

中華民國國家標準	深層海水檢驗法－砷之測定	總號	15091-16
CNS		類號	N7001-16

Method of test for deep sea water – Determination of arsenic

1. 適用範圍：本標準規定於深層海水及天然海水中砷之檢驗。
2. 檢驗方法：海水樣品中不同型態的砷物種，以硫酸及過氧焦硫酸鉀消化並氧化成為五價砷，再以碘化鉀還原成三價砷。以硼氫化鈉還原為砷化氫(AsH₃)，以氫氣輔助載送至原子吸收光譜儀，在原子化器中原子化為砷原子，於波長 193.7 nm 處測其砷原子吸光度定量之。
3. 器具及材料
 - 3.1 原子吸收光譜儀：含砷元素之中空陰極燈管或無電極放射燈管、單色光器、信號倍增裝置之光電管、原子化器、記錄器或電腦及印表機。
 - 3.2 氫化物發生器：配合原子吸收光譜儀廠牌及機型，使用連續式或批次式者，含氣液分離裝置及開口式原子化石英槽；使用乙炔和空氣之火焰或電熱式加熱，以氫氣輔助攜帶氫化物至石英槽。
 - 3.3 空氣：經適當過濾裝置除去油分、水分及其他雜質。
 - 3.4 乙炔：乙炔鋼瓶之壓力低於 689 kPa(或 100 psi)時應更換乙炔氣體。
 - 3.5 氫氣：分析級。
 - 3.6 排氣裝置：用以除去火焰之薰煙及蒸氣。
 - 3.7 水浴槽：可設定溫度至 80 °C 者。
 - 3.8 試劑水：蒸餾水或去離子水。
 - 3.9 試管：PP 材質，50 mL，含蓋。
 - 3.10 量瓶：50 mL。
 - 3.11 移液管：25 mL，A 級。
 - 3.12 微量分注器：0~1.00 mL。
4. 試劑與配製
 - 4.1 消化試劑
 - 4.1.1 試劑水：去離子水或蒸餾水。
 - 4.1.2 過氧焦硫酸鉀溶液[5 % (w/v)]：溶解 5 g 過氧焦硫酸鉀(K₂S₂O₈)於試劑水，並稀釋至 100 mL
 - 4.2 預還原試劑
 - 4.2.1 濃氫氯酸：試藥級。
 - 4.2.2 碘化鉀液[20% (w/v)]：溶解 20 g 碘化鉀(KI)於試劑水中，並稀釋至 100 mL。
 - 4.3 氫化物生成試劑
 - 4.3.1 氫氯酸溶液[5% (v/v)]：取 50 mL 濃氫氯酸(HCl)，以試劑水稀釋至 1 L。

(共 3 頁)

公布日期 96 年 6 月 26 日	經濟部標準檢驗局印行	修訂公布日期 年 月 日
-----------------------	-------------------	-----------------

4.3.2 氫氧化鈉溶液[4% (w/v)]：4 g 氫氧化鈉(NaOH)以試劑水稀釋至 100 mL。

4.3.3 硼氫化鈉溶液[0.75% (w/v)]：7.5 g 硼氫化鈉(NaBH₄)，加入 10 mL 4% NaOH，以試劑水稀釋至 1 L。

4.4 砷標準溶液

4.4.1 砷儲備溶液[1000 mg/L]：溶解 1.3203 g 之三氧化二砷(As₂O₃)於 0.1 M 氫氧化鈉溶液中，以氫氧化鈉溶液定容至 1,000 mL。或使用市售經確認之 1,000 mg/L 標準溶液。(1.00 mL = 1,000 µg As)

4.4.2 砷標準溶液[100 µg/L]：以試劑水精確階段式定容稀釋砷儲備溶液至砷濃度為 100 µg/L。(1.00 mL = 0.1 µg As)

5. 檢量溶液製備：檢量線溶液砷濃度分別為 0.00、0.50、1.00、1.50、及 2.00 µg/L。分別量取 0.00、0.25、0.50、0.75、及 1.00 mL 之 100 µg/L 砷標準溶液(第 4.4.2 節)，置於 50 mL PP 試管中，加入 20 mL 試劑水，再加入 1.5 mL 之 1.25 M 硫酸溶液及 2 mL 之 5% (w/v)之過氧焦硫酸鉀溶液，以 80 °C 水浴加熱 2 小時後，冷卻至室溫後，再分別加入 10 mL 濃氫氯酸及 10 mL 20%(w/v)碘化鉀溶液後，以試劑水定容至 50 mL。靜置 1 小時後，上機分析。

