

# 土壤重金屬檢驗技術

李國欽 林浩潭

## 前 言

重金屬係指比重大，大部份在週期表中屬於過渡元素的一些金屬，硒(Se)與砷(As)雖屬非金屬，但性質與重金屬類似而被歸類於重金屬，其中砷(As)、鎘(Cd)、鉻(Cr)、銅(Cu)、汞(Hg)、鎳(Ni)、鉛(Pb)、鋅(Zn)等之化合物在工業上、農業上普遍被使用，可由空氣污染、水污染而進入土壤，一旦進入土壤中，由於移動性小、殘留性高，易造成農作物減產及污染食用作物，人畜亦可因土壤污染、食物污染等途徑而間接或直接受到危害，引起神經系統、消化系統障害、癌症、皮膚病等症狀，嚴重時甚至造成死亡。

因此，防治土壤重金屬污染，保護人體健康及生態環境為土壤污染防治之重要工作；而防治工作實基礎於準確、精確之土壤重金屬檢測，方可提供正確資料，作為判定重金屬之背景值、污染源、污染程度與範圍之依據，進而採取適當之防治措施。

本文就重金屬檢測之原理、方法、干擾之消除及現行土壤中重金屬檢測方法分述於後，以供參考。

## 樣品前處理

樣品須經消化過程除去有機質，使液體化成均勻系統，以利儀器測定，消化有機質的方法，一般有乾式灰化法與濕式消化法 2 種。

### 一、乾式灰化法

樣品置灰化爐 ( muffle furnace ) 中，以 400 ~ 1000 °C 高溫處理，除去有機質後，加酸溶解灰化物，此方法之特點在於操作簡單，消化過程中無腐蝕性或有毒氣體發生，不受藥劑污染；但有灰化時間長，灰化過程中易產生不溶解物質，某些重金屬如汞、砷、硒、鉛、鋅等，在高溫下容易揮發，重

屬為坩堝內壁吸著等缺點，因此必須：(一) 作標準劑添加試驗；(二) 樣品先行焦化再加熱，加熱時應採取逐漸加熱的方式；(三) 如樣品不易灰化，可加少量硝酸幫助灰化；(四) 坩堝須為瓷製或白金製品，並須加蓋；(五) 坩堝使用前須以 1:1 硝酸浸過夜，再以蒸餾水沖洗乾淨。

## 二、濕式消化法

濕式消化法為以酸或其它強氧化劑混合使用去除有機質，植物性低脂肪樣品可用硫酸與硝酸消化，高脂肪樣品用硫酸、硝酸、過氯酸消化。油脂先以硫酸焦化，再以  $H_2O_2$  消化，蛋白質、碳水化合物以硝酸、過氯酸消化。一般將樣品置入凱氏消化瓶 ( Kjeldahl Flask ) 或裝置冷凝管 ( Condenser ) 之圓底燒瓶中加熱分解。

本法之優點為，無重金屬揮發及殘留損失，消化時間較短；缺點為會產生有毒氣體，操作不當有爆炸危險，易發生藥劑污染等，因此必須注意：(一) 所使用之玻璃器皿須為 Pyrex 製品；(二) 所用之酸應有試藥級以上純度；(三) 過氯酸單獨使用有爆炸危險，亦不宜與過氧化氫混合使用，應先以硝酸消化後，室溫下放冷，再加入過氯酸消化，以免爆炸；(四) 須作空白對照；(五) 溫度加熱宜採漸增方式。

## 三、濃縮

如消化液中重金屬濃度太低，儀器無法測出，則再利用螯合物 ( Chelating agent ) 與金屬離子形成脂溶性化合物，再以有機溶劑抽出，達到濃縮目的。螯合物常用的有：Diphenylthiocarbazone(Dithizone), Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate(APDC), Diethyldithiocarbamate(DDC)等，使用此類化合物必須過量並適當控制 pH 值，pH 值以在 4 ~ 6 為宜；抽出溶劑以 MIBK ( Methylisobutylketone ) 最被普遍使用。

## 儀器測定

測定重金屬的方法有：原子吸光光譜法 ( A.A. )、感應偶合電漿光譜法 ( I.C.P.-A.E.S. )、X 光螢光光譜法 ( X.R.F. )、中子活化法 ( N.A.A. )、極譜分析法 ( Polarography )、比色法 ( Colorimetry ) 等，常用者為原子吸光光譜法。

