

九十五年度

石墨爐原子吸收光譜法檢測重金屬 之技術與探討

撰寫單位：第六區管理處檢驗室

撰寫人員：鄭堡文

撰寫日期：九十五年一月至九十五年五月

目錄

一、緣起及目的	2
二、文獻回顧	2
三、研究方法	4
四、結果與討論	6
五、結論	9
六、參考文獻	10
表 1 PERKIN ELMER AA-800 砷分析條件	12
表 2 灰化溫度與原子化溫度之變化對測定 50ug/L 砷元素吸收值之影響	12
表 3 PERKIN ELMER AA-800 硒分析條件	13
表 4 灰化溫度與原子化溫度之變化對測定 100ug/L 硒元素吸收值之影響	13
表 5 PERKIN ELMER AA-800 鉛分析條件	14
表 6 灰化溫度與原子化溫度之變化對測定 50ug/L 鉛元素吸收值之影響	14
表 7 PERKIN ELMER AA-800 鎘分析條件	15
表 8 灰化溫度與原子化溫度之變化對測定 2 ug/L 鎘元素吸收值之影響	15
表 9 PERKIN ELMER AA-800 銻分析條件	16
表 10 灰化溫度與原子化溫度之變化對測定 100ug/L 銻元素吸收值之影響	16
圖 1 灰化溫度與原子化溫度之變化對測定 50ug/L 砷元素吸收值之影響	12
圖 2 灰化溫度與原子化溫度之變化對測定 100ug/L 硒元素吸收值之影響	13
圖 3 灰化溫度與原子化溫度之變化對測定 50ug/L 鉛元素吸收值之影響	14
圖 4 灰化溫度與原子化溫度之變化對測定 2 ug/L 鎘元素吸收值之影響	15
圖 5 灰化溫度與原子化溫度之變化對測定 100ug/L 銻元素吸收值之影響	16

一、緣起及目的

飲用水水質標準將九種重金屬列於影響健康之物質，依文獻得知其對人體造成之危害依不同金屬可能影響器官、肌肉、消化系統、神經系統等傷害，所以對水中重金屬之檢驗應謹慎與準確。目前檢驗重金屬之儀器有火焰式原子吸收光譜法(Flame AA)、石墨式原子吸收光譜法(GFAAS)、感應耦合電漿原子發射光譜法(ICP-OES)及感應耦合電漿質譜法(ICP-MS)，前處理一般有電熱板消化法及微波輔助酸消化法。本室因儀器設備及方法偵測極限適用性，分別以石墨式原子吸收光譜法檢測砷、硒、鉛、鎘及銻，感應耦合電漿原子發射光譜法檢測鋅、鉻、鋇、銀、銅及鎳，前處理以電熱板分別消化砷、硒及銻，微波輔助酸消化鉛、鎘、鋅、鉻、鋇、銀、銅及鎳。本研究乃針對石墨式原子吸收光譜法檢測砷、硒、鉛、鎘及銻，其目的有三：(一)、尋找最佳操作條件並與儀器原廠建議比較，(二)、以微波輔助酸消化法一起消化砷、硒、鉛、鎘及銻五種元素，檢測查核及添加回收率。(三)、樣品濁度小於 1NTU，不經消化處理，檢測五種元素查核及添加回收率。

二、文獻回顧

(一)、溫控程式(Temperature program)

在石墨爐原子吸收光譜法中，選擇最佳的石墨爐溫控程式是達成靈敏及準確分析的必要條件，而溫度選擇適當與否往往決定了分析所得到的結果。一般溫控程式包含了乾燥(Drying)、灰化(Ashing)、冷卻(Cooling)、原子化(Atomization)及最後的清除(Clean-up)等步驟。各步驟的作用說明如下：