6. 樣品前處理：精確量取 25 mL 海水，置於 50 mL 之 PP 試管中，分別加入 1.5 mL 之 1.25 M 硫酸溶液及 2 mL 5%(w/v)之過氧焦硫酸鉀溶液，以 80 °C 水浴加熱 2 小時後，冷卻至室溫。分別加入 10 mL 濃氫氯酸及 10 mL 20%(w/v)碘化鉀溶液後，以試劑水定容至 50 mL，靜置 1 小時後，上機分析。

7. 儀器操作：原子吸收光譜儀因廠牌及型式不同，其操作方法亦有不同，下述為連續式氫化物發生器接裝火燄式原子化器之操作程序範例。

7.1 安裝合宜之燃燒頭附開口式石英槽。

7.2 開啟電源，砷元素燈管裝妥並校正光徑，設定波長及光譜狹縫寬度，依燈源標示提供燈管合宜之電流，暖機 20~30 分鐘，使儀器穩定。

7.3 開啟乙炔及空氣開關並調整至合宜流量，點燃火焰並穩定數分鐘。

7.4 開啟氫氣開關並調整至合宜流量

7.5 啟動連續式氫化物發生器，樣品引流管、酸溶液引流管及還原劑引流管均吸入試劑水，確認訊號穩定。

7.6 酸溶液⁽¹⁾引流管吸入 5% (v/v)氫氯酸溶液，還原劑引流管吸入 0.75% (w/v)硼氫化鈉溶液，確認訊號穩定。

7.7 樣品引流管吸入試劑水，並將儀器歸零，確認訊號穩定。

7.8 樣品引流管吸入檢量線製備溶液，記錄吸光值。

7.9 樣品引流管吸入海水樣品製備溶液，記錄吸光值。

7.10 測定完畢後，先以試劑水清洗管路約 10~15 分鐘，熄滅火焰，切斷氫化物發生器電源，將乙炔、空氣及氫氣關閉。

註⁽¹⁾ 上述氫化物發生器之酸溶液、還原劑溶液及樣品引流流量均為 9 mL/min。所用機型不同時依實際之還原劑溶液及樣品引流流量調整硼氫化鈉溶液配製濃度。

8. 品質管制：每批次樣品應重新製作檢量線，並求其相關係數(R^2 值)應大於或等於 0.995。

8.1 查核樣品分析：每 10 個樣品或每一批次(每批次樣品少於 10 個時)至少做一個查核樣品分析，並求其回收率，回收率應在 90~110%範圍內。

8.2 標準參考品分析：每 10 個樣品或每一批次至少做一個標準參考品分析(例：NRCC NASS-5)，並求其回收率，回收率應在 90~110%範圍內。

8.3 重複分析：每 10 個樣品或每一批次至少作一個重複分析，並求其差異百分比。差異百分比應在 $\pm 10\%$ 範圍內。

8.4 添加標準品分析：每 10 個樣品或每一批次至少作一個添加標準品於樣品之分析，並求其回收率，回收率應在 80~120%範圍內。

9. 樣本濃度計算方式

$$\text{海水中砷濃度}(\mu\text{g/L})=2\times C$$

C：由檢量線測得之砷濃度($\mu\text{g/L}$)

9.1 方法偵測極限：0.2 $\mu\text{g/L}$

備考 1. 正常海水樣品中的砷濃度約為 1.0~1.8 $\mu\text{g/L}$ ，在海水的有光層水體中，有些浮游植物具有攝取砷的能力，因此海水中砷的垂直分佈歸類為營養鹽型(Cullen and Reimer, 1989)。

2. 深層海水泛指位於海平面 200 公尺以下之海水。圖 1 就是在台灣南海深水海域使用本方法實測之海水砷濃度隨深度之變化情形，在水深 200~1000 公尺的深度範圍內，平均砷濃度的變化 1.4~1.7 $\mu\text{g/L}$ 之間。

圖 1 南海深水海域實測海水砷濃度隨深度之變化情形

