

有機物重金屬含量檢測— 酸液選用對微波消化效果之影響¹

郭雅紋²、陳仁炫³

摘 要

影響微波消化效果的因子甚多，分解時間、加熱溫度、壓力、酸液組合及樣品量等。本試驗以BCR060水生植物體(*Lagarosiphon major*)為標的，探討酸液選用對有機物微波消化效果之影響。硝酸是最常用的分解試劑，因其可有效率地分解有機質且在原子光譜技術中最不易有分析干擾。惟對於某些難分解的物質，特別是含矽化合物，單以硝酸是無法完全將物質破壞的。試驗指出，以硝酸為主試劑時，添加雙氧水對樣品分解效果並不具提昇效應，而鹽酸的存在及添加四氟硼酸均可增加重金屬回收率。按試驗最終建議條件(6 ml之HNO₃ : HCl = 9 : 1混合酸液，0.05 ml四氟硼酸)分析，Cd、Cr、Cu、Ni、Pb和Zn回收率分別為108%、92%、92%、88%、91%和97%。

關鍵字：微波消化、重金屬、四氟硼酸。

前 言

樣品在分析前的處理方式及測定儀器之選用，往往會影響分析結果之準確性及分析效率。在環境固態樣品中的重金屬通常都是與有機物鍵結，因而樣品之重金屬含量檢測必須同時能完全分解其有機鍵結部份和溶解其無機部份。大部份的分析技術必須將固態樣品先行消化，以溶液狀態存在才可進行元素的測定^(13,25)，但此步驟通常是很費時的，且為整個檢測法的瓶頸所在。最簡單的乾灰化法(dry ashing)是在400~800°C高溫灰化爐中加熱分解4~8小時，之後使殘渣溶於酸中⁽²⁴⁾。如此高溫會使得砷(As)、鉻(Cr)、鎘(Cd)和汞(Hg)以揮發或吸附在灰化爐壁上的形式損失^(12,14)。元素以揮發形式損失的現象，可藉添加適當的試劑(Mg(NO₃)₂或MgO)予以降低⁽⁸⁾，惟Vandecasteele和Block⁽²⁴⁾指出，助熔劑的添加會增加空白組之測值。由於乾灰化法之分析缺失，利用強酸氧化力破壞分解有機物的濕消化法(wet digestion)廣泛被使用。濕消化法其反應溫度較低，致所需消化樣品時間相對較長，且需添加的酸液量多；而在過程中又常有大量酸氣產出，不利試驗操作人員之健康。另，乾灰化法和濕消化法皆在開放系統下進行，易有元素揮失、樣品相互污染和分解不完全的缺點。

¹ 行政院農業委員會臺中區農業改良場研究報告第 0733 號。

² 行政院農業委員會臺中區農業改良場助理研究員。

³ 國立中興大學土壤環境科學系教授。

1975年Abu-Samra⁽²⁾等人首度在酸解的過程中以微波取代傳統加熱方式進行生物樣品的消化，由於操作比較簡單且省時，因此成為樣品前處理的新方法。結合密閉系統和微波為熱源，進行樣品前處理的技術---微波消化，其特點為能縮短分析時間、減少樣品及試劑用量、降低誤差及提高分析物品質^(7,17,19)。可信賴和快速的檢測方法是監控環境品質的重要關鍵，若能建立微波消化在有機物的消化技術，將可有效增進檢驗速度及縮短檢驗時程。目前，以微波消化法檢測環境樣品中重金屬的含量已有不少外國標準，如針對底泥、污泥、土壤與油脂樣品之US EPA Method 3051和含矽有機物之US EPA Method 3052。本報告著重在微波消化系統內，試劑種類與用量對有機物消化效果的影響，以建立最佳的微波消化條件。

材料與方法

參考樣品為BCR060水生植物體(*Lagarosiphon major*)，重金屬和矽含量如表一所示。試驗採直交設計，其中酸液組合6 ml (A)具三種水準，分別為HNO₃、HNO₃:HCl = 9:1和HNO₃:HCl = 3:1三種水準；添加雙氧水(H)的二種水準(0和0.5 ml)、添加四氟硼酸HBF₄(F)的三種水準(0、0.05和0.1 ml)、分解時間(t)有10、15和20分鐘及分解溫度(T)設定為170°C和180°C二種水準。

