

行政院環境保護署公告

中華民國 107 年 7 月 20 日

環署授檢字第 1070004485 號

主 旨：預告廢止「水中硒檢測方法－氫化硒原子吸收光譜法（NIEA W340.51A）」。

依 據：行政程序法第 151 條第 2 項準用第 154 條第 1 項。

公告事項：

- 一、廢止機關：行政院環境保護署。
- 二、廢止依據：水污染防治法第 68 條、飲用水管理條例第 12 條之 1 第 3 項。
- 三、廢止理由：旨揭公告已整併納入「水中硒檢測方法－批次式氫化物原子吸收光譜法（NIEA W340.52A）」草案，爰配合辦理廢止預告。
- 四、原公告及廢止總說明如附件。本案另詳載於本署環境檢驗所網站（[http://www.niea.gov.tw/niea/epa\\_www.asp](http://www.niea.gov.tw/niea/epa_www.asp)）「環境檢測方法草案預告」網頁及公共政策網路參與平台之眾開講（<https://join.gov.tw/policies/>）。
- 五、對於本草案內容有任何意見或修正建議者，請於本預告刊登公報之次日起 60 日內陳述意見或洽詢：
  - (一) 承辦單位：行政院環境保護署環境檢驗所
  - (二) 地址：桃園市中壢區民族路 3 段 260 號
  - (三) 電話：(03)4915818 分機 2117
  - (四) 傳真號碼：(03)4910419
  - (五) 電子郵件：tjlin@epa.gov.tw

署 長 李應元

## 水中硒檢測方法—氫化硒原子吸收光譜法（NIEA W340.51A）廢止總說明

「水中硒檢測方法—氫化硒原子吸收光譜法（NIEA W340.51A）」（以下簡稱本方法）於九十五年七月二十一日公告，因過硫酸鉀試劑等之規範已不符合檢測實務需求，且本方法已整併納入「水中硒檢測方法—批次式氫化物原子吸收光譜法（NIEA W340.52A）」草案，爰依水污染防治法第六十八條、飲用水管理條例第十二條之一第三項規定，廢止本方法。

## 水中硒檢測方法－氫化硒原子吸收光譜法

中華民國95年7月21日環署檢字第0950058435號公告

自中華民國95年10月15日起實施

NIEA W340.51A

### 一、方法概要

水樣中的硒及硒化合物，以硫酸及過硫酸鉀試劑進行消化，使其中之硒轉變成六價硒「Se (VI)」，再加入濃鹽酸並加熱，將六價硒還原成為四價硒「Se (IV)」，續經由氫化物產生裝置，使水樣中的四價硒與氫硼化鈉試劑反應生成氫化硒，藉由氫氣（或氮氣）的載送導入原子吸收光譜儀，於 196.0 nm 之波長處，測定其吸光度進行定量。

### 二、適用範圍

本方法適用於飲用水水質、飲用水水源水質、地面水體、地下水體、放流水及廢（污）水中總硒含量的測定。本方法適用之檢測濃度範圍為 0.002 至 0.02 mg/L。（註 1）

### 三、干擾

低濃度（約 100 µg/L）稀有金屬如銀、金、鉑、鈮等，濃度大於 1 mg/L 的銅、鋁、鎳等金屬，以及可產生氫化物之金屬如鈹、銻、錫及銻可能會降低氫化硒的感應度。過渡元素對硒的干擾取決於鹽酸的濃度，一般而言，在鹽酸濃度為 4 N 到 6 N 時，其干擾比低濃度時較不顯著。樣品中的砷及消化樣品時所殘留之氮氧化物及亞硝酸鹽亦會降低硒的感應度。高濃度的碘化物亦會干擾硒的測定。為了避免還原六價硒時產生的氯氣將四價硒再氧化，樣品在還原後，應於數小時內，完成硒的氫化反應。

