

水中微量元素檢測方法—感應耦合電漿質譜法

中華民國 104 年 3 月 5 日環署檢字第 1040017500 號公告
自中華民國 104 年 6 月 15 日生效
NIEA W313.53B

一、方法概要

本方法係利用感應耦合電漿質譜儀 (Inductively coupled plasma-mass spectrometer, ICP-MS) 檢測水樣中金屬及微量元素。利用適當之霧化器 (Nebulizer) 將待測樣品溶液先經霧化處理後，藉由載送氣流輸送，將所形成含待分析元素之氣膠 (Aerosol) 輸送至電漿中，經由一系列去溶劑、分解、原子化/離子化等反應，將待分析元素形成單價正離子，再透過真空界面傳輸進入質譜儀 (Mass spectrometer)，藉由質量分析器 (Mass-analyzer) 將各特定質荷比 (Mass-to-charge ratios) 之離子予以解析後，以偵測系統加以偵測，來進行元素之定性及定量工作。

二、適用範圍

- (一) 本方法適用於飲用水、飲用水水源、地面水體、放流水、地下水及廢(污)水中之鋁 (Al)、砷 (As)、硒 (Se)、銻 (Sb)、鋇 (Ba)、鈹 (Be)、鎘 (Cd)、鉻 (Cr)、鈷 (Co)、銅 (Cu)、鉛 (Pb)、鎳 (Ni)、銀 (Ag)、鉍 (Tl)、汞 (Hg)、釩 (V)、鋅 (Zn)、鐵 (Fe)、錳 (Mn)、鉬 (Mo)、釷 (Th)、鎳 (Ga)、銦 (In)、鉑 (Pt)、鍮 (Ge)、鋯 (Zr) 及鈾 (U) 等元素分析。國內某單一實驗室所測得之方法偵測極限如表八 (註 1)。
- (二) 若使用本方法分析未列舉之元素，分析者必須對分析數據之精密程度及準確度進行驗證，監控潛在之干擾並採取必要措施以確保數據品質。
- (三) 本方法因涉及複雜基質樣品之分析檢測工作，故在使用本方法時，分析人員必須充分瞭解質譜量測技術並有能力解決不同形式之化學及物理干擾問題。
- (四) 對於基質複雜之樣品溶液，通常可採用稀釋法、標準添加法或基質匹配法 (Matrix-matching) 等方式進行定量測定之工作。

三、干擾

- (一) 同重元素干擾 (Isobaric elemental interferences) 係因不同元素之

同位素形成相同整數質荷比 (Nominal mass-to-charge ratio) 之單價或二價離子，而無法被 ICP-MS 質譜解析所造成。表一是本方法為避開上述干擾 (除了 ^{98}Mo 與 ^{82}Se 仍會有 ^{98}Ru 與 ^{82}Kr 的干擾)，所建議使用質量之同位素。若為了達到更高的感度而選擇表一其他自然豐度 (Natural abundance) 較大之同位素，可能會產生一種或更多之同重素干擾。此類干擾可使用數學方程式來校正，包括量測干擾元素之另一同位素，再由分析訊號扣除所對應之訊號。在報告中必須紀錄使用何種同位素比例之數學方程式，並且在使用前必須演算其正確性。

(二) 豐度靈敏度 (Abundance sensitivity) 係表示一質量波峰之峰翼 (Wing) 對鄰近質量訊號之貢獻程度。當待分析元素之同位素附近出現高量其他元素之同位素訊號時，可能發生波峰重疊干擾。當所測定之樣品發生此類干擾時，可利用提高解析度、基質分離、使用其他分析同位素或選用他種儀器分析方法等方式來避免干擾發生。

(三) 同重多原子離子干擾 (Isobaric polyatomic ion interferences, 或稱同重複合離子干擾) 係因多個原子所形成之離子與待測物之同位素具有相同之整數質荷比，而無法由 ICP-MS 解析。例如， $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 對 $^{75}\text{As}^+$ 及 $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ 對 $^{114}\text{Cd}^+$ 同位素檢測干擾。大部分文獻上已證實影響 ICP-MS 檢測之同重多原子離子干擾如表二所示。校正此干擾方法可由文獻中查得自然界存在之同位素豐度，或藉由調整標準溶液濃度，使儀器測得淨同位素訊號之變異數小於 1% 等方式，精確地求得干擾校正係數 (註 2)。由於 ^{35}Cl 的自然豐度為 75.77%，是 ^{37}Cl 自然豐度 24.23% 的 3.13 倍，因此樣品溶液中氯基質對砷之同重分子干擾，可依下列方程式進行校正。

$$^{75}\text{As} \text{ 訊號的校正公式} = m/z \text{ 75 訊號} - 3.13 \times [^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl} (m/z \text{ 77 訊號})]$$