### 一、原子吸光儀原理

將樣品加熱，使成「氣態原子」狀，測定「氣態原子」對光輻射吸收程度，以行定性、定量分析，因此原子吸收光譜儀應具備光源、原子化裝置、單色光器、檢出器等裝置，如圖 1. 所示。

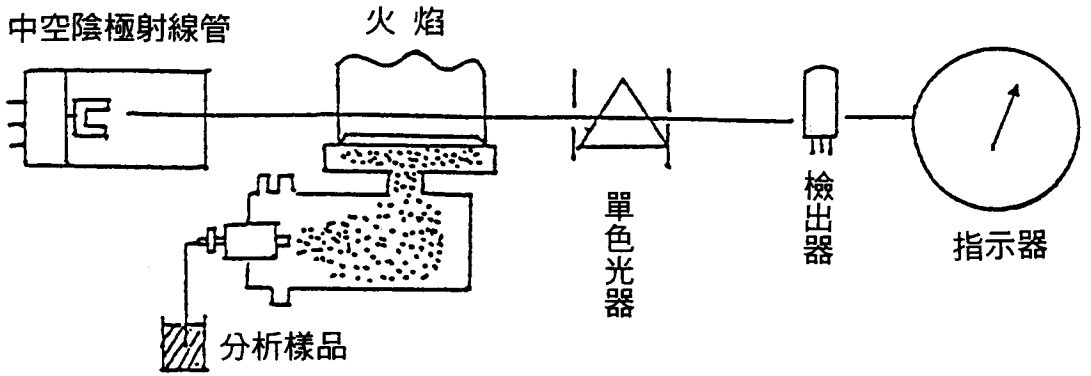


圖 1. 原子吸收光譜儀構造圖。

原子吸光儀常用光源為中空陰極射線管（Hollow Cathode Lamp），系一充以低壓鈍氣（如 Ne、Ar）之電管，內有二電極，陽極為鎢或鎳，陰極為塗上欲測金屬元素之電極，如圖 2. 所示，當施以一定電流時，其能放出固定波長之光，以供欲測原子吸收。

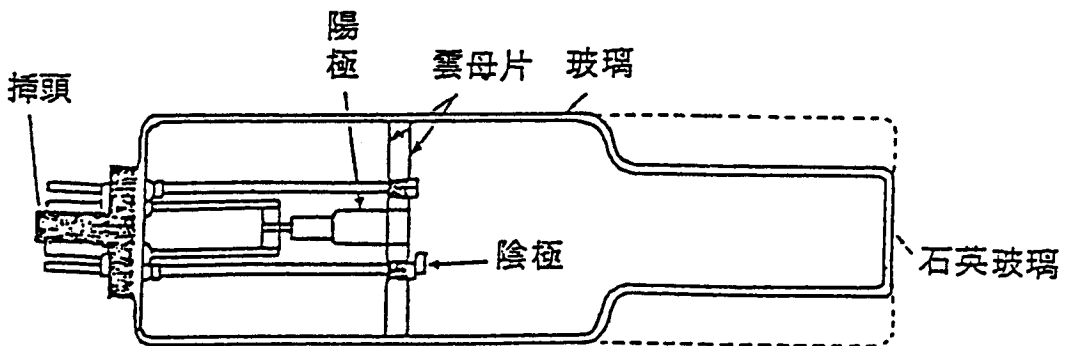


圖 2. 陰極射線管構造圖。

原子化的方法有火焰法、石墨爐法、氫化法、冷蒸氣法等，利用上述方法使金屬化合物受到高溫，由穩定性高之基態（ground state）激發至不穩定之激發狀態（Exciting state），即原子態，此過程原子會吸收光源所提供

之一定波長電磁波；利用光電管作為檢出器，經由 Lambert-Beer's 定律可求出原子吸光度 A ( absorbance ) 即

$$A = \log I_0 / I = \log 1 / T = abc$$

$I_0$  : 入射光能量

$I$  : 透過光能量

$T$  : 透光度 ( Transmittance )

$a$  : 吸光係數 ( Absorptivity )

$b$  : 吸光層 ( Absorption cell ) 之厚度

$c$  : 在吸光層中之原子濃度 ( Concentration )

原子化的方式中，火焰法為將樣品經毛細管吸入霧化器霧化後，在火焰燃燒頭 ( Burners ) 內部燃燒，由於激發各個元素至原子態，即原子化所需能量不同，燃燒所使用之氣體種類與混合比列亦不同，表 1. 為各種重金屬元素與其適用氣體。