### 四、設備及材料

- （一）原子吸收光譜儀：需具備有氣體流量計、分光器、光電偵測器及適當的數據處理系統。
- （二）燈管：硒中空陰極燈管（HCL），或無電極放電式硒燈管（EDL）及其電源供應器。
- （三）原子化裝置：不同的儀器廠牌，其規格與形式亦各有異。常見的原子化器有下列幾種，可擇一使用。
  - 1、火燄式石英管加熱器：10 至 20 cm 長，架在空氣-乙炔燃燒頭上方，以火燄燃燒進行原子化。
  - 2、電熱式石英管加熱器：10 至 20 cm 長，以電熱方式加熱石英

管至高溫進行原子化。

- (四) 氫化物產生裝置：圖一所示為一般常見之裝置圖。將樣品置入反應槽中，以手動控制方式，注入氫硼化鈉試劑與樣品進行氫化反應後，所生成之氫化物經由氮氣（或氫氣）載送，導入原子化裝置進行測定。（註2）
- (五) 氣體：適於分析用之商品級氣體。
- (六) 排氣裝置：用以移除源自原子化裝置產生的煙霧與蒸氣，其廢氣處理需符合相關法規。
- (七) 加熱板。
- (八) 天平：可精秤至 0.1 mg。
- (九) pH 計或酸鹼試紙。

## 五、試劑

- (一) 試劑水：不含硒及其他各種干擾物質之超純水。
- (二) 氫硼化鈉溶液：取 8 g 氫硼化鈉溶於 200 mL 之 0.1 M 氫氧化鈉溶液。每日使用前配製。
- (三) 硫酸溶液，9 M。
- (四) 硫酸溶液，1.25 M：將 35 mL 濃硫酸小心加至 400 mL 試劑水中，再以試劑水定容至 500 mL。
- (五) 過硫酸鉀溶液，5.0 % (w/v)：取 5 g 過硫酸鉀溶於試劑水，定容至 100 mL，置於玻璃瓶中，冷凍保存。此試劑應每週配製。
- (六) 濃硝酸
- (七) 濃鹽酸
- (八) 硒「Se (IV)」標準溶液：可依下述方法製備或購買市售經確認之標準品。
  1. 儲備標準溶液：溶解 1.0950 g 亞硒酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ) 在含有 5 mL 鹽酸的試劑水中，並定容至 500 mL，此溶液 1.0 mL = 1.0 mg 「Se (IV)」。
  2. 中間標準溶液：取上述儲備標準溶液 5 mL，加入至含有 5 mL 鹽酸的試劑水中，並定容至 500 mL，此溶液 1.0 mL = 10.0  $\mu\text{g}$  Se (IV)。
  3. 標準溶液：取上述中間標準溶液 5 mL，以硝酸含量與樣品保存時相當 ( $\text{pH} < 2$ ) 之試劑水定容至 500 mL，此溶液 1.0 mL = 0.10  $\mu\text{g}$  Se (IV)。
- (九) 硒「Se (VI)」標準溶液：可依下述方法製備或購買市售經確認之標準品。
  1. 儲備標準溶液：溶解 1.1965 g 硒酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ ) 在含有 5 mL 鹽酸的試劑水中，並定容至 500 mL，此溶液 1.0 mL =

- 1.0 mg Se (VI)。
2. 中間標準溶液：依 (八)、2 之步驟配製，此溶液 1.0 mL = 10.0  $\mu\text{g}$  Se (VI)。
3. 標準溶液：依 (八)、3 之步驟配製，此溶液 1.0 mL = 0.10  $\mu\text{g}$  Se (VI)。(註 3)

## 六、採樣及保存

盛裝樣品之容器及過濾器，必須以清潔劑、酸及試劑水進行清洗，以去除可能的汙染。水樣採集後，應立即添加濃硝酸使水樣之 pH < 2，加酸後之水樣宜保存於 4°C，樣品最長保存期限為六個月。

