

水中金屬檢測方法—石墨爐式原子吸收光譜法

中華民國92年12月31日環署檢字第0920095752號公告
自中華民國93年4月15日起實施
NIEA W303.51A

一、方法概要

本方法係利用石墨爐將樣品中的待測元素原子化後測定之。以通過石墨爐的電流大小來控制加熱溫度的高低，使樣品進行乾燥、灰化、原子化溫度等步驟，最後藉由測量氣態原子在特定波長光線的吸光度，求出各元素的濃度。(註1)

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、放流水、地下水及廢(污)水中金屬元素之測定，包括鋁、錒、砷、鉍、鉍、鉍、鎘、鉻、鈷、銅、鐵、鉛、錳、鉬、鎳、硒、銀和錫等。各元素之適用範圍和儀器方法偵測極限如表一所示。

三、干擾

- (一) 本方法干擾主要來自分子吸收，化學和基質等干擾效應。分子吸收干擾現象可能來自於原子化過程中揮發的樣品基質成分所產生的寬帶吸收，目前已有數種商品化的背景校正技術可進行此類干擾的補償。連續光源(譬如氬弧光)對於背景吸收的校正能力大約為0.8吸光度，而Zeeman效應背景校正裝置對背景吸收的校正可達1.5至2.0吸光度，另者Smith-Hieftje背景校正技術則可校正2.5至3.0。當分析樣品含有高濃度酸或溶解性固體，及測定元素的吸收線譜在350 nm以下時，須進行背景校正。
- (二) 為減少干擾的程度，可直接將基質修飾劑添加於樣品中，或者藉由自動取樣器的取樣程式，直接添加基質修飾劑於石墨爐內的樣品中。部分基質修飾劑的原理是利用降低待測元素之揮發性，或改變其化學組成，以增加其原子化的效率的目的，因此我們可以使用較高的灰化溫度來揮發去除干擾物質，並增加其靈敏度。另有部分的基質修飾劑是利用增加基質揮發性的原理來達到去除基質干擾的目的。各元素參考使用的基質修飾劑如表二。
- (三) 以漸進的加熱方式，可降低背景干擾效應，適合於進行複雜基質

樣品的分析，漸進昇溫可以用於昇溫程式的任一步驟中。例如當樣品中含有混合溶劑或含高濃度鹽份時，在乾燥階段須使用漸進昇溫可避免樣品的噴濺。若樣品含有複雜的基質成分，有時需要數次漸進昇溫的灰化步驟，以達到完全熱分解的目的。而原子化溫度則使用最大功率輸出的加熱方式，使待測元素集中原子化以提高偵測靈敏度。

- (四) 在高灰化和高原子化溫度條件下，許多元素如鋇、鉬、鎳、鈦、釩和矽等會與石墨管表面物質發生化學作用而形成難溶性碳化物。導致原子化信號變寬、拖尾和靈敏度降低。分析此類元素時，可使用經甲烷熱分解，使碳元素細緻塗佈於管壁之石墨管，以避免此問題的發生。當分析鋁元素時，可使用經鈦處理之 L'vov 平台，以改善在低濃度時的信號形狀並增加其在灰化過程的穩定性。
- (五) 鹽類基質干擾之水樣例如海水，亦可使用 APDC 螯合 MIBK 萃取法或鈦合離子交換樹脂濃縮法，或其他經驗證之前濃縮方法除去干擾。