1、乾燥：

選擇乾燥溫度一般會略高於溶劑的沸點，因樣品中含有大量的溶劑及水分或高揮發性的物質，乾燥的目的在於將樣品中溶劑予以蒸發去除，以避免在灰化過程中因溶劑

突沸造成樣品的噴濺，使得分析物逸失，影響分析結果之精密度與準確度。

2、灰化：

灰化的目的是去除複雜的樣品基質，在不便分析物逸失的前提下，灰化溫度的提高有助於樣品基質的去除，因基質去除較完全可避免在原子化的過程中大量基質揮發，造成靈敏度下降。此外，灰化溫度和所使用的修飾劑有關，使用修飾劑可將基質轉變為較易揮發的物種，則在較低的溫度即可達到降低背景值的目的；另一方面，如果所使用的修飾劑有穩定化合物的功能，則可使用較高的灰化溫度來去除樣品中的基質。

3、冷卻：

冷卻的目的為延後待測元素的原子化，使其發生在近乎等溫(Isothermal region)的環境中以增加方法的靈敏度。

4、原子化：

在此階段待測元素被原子化，而後吸收來自光源輻射以供分析。為延長石墨管的使用壽命及避免一些難以去除的基質在高溫揮發出來而提高背景值，因此在已達原子化溫度的前提下，原子化溫度的選擇是越低越好。

5、清除：

此時設定之溫度會較原子化之溫度為高，因清除的目的是為避免樣品基質殘留於石墨管中，而對下一個分析樣品造成干擾。有些時候會使用兩階段的清除步驟，以避免記憶效應的產生。

(二)、化學修飾劑(chemical modifier)

化學修飾劑的應用在石墨爐原子吸收光譜儀的分析技術上佔有相當重要的地位。因為它在直測多種樣品的微量金屬中，提供了一個靈敏、可信度高的方法。

添加修飾劑的主要目的有二個，其一是降低待測元素的揮發性，其二為增加基質揮發性，以期讓基質能提早揮發，避免在待測元素原子化時造成干擾，最後則為降低背景干擾，並提高偵測的靈敏度。因比在利用 GFAAS 作樣品的直測

分析時，若能加入適當的基質修飾劑，常可達到提高偵測的靈敏度，降低基質干擾。

常用的修飾劑有硝酸鎂($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)、Triton X-100、硝酸氫(NH_4NO_3)等，並再配合良好之加溫程式及背景校正。理論上應可獲得良好的分析結果。

根據文獻指出，鈀(Pd)與硝酸鎂為不錯的複合修飾劑，鈀是一個相當適當的修飾劑，鈀並不是石墨爐原子吸收光譜儀常測定的元素，不會有太大的背景吸收，且較不會傷害石墨管。

使用鈀為化學修飾劑時，分析物以溶液形式注入石墨管後，含在石墨爐溫控程式的乾燥過程中，吸附在鈀的表面，隨著石墨爐溫度的上升，鈀會慢慢熔化(melt)，分析物會擴散入鈀中與鈀生成強的化學鍵結(chemical bonding)，將分析物捕捉在鈀與金屬元素生成的合金中(alloy)，進而提高分析物的熱穩定性，在灰化過程中穩定分析物。

三、研究方法

(一)、實驗器材：

- 1、電熱板
- 2、微波消化爐：PERKIN ELMER WAVE 3000
- 3、石墨爐原子吸收光譜儀：PERKIN ELMER AA-800
- 4、燒杯及定量瓶：Pyrex 製
- 5、微量吸管：0.1~1mL 及 1~10mL
- 6、錶玻璃

(二)、試劑：

- 1、純水：18.2 M Ω -cm
- 2、濃硝酸：MERCK GR 級
- 3、濃鹽酸：MERCK GR 級
- 4、金屬儲備溶液：MERCK STANDARD，1000mg/L 及關東 STANDARD，1000mg/L
- 5、金屬標準溶液：以每升含 2.0mL 濃硝酸之試劑水稀釋各種金屬儲備溶液，配製成適當濃度。
- 6、修飾劑 1： $[0.005\text{mgPd}+0.003\text{mgMg}(\text{NO}_3)_2]/5\mu\text{L}$

