

附錄一 土壤重金屬全量法分析結果

一、土壤樣品分析方法

(一)土壤中水分含量測定

水分含量(Water Content)：重量法

1. 秤取乾淨之秤量瓶或金屬罐(W1)。
2. 加入1/2~1/3滿瓶之土壤，連瓶秤重(W2)。
3. 於電氣烘乾箱中，在105°C~110°C下烘乾至恆重（約24小時）。
4. 取出，置於乾燥箱(Desiccator)中冷卻後，再秤重(W3)。
5. 計算：

$$(1) W_d = (W_2 - W_3) / (W_3 - W_1) \quad (\text{dry-weight basic})$$

$$(2) W_w = (W_2 - W_3) / (W_2 - W_1) \quad (\text{wet-weight basic})$$

一般土壤分析之結果大多以烘乾土(W_d)為基準。

(二)鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅全量分析法：王水消化法

1. 取風乾土壤樣品1至2g並精稱至1mg置於燒杯中。
2. 以少量去離子水潤濕樣品。
3. 慢慢加入10 mL 王水搖盪均勻。
4. 覆蓋錶玻璃，加熱至約95°C，使迴流10至15分鐘，注意不可使之沸騰。
5. 冷卻後，再加入5mL王水，蓋上錶玻璃，繼續迴流 30分鐘，重覆此步驟直至有機物全被消化，溶液呈澄清狀態為止。
6. 在不沸騰情況下繼續加熱，使溶液蒸發至近乾（約5mL）。

7. 冷卻至室溫後，加入去離子水20mL。
8. 在消化結束時若有殘存之不溶物，須藉過濾、離心或靜置沉降等方法移除，以免在霧化時堵塞原子吸收光譜儀之噴霧裝製。
 - (1) 過濾：用Whatman No. 42 濾紙或其它同級品過濾後，以去離子水洗濾紙及器壁，將濾液移入 50mL或25mL量瓶後，以去離子水稀釋至刻度。
 - (2) 離心：將操作步驟7之溶液，以去離子水稀釋至 50mL或25mL，於 2,000至3,000g轉速下離心10分鐘，使上層液澄清。
9. 此稀釋之樣品溶液約含10%(v/v)鹽酸，可直接以火焰式原子吸收光譜儀測定其吸光度，並由相對應的檢量線上求得該金屬濃度。六種重金屬元素之測定波長分別為：鎘-228.8 nm；鉻-357.9nm；銅-324.8nm；鎳-232.0nm；鉛-283.3nm；鋅-213.9nm。

10. 計算結果：

$$\text{土壤中Cd、Cr、Ni、Cu、Pb、Zn之全量(mg/kg)} = \frac{A(\text{mg/L}) \times 0.050 \text{ L}}{2.00 \text{ g} / (1+Wd)} \times 1000 \times f$$

其中 A：依標準檢量線所測得的溶液濃度 (mg/L)

Wd：風乾土壤中之水分含量 (Wd)

f：稀釋倍數

(三) 砷全量分析法

稱取1g 土壤樣品，置於100 mL三角瓶中，以30% H2O2分成5, 5, 10mL三次加入三角瓶處理之，每次皆須將三角瓶置於加熱盤上(100-120°C) 加熱至乾。待冷後，加入 9.6 M HCl 30mL，劇烈振盪1 小時，再置於室溫下24小時後，取上清液 5mL，置於測砷用反應器中，加入11mL 12M HCl，以純水調整容積至50 mL。加入0.5mL之10%NaI溶液靜置15分鐘後，加入6mL之4%NaBH4溶液(10%NaOH溶液配製)，以原子吸收儀測之，使用儀器為Varian-Spectra 30A型原子吸收儀附測砷裝置(VGA-70)，波長為193.7nm，火焰為乙炔與空氣燃燒所得之火焰。

結果計算

$$\text{土壤砷全量 (mg/kg)} = \frac{A}{S/(1+Wd)} \times \left(\frac{30 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \right)$$

A：檢量線求得之砷含量 (μg)

S：風乾土壤取樣量 (g)

Wd：以重量法測得樣品中之土壤水分含量

(四) 汞全量分析法

稱取土壤樣品5g置反應瓶中，加入10mL濃硫酸，5mL濃硝酸之混合液，於室溫下於置48小時後加入65mL純水，及至少10mL過錳酸鉀(KMnO₄ 5%)溶液，直至紫色維持10分鐘以上為止；(如紫色消失，則再加入更多過錳酸鉀溶液)，再加入10mL K₂S₂O₈(5%)，靜置室溫下30分鐘，加入2mL之12% NaCl(NH₂OH)₂、H₂SO₄混合液(12g NaCl與12g (NH₂OH)₂、H₂SO₄以純水配成100mL溶液)，如土壤消化液仍呈紫色為止，最後加入5mL之10%SnCl₂鹽酸溶解溶液，以Buck公司Mercury Analyzer 400A型汞分析儀測定之。

結果計算

$$\text{土壤中汞濃度(mg/kg)} = \frac{A}{S/(1+Wd)}$$

A：檢量線求得之汞含量(μ g)

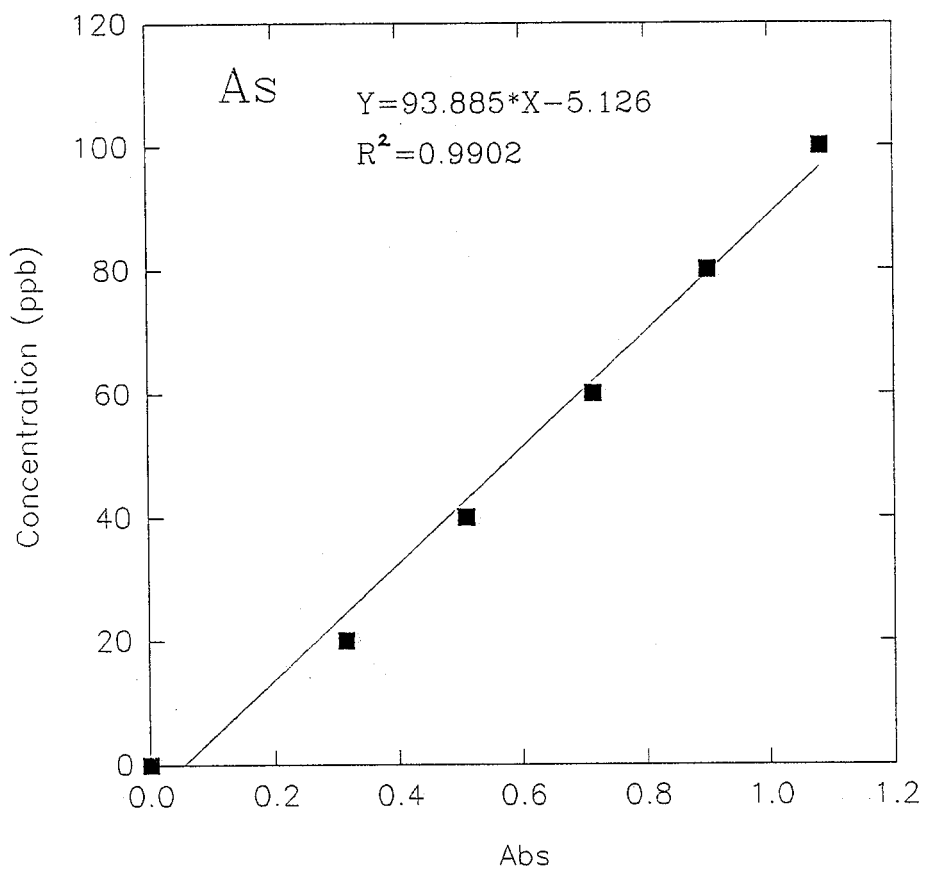
S：風乾土壤取樣量(g)