表一、標準品 BCR060 之重金屬和矽含量

Table 1. The contents of heavy metals and silicon in BCR060

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	SiO ₂
	----- mg kg ⁻¹ -----						
BCR060	2.20±0.10	26	51.2±1.9	40	63.8±3.2	313±8	61000

精秤參考樣品BCR060 0.200 g置入PFA (perfluoroalkoxy)消化管中，按直交表所示(表二及表三)，加入酸液，將其混合均勻後靜置過夜。第二天，置入微波消化儀器(CEM, MARS Xpress, MD8570)內進行消化，加熱程式細節循階段升溫模式進行⁽³⁾，詳見表四。待模式結束後，消化液以Whatman No. 42濾紙過濾，濾液以ICP-AES測定Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn含量(波長選擇：Cd 228.802 nm、Cr 205.552 nm、Cu 324.754 nm、Ni 231.604 nm、Pb 220.353 nm、Zn 213.856 nm)。將試驗結果循Yates算法獲得最佳化參數設計⁽¹⁾。

表二、第一批試驗因子之配置

Table 2. Assignment of factors and level settings of the 1st experiment

Treatment	t ₁ ¹	T ₁	t	A ₁	t	T	H	H ₁	t	T	A	A	T	t	F ₁
	t ₂	T ₂	×	A ₂	×	×	×	H ₂	×	×	×	×	×	×	F ₂
	(1)	(2)	T	(4)	A	A	F	(8)	H	H	F	H	F	F	(15)
			(3)		(5)	(6)	(7)		(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	
1	1 ²	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2
4	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
5	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2
6	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1
7	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1
8	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2
9	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1
11	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1
12	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2
13	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1
14	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2
15	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2
16	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1

¹ t₁: 10 min, t₂: 20 min. T₁: 170°C, T₂: 180°C.

A₁: HNO₃, A₂: HNO₃:HCl = 9:1 H₁: H₂O₂ 0 ml, H₂: H₂O₂ 0.5 ml.

F₁: HBF₄ 0 ml, F₂: HBF₄ 0.05 ml.

² 1: level 1, 2: level 2.

表三、第二批試驗因子之配置

Table 3. Assignment of factors and level settings of the 2nd experiment

Treatment	t ₁ ¹	A ₁	F ₁
	t ₂	A ₂	F ₂
	(1)	(2)	(3)
1	1 ²	1	1
2	1	2	2
3	2	1	2
4	2	2	1

¹ t₁: 10 min, t₂: 15 min. A₁: HNO₃:HCl = 9:1, A₂: HNO₃:HCl = 3:1. F₁: HBF₄ 0.05 ml, F₂: HBF₄ 0.1 ml.

² 1: level 1, 2: level 2.

表四、密閉式微波消化加熱程式(Ramp to Temperature)

Table 4. Closed-vessel microwave digestion program

Stage	Max power (w)	Temperature (°C)	Ramp (min)	Hold (min)
I	1600, 85%	115	8	1
II	1600, 100%	170/180	12	10/15/20