7、修飾劑 2：[0.05mgNH₄H₂PO₄+0.003mgMg(NO₃)₂]/5uL

(三)、儀器設備暨操作：

1、微波消化爐：PERKIN ELMER WAVE 3000

每批次消化最多容納 16 個樣品，消化程式設定在使每個樣品約 10 分鐘內加熱到達 170±5°C，並在該溫度下維持加熱 10 分鐘。

2、石墨爐原子吸收光譜儀：PERKIN ELMER AA-800

(1)、燈管電流：砷 EDL 380mA、硒 EDL 260mA、鉛 HCL 10mA、
鎘 HCL 5mA 及銻 EDL 400mA。

(2)、分析波長：砷 193.7nm、硒 196.0nm、鉛 283.3nm、
鎘 228.8nm 及銻 217.6nm。

(3)、光路：砷、鉛、鎘及銻 0.7nm、硒 2.0nm

(4)、石墨管：Platform

(5)、信號型態：Zeeman corrected

(6)、計算方式：Peak Area

(四)、實驗方法及步驟：

1、最佳操作條件並與儀器原廠建議比較：

本實驗是以儀器建議條件為基礎，以灰化與原子化溫度改變時對固定濃度之影響改變，製成表格，並繪製成圖，進而尋找出各個元素最佳分析條件，再利用此條件做儀器之敏感度檢驗(sensitivity check)，並與儀器原廠建議比較，做為燈管及石墨管更新之參考。

2、微波輔助酸消化樣品，檢測回收率：

(1)、微波消化砷、硒、鉛、鎘及銻：

A、取 45 mL 經充分混合且均勻化之水樣，置於具有洩壓裝置之消化瓶中，加入 4 mL 濃硝酸及 1 mL 濃鹽酸消化液。

B、將樣品與消化液置入消化瓶後即予加蓋密封，將消化瓶置入微波消化裝置中，並連接消化瓶內溫度監控設備。

C、消化程式設定在使每個樣品約 10 分鐘內加熱到達 170 ±5 °C，並在該溫度下維持加熱 10 分鐘。

D、樣品消化完成後，當消化瓶冷卻至接近室溫時，轉鬆洩壓閥，使消化瓶中之氣體洩出。將消化後樣品倒入經酸洗過之容器內，若發現殘存有粒狀物時，則需靜置或利用離心及過濾等方法去除之。

E、將樣品倒入酸洗過之定量瓶內，以試劑水稀釋至刻度後，利用相關儀器分析方法進行檢測。

(2)、樣品檢測：

A、檢量線製備：

製備一空白和六個濃度的標準溶液，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。

B、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。將樣品分析所得的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。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。

3、小於 1NTU 樣品不經消化處理，檢測回收率：

同 2、微波輔助酸消化樣品，檢測回收率之(2)、樣品檢測步驟程序。

四、結果與討論

(一)、尋找最佳操作條件並與儀器原廠建議比較：

1、石墨爐原子吸收光譜儀測定時，其昇溫步驟分為乾燥、灰化、原子化及清除等四大步驟，但如何得到最大(或最佳)之吸收值，則取決於灰化與原子化溫度之設定是否適當，灰化溫度太高則元素在未原子化時就已經跑掉，灰化溫度太低則有基質干擾，原子化溫度太低則元素原子化不完全吸收值偏低，故儀器昇溫條件之建立為元素測定成敗之關鍵。

2、如儀器原廠值及實驗結果表 1~10 及圖 1~5，以砷為例，找尋灰化溫度，先固定原子化溫度為 2000°C，以 110

°C-130°C 去水乾燥，並以 500°C 逐步升溫，繪製各溫度狀態之吸收值，由圖形顯示吸收值之轉折點為 1300°C，取較適灰化溫度，則以低約 200°C 為其範圍。找尋原子化溫度，先固定灰化溫度為 1200°C，以 110°C-130°C 去水乾燥，並以 1500°C 逐步升溫，繪製各溫度狀態之吸收值，由圖形顯示吸收值之轉折點為 1800°C，取較適原子化溫度，則以高約 200°C 為其範圍。各元素最適灰化及原子化溫度範圍條件如下：

