

石墨爐式原子吸收光譜法

中華民國92年3月4日環署檢字第0920015766號公告

自中華民國92年6月4日起實施

NIEA M113.00C

一、方法概要

- (一) 雖然文獻曾提出原子吸收光譜(AA)可用於固態的樣品，但本方法乃針對於溶液中或經溶解程序處理之金屬元素的分析，若樣品需經消化時，請參考本署公告之「重金屬檢測方法總則」及適當之消化方法。
- (二) 由於樣品基質的複雜性與變異性，固體或液體狀態之廢棄物樣品必須經前處理步驟。固體、泥漿及懸浮狀態物質在分析之前必須先經過溶解程序，此程序隨著待測金屬樣品性質的不同而異。溶解與消化程序請參閱「重金屬檢測方法總則」及個別樣品製備方法之規定，如「事業廢棄物毒性特性溶出程序」、「污泥及沈積物中重金屬檢測方法—酸消化方法」等。
- (三) 石墨爐式原子吸收光譜法係先取適量具代表性的樣品溶液放入石墨管，經溶劑蒸發至乾、灰化和原子化等過程。所使用的樣品體積較火焰式原子吸收光譜法少，且可測得較低的濃度。其原理與直接將液體吸入之火焰式原子吸收光譜法相同，只是原子化的方式是藉由石墨爐加熱而非火焰。當一特定元素激態原子的輻射通過含有該元素之基態原子的蒸氣時，所穿透的輻射強度，會隨蒸氣中基態元素原子的量成比例地減少。經由升高石墨爐的溫度，將注入之樣品氣化，使待測金屬原子置於中空陰極燈管或無電極放電燈管的輻射光束中，在經過單色器後分離出特性輻射。此穿透輻射的減弱程度可由一具對光敏感的裝置加以測量。

二、適用範圍

- (一) 本方法可應用於環境樣品如土壤、污泥、沈積物、廢棄物液等消化液中重金屬之含量測定。一般而言，樣品在分析之前，都需先經消化的程序，有部分樣品若只想測定可溶解性的成分時，則可以不經消化，但需先經0.45 μ m濾膜過濾，然後酸化之。(附註：有些有機金屬化合物，若不經消化程序可能無法測得)。本方法適用於下列元素：銻(Sb)、砷(As)、鋇(Ba)、鈹(Be)、鎘(Cd)、鉻(Cr)、鈷(Co)、銅(Cu)、鐵(Fe)、鉛(Pb)、錳(Mn)、鉬(Mo)、鎳(Ni)、硒(Se)、銀(Ag)、鉍(Tl)、釩(V)及鋅(Zn)等之分析。
- (二) 本方法的方法偵測極限(method detection limits，以下簡稱MDL)、靈敏度(sensitivity)與適當的分析濃度範圍，會隨樣品的基質和原子吸收光譜儀的機型(如廠牌、石墨爐的裝備、光源的能量、偵測器電子放大的訊號等)而改變。表一提供一些使用石墨爐式原子吸收法可能得到偵測極限的參考。偵測極限必須依據樣品基質的型態、前

處理及測定方法實際量測。

- (三) 使用本方法檢測前應先說明數據品質目標 (project-specific DQOs)，對以下各節所要求證明績效之數據，加以建檔保存。分析人員應注意使用石墨爐式分析時，在加溫步驟時，可能引起化學反應，導致待測物之測值偏低或偏高。為了確保得到有效的數據，分析人員必須測試每一樣品所受到干擾的程度。若得知已受到干擾，可依下列的方式加以處理，(1) 將樣品逐漸稀釋後分析，(2) 添加基質修飾劑，或 (3) 使用標準添加法。
- (四) 其他待測定的元素和基質，若能驗證本方法亦可適用，於所其分析濃度範圍內，均能以本方法相同方式進行分析 (參見九、品質管制)。
- (五) 使用本方法的分析人員必須了解本方法所描述的化學與物理干擾。

三、干擾

- (一) 由於石墨爐式程序中，原子化的過程是於惰性氣體的環境中發生，明顯的減少了氧化物形成的問題，但仍無法避免樣品基質的化學干擾。樣品基質的組成可能對分析具有主要的影響，因此此等干擾效應不論在分析任何一種基質時都應被列入考慮並加以確認。請參閱九.(六)。
- (二) 使用非火焰式原子化時，背景校正是很重要的，尤其是當波長小於 350 nm 時。有些樣品光束 (sample beam) 在原子化時，可能因氣態的分子、鹽類的顆粒、或煙霧等存在，導致造成光源吸收或光源散射，若未進行背景校正時，所得待測物的吸光度將偏高，造成正干擾。茲曼 (Zeeman) 背景校正可有效克服樣品組成或結構上的背景干擾，尤其是測定砷時，可克服鋁的干擾；測定硒時，可克服鐵的干擾等。
- (三) 在原子化時，若待測物未能全部揮發，將會產生記憶效應 (memory effects)，這與一些因素有關，如待測元素的揮發性和化學型態、是否使用經熱裂解的石墨管 (pyrolytic graphite tube)、原子化的速率及石墨爐的設計，這種情況可由空白試液加熱來測定。在測定許多樣品後，或視需要，可定期使用升高灰化的溫度和加長灰化的時間將石墨管清理乾淨。
- (四) 樣品溶液原子化時，於石墨管中生成的氣體，可能產生分子吸收光譜帶 (band) 與待測物的波長重疊，此時，可用背景校正，或選用另一波長測定之。背景校正亦可去除非特定寬帶和光源散射的干擾。
- (五) 連續 (continuum) 背景校正並不能校正所有類型的背景干擾，當背景干擾無法補償時，可利用化學方法將待測物分離，或選用其他形式背景校正法，請參閱相關方法。在本方法中，並沒有指定使用哪一種背景校正器，但必須能提供良好的分析條件，使得元素之間不易發生光譜干擾，如測定銅時，不受到鈦 (Pd) 的光譜干擾；測定硒時，不