結果與討論

有機物在微波消化系統之消化完全與否，左右分析正確性。本研究以標準品之重金屬回收率高低，做為決定上述因子之水準評估指標，茲就試劑選用討論於后：

酸液組合對微波消化效果之影響

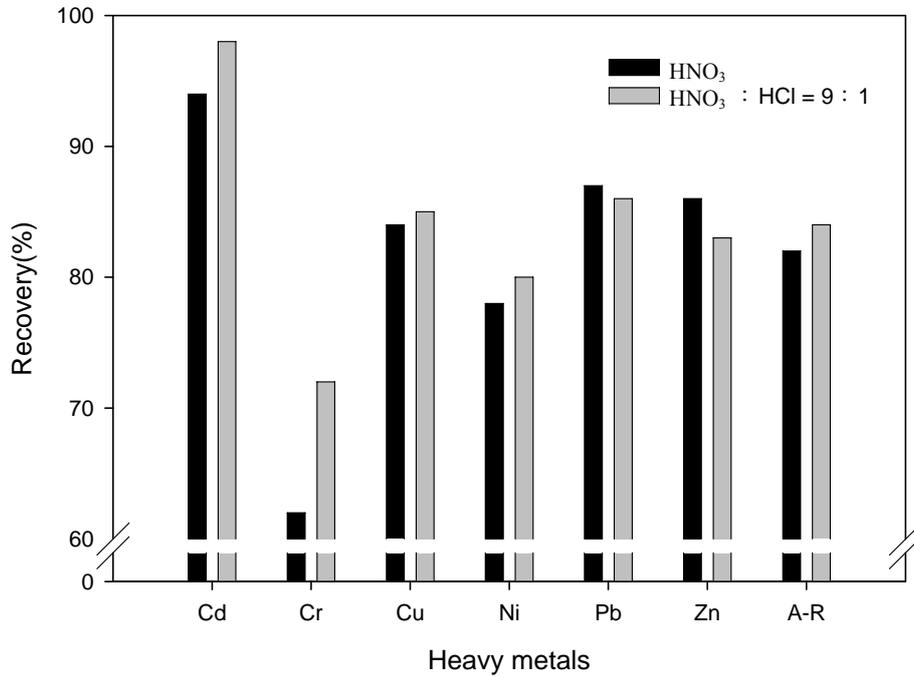
微波消化法是屬於利用試劑氧化力破壞分解有機物的濕消化法，故試劑種類和用量均會左右微波消化的效果。硝酸、硫酸、過氧酸和雙氧水是主要用於消化有機物的試劑，而鹽酸和氫氟酸是用於溶解無機物的部分。強氧化劑(如過氧酸)並不建議用於微波消化上，以避免在密閉系統中消化樣品所產生之高壓和高溫造成的危險⁽⁶⁾。

圖一顯示，添加相同體積但含鹽酸的酸液($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 9 : 1$)比單獨使用硝酸試劑可提高Cd、Cr、Cu和Ni之回收率，惟Pb和Zn的回收率降低。Cd、Cr、Cu和Ni回收率之提高乃因以硝酸當作主試劑時，少量鹽酸的加入可提高硝酸的氧化力；硝酸與鹽酸混合可形成強氧化劑-亞硝酰氯(NOCl , Nitrosyl chloride)，使分解反應更完全^(5,16,22)。又氯離子可與金屬形成穩定錯合離子，使其更易被檢測⁽¹⁶⁾，如Cd在環境中可以 CdCl^+ 、 CdCl_3^- 和 CdCl_4^{2-} 錯合離子存在⁽⁴⁾。推測添加鹽酸致Pb和Zn回收率降低乃因鹽酸存在的環境會使Pb與之形成不同種類之低溶解度鹵鹽(halogen salts)⁽¹¹⁾。當溶液鹽酸比例再增加時($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 3 : 1$)，Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn和整體重金屬回收率之平均值與前者相較無太大變化(資料未示)，顯示加入鹽酸具提升回收率之效在此已達極限。

變異數分析結果(表五)顯示，除Pb和Zn外，Cd、Cr、Cu和Ni之回收率與酸液組合有顯著關係，顯示此酸液組合($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 9 : 1$)因鹽酸加入所增進回收率之效果比形成低溶解度鹵鹽導致重金屬損失的程度高。是故， $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 9 : 1$ 之酸液組合有較高之重金屬回收率，而再增加鹽酸比例($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 3 : 1$)，並無明顯提高之效，故本試驗推薦 $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 9 : 1$ 的酸液組合(6 ml)為分解試劑。

添加雙氧水對微波消化效果之影響

雙氧水之效用主要是用於氧化有機物和水分子，以利升溫過程增加消化管之壓力；在高壓的環境可提高酸的沸點，而使樣品消化較完全。Wu等人⁽²⁶⁾曾討論雙氧水加入時機對樣品消化完全度之影響，提出樣品於置入微波消化儀器內進行消化前再加入雙氧水可提高分析準確度，然由表六可知，雙氧水加入時機對重金屬回收率，除Cu和Pb外，並未達顯著差異，且以將雙氧水與硝酸同時加入的效果較佳。



圖一、第一批試驗微波消化之酸液組合對 BCR060 重金屬回收率的影響。

Fig. 1. Effect of acid combination on the recovery of heavy metals for BCR060 using microwave digestion of the 1st experiment.