若考量 $m/z \text{ 77}$ 訊號有 ^{77}Se 的貢獻，可以 ^{82}Se 的訊號來校正， ^{77}Se 的自然豐度為 7.63%，是 ^{82}Se 自然豐度 8.73% 的 0.874 倍，故校正方程式可改寫成：

$$\begin{aligned} ^{75}\text{As} \text{ 訊號的校正公式} &= m/z \text{ 75 訊號} - 3.13 \times [^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl} (m/z \text{ 77 訊號}) - 0.874 \times ^{82}\text{Se} (m/z \text{ 82 訊號})] \\ &= m/z \text{ 75 訊號} - 3.13 \times ^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl} (m/z \text{ 77} \end{aligned}$$

$$\text{訊號}) + 2.74 \times {}^{82}\text{Se} (\text{m/z } 82 \text{ 訊號})$$

但有時樣品中會有 Kr 存在，若同時將 ${}^{82}\text{Kr}$ 考慮進來，在 Kr 在 m/z 82 訊號可以 ${}^{83}\text{Kr}$ 進行校正，因 ${}^{82}\text{Kr}$ 與 ${}^{83}\text{Kr}$ 之自然豐度比值為 1.008 (11.58%/11.49%)，故校正方程式可表示成：

$$\begin{aligned} {}^{75}\text{As} \text{ 訊號的校正公式 (註 3)} &= \text{m/z } 75 \text{ 訊號} - 3.13 \times {}^{40}\text{Ar}{}^{37}\text{Cl} \\ &\quad (\text{m/z } 77 \text{ 訊號}) + 2.74 \times [{}^{82}\text{Se} \\ &\quad (\text{m/z } 82 \text{ 訊號}) - 1.008 \times {}^{83}\text{Kr} \\ &\quad (\text{m/z } 83 \text{ 訊號})] \\ &= \text{m/z } 75 \text{ 訊號} - 3.13 \times {}^{40}\text{Ar}{}^{37}\text{Cl} \\ &\quad (\text{m/z } 77 \text{ 訊號}) + 2.74 \times {}^{82}\text{Se} \\ &\quad (\text{m/z } 82 \text{ 訊號}) - 2.76 \times {}^{83}\text{Kr} \\ &\quad (\text{m/z } 83 \text{ 訊號}) \end{aligned}$$

在 As 訊號 (m/z 75) 的校正過程中， ${}^{38}\text{Ar}{}^{37}\text{Cl}^+$ 訊號只有 ${}^{40}\text{Ar}{}^{35}\text{Cl}^+$ 訊號的 0.06%，因此可予以忽略。

以同樣地方式推導，

$$\begin{aligned} {}^{114}\text{Cd} \text{ 訊號的校正公式 (註 4)} &= \text{m/z } 114 \text{ 訊號} - 0.027 \times {}^{118}\text{Sn} \\ &\quad (\text{m/z } 118 \text{ 訊號}) - 1.63 \times \\ &\quad {}^{92}\text{Mo}{}^{16}\text{O} (\text{m/z } 108 \text{ 訊號}) \end{aligned}$$

此公式最後兩項用以校正 ${}^{114}\text{Sn}^+$ 或 ${}^{98}\text{Mo}{}^{16}\text{O}^+$ 之干擾。

由於儀器設計日新月異，此干擾亦可藉由質量分析器前之化學或碰撞反應室等相關設計消除。

- (四) 物理性干擾之發生不但與樣品霧化和傳輸過程有關，亦與離子傳送效率有關。大量樣品基質存在會導致樣品溶液之表面張力或黏度改變，進而造成樣品溶液霧化和傳輸效率改變，使分析訊號出現抑制或增加。另外，分析訊號強度亦會因測定過程中，樣品溶液中大量溶解性固體沉積在霧化器噴嘴和取樣錐 (Sampling cone) 洞孔而降低，因此，樣品溶液中總溶解性固體含量宜小於 0.2% (2000 mg/L)，如此才能有效避免溶解性固體之影響。由於上述物理性干擾發生時，內標準品及待分析元素訊號的變化程度相同，因此，可以利用添加內標準品方式來校正物理性干擾。但當樣品中存在之基質濃度極高，且造成內標準品訊號發生顯著抑制現象時，樣品溶液可經適當稀釋後，再重新檢測以避免上述物理性干擾。

- (五) 記憶干擾或跨次干擾 (Carry-over) 問題常發生於連續分析濃度差異甚大之樣品或標準溶液時，樣品中待分析元素沉積並滯留在真空介面、噴霧腔或霧化器上所致，可藉由延長樣品間洗滌時間來避免此類干擾效應發生。
- (六) 標準液配製和樣品前處理時必須使用高純度酸液來降低分析空白值。上機測定時，樣品溶液中硝酸濃度必須控制在少於 2%，以降低真空介面裝置之損壞程度，並且減少各式同重多原子離子干擾。此外，當樣品溶液中含有鹽酸和硫酸時，多原子離子干擾問題亦會較為嚴重。
- (七) 七、步驟 (一) 2 中所述可回收總量分析樣品之熱板消化步驟，並不適用於分析揮發性有機汞化合物，然而若為濁度小於 1 NTU 之飲用水，採用直接分析 (Direct analysis) 方式，可測定無機汞與有機汞之總量，惟樣品與標準溶液中需添加金，以避免記憶干擾。
- (八) 當水樣中含有氯離子時，銀僅微溶於水中，除非含有足夠量之氯離子，使銀形成可溶性氯錯化合物，因此於檢測溶解量分析樣品中銀或採直接分析方式測定銀時，常會發生添加樣品回收率偏低情形，故建議於分析銀時，樣品先經消化前處理。七、步驟 (一) 2 中所述之熱板消化步驟，可檢測水中銀濃度至 0.1 mg/L，若水樣中含有更高濃度之銀時，需先適當稀釋使銀濃度小於 0.1 mg/L。