四、設備及材料

- (一) 原子吸收光譜儀：單或雙光束儀含光柵分光單光器、光電倍增管、可調式狹縫、波長範圍為 190 至 800 nm，且需有背景校正裝置者。
- (二) 燈管：使用中空陰極燈管(Hollow-cathode lamp，簡稱 HCL)或無電極放射燈管(Electrodeless discharge lamp，簡稱 EDL)，每種待測元素皆有其特定燈管。多元素中空陰極燈管之靈敏度低於單一元素之燈管。EDL 燈管需較長時間之預熱使其穩定。
- (三) 石墨爐：石墨加熱裝置(內含可替換式石墨管)，只要能達到所指定的溫度即可使用。對於測定每一元素的各項參數(如乾燥、灰化、原子化、加熱時間和溫度)可依照各儀器製造廠商所提供的參考資料。
- (四) 訊號讀取設備：使用儀器內建之訊號讀取設備。
- (五) 取樣裝置：使用微量吸管 5~100 μ L 或自動取樣器。
- (六) 抽風裝置：可移除石墨爐於加熱過程所產生之煙霧和蒸氣，以保

護實驗人員受到毒性氣體的傷害，並避免儀器受到腐蝕。裝置於石墨爐上方 15~30 cm 處。

- (七) 冷卻水供給設備：使用自來水或反覆循環之冷卻裝置，流量在 1-4 L/min 之間。
- (八) 過濾裝置：包括塑膠或鐵氟龍固定座及濾膜。濾膜之材質為聚碳酸酯(Polycarbonate)或乙脂纖維素(Cellulose acetate)，孔徑為 0.4 至 0.45 μm (供分析溶解性水樣過濾之用)。當分析微量鋁元素時，使用聚丙烯或鐵氟龍材質裝置。
- (九) 電熱板或適當之加熱消化裝置。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測元素之去離子水，其電阻應大於 16 M Ω -cm。
- (二) 鹽酸：濃鹽酸及 (1+1) 鹽酸溶液。
- (三) 硝酸：濃硝酸及(1+1) 硝酸溶液。
- (四) 基質修飾劑：當待測物已受到明顯的干擾時，可使用儀器製造廠商所建議的其他基質修飾劑。
 - 1.硝酸鎂溶液(10,000 mg Mg/L)：溶解 10.5 g 硝酸鎂[Mg(NO₃)₂·6 H₂O]於試劑水中，並稀釋至 100 mL。
 - 2.硝酸鎳溶液(10,000 mg Ni/L)：溶解 4.96 g 硝酸鎳[Ni(NO₃)₂·6 H₂O]於試劑水中，並稀釋至 100 mL。
 - 3.磷酸溶液(10% V/V)：以試劑水稀釋 10 mL 濃磷酸至 100 mL。
 - 4.硝酸鈮溶液(4000 mg Pd/L)：溶解 8.89 g 硝酸鈮[Pd(NO₃)₂·H₂O]於試劑水中並稀釋至 1 L。
 - 5.檸檬酸酸溶液(4%)：溶解 40 g 檸檬酸於試劑水中並稀釋至 1 L。
- (五) 標準金屬溶液：藉由稀釋下列各金屬儲備溶液而配製一系列標準溶液，稀釋時每 1 L 水中應含有 1.5 mL 濃硝酸。配製前金屬試