表五、第一批試驗之變異數分析表

Table 5. Results from ANOVA analysis of the 1st experiment

Source	Pr > F ¹						
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	A-R
Digestion time	NS ²	NS	**	NS	*	NS	*
Digestion temperature	NS	**	**	*	NS	NS	**
Time × Temperature	*	**	**	**	NS	NS	**
Acid combination	*	***	**	**	NS	NS	*
Time × Acid combination	NS	**	**	NS	NS	NS	**
Temperature × Acid combination	*	NS	**	*	NS	NS	NS
H ₂ O ₂ × HBF ₄	NS	NS	**	**	NS	NS	NS
H ₂ O ₂ volume	*	**	***	**	NS	NS	**
Time × H ₂ O ₂	*	NS	**	**	*	NS	**
Temperature × H ₂ O ₂	NS	NS	**	NS	NS	NS	NS
Acid combination × HBF ₄	NS	*	**	NS	*	NS	NS
Acid combination × H ₂ O ₂	NS	NS	**	NS	NS	NS	**
Temperature × HBF ₄	**	NS	**	***	*	NS	***
Time × HBF ₄	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
HBF ₄ volume	NS	***	**	***	NS	NS	***

¹ *, **, *** Significant at 0.05, 0.01, and 0.001 probability level, respectively.

² Not significant at p < 0.05.

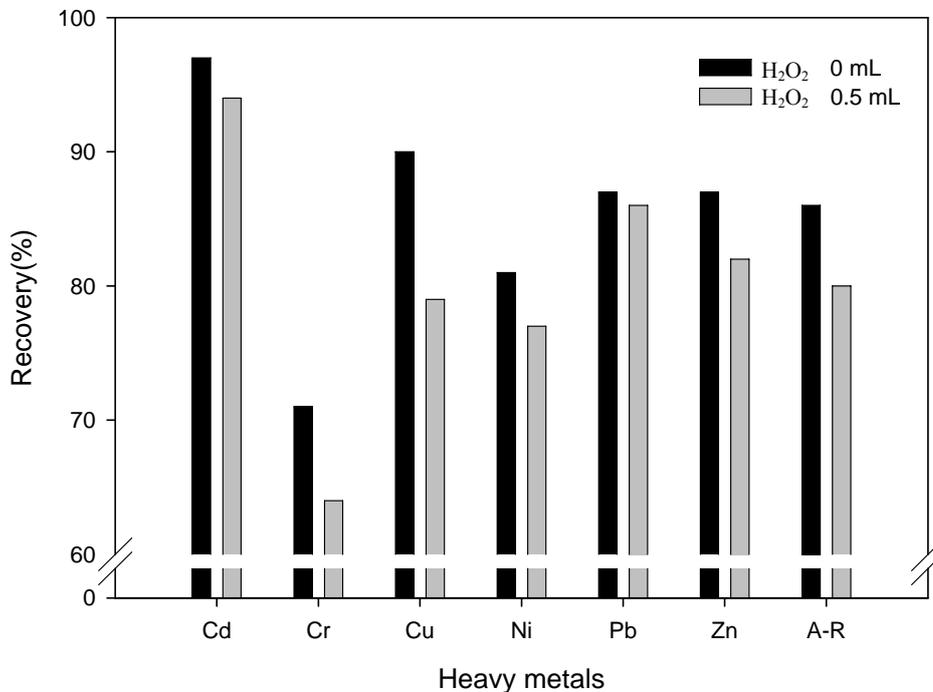
表六、雙氧水加入時機對 BCR060 重金屬回收率之影響($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 9 : 1$, 0.5 ml H_2O_2 , 170°C, 10 min)

Table 6. Effect of H_2O_2 adding timing on the recovery of heavy metals for BCR060 ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 9 : 1$, 0.5 mL H_2O_2 , 170°C, 10 min)

Timing	Recovery(%)					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
After HNO_3 addition	95a *	50a	69a	68a	85a	53a
0.5 h prior to the digestion start	94a	57a	60b	71a	78b	47a

* Means followed by a common letter with the column are not significantly different at 0.05 probability level.