## 七、步驟

### (一) 樣品消化

- 1、取 25.0 mL 已酸化之水樣，或適量水樣經酸化定量至 25.0 mL，其 pH 值均需調整至 2 以下，置於 100 mL 燒杯中。
- 2、分別加入 0.5 mL 1.25 M 硫酸溶液及 2.5 mL 5 % 過硫酸鉀溶液。
- 3、以錶玻璃覆蓋後，加熱至約 90 °C，並在此溫度下維持 30 至 40 分鐘。反應後冷卻至室溫。

### (二) 還原

樣品中的六價硒必須還原成四價硒後，才可進行分析。分別在經七、(一)消化後的樣品中加入濃鹽酸 15 mL，混合均勻，加熱至 90 至 100°C，此加熱還原時間的長短，可依七、(三)、3 之比對結果設定，加熱完成後，冷卻至室溫，以試劑水定容至 50 mL。

### (三) 檢量線製備與還原時間之設定

- 1、取適當量之硒標準溶液，配製一個空白和至少五種濃度的檢量線標準溶液，如精取 0.0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 及 5.0 mL 之 0.1  $\mu\text{g/mL}$  硒標準溶液，分別置入 100 mL 燒杯中，以酸性水溶液分別稀釋至 25.0 mL，調整其 pH 值至 2 以下，再依七、(一)及七、(二)之步驟進行前處理。由上述方法製備所得之檢量線溶液，其濃度分別為 0.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 及 20.0  $\mu\text{g/L}$ 。
- 2、依七、(四)之儀器測定程序分別測定標準溶液之吸光度。以標準溶液之濃度 ( $\mu\text{g/L}$ ) 為橫軸，吸光度為縱軸，繪製檢量線圖。(註 4)
- 3、六價硒還原效率：還原所需的加熱時間，可藉比對分別以硒

「Se (IV)」及硒「Se (VI)」標準溶液製備之檢量線經七、  
(二) 還原步驟後，兩者分析所得的儀器感應度是否相當  
即可得知選用的加熱時間是否恰當(註5)；執行比對時，  
所使用的硒標準溶液不需經七、(一)之消化步驟。

(四) 樣品分析

- 1、量取經七、(二)步驟處理所得的樣品 10 mL，置入反應瓶中。(註6)
- 2、以手動控制方式將氫硼化鈉溶液注入反應槽中，與樣品進行氫化反應，隨即生成氫化硒氣體。(同註2)
- 3、將產生的氫化硒氣體，藉由氮氣(或氫氣)的載送導入原子化器進行原子化，於波長 196.0 nm 處測定其吸光度。
- 4、由檢量線求出樣品中硒的濃度。

(五) 儀器操作

原子吸收光譜儀因廠牌及形式的不同，其操作方法亦有所不同。請參照各儀器廠商提供之操作程序進行分析。

## 八、結果處理

$$A = A' \times F$$

A：水中總硒濃度 (mg/L)

A'：從儀器或檢量線讀取之濃度 (mg/L)

F：稀釋倍數

## 九、品質管制

- (一) 檢量線：每次樣品分析前應重新製作檢量線，其線性相關係數(r 值)應大於或等於 0.995。檢量線製作完成應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品確認，其相對誤差值應在 ± 15% 以內。
- (二) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行一次檢量線查核，以檢量線中間濃度附近的標準溶液進行，其相對誤差值應在 ± 15% 以內。
- (三) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
- (四) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。
- (五) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次查核樣品分析，回收率應在 80~120% 範圍內。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次添加樣品分

析，其回收率應在 75 ~ 125% 範圍內。

#### 十、精密度和準確度

國內單一實驗室以試劑水、飲用水及河川水樣品執行添加分析所得之回收率及相對偏差如下表所示：

樣品基質	添加濃度 (mg/L)	平均回收率 %	標準偏差 %	分析次數
試劑水	0.006	105.7	3.51	3
飲用水	0.006	105.8	2.32	3
河川水	0.006	103.1	2.32	3

#### 十一、參考資料

American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed., 3314 Arsenic and Selenium by Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometry, 1998, pp.3-32 ~3-37.