Wd：以重量法測得之土壤水分含量

(五) 方法偵測極限(Method Detection Limit, MDL)

將某一個不添加重金屬之分解液，以原子吸收光譜儀測定八次，求出所測得訊號之標準偏差(Sb)，然後以標準添加法添加不等量之標準品至分解液中，然後做成訊號與濃度之檢量線，並求得檢量線之斜率(m)。故分解液中重金屬含量之儀器偵測極限(IDL)為： $IDL = Sb \times m$ ，而土壤中重金屬含量之方法偵測極限(MDL)則為： $MDL = IDL \times B$ 。

其中，上式中之B值，係測定時所用(溶液重/土壤重)之比值。研究區八種重金屬之全量分析法之偵測極限分別為示於圖1~8中。



全量分析之砷標準濃度檢量線分佈圖

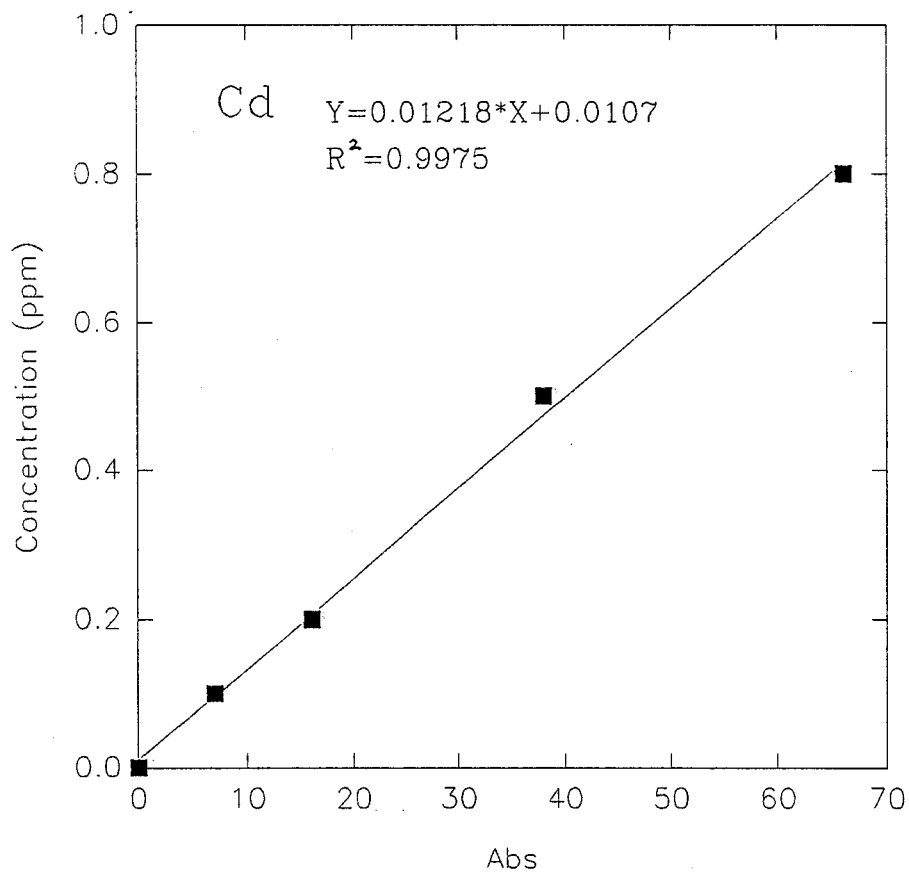
圖1

南港軟體工業特定專用區計劃圖

經濟部工業局/委託

聯和工程顧問有限公司/研究

例



全量分析之鎘標準濃度檢量線分佈圖

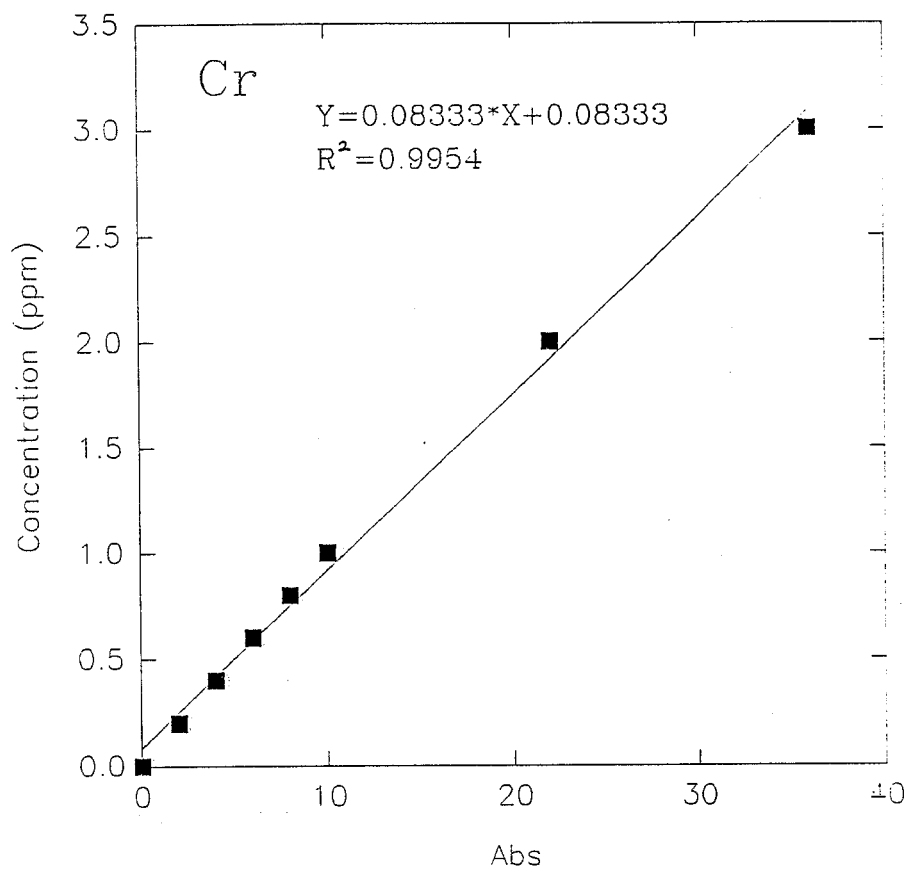
圖2

南港軟體工業特定專用區計劃圖

經濟部工業局 / 委託

聯和工程顧問有限公司 / 研究

例



全量分析之鉻標準濃度檢量線分佈圖

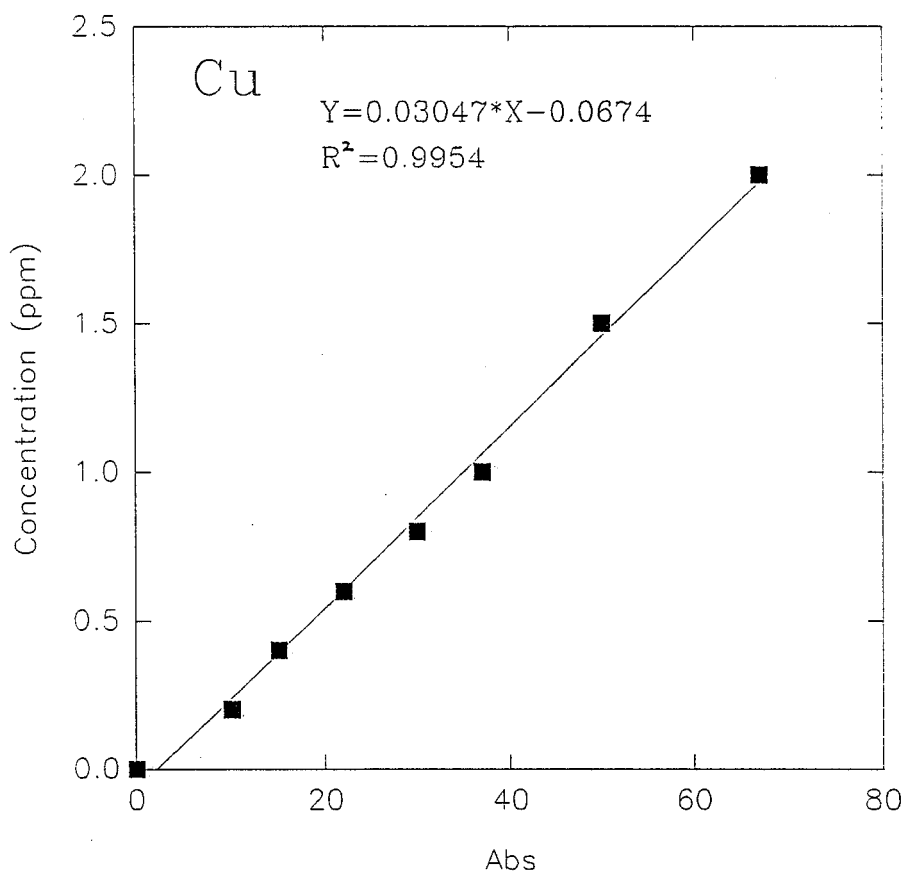
圖3

南港軟體工業特定專用區計劃 圖

經濟部工業局 / 委託