- 受到鐵 (Fe) 的光譜干擾；測定砷時，不受到鋁 (Al) 光譜的干擾。
- (六) 有些干擾來自樣品基質產生之煙霧時，可提高灰化的溫度並延長灰化的時間，或於灰化過程中不斷地通入空氣，藉此降低干擾的程度，但需小心操作，以防止待測物漏失。
 - (七) 若樣品含有大量的有機物質時，需先經傳統的酸性消化法，將有機物質氧化處理妥後，才取適量樣品放入石墨管，如此可以降低寬帶吸收的情況。
 - (八) 有關陰離子對石墨爐式原子吸收光譜法的干擾研究中指出，在非等溫條件下，因硝酸根離子 (NO_3^-) 的干擾最小，所以硝酸根離子是最佳的選擇。因此，在消化或溶解步驟時，最好選用硝酸溶液。若除了硝酸外尚需使用其他酸類，儘量減少使用量，特別是鹽酸，其次為硫酸和磷酸。
 - (九) 石墨管於化學環境中，碳化物 (carbide) 的形成所造成的干擾亦可能發生，鉬的分析便是一個例子。若樣品中有碳化物形成，在原子化持續進行的過程中所形成的金屬碳化物，其釋放金屬原子的速率非常慢，因此遲滯了原子化的過程。鉬可能需要 30 秒或更多的原子化時間，訊號線才會回到基線位置。若使用經熱裂解的石墨管 (pyrolytically coated graphite tube)，則可大量減少碳化物之生成，且可提高待測物之靈敏度。在表一中，容易生成碳化物之元素都標記 (p) 的符號。
 - (十) 樣品中若有其他元素與待測元素的吸收波長相接近 (或落在吸收光譜帶之範圍內) 時，會產生光譜干擾 (spectral interference)，所得的吸光度將會偏高，造成正干擾。使用多元素燈管 (multi-element lamp) 之光源，或陰極燈管含有些不純的金屬物質時，當其他非待測元素的光源，剛好穿過狹縫 (slit) 而落在待測物之光譜帶範圍內，都可能造成光譜干擾。以上干擾發生時，則可選用較小的狹縫寬度 (slit width)，降低光譜干擾的程度。
 - (十一) 使用石墨爐式原子吸收光譜法分析待測物時，通常建議加入合適的基質修飾劑 (matrix modifier)。分析人員所選用的基質修飾劑與待測物、分析時的情況和儀器有關，可先嘗試使用儀器製造廠商所提供的基質修飾劑。
 - (十二) 建議使用內裝有一穩定溫度的平台 (platform) 之石墨管，使石墨管內部保持恆溫狀態，可減少干擾。如需更多的資料，請參閱相關方法。
 - (十三) 由於石墨爐式原子吸收光譜儀具有極高的靈敏度，因此主要污染來源在於交互污染 (cross-contamination) 及樣品的污染。在配製樣品的工作區域，必須保持非常乾淨，所有的玻璃器皿需按照四. (六)

所指示的步驟清洗乾淨，尤其是移液管的尖端部分（pipet tips）經常造成污染的來源。分析人員應當知道有些吸管尖嘴如呈黃色，可能係含有鎘。若懷疑時，應當將它們浸泡在 1:5 的硝酸溶液中，然後用自來水和純水沖洗乾淨。也可使用較佳等級的移液管，以減少這些問題。必須特別注意的是在分析過程中，整個方法的空白值是否有受到污染。經熱裂解的石墨管在生產過程和包裝的程序，可能會受到污染，通常在使用前，可先用高溫加熱 5 至 10 次，以移除可能的干擾物。除此之外，自動取樣器的尖端（auto sampler tips）也可能帶來污染，通常在測定樣品和樣品之間，可用稀硝酸沖洗，以防止高濃度樣品帶給低濃度樣品之交互污染。

（十四）個別待測物可能受到特定的干擾問題如下：

1. 銻：高濃度的鉛可能引起在 217.6 nm 處之光譜干擾，可選用第二種波長測定銻或使用背景校正器校正之。
2. 砷：
 - (1) 砷元素和其多種化合物都屬揮發性，因此，在製備樣品及選擇乾燥和灰化的溫度和時間時，都要小心，以免導致待測物的漏失。在消化處理完妥的溶液中，應當先加入基質修飾劑（如：硝酸鎳或硝酸鈹），然後才開始加熱（乾燥和灰化），以減少待測物的揮發漏失。
 - (2) 當使用石墨式原子吸光儀測定砷，由於使用短的分析波長（193.7 nm），在原子化時，除了一般常見的干擾外，也有來自基質成分引起的光源吸收和散射等嚴重的干擾。因此，必須同步使用背景校正，以避免產生錯誤偏高的測值。若測定砷使用氘（D₂）燈作為背景校正器時，鋁將會造成嚴重的正干擾，此時，雖然使用茲曼（Zeeman）背景校正器將很有幫助，若使用其他合適的背景校正方法，亦可被接受。
3. 鋇：鋇在石墨管中會生成碳化物，使靈敏度降低，並產生記憶效應。由於會產生化學反應，所以不應使用氮氣作為吹除氣體，且含鹵素的酸亦不應使用。
4. 鉍：鉍的濃度若大於 500 ppm 時，將會降低鉍的吸光度，可加入 1% 氟化物，以去除此干擾。若含有高濃度的鎂和矽，也會降低鉍的吸光度，可使用標準添加法以降低此干擾。
5. 鎘：在原子化時，鎘的測定可能受到樣品基質成分吸收光源和散射光源等嚴重干擾，必須同時使用背景校正，以防止產生正干擾的誤差。若樣品中含有過量的氯離子（Cl⁻）可能導致鎘提早揮發，可加入磷酸銨基質修飾劑，以減少待測物的漏失。
6. 鉻：低濃度的鈣和/或磷酸鹽可能引起干擾，若濃度高於 200 mg/L