註 1：若樣品濃度過高時，可適當稀釋後再分析。

註 2：亦可採用自動化連續流動式氫化物產生裝置。

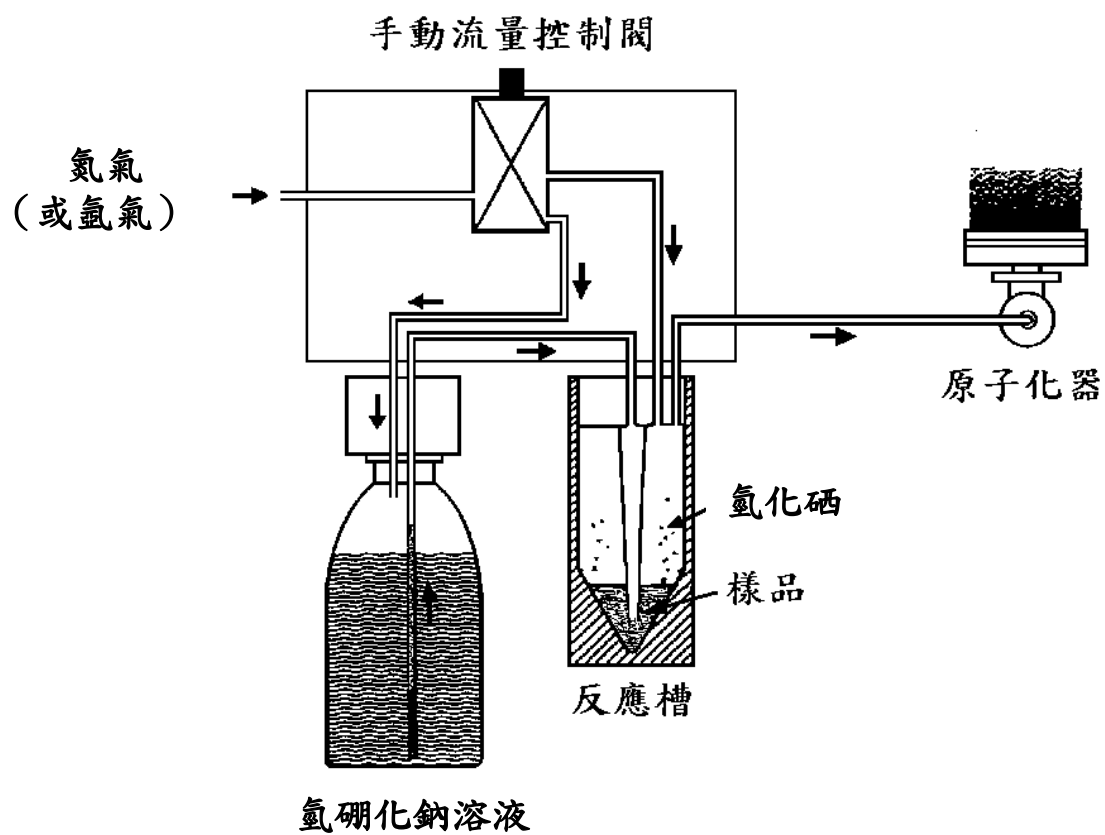
註 3：硒及其氫化物均為毒性物質，配製溶液與操作分析時，須小心勿吸入或食入。

註 4：儀器機型不同，檢量線的濃度及其線性範圍可能有所不同。

註 5：視加熱裝置之不同，加熱時間一般約介於 5 至 60 分鐘之間；此項測試應於樣品消化前進行，測試完成後，應採用相同之加熱時間處理樣品及標準品；使用相同之加熱裝置時，並不需每次執行測試。

註 6：所用機型不同時，儀器操作的程序，所使用樣品量、氫硼化鈉溶液之濃度及氣體流量，應隨之調整。

註 7：本方法中所產生之鹽酸、硝酸及硫酸廢液，依無機酸類廢液處理原則處理；氫氧化鈉與氫硼化鈉廢液，依鹼類廢液處理原則處理；硒標準溶液與樣品廢液，依重金屬類廢液處理原則處理。



圖一、氫化物產生裝置