四、設備及材料

(一) 感應耦合電漿質譜儀

分析訊號之解析度在 10% 波峰高度之寬度必須小於 1 amu。量測質量範圍必須涵蓋 6 至 240 amu，並提供同重素干擾校正及內標準校正 (Internal standardization) 等功能。霧化氣流量及樣品溶液導入方式建議配合流量控制器 (Mass flow controller) 及蠕動泵的使用，以精確控制樣品溶液導入效率。

(二) 高純度氫氣供應裝置，氫氣純度等級 99.99%。

(三) 加熱板或適當之加熱消化裝置。

五、試劑

(一) 試劑水：比電阻 $\geq 18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 之超純水。

(二) 一般試劑

試劑中若含有不純物會嚴重影響分析結果之準確性及精密度，因此在本方法中使用的各種試劑，均為超純級（Ultra high-purity grade）或經確認合乎品質要求之其他等級試劑。

1. 濃硝酸（比重 1.41）。
2. 硝酸（1：1）：加入 500 mL 濃硝酸於 400 mL 試劑水中，以試劑水稀釋至 1 L。
3. 濃鹽酸（比重 1.19）。
4. 鹽酸（1：1）：加入 500 mL 濃鹽酸於 400 mL 試劑水中，以試劑水稀釋至 1 L。

（三）標準儲備溶液（Standard stock solutions）

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）多元素儲備標準溶液（Multielement stock standard solutions）

可自行以標準儲備溶液配製而得，或購買具可追溯濃度確認證明文件之市售標準儲備溶液。配製前，每一標準儲備溶液必須個別測定以確認是否可能造成質譜性干擾或含有過量不純物，配製時須注意各元素間之相容性及穩定性。將此溶液儲存於酸洗過之鐵氟龍瓶中，當超過保存期限時，必須重新配製。

（五）內標準溶液

所選用內標準元素之質量數應依據分析元素同位素之質量數大小來選用，一般而言，可以分析元素同位素之質量數 ± 50 amu 內可資利用的內標準元素為選擇依據。建議使用之內標準元素計有 ^6Li 、 ^{45}Sc 、 ^{89}Y 、 ^{103}Rh 、 ^{115}In （註 5）、 ^{159}Tb 、 ^{165}Ho 、 ^{175}Lu 及 ^{209}Bi 。內標準溶液可自行以標準儲備溶液配製而得，或購買具可追溯濃度確認證明文件之市售標準溶液。

若採直接分析方式（即樣品不經消化程序）測定汞，添加足夠金元素於內標準溶液中，以使空白溶液、檢量線標準溶液及樣品於添加內標準溶液後，含有 100 $\mu\text{g/L}$ 之金。

（六）空白溶液

本方法需要三種空白溶液，第一種為檢量線空白溶液（Calibration blank），用於製備檢量線；第二種為方法空白（Method blank）溶液，用來評估樣品製備過程中是否導入污染；

第三種為洗滌空白溶液 (Rinse blank)，用來作為樣品間之沖洗溶液。

1. 檢量線空白溶液

組成應與稀釋標準溶液所使用之酸液相同(通常為 1% (v/v) 硝酸溶液)。

2. 方法空白溶液

除須含有與製備樣品時所使用之相同試劑外，製備過程亦須與樣品前處理流程相同。

3. 洗滌空白溶液

為 1~2% (v/v) 硝酸溶液，主要係用於沖洗儀器系統中可能來自於前一次測定的殘留物。以直接分析方式測定汞元素時，洗滌空白溶液應含有 100 µg/L 之金。

(七) 質譜儀調校溶液 (Mass spectrometer tuning solution)

用於確認所使用儀器之狀況是否達到熱穩定狀態，及進行儀器解析度及質量之校正 (Mass calibration) 工作，該溶液需含有足以涵蓋全質譜範圍之元素離子 (如 10 µg/L 之 Li、Co、In 和 Tl)。

六、採樣及保存

依據檢測目的之不同，水樣分析結果有可回收總量及溶解量等兩種表示方式。對於可回收總量之水樣分析，採樣後水樣不經過濾，應立即添加硝酸使水樣之 pH 值 ≤ 2 ；對於溶解量之水樣分析，則需於採樣後，先經 0.45 µm 孔徑的濾膜過濾，再以硝酸酸化水樣至 pH 值 ≤ 2 (對大部分環境水樣與飲用水，每 1 L 中添加 1.5 mL 濃硝酸或 3 mL (1:1) 硝酸已足夠，但若水樣具有高緩衝容量，應適當增加硝酸體積)。加酸後之水樣應貯藏於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 下，以避免因水分蒸發而改變水樣體積。在此保存條件下可保存 180 天 (但汞元素保存時間最多為 14 天)。

七、步驟

(一) 水樣前處理

水樣前處理依檢測項目 (可回收總量或溶解量) 之不同選擇下列消化處理程序。

1. 溶解量分析

取部分經過過濾且酸化保存之水樣 (≥ 20 mL)，添加適量硝酸，使其硝酸濃度約為 1% (v/v)，若採直接添加方式 (七、步驟 (三) 2 方式一)，則添加內標準品，混合均勻後即可逕行分析。但若在分析前發現有沉澱物產生，則需依下節之可回收總量分析消化步驟，進行樣品之前處理。