圖二為添加雙氧水(0.5 ml)和未添加雙氧水之重金屬回收率比較。加入0.5 ml雙氧水會降低Cd、Cr、Cu、Ni、Pb和Zn回收率。許多研究指出添加雙氧水有助消化效果^(20,21,25)，惟本試驗結果並未支持此論點。重金屬回收率的降低可能是添加雙氧水後，雙氧水與樣品和酸液反應，產生大量氣體，造成消化管內氣體的累積，增加在消化過程中洩漏損失的機會。另洩壓(vent)的力量足以使樣品成霧狀而從管內噴出，導致分析物損失⁽¹⁰⁾。又管內壓力的急劇上升會使樣品的加熱溫度無法有效提升，因而造成樣品的消化不完全^(9,25)。當雙氧水與有機質含量高之樣品接觸時，會產生大量氣體，使微波消化系統在低溫時已達壓力限值，因此，降低了樣品被分解能力。



圖二、第一批試驗微波消化之雙氧水添加體積對 BCR060 重金屬回收率的影響。

Fig. 2. Effect of H_2O_2 added volume on the recovery of heavy metals for BCR060 using microwave digestion of the 1st experiment.

變異數分析結果顯示，添加雙氧水對分解效果之負面效應對Cd、Cr、Cu和Ni分別呈顯著、極顯著、非常極顯著和極顯著之影響，但對Pb和Zn則無；意指Cd、Cr、Cu和Ni較Pb、Zn對酸液中添加雙氧水之反應敏感，因此，雙氧水添加導致回收率下降的程度前者較後者明顯。

一般而言，隨著雙氧水添加量的增加，有機物的氧化效果將隨之提升，且其添加濃度和時機亦左右氧化效果。但，在微波消化系統中，添加雙氧水反而會使系統在低溫時已達壓力限值，而造成消化效果不如預期。