元素	灰化溫度範圍°C	原子化溫度範圍°C
砷	1100~1300	1800~2000
硒	1100~1300	1700~1900
鉛	800~1000	1300~1500
鎘	700~900	1100~1300
銻	1100~1300	1700~1900

3、儀器商建議各元素儀器敏感度檢驗(sensitivity check)需能達到原廠測值下限 20%以上，以儀器敏感度檢驗(sensitivity check)之濃度混合，As 50ug/L、Se 100ug/L、Pb 50ug/L、Cd 2ug/L、Sb 100ug/L，以各元素最適灰化及原子化溫度範圍做檢測，除硒低於儀器敏感度檢驗值下限 20%外，其餘皆能達到下限 20%以上。其值如下：

元素	濃度 ug/L	原廠測值 A-s	下限 20%A-s	測值 A-s
砷	50	0.1100	0.0880	0.1277~0.1302
硒	100	0.2000	0.1600	0.1438~0.1587
鉛	50	0.1500	0.1200	0.1210~0.1372
鎘	2	0.1300	0.1040	0.1171~0.1224
銻	100	0.1600	0.1280	0.1366~0.1429

(二)、微波輔助酸消化樣品，檢測查核及添加回收率：

1、因分析樣品中含有銻元素，消化液為加入 4 mL 濃硝酸及 1 mL 濃鹽酸，檢量線配製時於最後上機之標準液中

加入匹配的酸濃度，其檢測結果可得知線性相關係數為砷、硒、鉛、鎘及銻，皆能達到 0.995 以上，其值如下：

元素	砷	硒	鉛	鎘	銻
不同日期	0.99996	0.99923	0.99947	0.99904	0.99964
線性相關	0.99990	0.99957	0.99947	0.99755	0.99810
係數	0.99988	0.99787	0.99910	0.99698	0.99972

2、以不同檢量線廠牌之它牌金屬標準液，檢測各元素查核樣品回收率，皆能達到 90~100%之間；另以南化原水為基質配製乙個金屬樣品，檢測各元素添加樣品回收率，皆能達到 90~110%之間，其值如下：

元素	砷	硒	鉛	鎘	銻
不同日期查核回收率%	91.71	97.50	98.74	95.33	98.18
	98.06	104.80	103.26	98.33	109.22
	105.29	106.60	90.44	100.67	109.84
不同日期添加回收率%	106.47	94.40	104.44	107.00	100.41
	106.59	90.50	98.56	90.33	109.00
	103.18	91.27	91.37	96.67	104.44

(三)、小於 1NTU 樣品不經消化處理，檢測查核及添加回收率：

1、檢量線配製時以 0.2%硝酸溶液為稀釋液，其檢測結果可得知線性相關係數為砷、硒、鉛、鎘及銻，皆能達到 0.995 以上，其值如下：

元素	砷	硒	鉛	鎘	銻
不同日期	0.99992	0.99926	0.99832	0.99759	0.99979
線性相關	0.99996	0.99980	0.99918	0.99951	0.99964
係數	0.99956	0.99981	0.99975	0.99521	0.99810

2、以不同檢量線廠牌之它牌金屬標準液，檢測各元素查核樣品回收率，皆能達到 90~100%之間；另以南化清水為基質配製乙個金屬樣品，測量濁度為 0.46NTU，檢測各元素添加樣品回收率，皆能達到 90~110%之間，其值如下：

元素	砷	硒	鉛	鎘	銻
不同日期查核回收率%	91.50	105.13	105.70	97.00	105.09
	96.00	107.27	102.78	110.00	103.97
	101.64	101.07	105.04	101.67	91.38
不同日期添加回收率%	98.14	99.40	93.89	91.33	108.41
	104.71	97.13	107.71	106.33	92.62
	102.64	91.60	102.70	99.00	98.00

五、結論

- (一)、石墨爐原子吸收光譜儀於檢測樣品前，應先清潔石墨爐室，並預熱燈管使其光源穩定，HCL 燈管約 5 分鐘即可，EDL 燈管需 20 分鐘以上。將自動取樣器先調整至最佳位置，使取樣管注入石墨管口時勿碰觸石墨管周圍，且取樣管尖至石墨管內 L'VOV 平台約一取樣管水滴距離。樣品注入時不可產生結水滴狀，有此現象應重剪取樣管尖。
- (二)、此次實驗所得之各元素灰化及原子化溫度，和原廠建議值差異不大，但仍可做為本室以石墨爐原子吸收光譜法檢測重金屬樣品，其溫控程式設定之主要依據。惟石墨管是此法分析最重要之耗材，如能以最低又不影響數據準確性之原子化溫度，將有助於延長石墨管之使用壽命。
- (三)、石墨管會依其原子化次數增加，而減低其感度，各元素儀器敏感度檢驗，可以確認石墨管是否仍可使用。

此次實驗之敏感度除砷能比原廠建議值高外，鉛、鎘、銻達到下限 20%以上，但硒低於儀器檢驗值下限 20%。目前本室使用石墨爐原子吸收光譜法檢測重金屬樣品，是以銅做為性能測試之依據，其值須能達到原廠建議值 0.1300 下限 20%(0.1040)以上，但如果要改成以各元素做為性能測試之標準，則硒無法達到將造成判斷困擾。

- (四)、前處理改以微波輔助酸消化法，可減少以前以加熱板分別前處理砷、銻等時間及藥品之浪費，又實驗數據證實五種元素一起消化，其檢量線之相關係數皆可達 0.995 以上，且查核樣品及添加樣品其回收率皆能在 90~110%之間，由此證明互相並無干擾現象。
- (五)、小於 1NTU 樣品未經前處理，直測得之添加回收率，於值符合管制範圍。在自來水水樣中，清水及地下原水其濁度如小於 1NTU 時，可不需經前處理直測水樣，因前處理後酸度太強，對儀器易造成腐蝕損害。
- (六)、以石墨爐原子吸收光譜儀測定水中重金屬，所需時間約為感應耦合電漿原子發射光譜法(ICPOES)的 9 倍(以每支樣品讀取 3 次計)，且維護及耗材費用比較高，目前本室有 ICP 一台，已陸續將重金屬水樣移至 ICP 檢測，對於方法偵測極限偏高之檢項如鉛、鎘，則建議可利用超音波霧化器裝置以提升偵測能力。

六、參考文獻

The THGA Graphite Furnace : Techniques and Recommended Condition, Prekin-Elmer。

水中金屬元素萃取消化法－微波輔助酸消化法(NIEA W312.50C)，行政院環境保護署環境檢驗所水質檢驗方法。

水中金屬檢測方法－石墨爐式原子吸收光譜法(NIEA W303.51A)，行政院環境保護署環境檢驗所水質檢驗方法。

徐豪貝，利用多元素石墨爐原子吸收光譜儀直接且同時測定尿液中的鈹、鉛、鎘、硒、銻元素，國立清華大學化學研究所，碩士論文，2004 年。

張美鳳，曾芳裕重金屬技術建立-石墨爐原子吸收光譜儀法 (GFAAS)，環境檢驗所環境調查研究年報，1994， pp. 127-139。

表 1 PERKIN ELMER AA-800 砷分析條件

階段	溫度°C	昇溫時間 sec	持續時間 sec	氣體流量 mL/min
乾燥	110	5	30	250
乾燥	130	15	30	250
灰化	1200	10	20	250
原子化	2000	0	5	0
清除	2450	1	3	250

Matrix Modifier : [0.005mgPd+0.003mgMg(NO₃)₂]/5uL

Sensitivity Check : 50ug/L for 0.11 A-s

表 2 灰化溫度與原子化溫度之變化對測定 50ug/L 砷元素吸收值之影響

灰化溫度°C	吸收值	原子化溫度°C	吸收值
500	0.1254	1500	0.0083
700	0.1305	1700	0.0805
900	0.1298	1800	0.1163
1100	0.1307	1900	0.1217
1300	0.1300	2000	0.1280
1500	0.1206	2200	0.1293
1600	0.0409	2300	0.1280

灰化溫度改變時原子化溫度固定為 2000°C

原子化溫度改變時灰化溫度固定為 1200°C

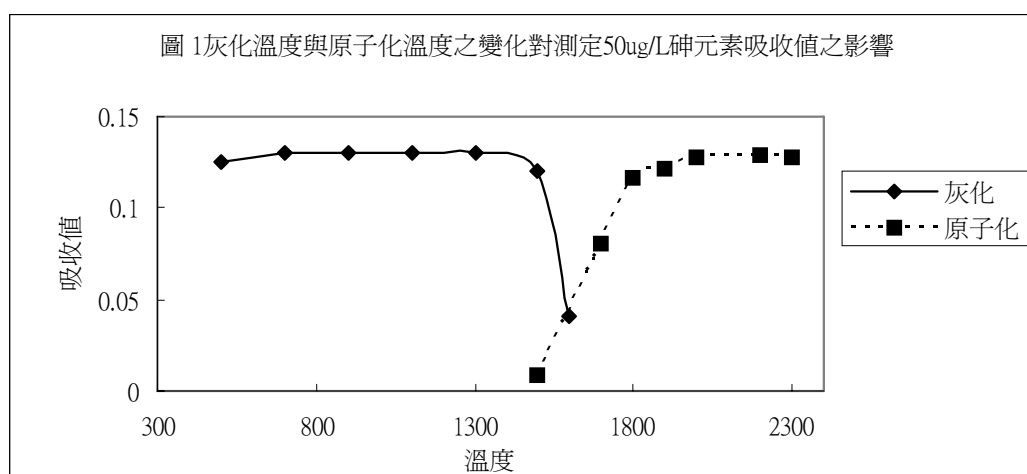


表 3 PERKIN ELMER AA-800 硒分析條件

階段	溫度 $^{\circ}\text{C}$	昇溫時間 sec	持續時間 sec	氣體流量 mL/min
乾燥	110	5	30	250
乾燥	130	15	30	250
灰化	1300	10	15	250
原子化	1900	0	4	0
清除	2450	1	3	250

Matrix Modifier : $[0.005\text{mgPd}+0.003\text{mgMg}(\text{NO}_3)_2]/5\mu\text{L}$

Sensitivity Check : $100\mu\text{g/L}$ for 0.20 A-s

表 4 灰化溫度與原子化溫度之變化對測定 $100\mu\text{g/L}$ 硒元素吸收值之影響

灰化溫度 $^{\circ}\text{C}$	吸收值	原子化溫度 $^{\circ}\text{C}$	吸收值
800	0.1769	1400	0.0483
1000	0.1805	1600	0.1482
1200	0.1795	1700	0.1847
1300	0.1721	1800	0.1724
1400	0.1431	1900	0.1721
1500	0.0486	2000	0.1509
1600	0.0094	2200	0.1344

灰化溫度改變時原子化溫度固定為 1900°C

原子化溫度改變時灰化溫度固定為 1300°C

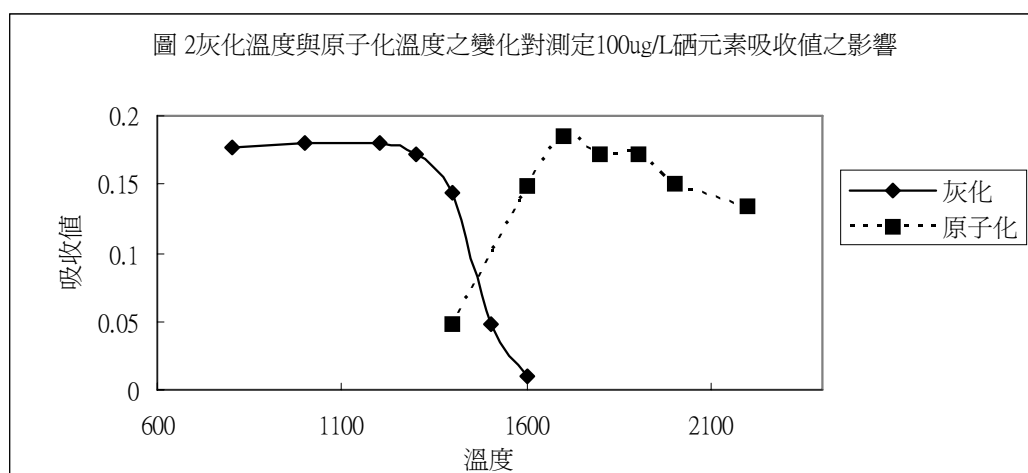


表 5 PERKIN ELMER AA-800 鉛分析條件

階段	溫度°C	昇溫時間 sec	持續時間 sec	氣體流量 mL/min
乾燥	110	5	30	250
乾燥	130	15	30	250
灰化	850	10	15	250
原子化	1500	0	4	0
清除	2450	1	3	250

Matrix Modifier : [0.05mgNH₄H₂PO₄+0.003mgMg(NO₃)₂]/5uL

Sensitivity Check : 50ug/L for 0.15 A-s

表 6 灰化溫度與原子化溫度之變化對測定 50ug/L 鉛元素吸收值之影響

灰化溫度°C	吸收值	原子化溫度°C	吸收值
400	0.1391	1000	0.0004
600	0.1397	1200	0.1101
800	0.1458	1300	0.1402
900	0.1459	1400	0.1462
1000	0.1422	1500	0.1334
1100	0.1150	1600	0.1345
1200	0.0420	1800	0.1212

灰化溫度改變時原子化溫度固定為 1500°C

原子化溫度改變時灰化溫度固定為 850°C

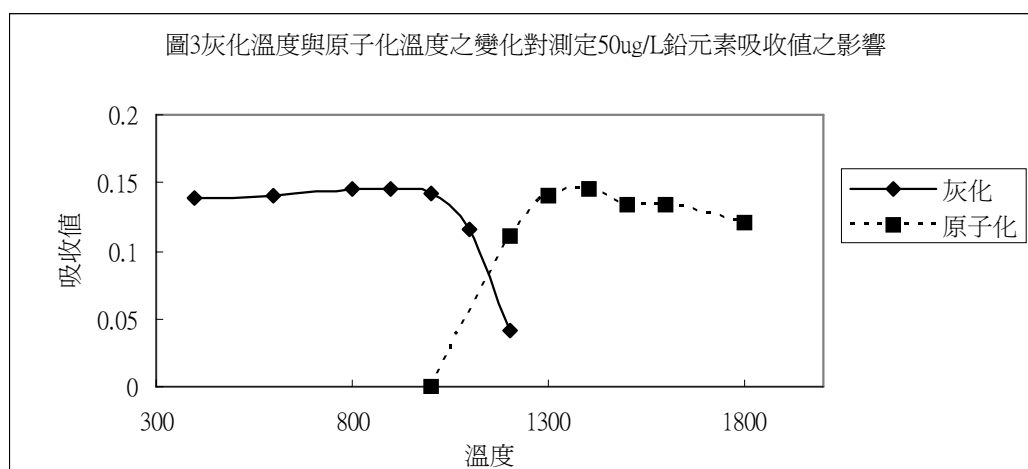


表 7 PERKIN ELMER AA-800 鎘分析條件

階段	溫度 $^{\circ}\text{C}$	昇溫時間 sec	持續時間 sec	氣體流量 mL/min
乾燥	110	5	30	250
乾燥	130	15	30	250
灰化	700	10	15	250
原子化	1400	0	5	0
清除	2450	1	3	250