2. 可回收總量分析

濁度小於 1 NTU 之飲用水可採直接分析方式測定，即取未過濾且酸化保存之樣品，依上述溶解量分析前處理步驟處理，其餘樣品則依下述消化程序處理，或使用「水中元素萃取消化法—微波輔助酸消化法 (NIEA W312)」。

- (1) 將酸化保存之水樣搖晃均勻，取 100 mL (若有需要，可減少取樣體積) 於 250 mL 燒杯中，繼加入 2 mL (1:1) 硝酸及 1 mL (1:1) 鹽酸。
- (2) 置於加熱板或適當之加熱消化裝置上，將溫度控制於 85 °C 左右，加熱至體積約剩 20 mL (注意：不能讓樣品沸騰)。
- (3) 此時蓋上錶玻璃，繼續加熱迴流 30 分鐘 (此階段可讓樣品稍微沸騰，但仍不能讓樣品過度劇烈沸騰)。
- (4) 經上述消化處理後之水樣，再以試劑水稀釋至 50 mL，如發現有不溶解顆粒，可以靜置自然沉澱法或離心法分離，若分離後仍有不溶解顆粒會阻塞霧化器，則可取部分消化溶液進行過濾，惟過濾過程中應避免可能之污染。
- (5) 於分析前，取 20 mL 消化溶液，以試劑水稀釋至 50 mL，以調整溶液中氯離子濃度 (若消化溶液中溶解性固體含量大於 0.2%，需增加稀釋倍數，以避免溶解性固體沉積在霧化器噴嘴和取樣錐孔洞)，若採直接添加方式 (七、步驟 (三) 2 方式一)，則添加內標準品並均勻混合。

(二) 儀器調校

1. 依照儀器說明書調校儀器。分析樣品前儀器必須暖機 30 分鐘，且需測定質譜儀調校溶液至少 4 次以上，並確認所測定之調校溶液所含元素訊號強度之相對標準偏差 $\leq 5\%$ ，始可進行後續樣品測定工作。
2. 分析樣品前必須針對分析元素所涵蓋之質量數範圍進行質量校

正和解析度查驗。為確認所使用儀器質量校正和解析度查驗結果均屬正常狀態，分析人員須於分析樣品前，根據以下之判斷標準進行判斷：如質量校正結果與真實值差異超過 0.1 amu 以上時，則必須依儀器使用說明書將質量校正至正確值；分析訊號的解析度在 10% 波峰高度時的寬度必須小於 0.9 amu。

(三) 檢量線製備

1. 在儀器線性範圍內，配製一個空白和至少五種不同濃度的檢量線標準溶液，其濃度範圍如 0 至 50 µg/L，或其他適當範圍。
2. 須使用內標準校正法以校正儀器訊號漂移及物理性干擾。內標準品可以下列二種方式添加，方式一為以內標準溶液直接添加於標準溶液中，方式二為利用第二個蠕動泵將事先配製之內標準溶液，於標準溶液導入霧化器前，藉由適當之混合方式，與標準溶液均勻混合後一起導入霧化器中。內標準品於標準溶液中之濃度應足夠高，除可獲得較為精確之測值用於數據校正，亦可減少樣品中若有天然存在之內標準品而造成之校正誤差。

(四) 樣品分析

1. 分析每個樣品前，先用洗滌空白溶液沖洗系統直到訊號降至最低(通常約 30 秒)。樣品溶液導入電漿後，一般至少需經 30 秒後(需隨儀器管路長短不同調整)，待系統達成平衡穩定後，方可讀取訊號。
2. 測定樣品的過程中，必須針對可能會遭遇質譜性基質干擾之元素進行檢驗是否有干擾效應之發生。
3. 不論測定標準溶液或樣品，均需針對同一標準溶液或樣品進行至少三重複測定，最後再以平均值進行計算。
4. 樣品中每一內標準品濃度建議範圍為 20 ~ 200 µg/L 且樣品與檢量線標準溶液之內標準品添加方式須一致。