- 時，鈣離子的干擾效應是固定，且可以不考慮磷酸鹽的影響。因此可加入硝酸鈣溶液（將 11.8 g 硝酸鈣溶於水中，並定容至 1 L），使此干擾效應固定。此外，不應使用氮氣（N₂）作為吹除氣體，因其可能生成-CN 光譜帶（cyanogen band）而干擾測定。
7. 鈷：過量的氯離子可能會干擾測定，因此需使用標準添加法證實是否有干擾，若無干擾時，則可不使用標準添加法。
 8. 鉛：若回收率不理想時，需加入基質修飾劑（如 1 mL 處理完妥之樣品，加入 10 μL 磷酸）。
 9. 鉬：因鉬容易生成碳化物，因此建議使用經熱裂解的石墨管。
 10. 鎳：由於測定砷和硒時，常使用硝酸鎳作為基質修飾劑，因此測定鎳時，建議不要使用曾經測砷和硒的石墨管及夾石墨管的 O-型石墨環（ring），以避免產生嚴重的記憶效應。
 11. 硒：
 - (1) 硒元素和其多種化合物都屬揮發性，因此，在製備樣品及選擇乾燥和灰化的溫度和時間時，都要小心，以免導致待測物的漏失。在消化完後的溶液中，應當先加入基質修飾劑（如：硝酸鎳或硝酸鈮），然後才開始加溫（乾燥和灰化），以減少待測物的揮發漏失。
 - (2) 當使用石墨式原子吸光儀測定硒，由於使用短的分析波長（193.7 nm），在原子化時，除了一般常見的干擾外，也有來自基質成分引起的光源吸收和散射等嚴重的干擾。因此，必須同步使用背景校正，以避免產生錯誤偏高的測值。若測定硒使用氘（D₂）燈作為背景校正器時，高濃度的鐵將會帶來過度的校正，此時，雖然使用茲曼（Zeeman）背景校正器將很有幫助，若使用其他合適的背景校正方法，亦可被接受。
 - (3) 當氯離子（Cl⁻）濃度大於 800 mg/L 和硫酸根離子（SO₄²⁻）濃度大於 200 mg/L 時，測定硒將受到干擾。若加入硝酸鎳，使溶液中最後含有 1% Ni（鎳）之濃度時，可減少此干擾。
 12. 銀：由於氯化銀不溶於水，除非銀以含氯的錯合物形式存在溶液中，否則應當避免使用鹽酸（HCl）。此外，建議儲備標準溶液濃度應在 2 ppm 以下和增加其氯離子含量以避免沈澱。若產生沈澱，則使用含有 5%：2% HCl：HNO₃ 的儲備溶液，或每天配製標準品，以避免沈澱。分析人員應當知道，這種配製方式不一定是最好的，亦可以考慮別的方法。
 13. 鉈：在低溫時鹽酸（HCl）或過量的氯離子（Cl⁻），會引起鉈的揮發，對於每一種不同類型基質的樣品，都必須證實沒有發生漏失。
 14. 鈳：鈳很難分解且容易形成碳化物，因此常會產生記憶效應。在樣

品分析前和分析後，應當將石墨管清洗乾淨。

15. 鋅：因鋅極易受外界環境污染，檢測時對所有與樣品接觸之分析器皿、試劑等需儘量減低其污染程度。

四、設備及材料

- (一) 原子吸收光譜儀：單或雙頻、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，且可提供圖形顯示的介面。儀器必須附有完整的背景校正器，使能移除不屬待測物之光譜干擾或多元素之重疊光譜干擾，而且能提供待測物良好的分析情況。
- (二) 中空陰極燈管：單一元素或多元素燈管皆可使用，但以單一元素燈管較佳，亦可使用無電極放電燈管。其他能符合本方法績效規範的燈管形式皆可使用。
- (三) 石墨爐：任何石墨加熱裝置，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) 數據處理系統記錄器：建議使用記錄器，可永久記錄分析時的一些問題，如偏移、原子化不完全、灰化時待測物漏失、儀器的靈敏度改變、或波峰形狀等可容易識別。
- (五) 移液管：A 級或微量可調式移液管含可棄式吸管尖嘴，可調整 5 至 100 μL 的體積範圍。使用前必須檢查吸管尖嘴是否污染。每天必須確認可調式移液管的準確度。A 級移液管可用以測量大於或等於 1 mL 的體積。
- (六) 玻璃器皿：所有玻璃器皿、聚丙烯或鐵弗龍（PFA 或 TFM），包括樣品瓶、燒瓶及移液管等容器，應依下述步驟清洗：1：1 鹽酸、自來水、1：1 硝酸、自來水、清潔劑、自來水及試劑水（若鉻為分析項目，則不應使用鉻酸作為玻璃器皿的清潔劑）。假使在例行的樣品分析中，經由添加樣品分析及方法空白的品管步驟證明清洗方法中的某些步驟是不需要，可刪除某些步驟。長期在低濃度酸液下容易使得容器中聚丙烯溶出，應儘量避免聚丙烯分解。更換清洗步驟應紀錄，另微量分析的清洗步驟請參閱其他相關方法。
- (七) 適當精密度與準確度的量瓶。

五、試劑

- (一) 試劑：所有用於分析的試劑皆應使用分析試藥級或金屬微量級（trace metals grade）藥品。除非另有說明，否則所有試劑必須符合美國化學

學會 (ACS) 的分析試藥委員會所列舉的規格；亦可使用其他等級的試劑，需確認純度夠高，不會降低分析的準確度。所有試劑皆須經過分析確認其待測物含量低於方法偵測極限。