表 1. 各種元素與其適用氣體

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b					1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H				□ △		□ ●				□ ○								He	
Li●	Be△			N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 3000°C		Air/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 2300°C				Air/H <sub>2</sub> 1600°C			B△	C	N	O	F	Ne	
Na●	Mg												Al△	Si△	P	S	Cl	Ar	
K●	Ca△	Sc△	Ti△	V△	Cr●	Mn●	Fe●	Co●	Ni●	Cu●	Zn●	Ga●	Ge△	As○	Se○	Br	Kr		
Rb●	Sr△	Y△	Zr△	Nb△	Mo△	Tc●	Ru●	Rh●	Pd●	Ag●	Cd●	In●	Sn●	Sb	Te	I	Xe		
Cs●	Ba△	La△	Hf△	Ta△	W△	Re△	Os●	Ir●	Pt●	Au●	Hg●	Tl●	Pb●	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	

Ce△	Pr△	Nd△	Pm	Sm△	Eu△	Gd△	Tb△	Dy△	Ho△	Er△	Tm△	Yb△	Lu△
Th△	Pa	U△	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

石墨法為將樣品置於石墨爐（ Graphite furnace ）中，以電熱瞬間熱至高溫，使重金屬原子化之方法。其與火焰法僅原子化之方法不一樣，其餘之偵測構造皆同。由於使用火焰法時，光源波長在 200nm 以下會發生氣態吸收現象，造成誤差，因此使用氫化法分析硒(Se)、砷(As)等光源波長在 200nm 以下之元素，即將砷、硒等以  $\text{NaBH}_4$  反應成氣體氫化物如  $\text{SeH}_3$ 、 $\text{AsH}_3$ ，再以氮氣送入裝置於燃頭上的石英管中燃燒，間接測出硒、砷之濃度。

冷蒸氣法適用於汞(Hg)之測定，此方法並不加熱，僅將含汞消化液加入氯化亞錫( $\text{SnCl}_2$ )，使  $\text{Hg}^{+2}$  還原成  $\text{Hg}^0$  氣體，在 253.7nm 作吸光度測定。