劑須經乾燥處理，且全部試劑均應盡可能使用最高純度者。另外亦可使用經確認之市售金屬儲備溶液。一些標準金屬儲備溶液之配製，可參閱下列(1-13)的例子：

1. 銻儲備溶液：先溶解 0.2669 g 草酸銻鉀 $K(SbO)C_4H_4O_6$ 於試劑水中，再加入 10 mL (1+1) 鹽酸，並以水稀釋至 1,000 mL；1.00 mL = 100 μ g Sb。
2. 鎘儲備溶液：先溶解 0.1000 g 鎘金屬於 4 mL 濃硝酸，再加入 8.0 mL 濃硝酸，並以試劑水稀釋至 1,000 mL；1.00 mL = 100 μ g Cd。
3. 鉻儲備溶液：溶解 0.1923 g 氧化鉻 (CrO_3) 於少量試劑水中，待其全部溶解後，再以 10 mL 濃硝酸酸化，以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μ g 鉻)
4. 鈷儲備溶液：溶解 0.100 g 鈷金屬於最少量(1+1)硝酸溶液中，再加 10 mL (1+1)鹽酸溶液，並以試劑水稀釋至 1,000 mL；1.00 mL = 100 μ g Co。
5. 銅儲備溶液：溶解 0.100 g 銅金屬於 2 mL 濃硝酸中，加入 10 mL 濃硝酸，並以試劑水稀釋至 1,000 mL；1.00 mL = 100 μ g 銅。
6. 鉛儲備溶液：溶解 0.1598 g 硝酸鉛於最少量之 1:1 硝酸溶液中，再加入 10 mL 濃硝酸，以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μ g 鉛)。
7. 錳儲備溶液：溶解 0.1000 g 錳金屬於 10 mL 濃鹽酸與 1 mL 濃硝酸之混合液中，再以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μ g 錳)。
8. 鎳儲備溶液：溶解 0.1000 g 鎳金屬於 10 mL 熱濃硝酸，冷卻後以試劑水稀釋至 1000 mL。(1.00 mL = 100 μ g 鎳)。
9. 銀儲備溶液：溶解 0.1575 g 硝酸銀於 100 mL 試劑水中，加 10 mL 濃硝酸，並以水稀釋至 1,000 mL；1.00 mL = 100 μ g Ag。
10. 錫儲備溶液：溶解 1.000 g 錫金屬於 100 mL 濃鹽酸中，並以試

劑水稀釋至 1,000 mL；1.00 mL = 100 μ g Sn。

11. 鐵儲備溶液：溶解 0.100 g 鐵線於 10 mL (1+1) 鹽酸溶液及 3 mL 濃硝酸之混合液中，加入 5 mL 濃硝酸並以試劑水稀釋至 1,000 mL；1.00 mL = 100 μ g Fe。

12. 砷儲備溶液：溶解 1.320 g 三氧化二砷 (As_2O_3) 於含 4 g 氫氧化鈉之試劑水中，以試劑水稀釋至 1,000 mL；1.00 mL = 100 μ g As (III)。

13. 硒儲備溶液：溶解 2.190 g 亞硒酸鈉 (Na_2SeO_3) 於含 10 mL 濃鹽酸之試劑水中，並以試劑水稀釋至 1,000 mL；1.00 mL = 100 μ g Se (IV)。

(六) 螯合樹脂：將 100 - 200 網目之 Chelex 100 離子交換樹脂 (或同級品) 加入於 10 M 氫氧化鈉溶液中，在 60 $^{\circ}$ C 下加熱 24 小時以進行純化。待樹脂冷卻後，使用 1 M 鹽酸溶液、試劑水、1 M 氫氧化鈉及試劑水交替洗 10 次。

(七) 空白海水 (或鹽水)：純化之螯合樹脂充填於 1.4 cm ID \times 20 cm 之硼矽玻璃管柱，至離管頂 2 cm 處。使用前依序分別以每 50 mL 之 1 M 鹽酸溶液、去離子水、1 M 氫氧化鈉溶液及試劑水流過管柱，流速約控制在 5 mL / min。接著再將海水或鹽水以 5 mL / min 之流速通過管柱，以去除微量金屬，前面 10 倍管柱體積之流出液 (約 300 mL) 不予以收集。

六、採樣及保存

(一) 採樣容器之材質以石英或鐵氟龍最佳，但因其昂貴，故亦可使用聚丙烯或直鏈聚乙烯材質且具聚乙烯蓋之容器。分析銀時，水樣應以棕色容器貯存。採樣容器及過濾器於使用前應預先酸洗。