- (二) 試劑水：本方法所謂『水』皆指『試劑水』，參照「事業廢棄物檢測方法總則 NIEA R101.00C」之規定。
- (三) 硝酸， HNO_3 ：使用經確認為 AA 專用之光譜級者。將濃硝酸加入等體積水中，配製成 1：1 溶液，方法空白所含欲分析成分必須小於方法偵測極限。
- (四) 鹽酸 (1：1)， HCl ：使用經確認為 AA 專用之光譜級者。將濃鹽酸加入等體積水中，配製成 1：1 溶液，方法空白所含欲分析成分必須小於方法偵測極限。
- (五) 吹除氣體 (purge gas)：可使用氫氣(H_2 ，5%)和氬氣(Ar ，95%)之混合氣體，其中氬氣 (Ar) 純度必需高於 99.99%。若使用替代的氣體時，其績效需有文件證明。
- (六) 儲備標準溶液：以分析級的高純度金屬、金屬氧化物或非潮解性的金屬鹽類等，用水及再蒸餾的硝酸或鹽酸配製而成。應避免使用硫酸或磷酸溶液，因其會對許多金屬產生不利的影響。配製濃度為 1,000 mg / L 的標準金屬儲備溶液；亦可採用市售標準溶液。若以純金屬 (特別是金屬絲) 配製及使用清洗過程，都必須確保標準溶液的不被損害。一些標準金屬儲備溶液之配製，可參閱下列 (1-18) 的例子：
 - 1、銻：小心秤取 2.743 g 酒石酸銻鉀 ($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)，溶於水中並稀釋至 1 L。
 - 2、砷：秤取 1.320 g 三氧化二砷 (As_2O_3)，以約 4% (w/v) NaOH 溶液 [即 100 mL 水溶液中含有 4 g NaOH] 溶解後，加入 20 mL 濃硝酸酸化之，再以水稀釋至 1 L。
 - 3、鋇：以水溶解 1.779 g 分析級氯化鋇 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，並稀釋至 1 L。
 - 4、鈹：以含有 2 mL 濃硝酸的水溶解 11.659 g 硫酸鈹 (BeSO_4)，並稀釋至 1 L。
 - 5、鎘：於 20 mL 1：1 硝酸中溶解 1.000 g 鎘金屬，並以水稀釋至 1 L。
 - 6、鉻：以水溶解 1.923 g 三氧化鉻 (CrO_3)，以再蒸餾濃硝酸酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，再以試劑水稀釋至 1 L。
 - 7、鈷：於 20 mL 1：1 硝酸中溶解 1.000 g 鈷金屬，再以水稀釋至 1 L。亦可用鈷的氯化物或硝酸鹽；不建議使用水合的型式，除非已知其化合物的精確組成。
 - 8、銅：以 5 mL 再蒸餾濃硝酸溶解 1.000 g 電解銅，再以水稀釋至 1 L。
 - 9、鐵：以 10 mL 再蒸餾濃硝酸溶解 1.000 g 鐵絲，再以水稀釋至 1 L。

注意鐵在濃硝酸中會呈鈍性狀態，故需含有些微水之下配製。

- 10、鉛：於水中溶解 1.599 g 硝酸鉛 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)，以 10 mL 再蒸餾濃硝酸酸化，再以水稀釋至 1 L。
 - 11、錳：以 10 mL 再蒸餾之濃硝酸溶解 1.000 g 錳金屬，再以水稀釋至 1 L。
 - 12、鉬：以水溶解 1.840 g 鉬酸銨 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)，再稀釋至 1 L。
 - 13、鎳：以 10 mL 濃硝酸溶解 1.000 g 鎳金屬或 4.953 g 硝酸鎳 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，再以水稀釋至 1 L。
 - 14、硒：以水溶解 0.345 g 四價硒酸 (94.6%， H_2SeO_3)，(或同等級) 並用水稀釋至 200 mL。注意：由於硒具有高毒性，建議先以少量配製，若需要時，再配製大量。
 - 15、銀：以水溶解 1.575 g 無水硝酸銀 (AgNO_3)，加入 10 mL 濃硝酸，再稀釋至 1 L。儲存於暗色玻璃瓶中冷藏。
 - 16、鉭：以水溶解 1.303 g 硝酸鉭 (TlNO_3)，以濃硝酸酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，再以水稀釋至 1 L。
 - 17、鈮：於 10 mL 濃硝酸中溶解 1.785 g 五氧化二鈮 (V_2O_5)，再以水稀釋至 1 L。
 - 18、鋅：於 10 mL 濃硝酸中溶解 1.000 g 鋅金屬，再以水稀釋至 1 L。
- (七) 一些常用的基質修飾劑之配製：含有鈮之基質修飾劑已很廣泛用於所有的待測物，因其可校正一般的化學干擾，同時允許較高的灰化及原子化溫度，也不會造成待測物提早釋出。當待測物已受到明顯的干擾時，可使用其他儀器製造廠商所建議的基質修飾劑。
1. 硝酸鈮和硝酸鎂 (Pd/Mg) 的溶液：於 1 mL 濃硝酸 (若需要時，可加入 0.1 mL 濃鹽酸) 中，溶解 300 mg 鈮的粉末 (Pd powder)。溶解 200 mg 硝酸鎂 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$] 於水中。將硝酸鈮溶液倒入硝酸鎂溶液中，用水稀釋至 100 mL。
 2. 硝酸鎳溶液 (5%)：以水溶解 25 g 硝酸鎳 [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 後，再稀釋至 100 mL。
 3. 硝酸鎳溶液 (1%)：取出 20 mL 5% 之硝酸鎳溶液，以水稀釋至 100 mL。
 4. 磷酸銨溶液 (40%)：以水溶解 40 g 磷酸氫二銨 [$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$]，再稀釋至 100 mL。
 5. 氯化鈮溶液：以 10 mL 1:1 硝酸溶液溶解 0.25 g (秤至 0.0001 g) 氯化鈮 (PdCl_2)，再以水稀釋至 1 L。

