的吸收功率。若量得的吸收功率不在計算值的 ± 10 W 內，則使用多點校正。

多點校正包括被吸收功率及大範圍功率設定的測量，一般以 100、99、98、97、95、90、80、70、60、50 及 40 % 的功率設定如校正步驟測量之。上述百分比功率為一般常用的功率設定，並常用於非線性的功率校正。若電子系統是為非線性關係，則必須測量校正所使用的功率範圍。定期檢查功率設定以評估校正的完整性。若發現有明顯的改變 (± 10 W)，則須重新校正一次。

八、結果處理

儀器分析檢測所得待分析元素之濃度，再依下式計算原萃出液中濃度：

$$TCLP \text{ 萃出液中重金屬濃度 (mg / L)} = A \times \frac{V_1}{V}$$

A：由檢量線求得之待分析物濃度 (mg / L)

V：原萃出液體積 (mL)

V₁：萃出液經消化處理後最終定量體積 (mL)

九、品質管制

所有品管資料需保持三年以備查驗。本方法在微波消化條件（包括酸液的配製及加熱程式）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）空白分析：每批次或每 10 個樣品至少做 1 個空白分析，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。

- (二) 重覆分析：每批次或每 10 個樣品至少做 1 個重覆分析。
- (三) 添加分析：每批次或每 10 個樣品至少做 1 個添加或參考（查核）樣品分析，並求其回收率。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。

十、精密度與準確度

本方法經單一實驗室對同一模擬水溶液樣品進行分析，結果如[表一](#)、[二](#)。

十一、參考資料

- (一) Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts, U. S. EPA Method 3015A, 1, 1998。
- (二) 行政院環境保護署，事業廢棄物採樣方法 NIEA R118.00B，1998。
- (三) 行政院環境保護署，事業廢棄物毒性特性溶出程序 NIEA R201.11C，2001。
- (四) 行政院環境保護署，水中金屬元素萃取消化法－微波輔助酸消化法 NIEA W312.50C，2000。

註 1：廢液分類處理原則－請依據無機廢液之一般重金屬廢液處理。

註 2：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。

表一、模擬樣品分析結果

待分析物	5 mL HNO ₃ 消化	4 mL HNO ₃ + 1 mL HCl 消化	總量
Ag	0.31 ± 0.05	0.41 ± 0.09	< 4
B	23.8 ± 3.1	30.6 ± 8.3	----*
Be	0.81 ± 0.13	0.91 ± 0.19	----*
Co	12.0 ± 0.30	11.5 ± 0.98	14.0 ± 0.6
Hg	----	1.49 ± 0.03	1.44 ± 0.07
Mo	2.97 ± 0.72	3.15 ± 0.28	----*
Ni	39.6 ± 2.5	41.3 ± 1.7	44.1 ± 3.0
Sr	41.9 ± 1.3	49.0 ± 1.6	(130)
V	6.18 ± 2.5	14.6 ± 2.4	95 ± 4
Zn	418 ± 12	412 ± 31	438 ± 12

資料來源、模擬樣品來源及總量確認值：詳見參考資料（一）。

分析結果單位： $\mu\text{g} / \text{g}$ 。

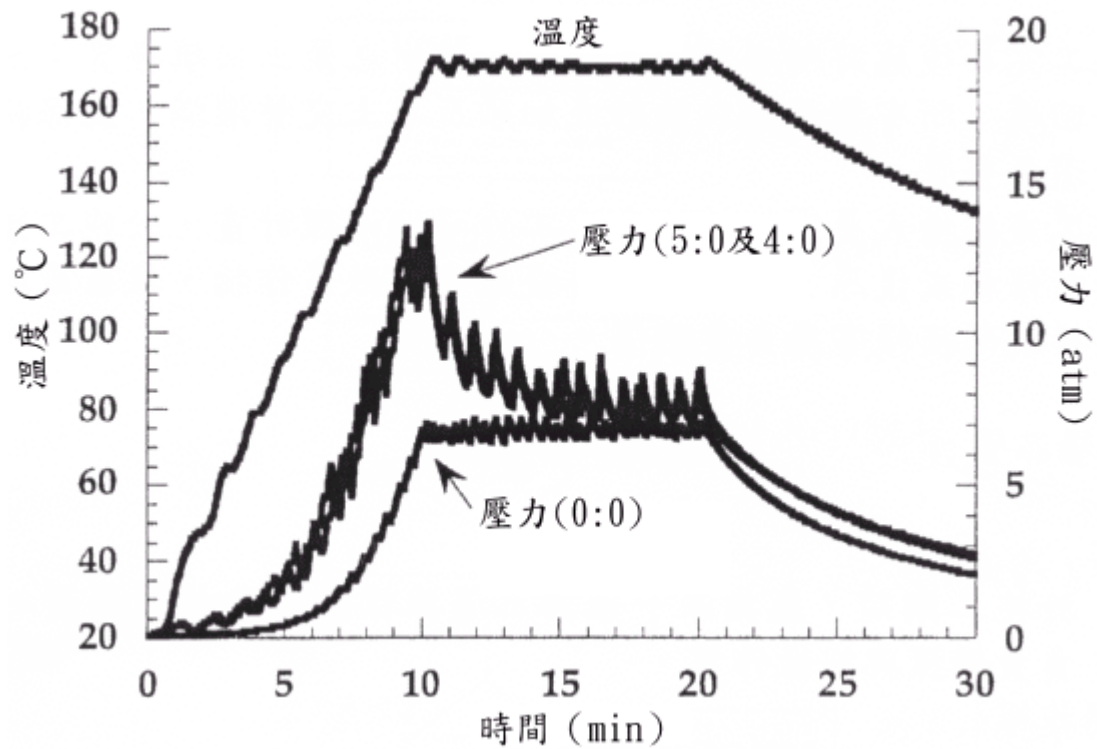
*：參考資料（一）未提供總量確認值，括弧內之數據僅為參考值。

表二、模擬廢水樣品分析結果

待分析物	5 mL HNO_3 消化	4 mL HNO_3 + 1 mL HCl 消化	總量
Ag	1.31 ± 0.12	1.62 ± 0.11	(1.9) *
B	32.9 ± 2.1	31.8 ± 2.7	(63) *
Co	10.5 ± 0.34	10.4 ± 0.41	14.8 ± 0.76
Mo	0.99 ± 0.06	1.1 ± 0.11	(1.7) *
Ni	12.2 ± 1.2	13.1 ± 1.9	(13) *
Pb	135 ± 4	136 ± 4	129 ± 26
Sb	3.7 ± 0.30	5.2 ± 0.53	14.3 ± 2.2
Sr	140 ± 6	143 ± 7	(330)

資料來源、樣品來源：詳見參考資料（一）。

分析結果單位： $\mu\text{g} / \text{g}$ 。

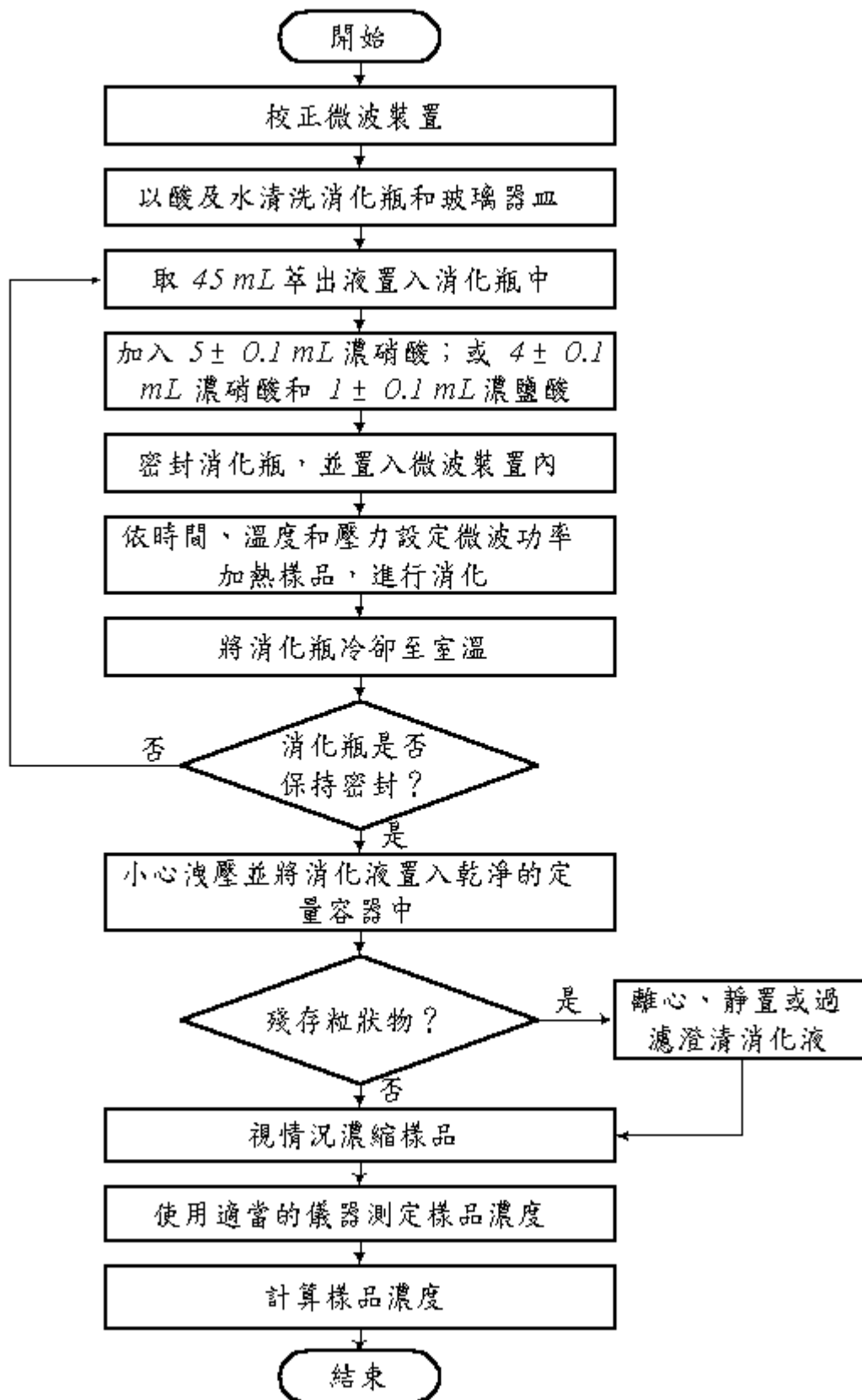


圖一、模擬水溶液樣品利用不同消化液進行消化，溫度及壓力變化趨勢圖

壓力處之 5 : 0 即為 5 mL HNO_3 + 0 mL HCl

4 : 1 即為 4 mL HNO_3 + 1 mL HCl

0 : 0 即為 0 mL HNO_3 + 0 mL HCl



圖二、萃出液之微波消化流程圖