(二) 水樣於採集後應立即添加濃硝酸使水樣之 pH 值小於 2；若欲分析溶解性或懸浮性金屬，採樣時應同時以試劑水預洗過之塑膠過濾裝置將水樣抽氣過濾，所得濾液再加入適量之濃硝酸，使其 pH 值小於 2。一般而言，每 1 L 水樣中添加 1.5 mL 濃硝酸或 3 mL 1+1 硝酸溶液已足夠水樣短期貯藏之所需，但若水樣具高緩衝容量，應適當增加硝酸之體積 (某些鹼性或緩衝容量高之水樣可能須使用 5 mL 之濃硝酸)。應使用高純度之市售硝酸或自行以次沸騰

(Subboiling) 蒸餾方式取得高純度之濃硝酸。加酸後之水樣宜貯藏於約 4°C，以避免因水分蒸發而改變水樣體積。

七、步驟

(一) 水樣前處理

所有樣品均利用以下之方法進行前處理。以 (1+1) 硝酸溶液和水洗濯所有玻璃器皿。在排煙櫃中進行消化，以免樣品遭受污染。消化微量鋁時，應使用聚丙烯或鐵氟龍材質之器具，以避免因玻璃器皿溶離出鋁而導致污染。

1. 溶解性金屬

將採得樣品以 0.45 μm 濾膜過濾，所得之濾液用來分析溶解性金屬。若要分析砷或硒，在分析之前要加 3 mL 30% 過氧化氫溶液；欲分析其他金屬時，則只需添加基質修飾劑 (表二) 外，不需另做其他前處理。

2. 總金屬 (鋁、銻、鋇、鉍、鎘、鎘、鉻、鈷、鉬、鐵、鉛、錳、銅、鎳、銀和錫)

當欲測定水樣中的銻和錫時，須使用鹽酸作為消化試劑，以避免回收率偏低。硝酸可適用於大部分元素之消化過程，其步驟如下：

(1) 取適量 (50~100 mL) 之水樣 (取樣前，應將水樣充分混合均勻) 置於錐形瓶或燒杯中，加入 5 mL 濃硝酸及數粒沸石 (注意：可能會造成一些重金屬空白值增高)，置於加熱板上，宜以錶玻璃覆蓋避免可能之污染，緩慢蒸發至約剩 10 至 20 mL (注意：不可蒸發至乾)。

(2) 冷卻後加入 5 mL 濃硝酸，加熱迴流至近乾，重複此步驟至溶液呈無色、淡黃色或澄清且顏色不再變化為止。

(3) 以少量試劑水淋洗錶玻璃及燒杯內壁 (如有需要可予以過濾)。移入 100 mL 或其他體積之量瓶，若有需要可加入適量的基質修飾劑 (表二) 再以試劑水稀釋至刻度。或上機時將基質修飾劑置於取樣杯上，分析時再由取樣臂混合至石墨爐中 (註2)。

3. 測總金屬濃度 (砷、硒)

將樣品搖盪使充分混合後，取100 mL樣品於經酸洗淨之250 mL燒杯中，加入 1 mL濃硝酸及2 mL 30 %過氧化氫溶液，在不沸騰情況下於加熱板上加熱樣品，使其體積減少至大約 50 mL。冷卻後，將樣品移至100 mL量瓶中，加入適量的基質修飾劑，並以水稀釋到刻度。或將基質修飾劑置於取樣杯上，分析時再由取樣臂混合至石墨爐中(註2)。