六、採樣與保存

- (一) 所有樣品之採集必須使用正確之採樣方法，取得具有代表性之樣品。建議之採樣體積及樣品保存時間詳見本署公告之「重金屬檢測方法總則」。
- (二) 事業廢棄物樣品經本署公告之「事業廢棄物毒性特性溶出程序」處理所得之萃出液應儘速分析，必要時經硝酸酸化使其 pH 小於 2，最長保存期限為 6 個月。若樣品經酸化會產生沉澱，應取未經酸化之萃出液儘速分析。

七、步驟

- (一) 由於廢水、萃取液和工業廢水等樣品之基質複雜性及變異性，通常必須先經適當之前處理步驟。固體、污泥及懸浮物質在分析前必須先加以溶解，此程序會隨著待測分析的金屬及樣品特性的不同而異。溶解與消化步驟請參照本署公告之「重金屬檢測方法總則」及樣品製備個別方法之規定，若欲分析溶解性元素，則不須消化，樣品只需過濾及酸化處理後，即可進行分析。
- (二) 石墨爐的設備對於可測得較低的偵測極限值是很有幫助的。由於各種優良儀器的廠牌和機型不相同，無法寫出詳細的操作步驟。分析人員應當遵循每部儀器製造廠商所提供的說明書使用。一般的操作步驟如下：
 1. 取適量之液體樣品放入石墨管，依溫控程式原子化。若所得待測物之濃度大於檢量線上已知濃度之最大值時，應當將樣品以相同的酸液稀釋後，重新測定。若使用多次注入樣品 (multiple injections)，將可改善準確度及有助於發現石墨管的移液管誤差。
 2. 若想確定沒有受到干擾，請參考干擾步驟九、(五)。
- (三) 檢量線溶液名詞定義

1. 空白：樣品(溶解油、油脂、蠟等所製備的樣品除外)於分析過程中，通常需要執行下列二種空白的測定。(1) 製作檢量線時，必須作檢量線空白分析。(2) 為確定分析過程中由所使用的化學試劑，或樣品前處理過程中(包括過濾處理)所導入的污染，必須作方法空白分析。空白溶液的製備可分如下兩種。

- I. 檢量線空白溶液的製備方法，係在試劑水中使用酸液必須與標準溶液和待測樣品的體積相同。通常必須配製足夠量的檢量線空白溶液，以備作為清洗分析系統之用。所製備的檢量線空白溶液，亦可用來作為初始檢量線校正空白 (Initial calibration blank, 以下簡稱 ICB) 和持續檢量線校正空白 (Continuing calibration blank, 以下簡稱 CCB) 之用。

II. 方法空白溶液 (Method blank) 以試劑水為樣品，以與待測樣品相同之檢測方法處理分析，因此其所含酸液濃度應與最後測定樣品溶液的情況相同。

2. 初始檢量線校正確認 (Initial calibration verification, 以下簡稱 ICV, 參見本署公告之「重金屬檢測總則」) 標準溶液的製備，通常由分析人員自行將各待測元素之標準溶液予以混合配製而成 (或採購第二來源參考物質來使用)。需注意的是標準溶液的來源應不同於檢量線標準溶液，其最後配製濃度需接近檢量線的中點位置。初始檢量線校正確認標準溶液亦可以採購方式獲得。

3. 持續檢量線校正確認 (Continuing calibration verification, 以下簡稱 CCV) 標準溶液的配製，需使用與製備檢量線時所使用的相同標準品與酸基質，其最後配製濃度需接近檢量線的中點位置。

(四) 檢量線溶液配製與確認

1、檢量線標準溶液—所有待測分析物的濃度需能落在檢量線的範圍內。通常製備空白及標準溶液，使吸光度的值在 0.0 至 0.7 之間。配製檢量線不同濃度之標準溶液，可由金屬儲備溶液加以稀釋成不同濃度之標準溶液，使用的酸類和酸濃度需與樣品相同。

(1) 每分析一批次樣品時，需製備新的檢量線標準溶液。若以當天製備之 ICV 測試結果，在可接受的範圍，毋需每天製備檢量線標準溶液，只要經由當天製備之 ICV 確認後即可使用。若 ICV 超過可接受的規範，必須重新製備新的檢量線標準溶液並重新校正儀器。檢量線製備須有一個空白溶液和至少五種濃度的檢量線標準溶液，此五種濃度須落在校正曲線直線區域的適當範圍內。

(2) 配製標準溶液所使用的酸或酸組合的種類及其濃度應與樣品處理後之結果相同。

(3) 先注入空白溶液，然後，依序注入低濃度至高濃度之標準品溶液，並記錄其讀值。

2、檢量線必須是線性且相關係數 R 值至少為 0.995。

(1) 起始的檢量線製作完成後，必須以 ICB 及 ICV 確認之。ICV 之測值偏差必須在 10 % 以內，且 ICB 所含的待測物濃度不能高於 MDL，此檢量線才可認為有效。若標準曲線在指定範圍內無法被確認，則應找出原因並在樣品分析前重新校正儀器。

(2) 每批次分析結束時 / 或每隔 10 個樣品後，檢量線必須以 CCB 及 CCV 確認之。CCV 之測值偏差必須在 10 % 以內，且檢量線空白所含的待測物濃度不能高於 MDL，此檢量線才可認為有效。若 CCV 測值偏差大於 10 % 以上，則應停止分析樣品，找出原因並在樣品重新分析前重新校正儀器。

3. 建議每個標準品溶液應當注入兩次，取其平均值，兩次測值的相對差異百分比應當在 10% 以內。
4. 石墨管可繼續使用的次數及目前使用的情況，可藉由注入已知濃度之標準溶液判斷之。若重複注入一種標準溶液，再現性不好，或是原子化的訊號相差太大時，表示石墨管應當更換。石墨管可使用的次數與樣品基質和原子化的溫度有關，較保守的估計，一隻石墨管應可使用至少 50 次，若使用經熱裂解的石墨管，應可延長三倍。
5. 若進行微量分析時，檢量線第一點的濃度必須在實驗室可定量的範圍濃度，假如樣品濃度值低於檢量線最低點的濃度，此報告值只能當成估計值。

八、結果處理

(一) 由檢量線或直接由儀器讀出金屬濃度值。

1、若樣品須稀釋時，則以下式計算：

$$\text{樣品中金屬濃度}(\mu\text{g}/\text{L}) = \frac{A(C)}{B}$$

其中：A = 樣品經稀釋後，由檢量線上所得之濃度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)

B = 樣品稀釋前之體積 (mL)

C = 樣品經稀釋後之總體積 (mL)

2、固體樣品所有濃度皆以重量為基礎，若以乾重樣品分析時，須註明固體百分比。

$$\text{樣品中金屬濃度}(\text{mg}/\text{kg}) = \frac{A \times V}{W}$$

其中：A = 由檢量線算得之處理後樣品中金屬濃度 (mg/L)

V = 處理後樣品之最終體積 (L)

W = 樣品重 (kg)

3、所注入樣品和標準溶液的體積應當相同。若樣品濃度太高時，應先經稀釋，然後取相同的體積注入石墨管。

九、品質管制

(一) 所有品保數據均應保存以備參考或檢查。

(二) 每批樣品中至少要有一個方法空白，以試劑水為樣品，以與待測樣品相同之檢測步驟處理分析，這些步驟包含消化、稀釋、過濾、分析和其他。空白分析值可接受標準應小於或等於方法偵測極限之二倍。若方法空白無法通過，必須重新分析，並與其他適當品管 (QC) 樣品一起再次分析。空白係用於決定樣品是否被污染。

- (三) 每批樣品中，至少要執行一個實驗室品管樣品之消化製備和分析程序。該樣品添加適當的已知濃度，或添加檢量線最低點與中間點之間的濃度。實驗室內部需建立品質管制值，尚未建立前，則以添加回收率 $\pm 20\%$ 為管制。若超過品質管制值則樣品皆必須重新分析。
- (四) 基質添加/基質添加重覆 (Matrix Spike/ Matrix Spike Duplicates 簡稱 MS/MSD)：每批樣品中，至少要有一個 MS/MSD 如同樣品執行消化製備和分析程序。MS/MSD 是實驗室內部在樣品製備與分析前，對樣品添加相同待測物濃度後分樣。作為方法對樣品基質的偏差與精密度的資料。MS/MSD 的濃度應與實驗室樣品濃度相似，當無法規管制值 (project-specific action level) 時，可添加檢量線最低點與中間點之間的濃度。實驗室內部需建立品質管制值，尚未建立前，則以添加回收率 $\pm 20\%$ 及 $\leq 20\%$ 相對差異百分比 (RPD) 為管制；若偏差與精密度超過實驗室的管制，或回收率小於 80% 或大於 120%、或相對差異大於 20%，則必須執行干擾測試，詳下述。
- (五) 干擾測試
- 1、回收率測試 (消化後添加)：假如樣品添加或樣品添加重覆的回收率不符合前述之基質添加回收率管制標準時，該批次的所有樣品必須進行回收率測試。取部分測試樣品，加入已知量待測物使待測物濃度為原濃度的 2 ~ 5 倍，若濃度超過儀器的線性範圍，則添加較低的濃度，分析該添加樣品濃度並計算回收率。若批次中的所有樣品含有的待測物濃度低於偵測極限時，則添加適當的已知濃度或添加檢量線最低點與中間點之間的濃度。若回收率低於 85% 或高於 115%，則該批次所有樣品皆須以標準添加法分析之。
 - 2、稀釋測試：當懷疑樣品有干擾及濃度過高無法解釋結果時，執行稀釋測試。先測定得知未稀釋樣品的粗略濃度後，稀釋至少 5 倍再重新分析。若未稀釋的樣品濃度與 5 倍稀釋樣品濃度的相對差異百分比 (RPD) 高於 10%，則該批次的所有樣品皆須以標準添加法分析之。
- (六) 若樣品基質非常複雜，其黏度、表面張力及組成與標準溶液無法匹配 (matched) 時，則推薦採用標準添加法測試。評估是否需要嘗試其他分析方式以符合樣品的特性，如使用包含不同的基質修飾劑、石墨爐條件、製備或分析方法。干擾程度的測試方法如上述。
- (七) 標準添加法：標準添加法意指將已知量的標準品加至一或多個處理的樣品溶液中，補償由於樣品組成對分析訊號的增強或降低所導致與檢量線斜率有所偏差的現象，但無法校正加成性干擾所造成之基線偏移。每當分析新的基質或批次無法通過回收率測試時，應執行標準添加法；標準添加法可應用於 TCLP 萃出液分析及申請有害事業廢棄物表列排除 (delisting petition) 之分析。

- 1、最簡單的方式為單一添加法，係取兩份相同體積 V_x 的同一樣品溶液，第一個（標示 A）加入已知濃度為 C_s 、體積為 V_s 之標準溶液；第二個（標示 B）加入相同體積 V_s 的試劑水。A 及 B 之分析訊號經過空白分析訊號校正，則未知樣品的濃度 C_x 可由下式計算：

$$C_x = \frac{S_B V_s C_s}{(S_A - S_B) V_x}$$

其中 S_A 及 S_B 分別為溶液 A 及 B 經空白校正後之分析訊號值。適當選擇 V_s 及 C_s 應使 S_A 大約為 S_B 的兩倍，以避免對樣品過度稀釋。若樣品經過分離或濃縮步驟，最好先進行添加步驟，再繼續完成其餘的程序。