聯和工程顧問有限公司 / 研究

例



全量分析之銅標準濃度檢量線分佈圖

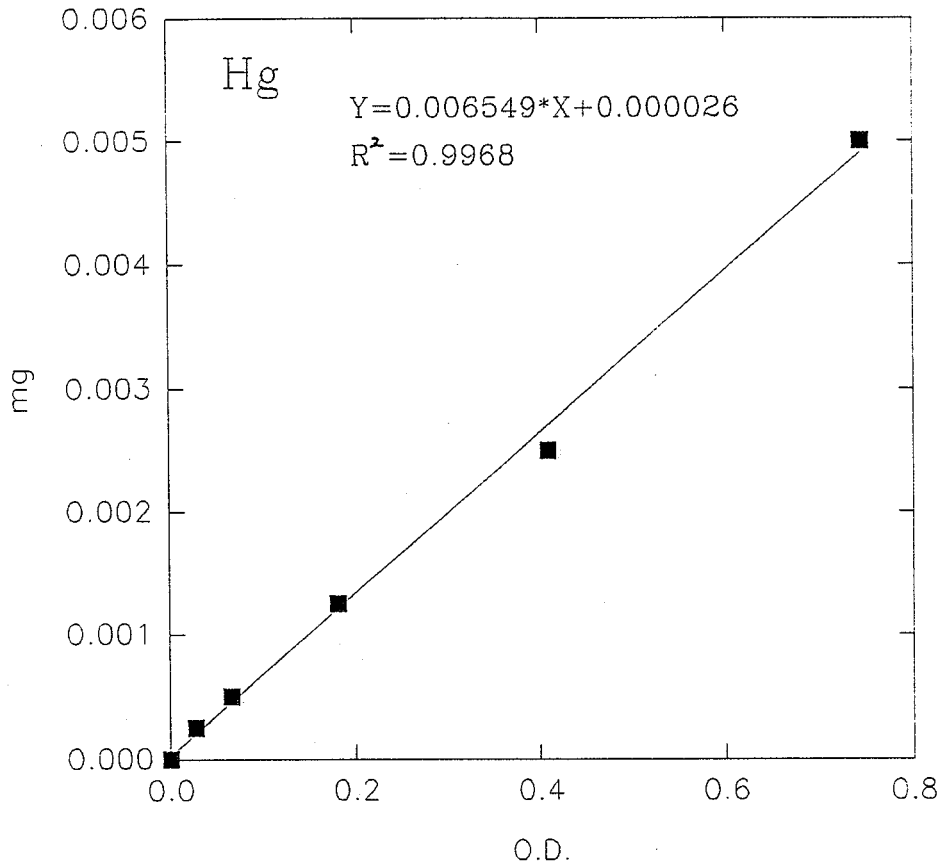
圖4

南港軟體工業特定專用區計劃 圖

經濟部工業局 / 委託

聯和工程顧問有限公司 / 研究

例



全量分析之汞標準濃度檢量線分佈圖

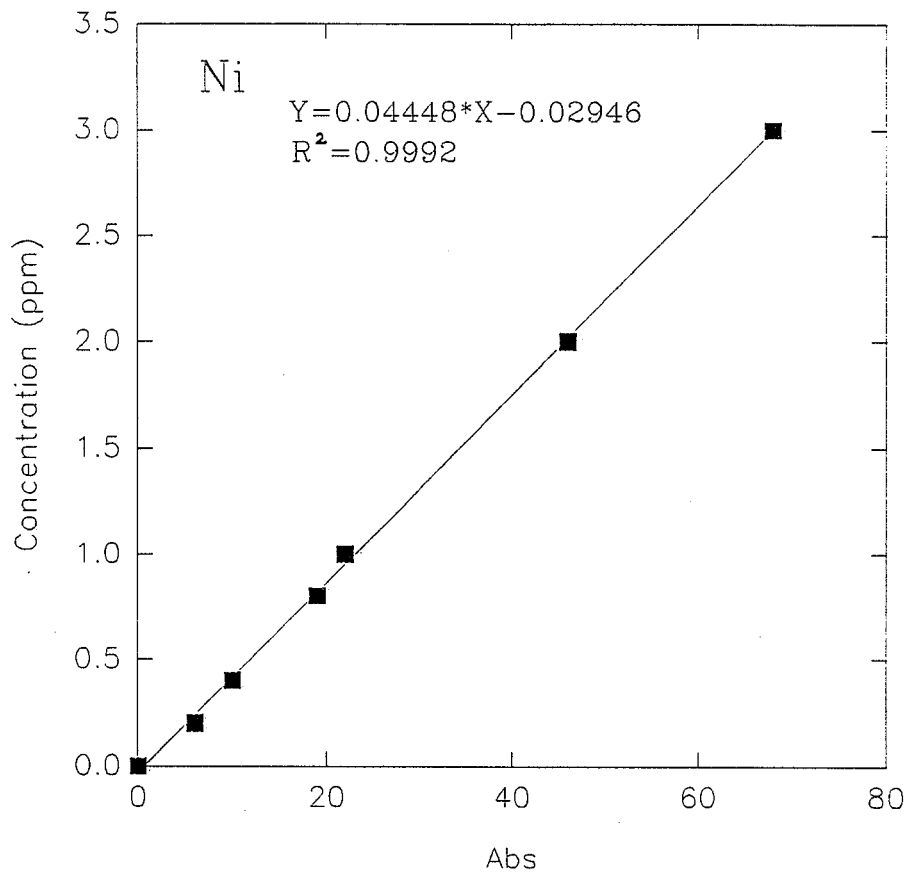
圖5

南港軟體工業特定專用區計劃圖

經濟部工業局 / 委託

聯和工程顧問有限公司 / 研究

例



全量分析之鎳標準濃度檢量線分佈圖

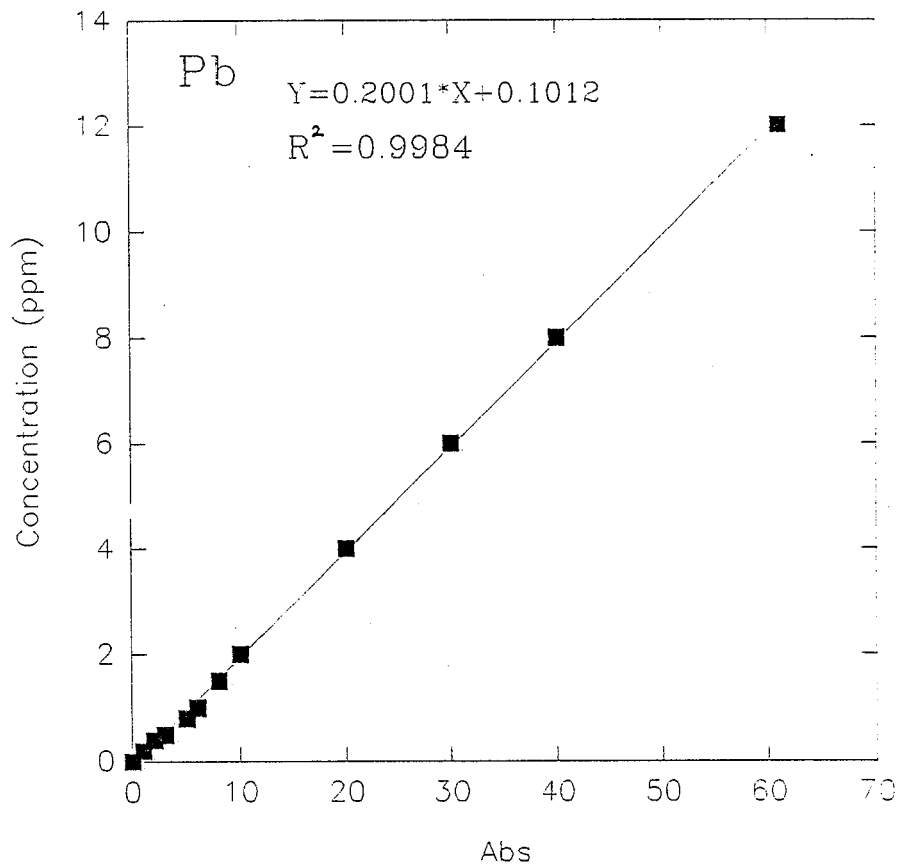
圖6

南港軟體工業特定專用區計劃 圖

經濟部工業局 / 委託

聯和工程顧問有限公司 / 研究

例



全量分析之鉛標準濃度檢量線分佈圖

圖7

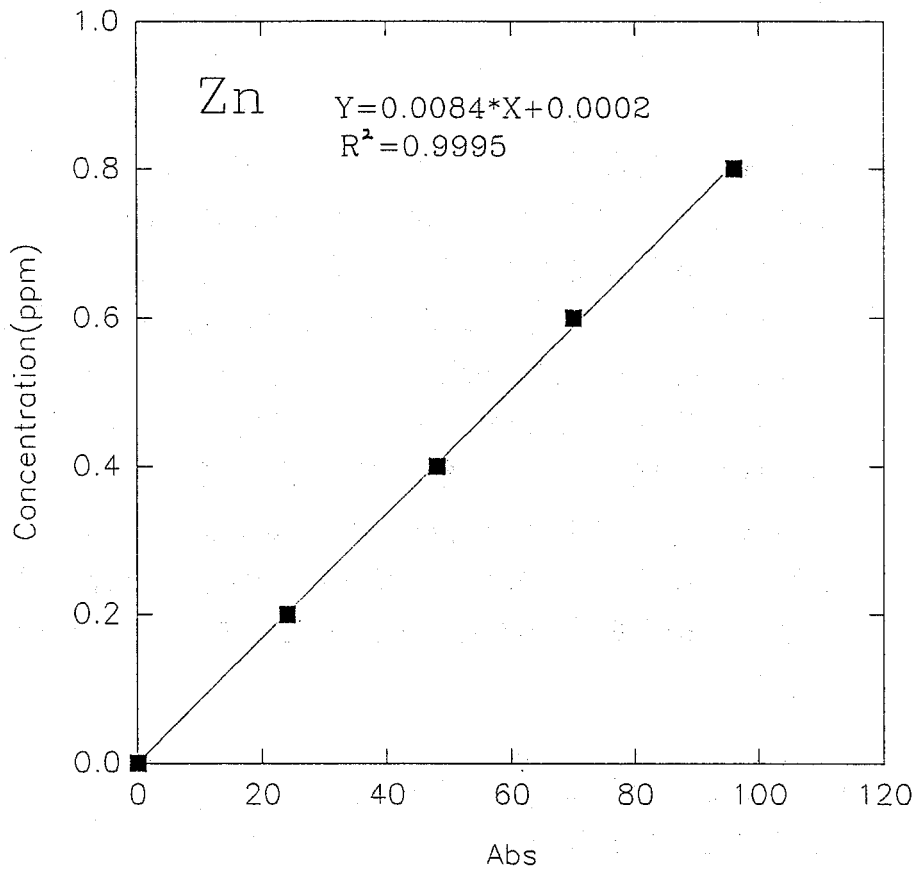
南港軟體工業特定專用區計劃

圖

經濟部工業局 / 委託

聯和工程顧問有限公司 / 研究

例



全量分析之鋅標準濃度檢量線分佈圖

圖8

南港軟體工業特定專用區計劃圖

經濟部工業局 / 委託

聯和工程顧問有限公司 / 研究

圖

例

二、結果與討論

(一)重金屬全量分析

在九個採樣點之14個土壤樣品，其重金屬全量分析結果示於表 1中。結果指出，調查區土壤經王水分解法（行政院環保署，1991）之重金屬全量為砷 7.10 ~3 5.6mg/kg，鎘 0.27~1.58 mg/kg，鉻8.44~23.9 mg/kg，銅5.00~41.0mg/kg，鎳15.0~48.5 mg/kg，汞0.02~1.69mg/kg，鉛10.0~78.0 mg/kg與鋅40.8~94.8mg/kg。依據過去臺灣調查資料（陳尊賢等人，1993；Chen and Lee, 1995）（表2）顯示，農地土壤中重金屬全量之上限值分別為砷23 mg/kg、鎘1.31 mg/kg、鉻170mg/kg、銅93 mg/kg、汞1.39 mg/kg、鎳72 mg/kg、鉛85 mg/kg與鋅273mg/kg。台灣地區非農業區土壤中重金屬之調查資料（陳尊賢等人，1994）（表2）亦顯示，其濃度上限分別為As12.4 mg/kg、Cd1.03 mg/kg、Cr30.7 mg/kg、Cu 39.1 mg/kg、Hg0.25 mg/kg、Ni34.6 mg/kg、Pb69.9mg/kg及Zn180 mg/kg。依此調查之背景值作參考，分析之 14個樣品中，顯示有部份樣品之砷、鎘、汞等三元素超出自然含量之上限。

(二)不同土地用途之土壤重金屬全量容許標準

1. 商業區／工業區用地

目前世界各國對於商業區／工業區用地土壤中重金屬全量之容許標準（如表 3）（衛適密公司，1992；Alloway, 1990；Kabata-Pendias and Pendias, 1984；Jacobs, 1990）分別為：

- (1)砷15 mg/kg（日本）至50 mg/kg（荷、加）。
- (2)鎘3 mg/kg（德、美）至20 mg/kg（荷）。
- (3)鉻100 mg/kg（德、美）至1000 mg/kg（加）。
- (4)銅100 mg/kg（德）至500 mg/kg（荷）。
- (5)汞0.5 mg/kg（日、加）至10 mg/kg（荷）。
- (6)鎳50 mg/kg（德）至500 mg/kg（荷）。
- (7)鉛100 mg/kg（德）至1000 mg/kg（加）。
- (8)鋅300 mg/kg（德）至3000 mg/kg（荷）。

表1. 土壤中重金屬全量分析結果

樣品 編號	砷	鎘	鉻	銅	鎳	汞	鉛	鋅
1A	20.5	1.54	20.5	31.5	41.2	0.07	36.0	57.0
1B	21.7	1.06	15.4	41.0	48.5	0.09	38.3	56.7
2A	22.2	1.39	23.9	17.5	22.5	0.03	33.4	61.9
3A	38.4	0.89	13.8	8.25	25.4	0.02	15.3	94.8
4A	10.2	1.40	15.0	14.4	25.6	0.04	15.4	52.4
4B	9.79	0.90	20.2	14.2	26.0	0.04	15.3	49.9
5A	9.47	1.52	11.7	20.6	24.2	0.07	30.6	72.3
6A	8.49	0.28	8.44	6.21	15.0	0.02	27.7	47.3
6B	7.10	0.27	10.5	5.00	17.8	0.02	10.0	40.8
7A	35.6	0.90	10.7	7.88	18.6	0.09	30.4	47.8
8A	16.7	0.92	11.9	17.9	22.5	0.35	28.7	55.4
8B	16.4	0.91	18.5	18.2	31.1	0.10	28.6	66.2
9A	17.8	0.60	21.9	22.1	22.6	1.69	57.8	66.2
9B	22.1	0.91	18.4	23.5	21.2	1.67	78.0	47.5

A : 0-20cm. B : 20-40 cm.

表2. 台灣地區土壤中重金屬全量之上限值

元素	濃 度		
	Ref-1	Ref-2	Ref-3
	-----mg/kg-----		
As	23	16.0	12.4
Cd	0.42	1.31	1.03
Cr	170	40.5	30.7
Cu	92.6	33.1	39.1
Hg	1.39	0.46	0.25
Ni	72.3	55.5	34.6
Pb	84.8	36.6	69.9
Zn	159	273	180

Ref-1：陳尊賢等人（1992）（農業土壤，n=29）

Ref-2：陳尊賢等人（1993）（農業土壤，n=42）

Ref-3：陳尊賢等人（1994）（非農業土壤，n=200）

表3. 世界各國對商業區／工業區土壤重金屬全量之容許限值範圍

元 素	國 外 容 許 限 值 範 圍
	----- mg/kg -----
As(砷)	15 (日本) ~ 50 (荷、加)
Cd(鎘)	3 (德、美) ~ 20 (荷)
Cr(鉻)	100 (德、美) ~ 1000 (加)
Cu(銅)	100 (德) ~ 500 (荷)
Hg(汞)	0.5 (日、加) ~ 10 (荷)
Ni(鎳)	50 (德) ~ 500 (荷)
Pb(鉛)	100 (德) ~ 1000 (加)
Zn(鋅)	300 (德) ~ 3000 (荷)

(衛適密公司, 1992)

(Alloway, 1990)

(Kabata-Pendias and Pendias, 1984)

(Jacobs, 1990)

2. 住宅區／公園區用地

目前世界各國對於住宅區／公園區用地土壤中重金屬全量之容許標準（如表 4）（衛適密公司，1992；Alloway，1990；Kabata -Pendias and Pendias, 1984；Jacobs, 1990）分別為：

- (1) 砷 15 mg/kg (日本) 至 50 mg/kg (荷、加)。
- (2) 鎘 3 mg/kg (德、美) 至 20 mg/kg (荷)。
- (3) 鉻 100 mg/kg (德、美) 至 1000 mg/kg (加)。
- (4) 銅 100 mg/kg (德) 至 500 mg/kg (荷)。
- (5) 汞 0.5 mg/kg (日、加) 至 10 mg/kg (荷)。
- (6) 鎳 50 mg/kg (德) 至 500 mg/kg (荷)。
- (7) 鉛 100 mg/kg (德) 至 500 mg/kg (英)。
- (8) 鋅 300 mg/kg (日) 至 3000 mg/kg (荷)。

3. 台灣地區學者所提建議管制值

行政院環保署委託王銀波等人（1991，1992，1993，1994a，1994b），對台灣地區訂定土壤中重金屬全量管制值及訂定 0.1 M 鹽酸萃取之管制值，其結果如表 5、6（王銀波等人，1994b）。此管制值之建議，主要針對以下因素來考慮，包括：

- (1) 台灣地區過去重金屬之調查資料。
- (2) 對土壤化學性質之影響；(3) 為整體環境之影響。
- (4) 對土壤微生物之影響。
- (5) 對食用作物之安全衛生為考量。

依其建議重金屬全量管制值分別為砷 20mg/kg、鎘 4.0 mg/kg、銅 150 mg/kg、鉻 200 mg/kg、汞 1.0mg/kg、鎳 120 mg/kg、鉛 100 mg/kg 與鋅 300 mg/kg。依其建議之 0.1M 鹽酸萃取管制值分別為鋅 60 mg/kg、鎘 1.0 mg/kg、銅 50mg/kg、鉻 30mg/kg、鎳 22 mg/kg 與鉛 40 mg/kg。

表4. 世界各國對住宅區／公園區土壤重金屬全量之容許限值範圍

元 素	各 國 容 許 限 值 範 圍
	----- mg/kg -----
As(砷)	15 (日本) ~ 50 (荷、加)
Cd(鎘)	3 (德、美) ~ 20 (荷)
Cr(鉻)	100 (德、美) ~ 1000 (加)
Cu(銅)	100 (德) ~ 500 (荷)
Hg(汞)	0.5 (日、加) ~ 10 (荷)
Ni(鎳)	50 (德) ~ 500 (荷)
Pb(鉛)	100 (德) ~ 500 (英)
Zn(鋅)	300 (日) ~ 3000 (荷)

(衛適密公司, 1992)

(Alloway, 1990)

(Kabata-Pendias and Pendias, 1984)

(Jacobs, 1990)

表5. 台灣地區土壤中重金屬全量管制值之建議

評估標準	砷	鎘	鉻	銅	鎳	汞	鉛	鋅
	-----mg/kg-----							
土壤調查	25	4.0	200	200	100	1.0	200	300
土壤化學	15	2.0	250	70	50	2.0	200	150
環境影響	375	10	13	100	50	0.21	1500	1000
土壤微生物	800	2	50	100	125	1.0	100	100
食用作物	20	0.5 (作物)	200	180	120	0.5	100	300
綜合評估	20	4.0	200	150	120	1.0	100	300
自然含量	8.5	0.96	1.45	28	5.8	0.09	16.8	25

(王銀波等人, 1994b)

表6. 台灣地區土壤中以0.1M 鹽酸萃取之建議管制值

評估標準	鋅	鎘	銅	鉻	鎳	鉛
	-----mg/kg-----					
土壤調查	80	1.0	100	20	40	120
土壤化學	14.5	0.3	21	4.2	3.4	50.4
環境影響	200	2.3	32	(2)		500
土壤微生物	20	0.45	32	(18)	25	34
食用作物	60	0.5※	50	8	15	40
綜合評估	60	1.0	50	30	22	40
自然含量	5.0	0.16	4.9	0.22	1.2	5.6

※作物中鎘含量

(王銀波等人, 1994b)

4. 評估調查區土壤中重金屬在不同土地利用方式之影響
如依王銀波等人(1994b)之重金屬全量建議管制值為依據，則調查區重金屬之全量分析超過此標準者為：
(1)樣品編號1、2、3、7、9之砷全量超過20 mg/kg。
(2)樣品編號9之汞含量超過1.0 mg/kg。
如依王銀波等人(1994b)之重金屬0.1 M鹽酸萃取之管制值為依據則調查區土壤中重金屬含量沒有一個樣品超出管制值。
如依世界各國對商業區/工業區土壤中重金屬之容許限值範圍(衛適密, 1992; Alloway, 1990; Kabata-Pendias and Pendias, 1984; Jacobs, 1990)為依據，則調查區土壤中重金屬之含量沒有一個樣品超出容許管制值。
如依世界各國對住宅區/公園區土壤中重金屬之容許限值範圍(衛適密, 1992; Alloway, 1990; Kabata-Pendias and Pendias, 1984; Jacobs, 1990)為依據，則調查區土壤中重金屬之含量沒有一個樣品超出容許管制值。

5. 減低重金屬對環境影響之對策

由調查分析結果及國內外對不同土地用途中之土壤中重金屬全量、萃取量之管制值為依據，顯示有5個採樣地點之砷全量超過王銀波等人(1994b)所定之管制值(20 mg/kg)，其濃度範圍為20.5~35.6 mg/kg，而有一個採樣地點之汞全量超過王銀波等人(1994b)所定之管制值(1.0 mg/kg)，其濃度為1.69 mg/kg。但如依國外之管制值，則該調查地區將來之不同土地利用均屬安全。

為明顯減低某些地點重金屬含量對環境之影響，故擬定下列施工方式以降低其濃度，其方式為：

- (1)在施工開挖時，將其土深1公尺內的土壤上下混合均勻，使其土壤之砷、汞濃度能降低50%，亦即其濃度可降低至砷20 mg/kg以下，汞1.0 mg/kg以下，尤其是第3、7、9等三採樣地點附近宜特別注意。
- (2)再將混合均勻後之土方，送上卡車運走或在原調查區內使用。

三、結論

1. 調查區九個採樣位置之土壤中重金屬全量分析(王水溶解消化法)分別為砷7.10~35.6 mg/kg、鎘0.27~1.58 mg/kg、鉻8.44~23.9 mg/kg、銅5.00~41.0 mg/kg、鎳15.0~48.5 mg/kg、汞0.02~1.69 mg/kg、鉛10.0~78.0 mg/kg與鋅40.8~94.8 mg/kg。
2. 調查區土壤中重金屬全量，如依國外不同之土地利用之管制值來評估，則調查區之重金屬含量均屬安全。如依國內學者(王銀波等人, 1994b)所作之建議管制值，則第1、2、3、7、9等採樣點之砷、汞全量超出其建議管制值。
3. 為減低重金屬對環境影響之衝擊，可在第3、7、9等三採樣點之附近，將其土壤深一公尺內之土壤先行上下混合均勻，使其濃度降低至容許範圍內，再移出或再利用。

附件：實驗室品管及品保分析

一、校正程序及頻率

所用之主要儀器：台大為Hitachi:180-30型原子吸收光譜儀；其校正程序及頻率說明如下：

(一)校正程序

1. 本研究用向儀器商購買日本林純藥工業株式會社 (Hayashi PureChemical Industries Ltd.) 製作之原子吸光分析用八種重金屬溶液(1000mg/L)配置八種重金屬之標準濃度，並以原子吸光儀(Hitachi180-30型)分析。
2. 本研究用向儀器藥品公司購買 Inorganic Venturse, Inc. 公司出產之「標準分析重金屬溶液」編號為CLP-50, CLP-80, CLP-20, CLP-10, CLP-30, CLP-80A, CLP-40, CLP-60, CLP-90, TCV-1, TCV-2, CHECK-2，進行添加分析，以“確認”標準檢量線及配置溶液之濃度是否正確。

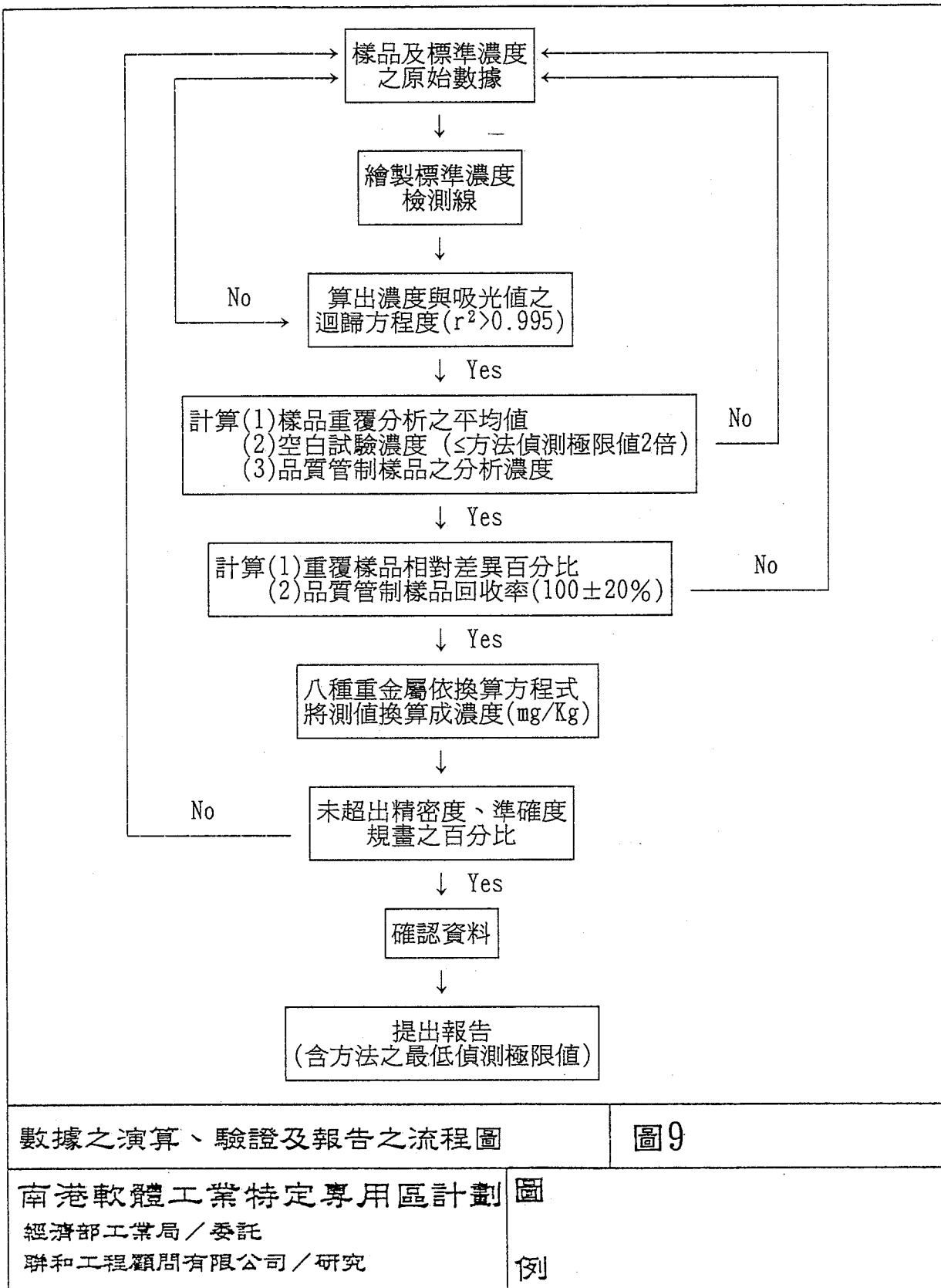
(二)校正頻率

1. 以上配置之標準檢測線均為每批(約30個樣品)原子吸光儀分析時，均重新配，並進行校正。
2. 添加標準濃度之校正頻率，為每兩批樣品(約60個樣品)進行一次。

二、數據之演算、驗證與報告

數據之演算、驗證與報告，必須包括以下步驟，其流程圖如圖 9。並說明如下：

1. 標準濃度之分析：標準濃度檢測線依儀器之可測定範圍及樣品之可能濃度加以配製。
2. 繪製標準濃度檢測線(如圖 9)。(R<0.95, n =5, 則重製檢測線)。
3. 以Lotus 1-2-3 算出濃度與吸光值之迴歸方程式。
4. 以Lotus 1-2-3 將測值換算成濃度(依計算方程式)。
5. 以Lotus 1-2-3 計算重覆分析之平均值，空白試驗濃度，添加標準品後之濃度及品質管制樣品之濃度。(如空白試驗濃度高於方法偵測極限值之 2倍，應重新分析)。
6. 以Lotus 1-2-3 計算土壤濃度。
7. 以Lotus 1-2-3 計算樣品重覆分析之相對差異百分比及品質管制標準品之回收率。
8. 確認是否超出精確度、準確度、完整性之百分比，如超過則必須重新分析；如未超過，則提出報告公佈資料。



數據之演算、驗證及報告之流程圖

圖9

南港軟體工業特定專用區計劃

經濟部工業局 / 委託

聯和工程顧問有限公司 / 研究

圖

例

三、內部品質管制及查核

1. 含有八種金屬之土壤品質管制樣品，來源為 BCR (歐洲共同市場)。
2. 原子吸收光譜製作檢量線之重金屬溶液標準品來源為日本林純藥工業株式會社製做之標準溶液。
3. 各種重金屬以 Hitachi 180-30 型原子吸收光譜儀分析，每次分析均需製備標準檢量線。
4. 每半年進行一次方法偵測極限之測定。
5. 每次分析(30個樣品)至少必須加入一個空白試液，空白試液之結果必須小於二倍方法偵測極限 (僅指分解液或萃取液)。
6. 重覆分析之相對差異百分率(RPD)必需符合數據品保目標。
7. 對重金屬之全量分析時，每30個樣品至少加入一個品質管制樣品，測其回收率，回收率必需符合數據品保目標。

四、績效查核與系統查核

績效查核主要規定以下幾項：

1. 績效查核主要針對品質管制樣品分析之回收率，每季進行查核一次。
2. 系統查核於計劃進行之期中報告及期末報告前進行，是否達到預定目標，每半年進行一次，由計劃主持人對研究助理進行查核。

五、評估數據精確性、準確性與完整性之例程序

此例程序，應包含計算精密度、準確性與完整性之方式，以及所使用於為計算精密度與準確性而蒐集數據之方法。

(一)精密度

以相對差異百分比 (Relative Percent Difference, RPD)表示

$$RPD(\%) = \frac{|C-C|}{(C+C)/2} \times 100 \%$$

C, C: 分別為兩次重覆之測定濃度

※ (Cd、Hg測值之RPD可以 < 40%)

(二)準確性

以品質查核樣品分析所得之回收率 (Percentage of recovery, % R)來評估：

$$\text{RECOVERY (\%)} = 100\% \times (C/T)$$

C：測定值

T：品質查核樣品確認值

(三)完整性

測定樣品所得結果被確認為有效的對所有預定要測定樣品之比例 (Percentage of Completement, %C)，以下式評估之：

$$\% C = 100\% \times (V/T)$$

% C：完整性百分率

T：所有預定要測之樣品數

V：測定為有效之樣品數

(四)方法偵測極限 (Method Detection Limit, MDL)

以不添加重金屬之分解液以原子吸光儀做七次之測定，求所測得訊號之標準偏差(Sb)，然後再以標準添加法添加不等量之標準品至分解液，做成訊號和濃度之檢量線，並求得檢量線之斜率(m)。

分解液中重金屬之儀器偵測極限(DL)以下式決定之：

$$DL = 3 \times Sb/m$$

而土壤中重金屬之偵測極限再依下式決定之：

$$MDL = DL \times B$$

B：測定時所用(溶液重/土壤重)之比值，在0.1 N HCl萃取法中，此 B值為 10。

六、改正措施

改正措施之程序說明如下：

1. 伴隨每批次樣品所做之空白試驗，品質管制樣品分析及重覆分析，如有任何一項不符數據品保目標，則需進行改正措施。
2. 檢驗人員和品保負責人共同檢討整個分析流程，並提出改正措施。
3. 改正措施需經下一批次樣品分析結果來確認其已經解決，並將改正之措施記錄下來。

七、實驗室品保與品管分析

實驗室之品保與品管分析，主要包括以下幾項：

1. 空白試驗：一般要低於 2 倍方法偵測極限。
2. 方法偵測極限：分 王水分析法及全量分析法。
3. 儀器偵測極限：由於儀器不同所造成之誤差。
4. 樣品重覆性差異分析：樣品作二次重覆性分析所造成差異之分析。
5. 添加標準品分析：分析添加標準品（溶液）於王水法之萃取液後之回收率，如回收率達 90% 以上，表示原萃取液測定準確。
6. 品質管制標準樣品之回收率：在重金屬全量分析時，使用 BCR 標準樣品，測其回收率，如高達 90% 以上，表示所用之方法可靠，分析結果可信度高。

八、土壤中重金屬之方法偵測極限值

王水法全量分析土壤中重金屬之方法偵測極限示於表 7 中，其值分別為：Ni：2.02 mg/kg，Cd：0.67 mg/kg，Cr：7.23mg/kg，Cu：3.44mg/kg，Pb：7.00 mg/kg，Zn：0.76mg/kg，As：0.15mg/kg，Hg：0.01mg/kg（表 7），其計算公式已示於材料與方法中。本報告中測得之王水法之分析濃度如低於方法偵測極限，則均以 ND 表示之。

在表 7 中亦指出，所有空白實驗值均低於二倍方法偵測極限，故未將其值示出。表 7 中亦示出 Hitachi 180-30 型火焰式原子吸光儀之最低偵測極限值分別為：Ni：0.08mg/L，Cd：0.03 mg/L，Cr：0.29mg/kg，Cu：0.14 mg/kg，Pb：0.28 mg/kg，Zn：0.03 mg/kg。

表7. 方法偵測極限及儀器偵測極限結果表

日期 (年/月/日)	元素	方法偵測極限 (MDL)	儀器偵測極限 (IDL)
----- Total Analysis -----			
1994/11/7	Ni	2.02	0.08
	Cd	0.67	0.03
	Cr	7.23	0.29
	Cu	3.44	0.14
	Pb	7.00	0.28
	Zn	0.76	0.03
1994/12/29	Hg	0.01	0.06
1994/12/7	As	0.15	0.01

註:1. $MDL = IDL \times B$
 $= (3 \times Sb \times m) \times B$

MDL (Method detection limit) : 方法偵測極限

IDL (Instrument detection limit) : 儀器偵測極限

B : 測定時所用方法(溶液重/土壤重)之比值

Sb : 訊號之標準偏差 (standard deviation of seven repeats determination)

m : 檢量線之斜率 (slope of standard curve)

Y 軸為濃度(ppm), X 軸為訊號讀值

2. 空白試驗 (blank test)之測值均低於二倍方法偵測極限值

九、樣品重覆性分析

依品保品管分析之規畫，其樣品相對差異百分比分析(RPD, %)之宜值應低於10%為宜。表 8中僅列出四個主要採樣地區之代表點之重覆性分析結果。

此結果指出，其 RPD (%) 大都低於10%，僅少數幾個樣品大於10%，尤其是汞及鎘濃度極低 (<0.04 mg/kg) 時，其 RPD值較大。

十、品質管制標準品全量分析之回收率

選取 BCR含重金屬之樣品BCR143，依採用之全量分析方法進行回收率分析(表 9)，結果指出：

1. Cd在濃度 31.1 mg/kg 標準樣品之回收率為 101%。
2. Cu在濃度之236.5 mg/kg標準樣品之回收率為 90%。
3. Ni在濃度之 99.5 mg/kg標準樣品之回收率為 95%。
4. Zn在濃度之1272 mg/kg標準樣品之回收率為 94%。
5. As在MESS-1標準品之濃度為10.6 mg/kg，其回收率為 107 mg/kg。
6. Hg在 BCR143 標準品之濃度為3.92mg/kg，其回收率為94%。
7. Pb在濃度1333mg/kg標準樣品之回收率為 97%。

以上結果得到以下結論：

1. 回收率在不同元素之不同濃度下，均達 90-100%，表示此分析方法可行性高。
2. 此高回收率，確信可將一般土壤中之全量分析結果，確實表現在分析資料上，換言之，此分析技術之資料可信度高。
3. 王水法對BCR143標準品之回收率在90-107%間。

十一、標準檢量線之製作

Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Hg及As等八種元素之標準濃度之檢量線分析，其相關性均非常高(R值均大於0.95)，可信度極高。

表8. 樣品重覆性分析之差異百分率

Sample no.	Elements	Concentration (mg/kg)		RPD(%)*
		C1.	C2.	
1A	As	19.2	21.6	2
	Cd	1.54	1.54	0
	Cr	21.5	19.4	10
	Cu	31.4	29.8	5
	Hg	0.07	0.07	0
	Ni	39.5	43.0	8
	Pb	35.8	36.2	1
	Zn	56.1	56.1	0
1B	As	23.1	20.4	13
	Cd	1.21	0.90	29
	Cr	17.9	13.0	31
	Cu	43.7	36.0	19
	Hg	0.09	0.12	25
	Ni	54.2	42.8	23
	Pb	35.4	41.2	15
	Zn	55.8	55.8	0
2A	As	21.6	22.8	6
	Cd	1.23	1.55	22
	Cr	23.9	23.9	0
	Cu	17.3	16.5	5
	Hg	0.03	0.03	0
	Ni	32.9	34.1	3
	Pb	31.3	35.6	12
	Zn	61.0	61.0	0
3A	As	38.1	28.7	28
	Cd	0.89	0.89	0
	Cr	12.8	14.9	15
	Cu	7.61	8.39	9
	Hg	0.02	0.02	0
	Ni	25.4	25.4	0
	Pb	15.3	15.3	0
	Zn	89.7	98.2	9

$$PPD(\%) = \frac{C1 - C2}{(C1 + C2)/2} \times 100\%$$

表8-1 (續)

Sample no.	Elements	Concentration (mg/kg)		RPD(%)
		C1.	C2.	
4A	As	10.8	9.56	12
	Cd	1.22	1.58	25
	Cr	15.0	15.0	0
	Cu	14.0	14.0	0
	Hg	0.04	0.04	0
	Ni	26.8	24.5	9
	Pb	15.4	15.4	0
	Zn	51.6	51.6	0
4B	As	9.18	10.4	12
	Cd	0.90	0.90	0
	Cr	21.3	19.2	10
	Cu	13.9	13.9	0
	Hg	0.04	0.03	28
	Ni	26.5	25.4	4
	Pb	15.3	15.3	0
	Zn	46.9	51.1	9
5A	As	9.16	9.77	6
	Cd	1.51	1.51	0
	Cr	12.7	10.6	18
	Cu	20.1	20.1	0
	Hg	0.06	0.09	40
	Ni	24.2	24.2	0
	Pb	25.5	35.6	33
	Zn	72.5	70.4	3
6A	As	8.48	8.48	0
	Cd	0.27	0.29	7
	Cr	9.32	10.5	12
	Cu	6.01	6.01	0
	Hg	0.016	0.011	37
	Ni	16.1	13.9	15
	Pb	30.3	25.1	19
	Zn	46.4	46.4	0

表8-2 (續)

Sample no.	Elements	Concentration (mg/kg)		RPD(%)
		C1.	C2.	
6B	As	6.34	7.85	21
	Cd	0.27	0.27	0
	Cr	10.5	10.5	0
	Cu	4.45	5.22	16
	Hg	0.02	0.02	0
	Ni	16.1	19.5	19
	Pb	10.0	10.0	0
	Zn	37.8	42.0	10
7A	As	30.7	40.4	27
	Cd	0.90	0.90	0
	Cr	10.7	10.7	0
	Cu	7.64	7.64	0
	Hg	0.08	0.10	22
	Ni	17.5	19.7	12
	Pb	20.4	20.4	0
	Zn	46.9	46.9	0
8A	As	17.2	16.3	6
	Cd	0.91	0.91	0
	Cr	10.9	13.0	17
	Cu	17.4	17.4	0
	Hg	0.37	0.32	14
	Ni	22.5	22.5	0
	Pb	26.1	31.3	18
	Zn	54.5	54.5	0
8B	As	16.5	16.2	2
	Cd	0.91	0.91	0
	Cr	17.4	19.5	11
	Cu	17.3	18.1	4
	Hg	0.10	0.09	11
	Ni	30.5	31.7	4
	Pb	26.0	31.2	18
	Zn	65.3	65.3	0

表8-3 (續)

Sample no.	Elements	Concentration (mg/kg)		RPD(%)
		C1.	C2.	
9A	As	17.3	18.2	5
	Cd	0.60	0.60	0
	Cr	21.9	21.9	0
	Cu	21.5	21.5	0
	Hg	1.69	1.69	0
	Ni	22.6	22.6	0
	Pb	57.8	57.8	0
	Zn	43.8	43.8	0
9B	As	19.3	24.9	25
	Cd	0.91	0.91	0
	Cr	17.3	19.5	11
	Cu	22.0	23.6	7
	Hg	1.67	1.58	6
	Ni	20.1	22.4	11
	Pb	78.0	78.0	0
	Zn	45.5	47.7	5

表9. 品質管制標準樣品全量分析結果

日期 年/月/日	元素	標準品編號	標準品濃度 ----- mg/kg -----	測定濃度	回收率 (%)
1994/11/7	Cd	BCR 143	31.1	31.3	101
	Cu	BCR 143	236.5	211.4	90
	Ni	BCR 143	99.5	94.3	95
	Pb	BCR 143	1333	1293	97
	Zn	BCR 143	1272	1201	94
1994/10/29	Hg	BCR 143	3.92	3.61	92
1994/12/7	As	MESS-1	10.6	11.4	107

• 王水分析法：Cd、Cu、Ni、Pb、Zn