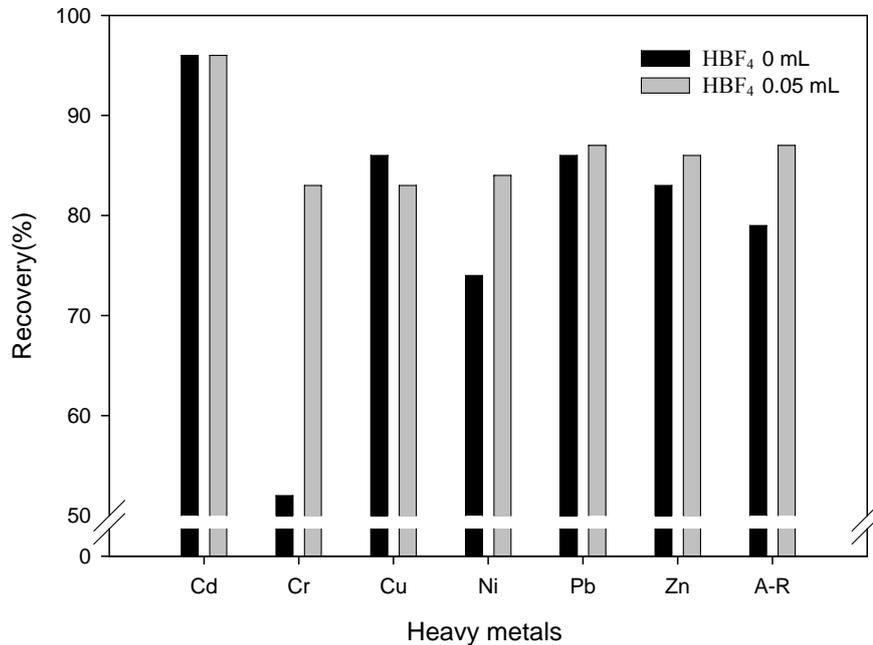
添加四氟硼酸(HBF₄)對微波消化效果之影響

前人研究發現，係其與矽殘留物鍵結之故，以硝酸和雙氧水之混合酸液進行樣品前處理時，Al、Cr、Mn、Ni和V回收率常偏低^(18,23,26)，而分析植物和飼料樣品最主要的挑戰來自許多元素會與矽酸鹽鍵結，導致分析元素無法完全由樣品釋出。

以硝酸、雙氧水完全分解矽化合物是不可能的⁽²⁶⁾，故常添加氫氟酸(HF)克服金屬回收率偏低問題。為達到樣品中重金屬總量分析的目標，US EPA Method 3052係利用硝酸及氫氟酸之混合酸液，進行環境樣品的微波消化處理。氫氟酸通常與其他酸一同使用，其可與矽化物形成揮發態SiF₄，再分解樣品中的矽物質。但，過量氫氟酸存在下，稀土元素(rare earth elements)和許多元素如Ca易與F⁻形成難溶性氟化物沉澱而降低其回收率^(13,27)。硼酸使用在含氫氟酸的酸液中可與分解過程中多餘的氟離子錯合，形成BF₄⁻，以避免氟化物沉澱低估分析值⁽¹³⁾。然而，硼酸的添加會造成ICP-MS分析上的基質干擾和ICP-AES因高濃度硼酸污染火炬和儀器其他部分導致之硼記憶干擾(boron memory effect)^(13,27)。四氟硼酸(HBF₄)對矽化物的破壞力與氫氟酸相當，但分解過程中多餘四氟硼酸產生的負面影響較氫氟酸低，且分解完成後，添加四氟硼酸者，不需再加入硼酸以去除多餘F⁻⁽¹³⁾。故本試驗以四氟硼酸替代氫氟酸，試圖克服部分重金屬回收率較差的現象。

圖三顯示，添加0.05 ml四氟硼酸於混合酸液中，除重金屬Cu外，Cd、Cr、Ni、Pb和Zn之回收率皆有上升的效果，其中Cr和Ni之回收率提升效果較顯著，其分別由52%增至83%和由74%增至84%。F⁻具有最強之錯合能力，可破壞重金屬與矽之鍵結，使得重金屬由基質中溶出，致分析物之重金屬濃度提高，而增加回收率。可推測加入四氟硼酸可顯著提升回收率者，表示其在樣品中是以與矽物質鍵結的型態存在。Cr可以數種氧化態存在，最常見的為Cr(III)和Cr(VI)。這兩種氧化態具有不同的化學性質，Cr(VI)以陰離子存在，有較強的毒性和移動性，而Cr(III)於溶液中以陽離子存在，易吸附在矽酸鹽上而不易移動⁽¹⁵⁾，是為證據。

由表五可知，添加四氟硼酸對Cd、Pb和Zn無顯著影響，但對Cr、Cu和Ni呈非常極顯著、極顯著和非常極顯著之效，因此，在提高四氟硼酸體積之試驗，首要考量的是Cu回收率降低問題。由此可知，酸液中添加四氟硼酸是必要的，尤其是針對Cr回收率低的樣品，具提高回收率之效。增加四氟硼酸體積至0.1 ml對提升重金屬回收率之效果並不大，且對Cu並無明顯再降低回收率之現象。故，有機物之微波消化，本試驗推薦在酸液中添加0.05 ml四氟硼酸。



圖三、第一批試驗微波消化之四氟硼酸添加體積對 BCR060 重金屬回收率的影響。

Fig. 3. Effect of HBF₄ added volume on the recovery of heavy metals for BCR060 using microwave digestion of the 1st experiment.