- 2、使用系列標準添加法有助於改善分析結果。在等體積樣品中加入一系列含有不同已知量的待測物標準溶液，再稀釋成相同的最終體積。例如製備 "添加 1" 溶液使其最終濃度的吸光度大約為樣品待測物的預期吸光度的 50 %，製備 "添加 2" 及 "添加 3" 溶液則分別為樣品待測物預期吸光度的 100 % 及 150 %。測定溶液的吸光度，以吸光度為縱軸，添加濃度為橫軸繪圖，所得直線令其外插至吸光度為零時橫軸之截距即為樣品中待測物的濃度。橫軸上在縱軸左、右二邊的尺度相同，但方向相反，圖一即為一例。可用線性迴歸求得截距濃度。
- 3、為使標準添加技術的結果有效，需考慮以下限制：

- (1) 在所涉及的濃度範圍內，所有由檢量線所得的濃度須為線性（R 值至少為 0.995）。標準添加法所繪之圖形與檢量線的斜率最好相同。
 - (2) 干擾效應不應隨待測物對基質比例的不同而改變，且添加之標準品與待測物，應具有相似的感應（response）。
 - (3) 測定時必須無光譜干擾，且須校正非特定之背景干擾。
- (八) 使用不同來源之實驗室品管樣品或標準參考物質（Standard Reference Materials 簡稱 SRM）以幫助評估分析系統的品質，可遵照 SRM 製造商提供之說明書執行檢測，以得到可接受的範圍。

十、精密度與準確度

請參照環境檢測相關指引執行。

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry. Method 7010, Jan. 1998.
- (二) Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes; U. S. Environmental

Protection Agency. Office of Research and Development. Environmental Monitoring and Support Laboratory. ORD Publication Offices of Center for Environmental Research Information; Cincinnati, OH, EPA-600/4-79-020. 1983.

(三) Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, Rohrbough, W. G.; et al. 7th ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1986.

(四) 1985 Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.01; "Standard Specification for Reagent Water" ASTM: Philadelphia, PA, D1193-77. 1985.

(五) 重金屬檢測方法總則，行政院環保署最新公告為主。

(六) 事業廢棄物毒性特性溶出程序，行政院環保署最新公告為主。

註一：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。

註二：若吸入或食入包括鐵的許多金屬鹽類，會有極高的毒性，必須很小心確保已適當地操作這類樣品及標準品，且所有廢氣皆妥善排出，操作後需徹底洗手。

註三：因為笑氣/乙炔焰會發射 UV 光，分析時應使用保護眼睛的器具及/或火焰遮罩。

註四：實驗室執行後廢棄物處理必須符合所有適用法規與標準，實驗室應儘量減少傾倒和控制從排氣櫃及實驗臺排出廢棄物與廢氣。

註五：最佳污染防治技術是減少或消除廢棄物產生源的量和毒性，實驗室操作過程中有很多污染防治的機會。實驗室人員隨時可使用污染防治技術處理產生的廢棄物。當產源的廢棄物無法有效減量，應回收使用。相關資訊請洽行政院環境保護署，如要取得國外資料時可洽 Less: Laboratory Chemical Management for Waste Reduction available from the American Society, Department of Government Relations and Science Policy, 1155 16th Street, NW, Washington, DC 20036, (202)872-4477。

表一 石墨爐式原子吸收光譜法測定試劑水中待測物的偵測極限值

金屬	偵測極限 ^{a, b, c} ($\mu\text{g/L}$)
銻 (Antimony Sb)	3
砷 (Arsenic As)	1
鋇(p) (Barium Ba)	2
鈹 (Beryllium Be)	0.2
鎘 (Cadmium Cd)	0.1
鉻 (Chromium Cr)	1
鈷 (Cobalt Co)	1
銅 (Copper Cu)	1
鐵 (Iron Fe)	1
鉛 (Lead Pb)	1
錳 (Manganese Mn)	0.2
鉬 (p) (Molybdenum Mo)	1
鎳 (Nickel Ni)	1
硒 (Selenium Se)	2
銀 (Silver Ag)	0.2
鉈 (Thallium Tl)	1
釩 (p) (Vanadium V)	4
鋅 (Zinc Zn)	0.05

^a 靈敏度請參閱儀器操作手冊。

^b 使用 20 μL 注入體積。在原子化時，As 和 Se 吹除氣體之流量減慢（或暫停）。

^c 取自參考資料（二）。

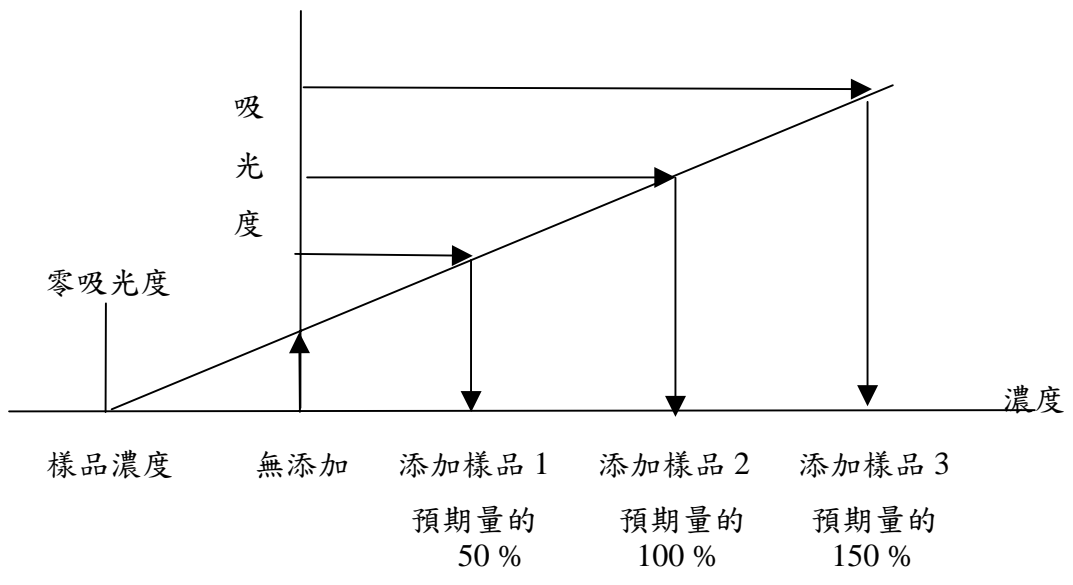
註：符號 (p) 代表使用經熱裂解的石墨管 (pyrolytic graphite tube)