4.空白分析

依七、(一) 1. 至 3. 之步驟，同時以試劑水進行空白分析。

(二) 儀器操作

- 1.依儀器廠商提供的資料，進行必要的儀器條件設定，包括：波長選擇，背景校正是否使用及昇溫程式的設定等，詳細操作程序請參考儀器說明書。當待測元素測定波長為短波長或當樣品有高度溶解性固體時，背景校正是很重要的。由於氬弧光背景校正系統對於分析波長在 350 nm 以上的元素無法進行背景校正，必須使用其它型的背景校正系統。
- 2.選擇適當惰性氣體流量，在某些情況下，於原子化階段中斷惰性氣體的流量，可使原子蒸氣在光徑中的滯留時間增長，以增加其靈敏度。氣流中斷同樣會增加背景吸收現象和增強干擾效應，因此在選擇最適當測定條件時，應考慮此方法對各種樣品基質之利弊得失。
- 3.依照廠商的建議，小心地設定樣品在石墨爐內昇溫的條件，以獲得最大的靈敏度和精密度，並使干擾降至最低。使用略高於溶劑沸點之乾燥溫度，應於足夠的加熱時間內將溶劑完全蒸發，避免造成樣品的沸騰或濺散。
- 4.灰化溫度的選擇必須高到足以使基質干擾成分盡可能地揮發，同時不致於使待測元素揮發漏失的溫度。灰化溫度的選擇方式可先設定乾燥和原子化溫度的最佳條件，以每隔 50 至 100 °C 為間隔，逐漸增加灰化溫度來分析某一濃度之標準溶液。當超過最適當的灰化溫度時，其靈敏度將會顯著的下降。由樣品吸收度對灰化溫度之關係圖可知道最適當的灰化溫度，亦即是靈敏度下降前的最高溫度。使用一個吸收度約 0.2 至 0.5 之標準溶液，在不同的原子化溫度，進行一序列的測定，若能提供最高靈敏度，而又不影響其精密度的條件即為其最適宜的原子化溫度條件。

(三) 檢量線製備

1. 製備一空白和至少五個濃度（需在適當濃度範圍內，見表一）的標準溶液，以建立檢量線。標準溶液的基質儘可能與樣品基質匹配。在大部份情況下，只需考慮樣品中酸濃度的匹配情況，但是對於海水或鹽水基質樣品，宜使用無金屬離子的海水基質（見五、（七））作為配製標準溶液時之稀釋水，同時若有需要，可添加相同濃度的基質修飾劑至標準溶液中。
2. 製備檢量線時，依濃度遞增之順序，注入適當量之標準溶液進行分析，每個濃度應重覆分析三次，以平均尖峰吸收高度或平均尖峰面積之訊號對應於標準溶液的濃度作圖。

(四) 樣品分析

除非能證明樣品並無基質干擾問題（可由回收率是否在 85 % 至 115 % 之間來判斷），否則使用標準添加法分析所有的樣品。每個樣品至少要有重覆測定的結果，而且其重覆性至少要在 10 % 以內。以分析平均值作為最後的分析報告值。

1. 直接測定法--將經預處理過的樣品，取如同製備檢量線時標準溶液所用之體積，注入石墨爐內，依照預設的昇溫程序進行乾燥、灰化和原子化的步驟。重複分析直到獲得具有再現性之結果。將樣品分析所得的平均吸光度值或訊號積分面積與檢量線比較，以計算樣品中待測元素的濃度。如果儀器備有直接計算的功能時，可直接讀取計算的結果。當樣品之吸收度（或濃度）或訊號積分面積大於檢量線之最大吸收度（濃度）或尖峰面積時，需稀釋樣品重新分析。如果樣品濃度過高需要大量稀釋才能分析時，因為大量的稀釋會造成在最後計算時誤差的放大效應，則可考慮使用其他檢測高濃度的儀器分析技術（如火焰式原子吸收光譜儀或感應耦合電漿原子發射光譜儀等）。樣品應維持在一定之酸濃度和基質修飾劑濃度下（在有使用基質修飾劑的情況下）。當樣品用水稀釋，應添加適當的酸和基質修飾劑，以維持與標準溶液兩者的基質濃度相同。或者，以含有酸和基質修飾劑的空白溶液進行樣品的稀釋。有關進行直接測定時的計算公式，可參考八、（一）節。
2. 標準添加法 — 正確的標準添加法必須要求經添加的樣品，其總濃度仍落在檢量線的線性範圍內。一旦確定了待測元素的最適儀器偵測