Matrix Modifier : [0.05mgNH₄H₂PO₄+0.003mgMg(NO₃)₂]/5uL

Sensitivity Check : 2 ug/L for 0.13 A-s

表 8 灰化溫度與原子化溫度之變化對測定 2 ug/L 鎘元素吸收值之影響

灰化溫度 $^{\circ}\text{C}$	吸收值	原子化溫度 $^{\circ}\text{C}$	吸收值
400	0.1021	1000	0.0985
600	0.1143	1100	0.1310
700	0.1112	1200	0.1298
800	0.1093	1300	0.1212
900	0.1019	1400	0.1128
1000	0.0000	1500	0.1102

灰化溫度改變時原子化溫度固定為 1400 $^{\circ}\text{C}$

原子化溫度改變時灰化溫度固定為 700 $^{\circ}\text{C}$

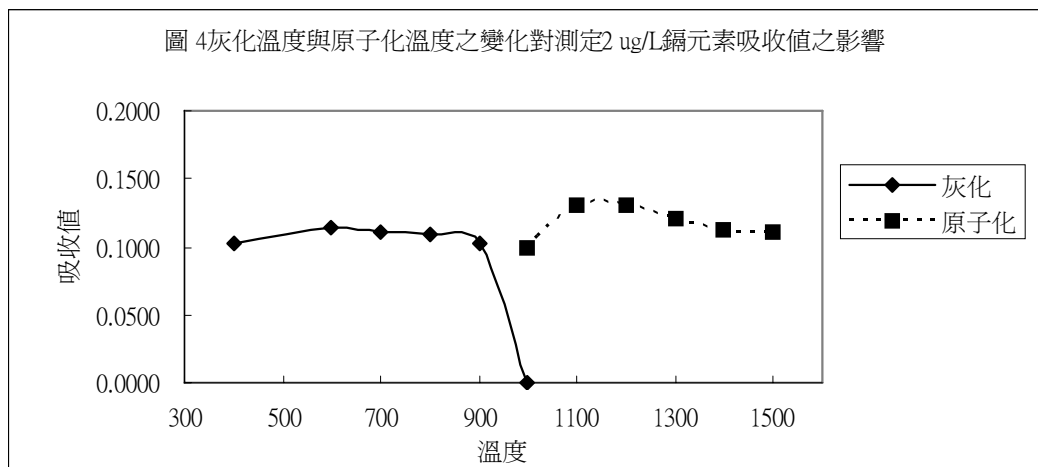


表 9 PERKIN ELMER AA-800 銻分析條件

階段	溫度℃	昇溫時間 sec	持續時間 sec	氣體流量 mL/min
乾燥	110	5	30	250
乾燥	130	15	30	250
灰化	1300	10	15	250
原子化	1900	0	5	0
清除	2450	1	3	250

Matrix Modifier : [0.005mgPd+0.003mgMg(NO₃)₂]/5uL

Sensitivity Check : 100ug/L for 0.16 A-s

表 10 灰化溫度與原子化溫度之變化對測定 100ug/L 銻元素吸收值之影響

灰化溫度℃	吸收值	原子化溫度℃	吸收值
800	0.1769	1400	0.0483
1000	0.1805	1600	0.1482
1200	0.1795	1700	0.1847
1300	0.1721	1800	0.1724
1400	0.1431	1900	0.1721
1500	0.0486	2000	0.1509
1600	0.0094	2200	0.1344

灰化溫度改變時原子化溫度固定為 1900℃

原子化溫度改變時灰化溫度固定為 1300℃