表二 儀器參數

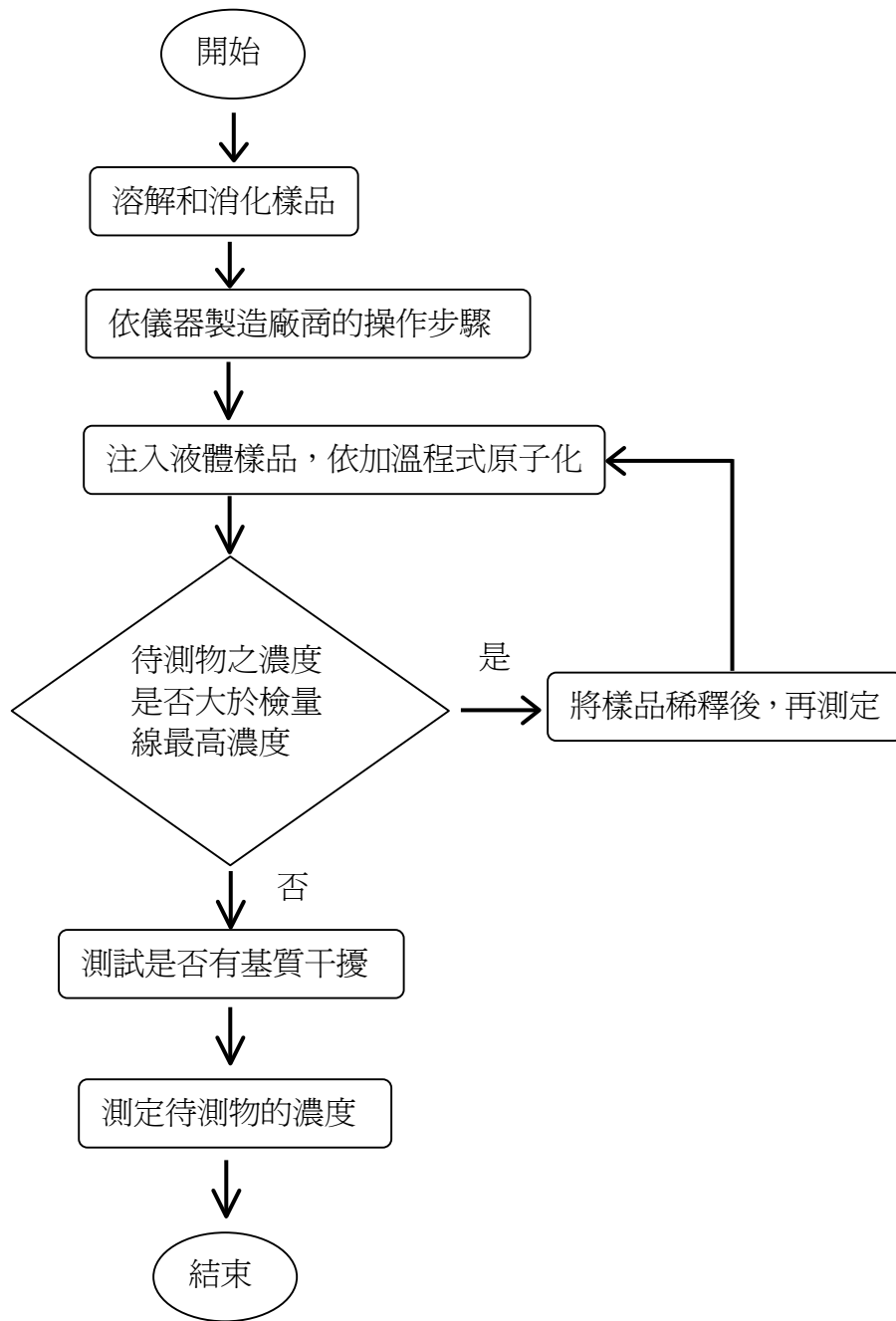
元素	波長 (nm)	攜帶氣體 ^a	附註
銻	<u>217.6</u> 、231.1	氫氣或氮氣	
砷	193.7	氫氣	
鉍	553.6	氫氣	不可使用氮氣
鉍	234.9	氫氣	
鎘	228.8	氫氣	
鉻	357.9	氫氣	不可使用氮氣
鈷	240.7	氫氣	
銅	324.7	氫氣或氮氣	
鐵	<u>248.3</u> 、248.8、 271.8、 302.1、 252.7	氫氣或氮氣	
鉛	<u>283.3</u> 、217.0	氫氣	
錳	<u>279.5</u> 、403.1	氫氣或氮氣	
鉬	313.3	氫氣	不可使用氮氣
鎳	<u>232.0</u> 、352.4	氫氣或氮氣	
硒	196.0	氫氣	
銀	328.1	氫氣	
鉈	276.8	氫氣或氮氣	
釩	318.4	氫氣	不可使用氮氣
鋅	213.9	氫氣或氮氣	

^a 也可使用氫氣/氮氣作為攜帶氣體，資料取自參考資料（二）。

註：若多於一個波長時，以劃底線者為首選。



圖一 標準添加曲線



圖二 石墨爐式原子吸收光譜法操作流程