

# 火焰式原子吸收光譜法

中華民國 101 年 7 月 31 日環署檢字第 1010065302 號公告  
自中華民國 101 年 8 月 31 日生效  
NIEA M111.01C

## 一、方法概要

樣品前處理後之消化液經霧化後，由載流氣體送入火焰中，在適當火焰條件下進行原子化。由中空陰極燈管或無電極放電燈管所產生的特性光，穿過火焰時被原子化後之特定金屬元素所吸收，經由單光分光器處理後，由偵測器測量特定波長的強度，再換算求得樣品中待測金屬元素的濃度。

## 二、適用範圍

本方法適用於飲用水處理藥劑、事業廢棄物毒性特性溶出程序 (TCLP) 萃出液、土壤、底泥、污泥及其他廢棄物中鋁 (Al)、銻 (Sb)、鋇 (Ba)、鉍 (Be)、鎘 (Cd)、鈣 (Ca)、鉻 (Cr)、鈷 (Co)、銅 (Cu)、鐵 (Fe)、鉛 (Pb)、鋰 (Li)、鎂 (Mg)、錳 (Mn)、鉬 (Mo)、鎳 (Ni)、銱 (Os)、鉀 (K)、銀 (Ag)、鈉 (Na)、銦 (Sr)、鉍 (Tl)、錫 (Sn)、釩 (V) 及鋅 (Zn) 之分析 (註 1)。在分析其金屬總量或酸可溶出金屬之前，則都必須要先經過消化。欲分析溶解元素時，若樣品已經經過過濾與酸化，則不需消化 (註 2)。

## 三、干擾

- (一) 物理干擾：樣品中若存在高濃度的溶解性固體，會造成非原子吸收之光散射效應或分子吸收現象，會使吸收值變大而造成正誤差。當此種物理干擾現象發生時，可使用背景校正以獲得較準確之測值。
- (二) 化學干擾：當火焰的溫度無法使分子分解成原子，或分解之原子會因隨後發生的氯化反應而形成分子態化合物，以致無法吸收入射的特性光時，即會發生化學干擾。化學干擾可藉由將分析物與干擾物質分離而消除 (註 3)。
- (三) 離子化干擾：當火焰溫度太高使得中性待測原子被游離出一個電子而產生帶正電的離子，所發生的離子化干擾。此種干擾通常可藉由標準品與樣品溶液中加入過量比待測元素更易游離化的元

素，如鉀、鈉、鋰或銫等加以去除。

(四) 光譜干擾：當樣品中非待測元素的吸收波長落在待測元素吸收光譜線寬間會產生光譜干擾，此時因干擾元素對原子吸收訊號的貢獻，使分析結果會偏高。如使用多元素燈管時，有可能會因燈管電極上塗佈的其他元素，或電極中不純物所放射出之特性光，與樣品中其他元素作用，而使得分析結果出現誤差現象。一般而言，可利用減少狹縫寬度的方式來降低此類干擾。

(五) 其它干擾：樣品中黏滯性差異或高濃度之溶解性或懸浮性固體會改變吸入噴霧速率而造成誤差。

(六) 特定元素的干擾

1. 鋁：在笑氣/乙炔焰中，鋁的游離高達 15 %。為避免此干擾，可於每 100 mL 樣品中加入 2 mL 氯化鉀溶液減少此干擾。
2. 銻：鉛 (1000 mg/L) 會在共振光譜線 217.6 nm 對銻產生光譜干擾，此時應選用 231.1 nm 共振光譜線。過量的銅、鎳 (或其他可能造成干擾元素) 及酸，均會干擾銻的分析，若樣品含有此種類型的基質，則標準品與樣品必須基質匹配 (matrix match)，或改用笑氣/乙炔焰進行分析。
3. 鋇：鋇在笑氣/乙炔焰中會明顯地游離，導致靈敏度顯著下降，可於每 100 mL 樣品中加入 2 mL 氯化鉀溶液減少此干擾。另外因為鈣在鋇的分析波長位置有強的發射，所以設定中空陰極燈管的較高電流值及使用較窄的光譜頻寬以去除干擾。
4. 鉍：當鋁的濃度大於 500 ppm 時會抑制鉍的吸收，添加 0.1 % 氟可有效減少此干擾。高濃度鎂及矽也會造成類似問題，需使用標準添加法進行分析。
5. 鈣：會生成穩定的含氧陰離子 (oxyanions) 的元素皆會與鈣產生錯合，在樣品中加入鑰可減少此干擾。
6. 鉻：當樣品中的鹼金屬含量高於標準品時，鉻會產生離子化干擾，可於每 100 mL 樣品中加入 2 mL 氯化鉀溶液減少此干擾。
7. 鎂：會生成穩定的含氧陰離子的元素 (如磷、硼、矽、鉻、硫、鈦、鈦、鋁等) 皆會與鎂錯合而產生干擾，在樣品中加入鑰可減

少此干擾。

8. 鉬：在笑氣/乙炔焰中受鈣、鋇、硫酸根離子及鐵的干擾很嚴重，可於每 100 mL 樣品中加入 2 mL 硝酸鋁溶液減少此干擾。
9. 鎳：會受高濃度的鐵、鈷或鉻干擾，需使用基質匹配法或改用笑氣/乙炔氧化焰進行分析。鎳在 232.14 nm 處的非感應 (non - response) 譜線會使得中間至高點的濃度範圍的檢量線呈非線性，需稀釋樣品或使用 352.4 nm 譜線進行分析。
10. 鐵：因為鐵具有揮發性，標準品必須每天配製，且必須對樣品製備技術是否適用於待測樣品基質進行確認。
11. 鉀：在笑氣/乙炔焰或其他高溫焰 ( $> 2800^{\circ}\text{C}$ ) 中，鉀會部分游離而間接影響吸收靈敏度。樣品中其他鹼金屬鹽類會減少鉀的游離，因而增強分析訊號。若鈉對鉀的比率小於 10，鈉的游離抑制效應會很小。鈉所造成的提高效應可在樣品及標準品加入超量的鈉 ( $1,000\ \mu\text{g}/\text{mL}$ ) 的方式使其穩定。若需要更強抑制游離化，則需考慮添加銫。
12. 銀：硝酸銀溶液對光有敏感性，所以銀容易還原鍍在容器壁內，故需貯存於暗色瓶中。建議儲備標準溶液濃度應在 2 ppm 以下，且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 : HNO<sub>3</sub> 的儲備溶液，或每天配製標準品，以避免沈澱。
13. 鋇：加入氯化鏷可控制矽、鋁及磷酸鹽所引起的化學干擾；加氯化鉀可抑制鋇的游離。每 10 mL 樣品中加入 1 mL 氯化鏷 / 氯化鉀溶液可減少此干擾。
14. 鈦：當高濃度的鋁或鈦、或鈹、鉻、鐵、醋酸、磷酸、界面活性劑、清潔劑、或有鹼金屬存在時，可能會產生干擾，可於每 100 mL 樣品中加入 2 mL 硝酸鋁溶液減少此干擾。
15. 鋅：當高濃度的矽、銅或磷酸鹽存在時，可能會產生干擾，可加入鋇 ( $1,500\ \text{mg}/\text{L}$ ) 以去除銅及磷酸鹽所造成的干擾。

#### 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，且可提供與電腦或繪圖介面。

- (二) 燃燒頭：應使用儀器商所建議的燃燒頭，某特定元素需要笑氣燃燒頭。無論任何情況下，乙炔/空氣燃燒頭不得使用乙炔/笑氣焰。
- (三) 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。其他能符合本方法的績效準則的燈管型式皆可使用。
- (四) 圖形顯示及記錄器：火焰分析時建議使用記錄器，可記錄及辨識分析上的問題，如偏移、原子化不全、碳化過程的漏失、靈敏度改變、尖峰訊號等。
- (五) 移液管或微量移液管。
- (六) 減壓閥：利用適當的閥以保持燃料及氧化劑的供應高於儀器的正常所需的操作壓力。
- (七) 分析天平：可精秤至 0.1 mg 者。

## 五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測元素之去離子水，比電阻值  $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。
- (二) 一般試劑：所有用於分析的試劑皆應使用試藥級藥品，亦可使用其他等級的試劑，惟需確認純度夠高，不會降低分析的準確度。
  1. 濃硝酸。
  2. 硝酸 (1:1)：加入 500 mL 濃硝酸於約 400 mL 試劑水中，以試劑水稀釋至 1 L。
  3. 濃鹽酸。
  4. 鹽酸 (1:1)：加入 500 mL 濃鹽酸於約 400 mL 試劑水中，以試劑水稀釋至 1 L。
- (三) 標準儲備溶液：可自行以高純度之金屬(純度至少為 99.99~99.999%) 配製而得，或購買具可追溯濃度確認證明文件之市售標準儲備溶液。

- (四) 氯化鉀溶液：於 80 mL 試劑水中溶解約 9.5 g 氯化鉀 (KCl)，以試劑水稀釋至 100 mL。
- (五) 硝酸鋁溶液：於 150 mL 試劑水中溶解 139 g 硝酸鋁 ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )，加熱幫助溶解後，冷卻並稀釋至 200 mL。
- (六) 氧化釧 / 氯化鉀溶液：以約 50 mL 濃鹽酸溶解 11.73 g 氧化釧 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 及 1.91 g 氯化鉀，冷卻至室溫後，再以試劑水稀釋至 100 mL。注意：反應很激烈，攪拌時需緩慢、少量地加入酸，以控制反應速率。
- (七) 空氣：以空氣壓縮機或空氣鋼瓶供給，經適當過濾裝置除去油份、水份及其它物質。
- (八) 笑氣 ( $\text{N}_2\text{O}$ )：商品級，為避免儀器開啟或關閉時導致笑氣-乙炔回流引起爆炸，儀器需有避免反應器結凍的設備或使用氣體自動控制裝置。
- (九) 乙炔：商品級，鋼瓶壓力在  $7 \text{ kg/cm}^2$  以上，為避免鋼瓶內做為溶劑之丙酮流出，在乙炔鋼瓶之壓力低於 689 kPa (或 100 psi) 時應更新乙炔氣體。

## 六、採樣與保存

樣品採集必須視樣品種類，分別依據「事業廢棄物採樣方法(NIEA R118)」、「土壤採樣方法(NIEA S102)」、「底泥採樣方法(NIEA S104)」或其他相關規定執行，所採集樣品必須具有代表性。

## 七、步驟

- (一) 因水溶性及固體廢棄物的基質複雜性及變異性，通常必須經過適當之前處理。固體、污泥及懸浮物質在分析前必須先加以溶解，此程序隨因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「重金屬檢測方法總則 NIEA M103」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) 所有原子吸收光譜需執行適當的背景校正。
- (三) 依儀器製造廠商提供之操作說明文件進行儀器設定校正或操作，

並以品管樣品及真實樣品進行操作條件之準確度與精密度驗證後，始得進行樣品之檢測。各元素分析時之儀器參數參考如表一。

## 八、結果處理

(一) 溶液中金屬濃度以下式計算：

$$\text{溶液中金屬濃度} (\mu\text{g/L 或 mg/L}) = A \times f$$

A：從檢量線算得之金屬濃度 ( $\mu\text{g/L}$  或  $\text{mg/L}$ )

f：稀釋倍數

(二) 固體樣品所有濃度皆以重量為基礎，若以乾重樣品分析時，須考量固體水分含量百分比。

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

其中：A：由檢量線算得之處理後樣品中金屬濃度 ( $\text{mg/L}$ )

V：處理後樣品之最終體積 (L)

W：樣品重 (kg)

f：稀釋倍數

## 九、品質管制

品質管制請參見各檢測方法之規定，如無規定則依下列方式執行。

(一) 檢量線：檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。檢量線製作完成應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品確認，其相對誤差值應在  $\pm 10\%$  以內。

(二) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行一次檢量線查核，以檢量線中間濃度附近的標準溶液進行，其相對誤差值應在  $\pm 10\%$  以內。

(三) 空白樣品分析：每 10 個樣品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) 重複樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行一次重複

分析，相對差異百分比應在 20% 以內。

(五) 查核樣品分析：每 10 個或每一批次之樣品至少執行一個查核樣品分析，回收率應在 80~120% 範圍內。

(六) 添加樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行一次添加樣品分析，回收率應在 80~120% 範圍內。

## 十、精密度與準確度

略。

## 十一、參考資料

(一) U.S.EPA, Flame Atomic Absorption Spectrophotometry. Method 7000B, February. 2007.

(二) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd ed., Method 3111 A, B, C, D and E, pp. 3-14~3-23, Washington, D.C., USA, 2012.

(三) 行政院環境保護署，品質管制指引 (NIEA PA-101-107)，中華民國 93 年。

註 1：非本方法所列舉之元素或樣品型態，只要這些元素在基質中的濃度所展現的方法成效（參見九、品質管制）與所列元素及基質者相同，亦可用本方法進行分析。

註 2：若樣品不經消化，將無法檢測出有機金屬類。

註 3：加入鏷 (La) 可消除磷酸鹽對鎂、鈣及鋇測定的干擾；加入鈣可消除矽對錳測定的干擾。混合的乙炔/笑氣有助於避免難分解性 (refractory) 化合物的形成所造成的干擾。

表一 各元素分析時之儀器參數

元素	波長 (nm)	燃料	氧化劑	火燄型式
Al	324.7	乙炔	笑氣	還原焰
Sb	<u>217.6</u> 、231.1	乙炔	空氣	氧化焰
Ba	553.6	乙炔	笑氣	還原焰
Be	234.9	乙炔	笑氣	還原焰
Cd	228.8	乙炔	空氣	氧化焰
Ca	422.7	乙炔	空氣	依儀器操作條件而定
Cr	357.9	乙炔	笑氣	還原焰
Co	240.7	乙炔	空氣	氧化焰
Cu	324.7	乙炔	空氣	氧化焰
Fe	<u>248.3</u> 、248.8、271.8、 302.1、252.7	乙炔	空氣	氧化焰
Pb	<u>283.3</u> 、217.0	乙炔	空氣	氧化焰
Li	670.8	乙炔	空氣	氧化焰
Mg	285.2	乙炔	空氣	氧化焰
Mn	<u>279.5</u> 、403.1	乙炔	空氣	依儀器操作條件而定
Mo	313.3	乙炔	笑氣	還原焰
Ni	<u>232.0</u> 、352.4	乙炔	空氣	氧化焰
Os	290.0	乙炔	笑氣	還原焰
K	766.5	乙炔	空氣	氧化焰
Ag	328.1	乙炔	空氣	氧化焰
Na	589.6	乙炔	空氣	氧化焰
Sr	460.7	乙炔	空氣	氧化焰
Ti	276.8	乙炔	空氣	氧化焰
Sn	286.3	乙炔	笑氣	還原焰
V	318.4	乙炔	笑氣	還原焰
Zn	213.9	乙炔	空氣	氧化焰

註：若多於一個波長，以具底線者為首選。