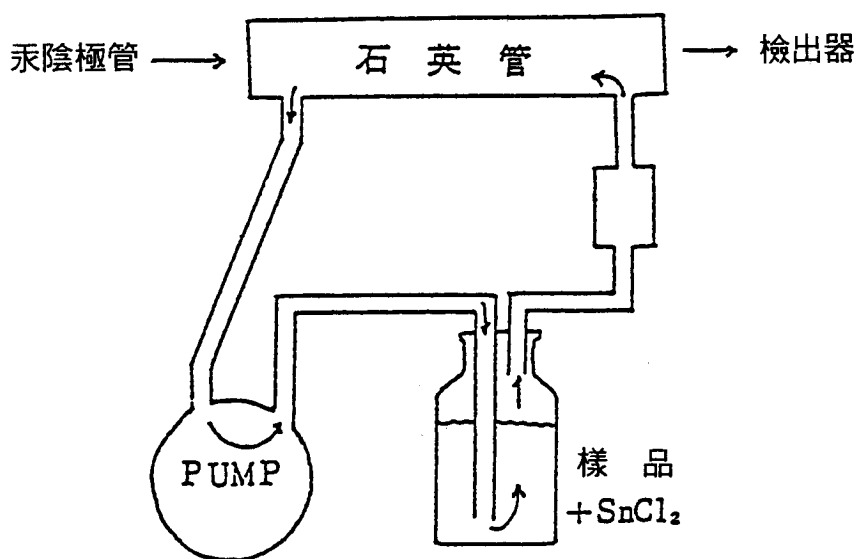


圖 3. 利用冷蒸氣法測汞之裝置。

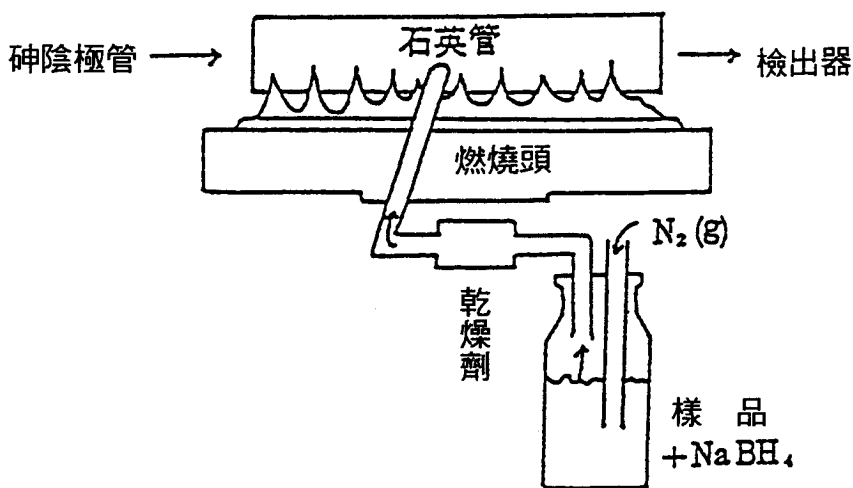


圖 4. 利用氫化法測砷之裝置。

## 二、分析資料之換算

(一) 檢量曲線 ( Calibration curve ) : 將標準劑配成不同濃度, 以原子吸光儀測出吸光度, 求出濃度與吸光度間之相關方程式, 當測出某一未知濃度樣品之吸光度時, 可代入此一式中, 求出其濃度, 因此不同元素有不同之檢量線。

(二) 靈敏度 ( Sensitivity ) : 以吸光度 0.0044 代入檢量線方程式中, 所求出之濃度為某種元素該儀器上之靈敏度。

(三) 檢測極限 ( Detection limit ) : 以空白 ( Blank ) 值之平均值加上空白值標準偏差的 3 倍得值代入檢量線方程式中, 所求出之濃度為檢測極限, 空白值與樣品值應以同樣的分析過程及同時測試。

## 三、原子吸收光譜儀之干擾與解決方法

干擾的種類有光譜性干擾與非光譜性干擾, 二者可能引起測定誤差。

### (一) 光譜性干擾:

1. 原子譜線重疊: 測定液中含有某些元素, 其吸收光譜帶很寬, 蓋過欲測定之元素。

2. 不揮發性粒子引起入射光散射。

光譜性干擾之解決方法為: 1. 作空白試驗, 2. 改變燃溫度, 3. 以  $D_2$ -Lamp 作背景校正。

### (二) 非光譜性干擾:

1. 輸送干擾: 由於測試液與標準液間黏度、表面張力或密度不同所引起之干擾。

2. 溶質揮發干擾: 由於其它共存物而影響欲測物揮發之速度。

3. 蒸氣相干擾: 欲測元素未完全解離, 或與其它共存物生成不易解離之化合物, 或已生成之原子又與其它共存物反應。

4. 解離干擾: 由於其它共存物, 使解離平衡轉移。

5. 空間分佈干擾: 由於其它共存物, 而改變欲測元素在火焰中的流動速度或流動型態。

6. 離子化干擾: 欲測物質發生離子化。

非光譜性干擾之消除方法有: 1. 標準添加法, 即於測試液中添加標準劑。2. 加入 Releasing agents: 此種藥劑可與干擾物質產生化學作用, 而保護欲測物, 如醋酸鏷  $La(CH_3COO)_3$ 。3. 添加離子化抑制劑如 KCl。

## 器皿材質之選擇、清洗與干擾消除

為避免不純物之溶出而引起污染，重金屬分析用容器材質的選擇常依下列優先順序：鐵氟龍>PE 塑膠(低密度)>石英玻璃>硼矽玻璃>普通玻璃。一般容器之清洗方法為：硝酸(8M)浸泡 24 小時後，以超純水（電阻在 18MΩ-cm 以上）沖洗乾淨。

玻璃器皿之表面可能吸附重金屬，當由高濃度標準液配製低濃度標準液時，可因定量吸管及定量瓶內壁吸附而造成嚴重之誤差，此一現象可用下述方法解決之：

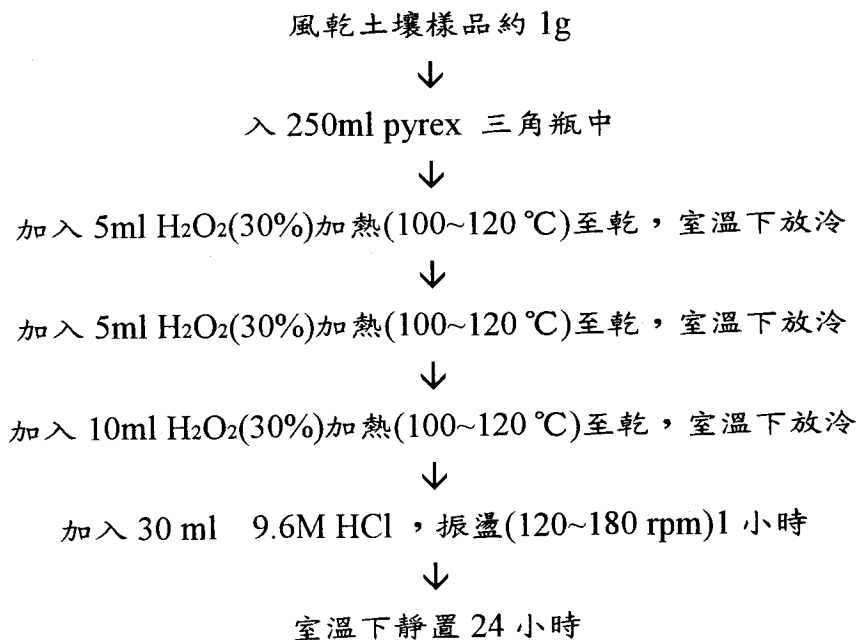
(一) 定量吸管第一次吸取標準液時，重金屬可能為吸管内表面吸附，此次所吸取之標準液量已不準，應丟棄，以第二次吸取者配製標準液。

(二) 定量瓶內部先以純水或配標準液之溶劑潤濕 1 次，再加入標準液，再以純水或溶劑定量後，倒入塑膠瓶中貯存備用。

### 現行檢測方法

土壤中重金屬之檢驗方法經公告者（1991 年，(80)環署檢字第 27038 號公告）有：（一）砷檢驗方法，（二）0.1M HCl 可萃取鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅檢驗方法，（三）汞檢驗方法，（四）王水可萃取鎘、鉻、銅、鎳、鉛及鋅檢驗方法等，詳細之檢驗方法請參考該公告。現將其檢驗方法之流程圖示之於圖 5.~圖 8.，並將檢驗過程中尚須注意之事項列於每一流程圖之後，期能維護實驗室安全及獲得正確、精確之檢驗結果。

#### 一、砷檢驗方法



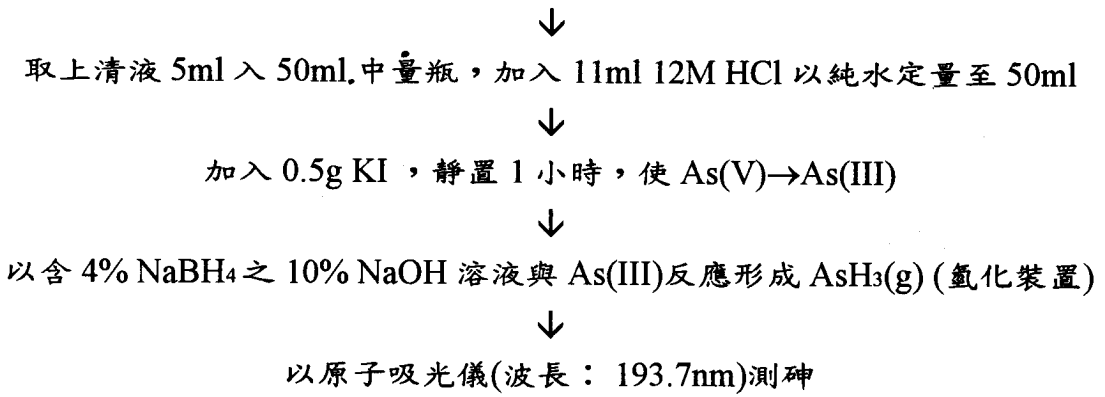


圖 5. 土壤中砷之檢測分析方法流程圖

(一) 土壤樣品中砷濃度之換算：

$$\text{砷濃度(ppm)} = A / S \times (1+W) \times 300$$

A：經檢量線求得之砷濃度(ppm)

S：風乾土壤樣品重量(g)

W：土壤水分含量(%)

300：稀釋倍數

(二) 土壤中砷之檢測注意事項：

1. 加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 後加熱及加酸之步驟須在抽氣櫃中操作。

2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 應逐滴加入，以防反應過度激烈，如土壤中含高量有機質，土壤樣品之重量須減至 1/2 或 1/3。

3. 加 KI 靜置 1 小時及氫化反應後，應立即以原子吸光儀檢測。

4. 製作檢量線所用之砷標準液及氫化反應所用之 NaBH<sub>4</sub> 溶液須為當天配製者。

二、0.1M HCl 可萃取鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅檢驗方法

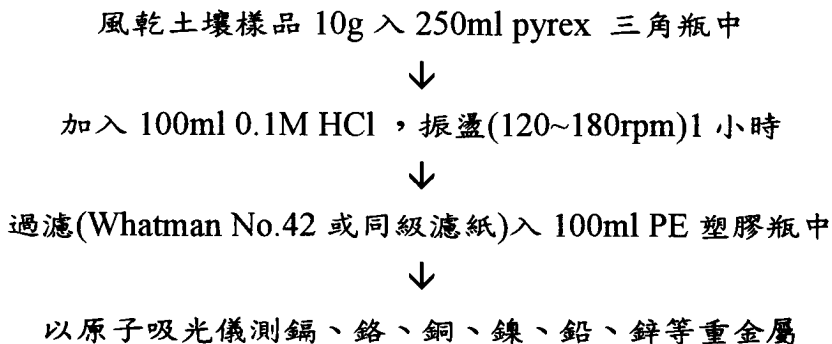


圖 6. 土壤中 0.1M HCl 可萃取鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅之檢測方法流程圖。



(一) 土壤樣品中 0.1M HCl 可萃取重金屬濃度之計算：

$$0.1M \text{ HCl 可萃取重金屬濃度(ppm)} = A \times 10 / (1+W)$$

A：經檢量線求得之濃度(ppm)

W：土壤水分含量(%)

10：稀釋倍數

(二) 土壤中 0.1M HCl 可萃取鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅之檢測注意事項：

1. 振盪時三角瓶以塑膠瓶塞塞緊。

2. 因玻璃容器可能吸附重金屬及不易搬運、易碎等因素，故萃取液以塑膠瓶貯存為宜。

### 三、汞檢驗方法

風乾土壤樣品約 5g 入測汞用反應瓶中

↓

加入 10ml conc.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，5ml conc.HNO<sub>3</sub>，室溫下放置 48 小時

↓

加入 65ml H<sub>2</sub>O，10ml KMnO<sub>4</sub>(5%)，使溶液呈紫色，若褪色，則繼續加更多 KMnO<sub>4</sub> 至紫色維持 10 分鐘以上

↓

加入 10ml K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(5%)，室溫下靜置 30 分鐘

↓

加入 2ml NaCl-(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 使紫色消失，如仍呈紫色，則繼續加入更多 NaCl-(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，至紫色消失

↓

加入 5 ml 10% SnCl<sub>2</sub> (含 1.5% HCl) 溶液反應

↓

以汞分析儀測汞

圖 7. 土壤樣品中汞檢測方法流程圖。

(一) 土壤樣品中汞濃度之計算：

$$\text{土壤樣品中汞濃度(ppm)} = A / S \times (1+W)$$

A：經檢量線求得之汞量(μg)

S：土壤樣品重(g)

W：土壤水份含量(%)

(二) 土壤樣品中汞檢測注意事項：

1. 分析過程應於抽氣櫃中進行。

2. 測汞用反應瓶應為 Pyrex 玻璃或同級製品，普通玻璃表面可能吸附汞。

四、王水可萃取鎘、鉻、銅、鎳、鉛及鋅檢驗方法

風乾土壤 1 至 2g 置 100ml 燒杯中



以少量純水潤濕樣品



加入 10ml 王水，蓋上錶玻璃，置熱板上加熱(約 95 °C)，迴流 10 ~ 15 分鐘



室溫下放冷，再加 5ml 王水，繼續前一步驟，至溶液呈澄清狀



繼續加熱，蒸發至近乾(約 5ml)



室溫下放冷



加入純水 20ml，以 Whatman No.42 或同級濾紙過濾入 50ml 定量瓶中  
以純水定量至 50ml



以原子吸光儀測鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅等重金屬

圖 8. 土壤中王水可萃取鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅之檢驗測方法流程圖。

(一) 土壤樣品中重金屬濃度之計算：

$$\text{重金屬濃度(ppm)} = A / S \times (1+W) \times 50$$

A：經檢量線求得之重金屬濃度(ppm)

S：土壤樣品重(g)

W：土壤水份含量(%)

(二) 土壤中王水可萃取鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅之檢驗注意事項：

1. 加熱時應避免沸騰，防止消化物濺出。

2. 王水應逐滴加入，並搖盪均勻使與土樣充份混合。

3. 所有消化步驟皆應於抽氣櫃中進行，並應有必要之防護設備。