條件和待測元素的線性範圍，則可進行樣品的分析。

將已知量樣品注入石墨爐內，依照預設的昇溫程式進行乾燥、灰化和原子化的步驟。重複分析直到獲得具有再現性之結果。記錄儀器偵測所得之訊號吸收度或其相對的濃度。添加已知濃度的待測元素溶液至另一份樣品中，儘可能不造成明顯的體積變化，再進行第一個添加樣品的測定。接著再添加一已知濃度（濃度最好為最初添加時的二倍）待測元素溶液至另一份樣品中，充分混合後進行第二個添加樣品的測定。將樣品和兩個添加樣品之平均吸收度或儀器訊號為縱軸，待測元素的添加濃度為橫軸，將結果繪製於方格紙上，畫直線通過三點並外插至零吸收度，而橫軸上截距的絕對值即為樣品的濃度(參考圖一)。

八、結果處理

(一) 直接測定法或標準添加法：

$$A=A' \times F$$

A：金屬濃度($\mu\text{g/L}$)

A'：從儀器或檢量線讀取之金屬濃度($\mu\text{g/L}$)

或從添加法圖形讀取之金屬濃度($\mu\text{g/L}$)

F：稀釋倍數

九、品質管制

- (一) 檢量線：每批次樣品應重新製作檢量線，其線性相關係數 (R 值) 應大於或等於 0.995。
- (二) 檢量線確認：每次檢量線製作完成後，隨即以不同於檢量線製作來源的標準品確認之。
- (三) 空白分析：每 10 個或每批次樣品至少執行一次空白樣品分析。空白分析值應小於方法偵測極限之二倍。
- (四) 重複分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行一次重複樣品分析。
- (五) 查核樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行一次查核樣

品分析。

(六) 添加標準品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行一次添加標準品分析。

十、精密度與準確度

表三所列為國內某單一實驗室進行查核樣品分析之精密度與準確度。

十一、參考資料

American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed., Method 3113 ,pp.3-24~3-31.APHA, Washington, DC.,USA, 1998.

註 1：除了這三個基本加熱階段外，通常會增加一些步驟以幫助乾燥及灰化的進行，或在每次分析之間進行清除及冷卻的步驟。

註 2：基質修飾劑之使用之種類；濃度與使用量，可依據儀器製造廠商之建議處理。

註 3：當樣品為無色(如飲用水)，且濁度為 < 1 NTU 時可直接分析。

註 4：本檢驗廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。

註 5：濃硝酸及濃鹽酸具有中度的毒性，且極容易刺激皮膚與黏膜。盡可能在排煙櫥中使用，若眼睛或皮膚接觸到這些試劑，則以大量水沖洗。操作這些試劑時，隨時戴著安全眼鏡或眼睛防護罩。

表一 利用石墨爐式原子吸收光譜法測定各金屬元素之測試
極限及適用濃度範圍

元 素	波 長 (nm)	儀器偵測極限* ($\mu\text{g/L}$)	適用濃度範圍 ($\mu\text{g/L}$)
鋁	309.3	3	20 - 200
銻	217.6	3	20 - 300
砷	193.7	1	5 - 100
鉍	553.6	2	10 - 200
鉍	234.9	0.2	1 - 30
鎘	228.8	0.1	0.5 - 10
鉻	357.9	2	5 - 100
鈷	240.7	1	5 - 100
銅	324.7	1	5 - 100
鐵	248.3	1	5 - 100
鉛**	283.3	1	5 - 100
錳	279.5	0.2	1 - 30
鉬	313.3	1	3 - 60
鎳	232.0	1	5 - 100
硒	196.0	2	5 - 100
銀	328.1	0.2	1 - 25
錫	224.6	5	20 - 300

*此值僅供參考，可參考各儀器廠商提供之資料。

**利用氣體中斷，利用熱解性石墨管，若使用具背景校正之儀器，則以波長 217.0 nm 之靈敏度較佳。

資料來源：同本文之參考資料之表 3113:II

表二 石墨爐式原子吸收光譜分析金屬元素之的基質修飾劑參考表*

修飾劑	元素
1500mg Pd/L + 1000mg Mg(NO ₃) ₂ /L	銀, 砷, 銅, 錳, 銻, 硒, 錫
500-2000 mg Pd/L + reducing agent**	銀, 砷, 鎘, 鈷, 鉻, 銅, 鐵, 錳, 鎳, 鉛, 銻
5000mg Mg(NO ₃) ₂ /L	鈷, 鉻, 鐵, 錳,
100-500 mg Pd/L	砷, 錫
50 mg Ni/L	砷, 硒, 銻
2%PO ₄ ³⁻ +1000 mg Mg(NO ₃) ₂ /L	鎘, 鉛

*假設 10 μL 修飾劑/ 10 μL 樣品

** (1-2%) 檸檬酸較佳其他維生素丙或氫氣均可接受

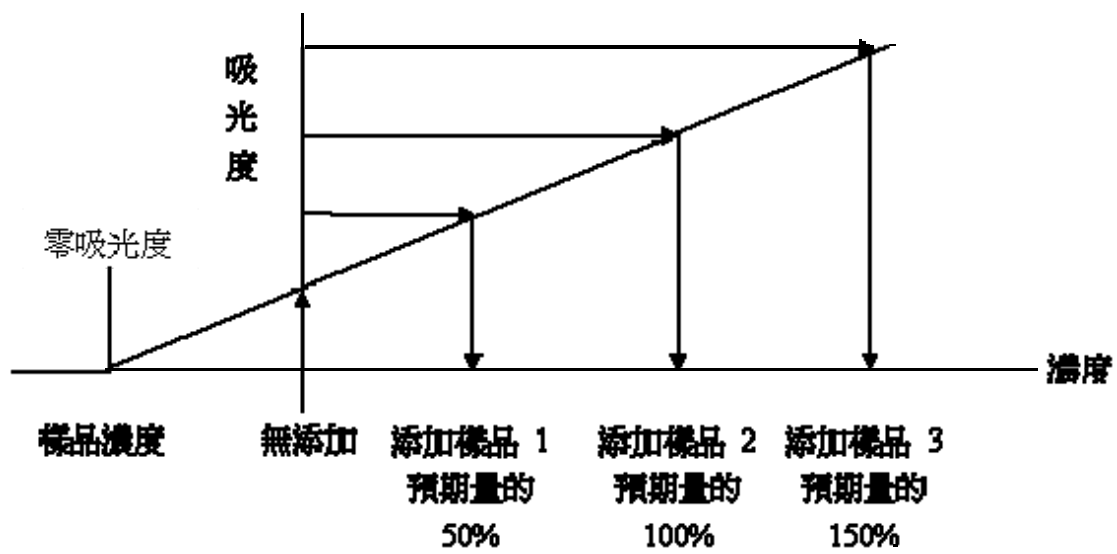
資料來源：同本文之參考資料之表 3113:I

表三 國內某單一實驗室進行查核樣品分析結果

金屬元素	測定次數	平均回收率(%)	精密度 (%RSD)	準確度 (X)%
鎘	15	101.7	7.8	93.9~109.4
鉻	15	99.2	4.8	94.4~104.0
鉛	15	98.0	6.2	91.8~104.2
錳	5	101.3	7.3	94.0~108.6
銅	15	98.6	5.9	92.8~104.5
鎳	15	99.4	7.5	91.9~106.9
鋇	15	99.4	6.1	93.2~105.4
銻	15	100.5	6.4	94.1~106.9
硒	15	98.3	4.3	94.0~102.7
砷	15	101.2	5.8	95.4~107.1
鐵	4	98.5	11.3	87.2~109.7

1. 查核溶液為試劑水中添加標準溶液

2. 各元素之濃度為檢量線之中間點



圖一 標準添加曲線