二因子交感作用之效果

F測驗顯示，因子間確實存在交感作用。交感作用顯著時，即使主效果不顯著，該因子的效果仍是存在⁽¹⁾。是故，除Zn外，Cd、Cr、Cu、Ni和Pb之回收率高低並非獨立於各因子，而是存在二因子間之交感作用，表示一因子的效應依另一因子的水準而呈完全相反趨勢。

綜合上述，可知酸液組合、雙氧水及四氟硼酸添加體積均為影響微波消化效果的顯著因子，且各因子對標準品之重金屬回收率效果並非獨立，存在二因子間之交感作用。試驗又指出，雙氧水加入時機對樣品消化效果不達顯著差異，且添加雙氧水對消化效果不具提昇效應，而鹽酸的存在及添加四氟硼酸均可增加樣品消化完全程度。

確認試驗之進行，其目的是要確定藉由資料分析所獲得之結論是否正確。消化溫度設為180°C，消化時間為10分鐘，按本試驗推薦HNO₃:HCl=9:1的酸液組合(6 ml)和0.05 ml四氟硼酸為消化試劑，消化參考樣品BCR060，結果顯示，Cd、Cr、Cu、Ni、Pb和Zn回收率分別為108%、92%、92%、88%、91%和97%。

參考文獻

1. 安部季夫 2002 直交表實驗計劃法 五南圖書出版股份有限公司。
2. Abu-Samra, A., J. S. Morris and S. R. Koirtyohann. 1975. Wet ashing of some biological samples in a microwave oven. Anal. Chem. 47: 1475-1477.

3. Adams, M. L., A. M. Chaudri, I. Rousseau and S. P. McGrath. 2003. A practical evaluation of microwave and conventional wet digestion techniques for the determination of Cd, Cu and Zn in wheat grain. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 83: 307-314.
4. Alloway, B. J. 1995. Cadmium. p.122-147. *In*: B. J. Alloway (ed.), *Heavy Metals in Soils*. 2nd. John Wiley & Sons, Inc., New York.
5. Bock, R. 1972. *A handbook of decomposition methods in analytical chemistry*. T. & A. Constable Ltd., Edinburgh.
6. Bou, R., F. Guardiola, A. Padró, E. Pelfort and R. Codony. 2004. Validation of mineralisation procedures for the determination of selenium, zinc, iron and copper in chicken meat and feed samples by ICP-AES and ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 19: 1361-1369.
7. Carrilho, E. M. V. M., M. H. Gonzalez, A. R. A. Nogueira and G. M. Cruz. 2002. Microwave-assisted acid decomposition of animal- and plant-derived samples for element analysis. *J. Agric. Food Chem.* 50: 4164-4168.
8. Cervera, M. L., J. C. Lopez and R. Montoro. 1994. Determination of arsenic in orange juice by dry ashing hydride generation atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.* 49: 20-26.
9. Cocchi, M., G. Franchini, D. Manzini, M. Manfredini, A. Marchetti and A. Ulrici. 2004. A chemometric approach to the comparison of different sample treatments for metals determination by atomic absorption spectroscopy in Aceto Balsamico Tradizionale di Modena. *J. Agric. Food Chem.* 52: 4047-4056.
10. David, B. 2004. Microwave digestion moves into the 21st century. *Today's chemist at work*, p. 28-32.
11. Hristozov, D., C. E. Domini, V. Kmetov, V. Stefanova, D. Georgieva and A. Canals. 2004. Direct ultrasound-assisted extraction of heavy metals from sewage sludge samples for ICP-OES analysis. *Anal. Chim. Acta* 516: 187-196.
12. Koh, S., T. Aoki, Y. Katayama and J. Takada. 1999. Losses of elements in plant samples under the dry ashing process. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 239: 591-594.
13. Krachler, M., C. Mohl, H. Emons and W. Shotyk. 2002. Analytical procedures for the determination of selected trace elements in peat and plant samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta B* 57: 1277-1289.
14. Kučera, J. and L. Soukal. 1995. Cadmium losses on wet and dry ashing of plant materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 193: 33-38.
15. McGrath, S. P. and S. Smith. 1995. Chromium and nickel. p. 152-179. *In*: B. J. Alloway (ed.), *Heavy Metals in Soils*. 2nd. John Wiley & Sons, Inc., New York.