八、結果處理

$$C = A \times F$$

C：水中金屬及微量元素濃度 (µg/L 或 mg/L)。

A：從檢量線得出之金屬及微量元素濃度 (µg/L 或 mg/L)。

F：稀釋倍數。

九、品質管制

- (一) 分析過程中須監測內標準品訊號強度的變化情形，如此可以瞭解是否發生儀器訊號改變、物理性干擾、標準品添加錯誤或樣品中含有天然存在之內標準元素而導致內標準品訊號強度改變之問題。樣品中任何內標準元素之訊號強度必須落在起始檢量線空白溶液中內標準品訊號強度之 60 ~ 125% 範圍內，若未在此範圍內，分析人員可依下列程序檢查導致內標準品訊號異常之原因：首先可利用分析檢量線空白溶液中之內標準訊號，確認儀器之檢測效能是否有明顯地漂移現象，若連檢量線空白溶液中之內標準訊號強度亦出現明顯衰減現象，則須終止所有分析工作，待查明原因並完全解決導致儀器分析效能改變之因素後，始得重新建立檢量線，並分析導致嚴重基質效應之樣品；如導致內標準品訊號衰減原因不是源自儀器效能之漂移時，可利用稀釋方式，降低樣品中基質濃度，以達到移除基質干擾之目的。此時，分析人員可根據內標準品訊號衰減嚴重程度選擇適當之稀釋倍數進行樣品稀釋，並重新添加內標準品進行分析。
- (二) 為了得到一定品質之分析數據，分析人員可藉由同時測量待測物以外之干擾離子之方式，作為決定是否須使用校正方程式。例如：雖然鎢氧化物多原子離子會嚴重地干擾汞同位素的測定結果，如果樣品中源自 C、Cl、Mo、Zr、W 的干擾訊號低於偵測極限或干擾訊號很低時，即不需利用校正方程式進行校正。在干擾檢測之過程中，並不一定需要針對導致干擾之元素進行檢測，但需針對各種可能源自樣品基質的多原子離子干擾物種進行檢測。使用校正方程式校正之結果，也必須符合所有品質目標。樣品中常見樣品基質元素形成多原子離子干擾的物質計有氫、氧、羥基、氮、碳和硫等，一般而言，可藉由在單純酸液中添加基質元素的方式，以確認在分析真實樣品時是否會發生質譜性基質干擾的問題。當確定測定時確有質譜性干擾存在時，在分析結果中必須針對被干擾的元素註明 (a) 被校正之干擾訊號佔所有分析訊號的百分比，及 (b) 校正方程式中未置入校正的干擾物種。
- (三) 檢量線：每次樣品分析前應重新製作檢量線，其線性相關係數 (r 值) 應大於或等於 0.995。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。
- (四) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，以檢量線空白溶液及檢量線查核標準溶液進行檢量線查核。檢量線空白分析值

應小於二倍方法偵測極限，檢量線查核標準溶液分析結果之相對誤差值應在 $\pm 10\%$ 以內。

- (五) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
- (六) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次查核樣品分析其回收率應在 80~120% 範圍內。
- (七) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。
- (八) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次添加樣品分析，其回收率應在 80~120% 範圍內。若回收率超出管制範圍，且分析元素又不能以稀釋方式測得時，必須改用標準添加法進行分析。

十、精密度與準確度

- (一) 國外某單一實驗室針對飲用水、地下水、地面水、放流水之精密度及添加回收率分析，結果如表三至表六所示。對每一基質皆作五重複分析取其平均值作為樣品濃度，並對每一基質分別作兩重複之高低濃度添加所得結果。
- (二) 國內某單一實驗室對參考標準物質檢測七次之結果如表七，對地下水樣品檢測七次之添加分析結果如表八。

十一、參考文獻

- (一) 行政院環境保護署，感應耦合電漿質譜法，NIEA M105.01B，中華民國 102 年。
- (二) U.S. EPA. Determination of trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma - mass spectrometry. Method 200.8, Revision 5.5, 1999.

註 1：此為單一實驗室所建立之方法偵測極限，實際上之方法偵測極限會因樣品基質、所使用之儀器設備及操作條件而異。

註 2：儀器的干擾校正係數可藉由淨同位素訊號強度之比值換算獲得，在干擾校正係數測定的過程中，應以適當濃度之標準溶液進行同位素比值測定，使所測得之訊號精密度必須 $< 1\%$ 。

註 3：此公式所算出的砷 (As) 訊號仍有可能偏高，此乃因 m/z 82 亦有可

能由 $^{82}\text{Se}^+$ 以外的離子產生（例如，可能來自含溴之廢棄物之 $^{81}\text{BrH}^+$ ）。

註 4：當 m/z 108 之 $^{92}\text{ZrO}^+$ 離子存在時，鎘元素的測值只會偏低；但當樣品中有大量的 Zr 存在時，利用 ^{111}Cd 進行 Cd 的定量更會受到 $^{94}\text{ZrOH}^+$ 和 $^{90}\text{ZrO}^+$ 之干擾。

註 5：當錮為待測物時，需注意內標元素不能含錮，以避免數據校正錯誤。

註 6：本檢測廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。

表一 分析時建議監測之同位素表

分析元素	質量
Al	<u>27</u>
Sb	121, <u>123</u>
As	<u>75</u>
Ba	135, <u>137</u>
Be	<u>9</u>
Bi (IS)	<u>209</u>
Cd	106, 108, <u>111</u> , 114
Cr	<u>52</u> , 53
Co	<u>59</u>
Cu	<u>63</u> , 65
Ho (IS)	<u>165</u>
In (IS)	113, <u>115</u>
Fe	<u>56</u> , <u>54</u> , <u>57</u> , 58
Pb	<u>206</u> , <u>207</u> , <u>208</u>
Li (IS)	<u>6</u> , 7
Lu (IS)	<u>175</u> , 176
Mn	<u>55</u>
Mo	95, 97, <u>98</u>
Ga	69, <u>71</u>
Hg	199, 200, 201, <u>202</u>
Ni	<u>60</u> , 62

分析元素	質量
Rh (IS)	<u>103</u>
Sc (IS)	<u>45</u>
Se	77, <u>82</u>
Ag	<u>107</u> , 109
Tb (IS)	<u>159</u>
Tl	203, <u>205</u>
Th	<u>232</u>
U	<u>238</u>
V	<u>51</u>
Y (IS)	<u>89</u>
Zn	<u>66</u> , 67, 68
Ge	<u>72</u> , 73
Zr	90, <u>91</u>
Pt	194, <u>195</u>

底線標示的質量為常用的同位素，常用內標準元素標記為 (IS)。基於避免干擾的考量，可考慮其他質量的同位素。

表二 ICP-MS 檢測中常見多原子離子干擾

多原子離子	質量	干擾元素
NH ⁺	15	
OH ⁺	17	
OH ₂ ⁺	18	
C ₂ ⁺	24	
CN ⁺	26	
CO ⁺	28	
N ₂ ⁺	28	
N ₂ H ⁺	29	
NO ⁺	30	
NOH ⁺	31	
O ₂ ⁺	32	
O ₂ H ⁺	33	
³⁶ ArH ⁺	37	
³⁸ ArH ⁺	39	
⁴⁰ ArH ⁺	41	
CO ₂ ⁺	44	
CO ₂ H ⁺	45	Sc
ArC ⁺ , ArO ⁺	52	Cr
ArN ⁺	54	Cr, Fe
ArNH ⁺	55	Mn
ArO ⁺	56	Fe
ArOH ⁺	57	Fe
⁴⁰ Ar ³⁶ Ar ⁺	76	Se
⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ⁺	78	Se
⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺	80	Se

表二 ICP-MS 檢測中常見多原子離子干擾 (續)

多原子離子	質量	干擾元素
Bromide		
$^{81}\text{BrH}^+$	82	Se
$^{79}\text{BrO}^+$	95	Mo
$^{81}\text{BrO}^+$	97	Mo
$^{81}\text{BrOH}^+$	98	Mo
$\text{Ar}^{81}\text{Br}^+$	121	Sb
Chloride		
$^{35}\text{ClO}^+$	51	V
$^{35}\text{ClOH}^+$	52	Cr
$^{37}\text{ClO}^+$	53	Cr
$^{37}\text{ClOH}^+$	54	Cr, Fe
$\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75	As
$\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	77	Se
Sulphate		
$^{32}\text{SO}^+$	48	
$^{32}\text{SOH}^+$	49	
$^{34}\text{SO}^+$	50	V, Cr
$^{34}\text{SOH}^+$	51	V
$\text{SO}_2^+, \text{S}_2^+$	64	Zn
Ar^{32}S^+	72	
Ar^{34}S^+	74	
Phosphate		
PO^+	47	
POH^+	48	
PO_2^+	63	Cu
ArP^+	71	
Group I,II Metals		
ArNa^+	63	Cu
ArK^+	79	
ArCa^+	80	
Matrix Oxides		
TiO	62-66	Ni, Cu, Zn
ZrO	106-112	Ag, Cd
MoO	108-116	Cd

表三 飲用水之分析精密度及添加分析回收率

元素	樣品濃度 ($\mu\text{g/L}$)	低濃度 添加 ($\mu\text{g/L}$)	平均回 收率 (%)	S(R) (%)	RPD (%)	高濃度 添加 ($\mu\text{g/L}$)	平均回 收率 (%)	S(R) (%)	RPD (%)
Al	175	50	115.8	5.9	0.4	200	102.7	1.6	1.1
Sb	<0.4	10	99.1	0.7	2.0	100	100.8	0.7	2.0
As	<1.4	50	99.7	0.8	2.2	200	102.5	1.1	2.9
Ba	43.8	50	94.8	3.9	5.8	200	95.6	0.8	1.7
Be	<0.3	10	113.5	0.4	0.9	100	111.0	0.7	1.8
Cd	<0.5	10	97.0	2.8	8.3	100	101.5	0.4	1.0
Cr	<0.9	10	111.0	3.5	9.0	100	99.5	0.1	0.2
Co	0.11	10	94.4	0.4	1.1	100	93.6	0.5	1.4
Cu	3.6	10	101.8	8.8	17.4	100	91.6	0.3	0.3
Pb	0.87	10	97.8	2.0	2.8	100	99.0	0.8	2.2
Mn	0.96	10	96.9	1.8	4.7	100	95.8	0.6	1.8
Mo	1.9	10	99.4	1.6	3.4	100	98.6	0.4	1.0
Ni	1.9	10	100.2	5.7	13.5	100	95.2	0.5	1.3
Se	<7.9	50	99.0	1.8	5.3	200	93.5	3.5	10.7
Ag	<0.1	50	100.7	1.5	4.2	200	99.0	0.4	1.0
Tl	<0.3	10	97.5	0.4	1.0	100	98.5	1.7	4.9
Th	<0.1	10	109.0	0.7	1.8	100	106.0	1.4	3.8
U	0.23	10	110.7	1.4	3.5	100	107.8	0.7	1.9
V	<2.5	50	101.4	0.1	0.4	200	97.5	0.7	2.1
Zn	5.2	50	103.4	3.3	7.7	200	96.4	0.5	1.0

S(R) 添加回收率之標準偏差 (Standard deviation of percent recovery)。
 RPD 指對同一樣品作兩次相同濃度之添加，所得之相對差異百分比。
 (資料來源：U.S. EPA. Method 200.8)

表四 地下水之分析精密度及添加分析回收率（井水）

元素	樣品濃度 (µg/L)	低濃度 添加 (µg/L)	平均回 收率 (%)	S(R) (%)	RPD (%)	高濃度 添加 (µg/L)	平均回 收率 (%)	S(R) (%)	RPD (%)
Al	34.3	50	100.1	3.9	0.8	200	102.6	1.1	1.3
Sb	0.46	10	98.4	0.9	1.9	100	102.5	0.7	1.9
As	<1.4	50	110.0	6.4	16.4	200	101.3	0.2	0.5
Ba	106	50	95.4	3.9	3.3	200	104.9	1.0	1.6
Be	<0.3	10	104.5	0.4	1.0	100	101.4	1.2	3.3
Cd	106	10	88.6	1.7	3.8	100	98.6	0.6	1.6
Cr	<0.9	10	111.0	0.0	0.0	100	103.5	0.4	1.0
Co	2.4	10	100.6	1.0	1.6	100	104.1	0.4	0.9
Cu	37.4	10	104.3	5.1	1.5	100	100.6	0.8	1.5
Pb	3.5	10	95.2	2.5	1.5	100	99.5	1.4	3.9
Mn	2770	10	*	*	1.8	100	*	*	0.7
Mo	2.1	10	103.8	1.1	1.6	100	102.9	0.7	1.9
Ni	11.4	10	116.5	6.3	6.5	100	99.6	0.3	0.0
Se	<7.9	50	127.3	8.4	18.7	200	101.3	0.2	0.5
Ag	<0.1	50	99.2	0.4	1.0	200	101.5	1.4	3.9
Tl	<0.3	10	93.9	0.1	0.0	100	100.4	1.8	5.0
Th	<0.1	10	103.0	0.7	1.9	100	104.5	1.8	4.8
U	1.8	10	106.0	1.1	1.6	100	109.7	2.5	6.3
V	<2.5	50	105.3	0.8	2.1	200	105.8	0.2	0.5
Zn	554	50	*	*	1.2	200	102.1	5.5	3.2

S(R) 添加回收率之標準偏差 (Standard deviation of percent recovery)。

RPD 指對同一樣品作兩次相同濃度之添加，所得之相對差異百分比。

*表示添加濃度小於樣品背景濃度之 10%。

(資料來源：U.S. EPA. Method 200.8)

表五 地面水之分析精密度及添加分析回收率（池塘水）

元素	樣品濃度 (µg/L)	低濃度 添加 (µg/L)	平均回 收率 (%)	S(R) (%)	RPD (%)	高濃度 添加 (µg/L)	平均回 收率 (%)	S(R) (%)	RPD (%)
Al	610	50	*	*	1.7	200	78.2	9.2	5.5
Sb	<0.4	10	101.1	1.1	2.9	100	101.5	3.0	8.4
As	<1.4	50	100.8	2.0	5.6	200	96.8	0.9	2.6
Ba	28.7	50	102.1	1.8	2.4	200	102.9	3.7	9.0
Be	<0.3	10	109.1	0.4	0.9	100	114.4	3.9	9.6
Cd	<0.5	10	106.6	3.2	8.3	100	105.8	2.8	7.6
Cr	2.0	10	107.0	1.0	1.6	100	100.0	1.4	3.9
Co	0.79	10	101.6	1.1	2.7	100	101.7	1.8	4.9
Cu	5.4	10	107.5	1.4	1.9	100	98.1	2.5	6.8
Pb	1.9	10	108.4	1.5	3.2	100	106.1	0.0	0.0
Mn	617	10	*	*	1.1	100	139.0	11.1	4.0
Mo	0.98	10	104.2	1.4	3.5	100	104.0	2.1	5.7
Ni	2.5	10	102.0	2.3	4.7	100	102.5	2.1	5.7
Se	<7.9	50	102.7	5.6	15.4	200	105.5	1.4	3.8
Ag	0.12	50	102.5	0.8	2.1	200	105.2	2.7	7.1
Tl	<0.3	10	108.5	3.2	8.3	100	105.0	2.8	7.6
Th	0.19	10	93.1	3.5	10.5	100	93.9	1.6	4.8
U	0.30	10	107.0	2.8	7.3	100	107.2	1.8	4.7
V	3.5	50	96.1	5.2	14.2	200	101.5	0.2	0.5
Zn	6.8	50	99.8	1.7	3.7	200	100.1	2.8	7.7

S(R) 添加回收率之標準偏差 (Standard deviation of percent recovery)。

RPD 指對同一樣品作兩次相同濃度之添加，所得之相對差異百分比。

*表示添加濃度小於樣品背景濃度之 10%。

(資料來源：U.S. EPA. Method 200.8)

表六 放流水之分析精密度及添加分析回收率（污水處理一級放流水）

元素	樣品濃度 ($\mu\text{g/L}$)	低濃度 添加 ($\mu\text{g/L}$)	平均回 收率 (%)	S(R) (%)	RPD (%)	高濃度 添加 ($\mu\text{g/L}$)	平均回 收率 (%)	S(R) (%)	RPD (%)
Al	1150	50	*	*	3.5	200	100.0	13.8	1.5
Sb	1.5	10	95.7	0.4	0.9	100	104.5	0.7	1.9
As	<1.4	50	104.2	4.5	12.3	200	101.5	0.7	2.0
Ba	202	50	79.2	9.9	2.5	200	108.6	4.6	5.5
Be	<0.3	10	110.5	1.8	4.5	100	106.4	0.4	0.9
Cd	9.2	10	101.2	1.3	0.0	100	102.3	0.4	0.9
Cr	128	10	*	*	1.5	100	102.1	1.7	0.4
Co	13.4	10	95.1	2.7	2.2	100	99.1	1.1	2.7
Cu	171	10	*	*	2.4	100	105.2	7.1	0.7
Pb	17.8	10	95.7	3.8	1.1	100	102.7	1.1	2.5
Mn	199	10	*	*	1.5	100	103.4	2.1	0.7
Mo	136	10	*	*	1.4	100	105.7	2.4	2.1
Ni	84.0	10	88.4	16.3	4.1	100	98.0	0.9	0.0
Se	<7.9	50	112.0	10.9	27.5	200	108.8	3.0	7.8
Ag	10.9	50	97.1	0.7	1.5	200	102.6	1.4	3.7
Tl	<0.3	10	97.5	0.4	1.0	100	102.0	0.0	0.0
Th	0.11	10	15.4	1.8	30.3	100	29.3	0.8	8.2
U	0.71	10	109.4	1.8	4.3	100	109.3	0.7	1.8
V	<2.5	50	90.9	0.9	0.6	200	99.4	2.1	6.0
Zn	163	50	85.8	3.3	0.5	200	102.0	1.5	1.9

S(R) 添加回收率之標準偏差 (Standard deviation of percent recovery)。

RPD 指對同一樣品作兩次相同濃度之添加，所得之相對差異百分比。

*表示添加濃度小於樣品背景濃度之 10%。

(資料來源：U.S. EPA. Method 200.8)

表七 參考標準物質檢測結果

元素	SRM 1640		SLRS-4		TM-23.3		TM-26.3	
	天然水		河川水		湖水		湖水	
	確認值 (µg/L)	檢測值 (µg/L)	確認值 (µg/L)	檢測值 (µg/L)	確認值 (µg/L)	檢測值 (µg/L)	確認值 (µg/L)	檢測值 (µg/L)
Ag	7.62±0.25	7.20±0.11	—	—	4.4*	4.0±0.08	6.9*	6.46±0.28
As	26.7±0.41	26.8±0.93	0.68±0.06	0.702±0.03	7.6±1.3	7.80±0.23	7.9±1.5	8.11±0.39
Ba	148±2.2	142±3.0	12.2±0.6	12.6±0.18	14.3±1.4	14.0±0.3	25±2.4	24.4±0.58
Cd	22.8±0.96	21.9±0.42	0.012±0.002	0.013±0.004	2.5±0.43	2.52±0.04	7.1±1	7.15±0.32
Cr	38.6±1.6	36.6±0.48	0.33±0.02	0.311±0.005	6.6±0.93	6.62±0.14	12.3±1.3	12.2±0.47
Cu	85.2±1.2	82.6±1.5	1.81±0.08	1.82±0.06	9.1±1.2	9.23±0.20	13.4±1.9	13.3±0.62
Fe	34.3±1.6	32.9±0.7	103±5	106±3.01	15±6.6	16.2±0.26	21±3.6	23.6±1.7
Mn	121.5±1.1	119±2.6	3.37±0.18	3.35±0.08	8.7±0.82	8.74±0.20	17±1.4	16.8±0.59
Ni	27.4±0.8	26.5±0.54	0.67±0.08	0.690±0.02	5.4±1.1	5.35±0.17	10.2±1.3	10.1±0.46
Pb	27.9±0.14	26.7±1.12	0.086±0.007	0.084±0.004	3.2±0.59	3.02±0.03	10.5±1.2	9.69±0.18
Sb	13.8±0.42	13.0±0.31	0.23±0.04	0.250±0.02	2.5±0.71	2.54±0.06	2.7±0.62	2.62±0.07
Se	22.0±0.51	22.5±1.38	—	0.096±0.033	4.2±1.1	4.58±0.13	5.6±1.3	5.86±0.42
Zn	53.2±1.1	52.2±1.32	0.93±0.10	1.05±0.10	—	30.2±0.74	39*	40.2±1.9

* 參考值。

(資料來源：行政院環保署環境檢驗所)

表八 地下水樣品添加分析結果及方法偵測極限

元素	樣品濃度 ($\mu\text{g/L}$)	添加分析 平均回收率 (%)	添加分析回收 率標準偏差 (%)	方法偵測極限 ($\mu\text{g/L}$)
As	0.535	99.6	3.51	0.013
Pb	0.029	98.5	1.21	0.003
Se	0.254	95.5	2.81	0.020
Cr	0.252	94.5	4.32	0.007
Cd	<0.007	92.6	2.06	0.007
Ba	27.9	92.8	3.27	0.013
Sb	0.027	97.8	1.16	0.004
Ni	1.44	90.6	3.74	0.011
Ag	<0.021	89.9	2.26	0.021
Fe	66.3	91.7	2.94	0.018
Mn	14.6	96.1	3.68	0.008
Cu	0.874	91.0	4.55	0.016
Zn	7.04	88.7	3.72	0.020
Mo	1.81	94.8	3.17	0.034
In	0.584	94.7	1.09	0.007
Ga	<0.015	94.3	2.01	0.015
Pt	<0.004	96.6	2.20	0.004
Ge	<0.032	98.4	2.19	0.032
Zr	0.012	116.5	1.98	0.008

註：添加濃度 10 $\mu\text{g/L}$ 。

(資料來源：行政院環保署環境檢驗所)