

土壤重金屬測定方法-王水微波消化法

中華民國 112 年 8 月 7 日農試化字第 1122136608 號函發布

TARI S202.1B

一、方法概要

土壤樣品加入鹽酸和硝酸(體積比 3:1, 王水)混合, 以微波消化爐進行加熱分解, 消化液經定量後以感應耦合電漿原子放射光譜分析儀進行分析。

二、適用範圍

本方法適用土壤或其他類似基質中鎘、鉻、銅、鎳、鉛及鋅等重金屬含量之檢測。

三、干擾

1. 本方法對於以王水無法消化完全之金屬氧化物, 僅能得到部分消化萃取溶出的重金屬。
2. 樣品中所含之有機碳需少於 20%, 否則應添加額外硝酸處理之。
3. 若於樣品乾燥的過程中會導致金屬的逸失, 則改以未乾燥的樣品進行消化。
4. 消化萃取液中含有高濃度的基質, 會造成測定時光譜干擾或背景濃度的干擾。

四、設備及材料

1. 土壤前處理及含水量測定
 - (1) 研磨器: 以瑪瑙、氧化鋯、木桿或其他不干擾分析的材質製成。可將乾燥土壤、底泥等樣品研磨至粒徑小於 0.5 mm 且容易清理者。
 - (2) 標準篩網: 孔目為 0.5 mm, 以不銹鋼或尼龍材質製成。
 - (3) 電子天平: 可精秤至 0.1 mg。
 - (4) 烘箱: 自動控溫, 附排氣設備, 可維持溫度 105 ± 5 °C 者。
2. 消化處理
 - (1) 鐵氟龍高壓消化瓶: 容積 55 mL。
 - (2) 超高載微波消化器。
 - (3) 分注器: 10 mL。
 - (4) 濾紙: 定量中等細孔規格, 如 Whatman No. 42 或同級品。
 - (5) 定量瓶: 50 mL。
 - (6) 可調式微量吸管: 1 mL、5 mL。
 - (7) 塑膠試管: 須符合 ICP-OES 自動取樣器規格。
3. 檢量線標準品配製
 - (1) 可調式微量吸管: 1 mL、5 mL 和 10 mL。
 - (2) 定量瓶: Pyrex A 或同級品, 100 mL 和 1000 mL。
4. 測試儀器
 - (1) 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-OES)。

土壤重金屬測定方法-王水微波消化法

中華民國 112 年 8 月 7 日農試化字第 1122136608 號函發布

TARI S202.1B

五、試劑

檢測時使用的試劑採分析試藥級。若須使用其他等級試藥，在使用前必須要確認該試劑有足夠高的純度，使檢測結果的準確度不致降低。

1. 試劑水：本方法中所用的水皆為去離子水。
2. 濃鹽酸，HCl：應分析其不純物含量。
3. 濃硝酸，HNO₃：應分析其不純物含量。
4. 儲備標準溶液：採用市售 ICP 等級之可追溯 1000 mg L⁻¹ 之儲備標準溶液，保存期限依原廠標示。
5. 稀釋用試劑：準備 1000 mL 定量瓶，先加入約 700 mL 試劑水，再加入 120 mL 濃鹽酸與 40 mL 濃硝酸，以試劑水定量至標線。
6. 中間標準溶液配製

檢量線配製過程中若取用儲備標準液體積低於 1 mL 者，則需加配中間標準溶液，以免造成校正液基質濃度與樣品差異過大，影響分析正確性。

- (1) 100 mg L⁻¹：以微量吸管吸取 1000 mg L⁻¹ 銅、鋅、鉻、鎳、鉛標準液 10 mL，分別以稀釋用試劑定量至 100 mL。
 - (2) 10 mg L⁻¹：以微量吸管吸取 1000 mg L⁻¹ 銅、鋅、鎘、鉻、鎳、鉛標準液 1 mL，分別以稀釋用試劑定量至 100 mL。
 - (3) 1 mg L⁻¹：以微量吸管吸取 10 mg L⁻¹ 鎘中間標準溶液 10 mL，以稀釋用試劑定量至 100 mL。
7. 檢量線配製

以感應耦合電漿原子發射光譜儀分析樣品時，其待測元素皆配製於同一標準液中，故配製檢量線濃度時需避免元素間相互污染干擾，尤其當加入高濃度元素時若有低濃度待測元素污染，將影響分析準確度。檢量線配製所添加各儲備標準液體積及其最終濃度如表一。

六、步驟

1. 樣品前處理

為使土壤樣品均勻化、增加表面積及提高反應效率，應風乾並研磨樣品使通 0.5 mm(35 mesh)孔目之篩網。

2. 土壤重金屬分析之測定

(1) 測定土壤中水分含量

- a. 取乾淨附蓋稱量瓶置於烘箱內，以 105±5°C 乾燥，然後蓋上蓋子移至乾燥器內冷卻至少 45 分鐘，測定密閉稱量瓶的重量(m₀)，精秤至 10 mg。以藥杓將 10 至 15 g 土壤置入稱量瓶中，加蓋精秤稱量瓶及土壤重(m₁)準確至 10 mg。
- b. 將土壤、稱量瓶及瓶蓋放入 105°C 烘箱中，直至恆重。

土壤重金屬測定方法-王水微波消化法

中華民國 112 年 8 月 7 日農試化字第 1122136608 號函發布

TARI S202.1B

- c. 稱量瓶加蓋於乾燥器中冷卻至少 45 分鐘。
- d. 取出加蓋稱量瓶，旋即精秤乾燥後土壤及稱量瓶重量(m_2)，精秤至 10 mg。
- e. 水分含量計算

$$\text{水份含量 } W_{H_2O}(m/m, \%) = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \times 100$$

m_0 ：含蓋稱量瓶空重(g)

m_1 ：含蓋稱量瓶及風乾土或田間含水土壤重(g)

m_2 ：含蓋稱量瓶及烘乾土重(g)

(2) 分析操作程序

- a. 稱取土壤樣品約 0.5 g(精秤至 1 mg)(風乾且通過 0.5 mm(35 mesh)篩網)，置於 55 mL 鐵氟龍高壓消化瓶中。
- b. 緩慢加入 6 mL 濃鹽酸，再慢慢加入 2 mL 濃硝酸，搖盪充分混合均勻。若樣品加酸會產生強烈氣泡，則需小心逐滴加入。
- c. 加酸完成之消化瓶，於瓶口放上壓力塞並鎖緊上蓋(可利用電動鎖瓶機鎖緊上蓋)，將鎖緊消化瓶插入外套筒後依序擺放至承載轉盤，視樣品數量多寡，消化瓶需對稱擺放於承載轉盤，消化瓶擺放完畢後移至超高載微波消化器中準備進行加熱步驟。
- d. 微波消化器功率、加熱時間、維持時間及溫度設定如下(各實驗室應依所使用之微波消化器及樣品特性調整微波加熱條件，並進行確效評估)：

功率(W)	加熱時間(min)	維持時間(min)	設定溫度(°C)
1600	20	20	180

- e. 乘載轉盤置入爐腔準備啟動前，需再次確認乘載轉盤是否平穩轉動，確認完畢關上爐門開始微波消化。
- f. 微波消化步驟結束，將乘載轉盤取出置於抽氣櫃，待樣品冷卻至室溫，小心轉開上蓋取下壓力塞，將消化瓶內消化液以去離子水洗入 50 mL 定量瓶內且定量至標線，蓋上量瓶瓶塞後搖晃均勻。
- g. 以 Whatman No. 42 濾紙過濾，將濾液倒入塑膠試管並封上 PARAFILM，等待上機分析。
- h. 消化後溶液，可直接以感應耦合電漿原子發射光譜儀分析(分析方法參照各實驗室儀器之操作手冊)，並由相對應檢量線上求得銅、鋅、鎘、鉻、鎳、鉛金屬濃度；樣品濃度過高時應以稀釋用試劑稀釋。
- i. 儀器分析波長：

元素	銅	鋅	鎘	鉻	鎳	鉛
波長	324.754	213.856	228.802	267.7167	231.604	220.353

土壤重金屬測定方法-王水微波消化法

中華民國 112 年 8 月 7 日農試化字第 1122136608 號函發布

TARI S202.1B

七、結果處理

$$\text{土壤中各元素濃度 } C(\text{mg kg}^{-1}) = A \times V \times \frac{f}{W} \times \left(\frac{100 + W_{H_2O}}{100} \right)$$

A：檢量線求得之濃度(mg L^{-1})

V：樣品經過濾或離心後定量之最終體積(mL)

f：上機時之稀釋倍數

W：風乾土壤取樣量(g)

W_{H_2O} ：風乾土水分含量(m/m, %)

八、品質管制

1. 儀器查核校正

每日感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-OES)使用前需做儀器校正。

2. 檢量線

(1) 檢量線確認：進行感應耦合電漿原子發射光譜儀分析時，檢量線的線性相關係數(R 值)應大於或等於 0.995。完成檢量線製作後，以另一不同來源或不同批號之標準品進行濃度確認，其相對誤差值應在 $\pm 20\%$ 以內。

(2) 檢量線查核：完成檢量線製作後，每 10 個樣品分析完成後進行檢量線查核，以檢量線次高濃度之標準溶液進行，其相對誤差值應在 $\pm 20\%$ 以內。

3. 例行性空白、重複及品管查核樣品分析

(1) 批次規則說明：以 20 個樣品數為一個分析批次，不足 20 個樣品則仍以一個批次計。

(2) 空白樣品分析：每批樣品至少要做 1 個空白試驗，以檢查系統是否遭受污染或是否有跨樣效應存在。

(3) 重複樣品分析：每批次樣品至少應執行 1 個重複樣品分析。重複分析所得相對差異百分比(RPD)應在 20%範圍以內。

(4) 查核樣品分析：實驗室應自行準備查核標準品或標準參考物質，並以此作為品管查核樣品。每批次樣品至少要做 1 個品管查核樣品分析，以檢驗方法的準確度。所得品管查核樣品分析值回收率應在 $100 \pm 20\%$ 範圍以內。

九、精密度與準確度

單一實驗室執行標準參考物質 CRM045 及 CRM023 分析結果如表二及表三，回收率均在 $100 \pm 20\%$ ，相對標準偏差均在允收標準 20%範圍以內。

十、參考資料

土壤重金屬測定方法-王水微波消化法

中華民國 112 年 8 月 7 日農試化字第 1122136608 號函發布

TARI S202.1B

1. 行政院環境保護署，土壤中重金屬檢測方法—微波輔助王水消化法 NIEA S301.61B，中華民國 108 年。
2. 行政院環境保護署，感應耦合電漿原子發射光譜法 NIEA M104.02C，中華民國 103 年。
3. 行政院環境保護署，環境檢驗方法偵測極限測定指引 NIEA-PA107，中華民國 94 年。
4. Chen, M.; Ma, L. Q., Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils. *Soil Science Society of America Journal* **2001**, 65 (2), 491-499.
5. Soil quality — Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil — Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods *International Organization for Standardization* **1998**, *ISO 11407:1998*.
6. Soil quality — Pretreatment of samples for physico-chemical analysis. *International Organization for Standardization* **2006**, *ISO 11464:2006*.
7. Soil quality — Determination of dry matter and water content on a mass basis — Gravimetric method. *International Organization for Standardization* **1993**, *ISO 11465:1993*.

土壤重金屬測定方法-王水微波消化法

中華民國 112 年 8 月 7 日農試化字第 1122136608 號函發布

TARI S202.1B

表一、檢量線配製所添加之各儲備標準液體積及其最終濃度

元素名稱		std1	std2	std3	std4	std5	std6
銅 Cu	最終濃度(mg L ⁻¹)	0	0.02	0.1	0.2	1	2
	取用濃度(mg L ⁻¹)	0	10(mg L ⁻¹)	100(mg L ⁻¹)		1000(mg L ⁻¹)	
	取用體積(mL)	0	2	1	2	1	2
鋅 Zn	最終濃度(mg L ⁻¹)	0	0.02	0.1	0.4	2	6
	取用濃度(mg L ⁻¹)	0	10(mg L ⁻¹)	100(mg L ⁻¹)		1000(mg L ⁻¹)	
	取用體積(mL)	0	2	1	4	2	6
鎘 Cd	最終濃度(mg L ⁻¹)	0	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05
	取用濃度(mg L ⁻¹)	0	1(mg L ⁻¹)		10(mg L ⁻¹)		
	取用體積(mL)	0	2	5	1	2	5
鉻 Cr	最終濃度(mg L ⁻¹)	0	0.01	0.05	0.2	1	2.5
	取用濃度(mg L ⁻¹)	0	10(mg L ⁻¹)		100(mg L ⁻¹)	1000(mg L ⁻¹)	
	取用體積(mL)	0	1	5	2	1	2.5
鎳 Ni	最終濃度(mg L ⁻¹)	0	0.02	0.1	0.2	1	2
	取用濃度(mg L ⁻¹)	0	10(mg L ⁻¹)	100(mg L ⁻¹)		1000(mg L ⁻¹)	
	取用體積(mL)	0	2	1	2	1	2
鉛 Pb	最終濃度(mg L ⁻¹)	0	0.01	0.05	0.25	1	5
	取用濃度(mg L ⁻¹)	0	10(mg L ⁻¹)		100(mg L ⁻¹)	1000(mg L ⁻¹)	
	取用體積(mL)	0	1	5	2.5	1	5

以微量吸管吸取各元素標準液濃度所需之體積，添加於 1000 mL 定量瓶中，再以稀釋用試劑定量至 1000 mL。

土壤重金屬測定方法-王水微波消化法

中華民國 112 年 8 月 7 日農試化字第 1122136608 號函發布

TARI S202.1B

表二、單一實驗室執行標準參考物質 CRM045(Trace Metals – Silty Clay1)分析結果

元素	銅	鋅	鎘	鉻	鎳
參考值(mg kg ⁻¹)	122	330	1.61	85.3	199
測定值(mg kg ⁻¹)	117 ± 0.86	326 ± 2.7	1.75 ± 0.03	94.2 ± 1.7	186 ± 0.8
重複數	4	4	4	4	4
RSD(%)	0.7%	0.8%	2.0%	1.8%	0.4%
回收率(%)	95.8	98.9	108.8	110.5	93.6

表三、單一實驗室執行標準參考物質 CRM 023(Trace Metals - Sandy Loam 7)分析結果

元素	鉛
確認值(mg kg ⁻¹)	213
測定值(mg kg ⁻¹)	195 ± 9.8
重複數	7
RSD(%)	5
回收率(%)	92