16. Mohd, A. A., J. R. Dean and W. R. Tomlinson. 1992. Factorial design approach to microwave dissolution. *Analyst* 117: 1743-1748.
17. Richter, R. C., D. Link and H. M. Kingston. 2001. Microwave enhanced chemistry. *Anal. Chem.* 73: 30A-37A.
18. Rodushkin, I., T. Ruth and A. Huhtasaari. 1999. Comparison of two digestion methods for elemental determinations in plant material by ICP techniques. *Anal. Chim. Acta* 378: 191-200.
19. Sandroni, V. and C. M. M. Smith. 2002. Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 468: 335-344.
20. Sandroni, V., C. M. M. Smith and A. Donovan. 2003. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. *Talanta* 60: 715-723.
21. Sapkota, A., M. Krachler, C. Scholz, A. K. Cheburkin and W. Shotyk. 2005. Analytical procedures for the determination of selected major (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, and Ti) and trace (Li, Mn, Sr, and Zn) elements in peat and plant samples using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 540: 247-256.
22. Sun, Y. C., P. H. Chi and M. Y. Shiue. 2001. Comparison of different digestion methods for total decomposition of siliceous and organic environmental samples. *Anal. Sci.* 17: 1395-1399.
23. Tam, N. F. Y. and M. W. Y. Yao. 1999. Three digestion methods to determine concentrations of Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr, Mn, and Fe in mangrove sediments from Sai Keng, Chek Keng, and Sha Tau Kok, Hong Kong. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 62: 708-716.
24. Vandecasteele, C. and C. B. Block. 1993. Sample preparation. p. 9-53. *In*: C. Vandecasteele, and C. B. Block (ed.), *Modern methods for trace element determination*. Wiley. Chichester.
25. Veschetti, E., D. Maresca, D. Cutilli, A. Santarsiero and M. Ottaviani. 2000. Optimization of H₂O₂ action in sewage-sludge microwave digestion using Δ pressure vs. temperature and pressure vs. time graphs. *Microchem. J.* 67: 171-179.
26. Wu, S., X. Feng and A. Wittmeier. 1997. Microwave digestion of plant and grain reference materials in nitric acid or a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide for the determination of multi-elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 12: 797-806.
27. Xu, Y. H., A. Iwashita, T. Nakajima, H. Yamashita, H. Takanashi and A. Ohki. 2005. Effect of HF addition on the microwave-assisted acid-digestion for the determination of metals in coal by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Talanta* 66: 58-64.

Effect of Acid Type on Closed-Vessel Microwave Digestion of Organic Matter¹

Ya-Wen Kuo² and Jen-Hshuan Chen³

ABSTRACT

Various parameters (time of heating, temperature, pressure, composition and kinds of acids, sample mass, etc.) affect the digestion process. The closed-vessel microwave digestion of a certified reference materials BCR060 in nitric acid or in a mixture of nitric acid and other acids (hydrogen peroxide, hydrochloric acid and tetrafluoroboric acid) was studied. Nitric acid is the most widely used primary oxidant for the decomposition of organic matter due to its oxidative capacity and no severe analytical problems. However, nitric acid alone cannot dissolve all the material that present in the sample, thus leading to poor recoveries for many elements. The results show that hydrogen peroxide added into the mineralization procedure can not improve the recovery. The presence of hydrochloric acid can increase oxidative capacity, thus increasing the recovery. Mixtures of acids with tetrafluoroboric acid are particularly efficient in oxidative of organic matter. The recovery of heavy metals for BCR060 using 6 ml 9:1 of HNO₃ : HCl mix acid and 0.05 ml HBF₄ at 180°C for 10 min were 108% for Cd, 92% for Cr, 92% for Cu, 88% for Ni, 91% for Pb and 97% for Zn.

Key words: microwave digestion, heavy metals, tetrafluoroboric acid.

¹Contribution No. 0733 from Taichung DARES, COA.

²Assistant Researcher of Taichung DARES, Chunghua, Taiwan.

³Professor, Department of Soil and Environmental Sciences, National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan.