

感應耦合電漿原子發射光譜法

中華民國 102 年 12 月 4 日環署檢字第 1020104884 號公告
自中華民國 103 年 3 月 15 日生效
NIEA M104.02C

一、方法概要

本方法利用同時式 (Simultaneous) 或連續式 (Sequential) 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP-AES)，搭配側向 (Radial/Side-on) 或軸向 (Axial/End-on) 之譜線觀測，來進行樣品中多元素測定。樣品經霧化後，所形成之氣膠 (Aerosol) 藉由載流氣體輸送至電漿焰炬，經由無線電頻 (Radio-frequency) 感應耦合電漿加熱，將各待測元素激發。由各激發原子或離子所發射出之光譜線，經由光柵 (Grating) 分光，分解出各特定波長之發射譜線。各譜線強度，再由光檢器 (Photosensitive devices) 予以偵測。

二、適用範圍

(一) 本方法可應用於下表所列之元素分析測定。惟在進行樣品分析前，所有水溶液或固體樣品，都需經適當酸消化方法處理。對於基質複雜之樣品而言，通常可採用稀釋法、內標準法或基質匹配法 (Matrix-matched) 進行定量測定。不論檢測過程採用前述任一基質干擾之校正方法進行定量，所使用儀器必須具備適當軟體，針對待測樣品和標準品中所量測內標準元素訊號之差異進行修正。

元素	符號	CAS 號碼	元素	符號	CAS 號碼
鋁	Al	7429-90-5	鉬	Mo	7439-98-7
銻	Sb	7440-36-0	鎳	Ni	7440-02-0
砷	As	7440-38-2	磷	P	7723-14-0
鋇	Ba	7440-39-3	鉀	K	7440-09-7
鈹	Be	7440-41-7	硒	Se	7782-49-2
硼	B	7440-42-8	二氧化矽	SiO ₂	7631-86-9
鎘	Cd	7440-43-9	銀	Ag	7440-22-4
鈣	Ca	7440-70-2	鈉	Na	7440-23-5
鉻	Cr	7440-47-3	鋇	Sr	7440-24-6

鈷	Co	7440-48-4	鉈	Tl	7440-28-0
銅	Cu	7440-50-8	錫	Sn	7440-31-5
鐵	Fe	7439-89-6	鈦	Ti	7440-32-6
鉛	Pb	7439-92-1	釩	V	7440-62-2
鋰	Li	7439-93-2	鋅	Zn	7440-66-6
鎂	Mg	7439-95-4	銦	In	7440-74-6
錳	Mn	7439-96-5	鎵	Ga	7440-55-3
汞	Hg	7439-97-6			

- (二) 對硒、砷、銻、汞或其他元素，若方法偵測極限無法達到法規所要求之管制濃度時，必須經適當樣品前處理後再行測定，或使用效率較高之樣品導入裝置（註1），以提升偵測能力。
- (三) 表一中所列示元素建議使用之波長及儀器估計偵測極限，係經本方法確認所得者。至於每一元素之偵測靈敏度（Sensitivity）和最佳線性範圍（Linear range），將因所選用波長、光譜儀、基質成份和操作條件不同而有所差異。表一中所示之資料，係各元素在沒有複雜背景干擾的單純基質溶液條件下，建議使用之分析波長和估計的儀器偵測極限。至於表列以外的元素或樣品之基質條件有所改變時，亦可利用本方法來求得這些元素的分析特性。

三、干擾

使用感應耦合電漿原子發射光譜儀進行複雜基質樣品分析時，其分析結果常會受到各種干擾因素影響，導致分析結果產生誤差。一般而言，在分析複雜基質樣品時，常見干擾可分為光譜性干擾及非光譜性干擾二類。

(一) 光譜性干擾

1. 對於背景發射譜線和迷光之補償，通常可藉由對分析物波峰附近所量測到的背景發射譜線強度，予以扣減來達成。於分析譜線波長範圍，針對樣品溶液或單一元素溶液進行分析譜線掃描，當發現嚴重的譜線干擾現象時，則可考慮選用其它替代波長作為分析譜線。從譜線的掃描，亦可用以評估在進行分析譜線背景校正時，用波長雙側或單側掃描何者較為恰當的依據。至於相關背景發射譜線強度量測位置的選擇，基本上需視分析譜線附近實際光譜的複雜程度而定。對於例行分析工作而言，所選擇的位置則需可有效避免離線光譜干擾效應（Off-line

spectral interference，亦即元素間或分子帶狀光譜）的干擾，亦或可針對分析譜線波長位置所遭遇的背景干擾提供充裕且相同的背景修正能力。基於多重變數法（Multivariate methods）係針對全波長範圍進行處理，其中，背景掃描將被包括於所進行修正的演算法中。因而，可藉由將干擾物質的光譜線包括於演算過程中的方式，即可針對離線光譜干擾效應進行修正補償。

2. 為求得適當的離線背景校正補償位置，使用者必須針對分析元素譜線波長的鄰近二側進行掃描，並且記錄所有非分析物所發射且強度明顯較強的發射譜線，並將所量測得到發射譜線的波長位置及其強度，予以紀錄並建檔保存。對於所選擇的背景校正補償之波長位置，必須有效避免離線元素間的光譜干擾者。若所選用的分析譜線波長並不屬本方法所建議使用的波長譜線，分析人員必須針對所有共存元素，所可能造成的分析譜線重疊問題和鄰近分析譜線附近的光譜干擾效應進行量測及確認，以便進行相關之校正補償工作。在光譜干擾效應的檢視及干擾校正係數的探討過程中，分析溶液中元素的濃度不可過高，以致無法明確判定分析信號被干擾的情形（通常每單一元素的配製濃度為 100 mg/L 即已足夠）。然而，對於部份分析元素（如鐵元素），其在樣品中含有的濃度可能非常高，在此情況下進行干擾效應的探討時，可使用接近儀器可檢測之最高濃度極限值，配製溶液進行干擾效應測試與探討。
3. 於樣品檢測的過程中，若未針對元素間相互干擾的問題進行校正補償的話，所測得待測元素的信號將會因包含干擾信號的關係，導致檢測結果出現偏高的現象。基本上，對於光譜線重疊的問題而言，可利用選擇其它波長之替代譜線的方式來避免，或亦可使用專門用以修正元素間相互干擾的校正方程式（Inter-element correction equations）來進行補償。當利用數學方式進行元素間相互干擾的校正時，於樣品檢測過程中，待測元素與干擾元素的信號必須一併進行測定。欲進一步獲得各波長譜線的元素間相互干擾方面訊息，可參考相關書籍中有關各元素放射譜線波長位置之資料。
4. 表二所示為待測元素之部份常用的譜線波長，及其遭遇光譜線干擾的情形。表中所列之共存物所導致之波長相互重疊的干擾

現象，均可利用解析能力為 0.035 nm 以上的感應耦合電漿原子發射光譜儀觀測得到。由於多重變數校正法係針對全光譜的所有波長的變化情形進行處理，因此可藉由本校正法的數學演算模式，將干擾物及分析物間光譜線的相互重疊問題進行解析，並進行光譜干擾問題的校正與補償工作。當干擾元素共存於樣品溶液中時，對待測元素而言，由干擾元素所導致的波峰或背景飄移 (Background shifts) 的干擾程度，低於待測元素訊號強度的 2~5% 時，即可視為不會造成某個待測元素的干擾元素。表二中的虛線部份係指即使在相當高濃度干擾物存在條件下，仍不會對待測元素造成訊號的干擾。

5. 當使用元素間相互干擾校正方程式進行干擾校正時，相關干擾校正係數的表示方法是以 100 mg/L 干擾元素所導致的待測元素之相當濃度值來表示。例如砷元素量測時所選用的譜線波長為 193.696 nm，依據表二中所示可知，因 100 mg/L 的鋁元素在 193.696 nm 波長處所產生的干擾信號強度，相當於 1.3 mg/L 砷元素的濃度值。因此，當 10 mg/L 的鋁元素同時存在於樣品溶液中時，會導致砷的分析結果出現偏高的現象，共存之鋁元素所導致之砷元素濃度偏高值約等於 0.13 mg/L。惟分析人員必須特別注意的是，每一部感應耦合電漿原子發射光譜儀，其干擾效應出現的程度均不盡相同，與表二所列示的結果亦會有某種程度的差異，因此，每部感應耦合電漿原子發射光譜儀都應自行評估其元素間相互干擾效應的影響程度，並依表二所示自行建立各項干擾校正係數的資料庫。
6. 基於每部分析儀器其本身設計及設定條件的不同，諸如：光柵選用、入射狹縫和出射狹縫寬度的設定、以及不同分散級數譜線的選用等，致使所具備譜線解析的能力不盡相同，因而即使針對相同波長的譜線進行元素間的校正補償，其最後所獲得結果亦將顯現相當程度的差異。另外，在進行元素間校正補償的過程中，其最後所獲得結果將隨所選用背景校正點的不同而變化。因而在實際應用上，所選用背景校正點的位置，必須避免干擾性發射譜線的出現。光譜線使用元素間相互干擾校正方程式仍有可能會產生錯誤的數據，使用者必須留意有些樣品中可能含有不常見的元素未列於表二上造成光譜干擾的效應。
7. 對於連續式儀器的使用者而言，必須以所選用的波長為中心，

進行測定波長附近的掃瞄，以確認分析樣品沒有譜線的干擾。當要分析含有不同基質成分之樣品或在不同的儀器操作條件下重新製備檢量線時，則應重複上述操作程序。於波長掃瞄過程中，當出現背景訊號昇高的現象時，可藉由扣除鄰近分析譜線背景發射訊號強度或以二側鄰近背景位置訊號強度的中間值，進行背景值的校正補償。當發生背景干擾現象時，可選用沒有背景漂移或譜線重疊的不同波長譜線進行檢測。例如土壤消化液中大量的鋁（見表二）會對鉛 220 nm 干擾，可改選用 168 nm 進行測試。土壤消化液中大量的鐵（見表二）會對鎘 226 nm 干擾，可改選用 228 nm 進行測試，但須注意砷在 228 nm 的干擾克服。

8. 在利用元素間相互干擾校正係數進行干擾校正時，分析人員需先確認所引用之校正係數是否仍然適用。一般而言，在判斷校正係數是否仍然適用時（有關光譜干擾校正係數的計算公式，請見五、（九）之 1），可藉由測定會導致譜線重疊之干擾檢核溶液（Interference check solutions）獲得待測元素波長處所測得的待測元素表現濃度（Apparent concentration；A），再比較表現濃度減去檢量線空白（Calibration blank；CB）後之絕對值，是否較所使用之干擾檢核元素濃度（B）乘以校正係數（C）後再除以 10 為低（ $|A-CB| < (B \times C) / 10$ ）。若 $|A-CB|$ 值大於 $(B \times C) / 10$ 時，所使用之校正係數可能已發生了至少相當程度（10%以上）的變化。為確認校正係數確實發生了變化，通常必須重複上述步驟，進行至少一次以上的干擾檢核溶液分析測定工作。當確定發生上述情形時（校正係數已發生變化），分析人員應找出導致校正係數變化的原因並予以修正，在修正造成校正係數變化的原因後，分析人員應重新建立各干擾元素在待測元素測定波長處之正確校正係數（D），並再以上述之查驗校正係數方式，再次確認校正係數（D）是否已符合 $|A-CB| < (B \times D) / 10$ 的要求。一般而言，在測定樣品溶液和下一個樣品溶液中間，在充裕的清洗（Rinse）時間下，利用洗滌空白溶液進行分析儀器的清洗工作，以有效避免記憶效應的發生，將有助於上述元素間相互干擾校正係數確認工作的進行。

（二）非光譜性干擾：係由物理性干擾、化學性干擾及記憶性干擾所引起。

1. 物理性干擾發生的原因係在樣品霧化和樣品輸送至電漿的過程中，樣品溶液與標準溶液因基質不同，樣品溶液與標準溶液之霧化及輸送效率出現不一致的現象，所導致的相乘性干擾。一般而言，當待測樣品中含有相當高濃度的可溶性固體或酸液時，由於樣品溶液的黏度和表面張力會因樣品成分的改變而發生變化，繼而造成在利用感應耦合電漿原子發射光譜儀進行檢測時，因標準溶液（單純水溶液所配製）與樣品溶液基質間的差異，致使所得到之分析結果發生明顯的偏差。為避免物理性干擾的發生，一般可藉由稀釋樣品及內標準法或蠕動幫浦及抗高鹽類霧化器等方式來加以改善。在進行高基質濃度樣品分析時，在導入含有高濃度可溶性固體之樣品後，由於樣品溶液中溶解性的鹽類會在霧化器的噴口尖端位置發生堆積的現象，此現象將會直接影響樣品氣膠的霧化及輸送行為，進而導致儀器操作條件及儀器測定結果發生漂移的現象。為有效控制前述問題所造成的影響，一般可採取（1）於樣品霧化之前先行針對氫氣進行潤溼處理、（2）應用霧化器噴口尖端洗滌器、（3）使用可耐高鹽含量之霧化器和（4）針對樣品予以稀釋處理等方式，來解決鹽類在霧化器的噴口尖端位置發生堆積的問題。
2. 化學性干擾發生的原因與樣品的基質型態或特定待測元素的物理化學特性有關。一般而言，樣品基質或待測元素特性會導致待測元素在電漿加熱，激發及放光的過程中，因分子化合物的形成、離子化程度的改變和溶質蒸發效應的發生等現象，造成分析信號出現相乘性干擾的問題。對於感應耦合電漿技術而言，通常前述干擾效應並不會造成分析結果出現嚴重誤差的問題，因此，僅需仔細調整儀器的操作條件（入射功率、觀測位置等）或使用基質匹配（Matrix matching）和標準添加法（Standard addition procedures），即可將上述化學性干擾所造成的影響降至最低的程度。
3. 記憶干擾係指因前一樣品於檢測過程中，殘餘於分析儀器中的待測元素，造成後續樣品的分析結果發生正偏差的現象。記憶干擾發生的原因，係因為部份待測樣品沉積在霧化器的輸送管路系統中，或因樣品基質堆積於電漿火炬和噴霧氣腔等部位所導致。至於上述位置所發生的記憶干擾效應，常與待測元素的特性有密切關係；通常消除此種干擾效應的方法，可於樣品與樣品測定間，導入洗滌空白溶液（Rinse blank）來清洗樣品導

入系統，以減降記憶干擾的影響程度。為有效降低記憶干擾，於分析過程中，必須確認各種記憶干擾效應發生的可能性，及其所需之清洗時間。至於清洗時間的估計方式，可經由將十倍於常見之分析元素濃度或線性範圍中最高濃度的標準溶液導入儀器中，再導入洗滌空白溶液來進行清洗時間的估計工作（對於樣品導入時間的設定，則需與正常樣品分析時所設定樣品導入的時間相同）。在清洗時間的估計過程中，通常係以待測分析物的訊號減降至約等於或低於方法偵測極限值的時間為設定依據。一般而言，為避免記憶干擾效應的發生，在測定實際樣品和標準溶液之間的時間，建議至少能夠維持 60 秒左右的清洗時間。若懷疑有記憶干擾效應發生的可能時，在完成充份的清洗之後，應再針對空白樣品中的待測樣品進行測定，以確定已無記憶效應的干擾。對於特殊的分析工作而言，仍可依據其特定之數據品質目標，來進行清洗時間的更正設定。

4. 當樣品溶液中含有高濃度的鹽類時，在檢測過程中，常會因高濃度鹽類的干擾，導致待測元素訊號受到抑制，及造成不同程度的干擾效應。在確認此類干擾時，一般可在原樣品溶液中添加 0.5~1.0 mg/L 的待測元素，再由添加回收率來判定干擾的影響程度。上述之干擾測試溶液可直接或經稀釋後再進行分析測定工作，唯最後所獲得分析結果與添加濃度間的誤差值，必須小於 20% 的範圍內為準。

四、設備及材料

感應耦合電漿原子發射光譜儀：

- (一) 原子發射光譜儀：可電腦控制且具有背景校正之功能。
- (二) 無線電頻產生器。
- (三) 氬氣供應裝置：氬氣純度等級 99.99%。
- (四) 質流調節器 (Mass flow controller)：提供霧化器氬氣的供應裝置 (係選項配備)。
- (五) 蠕動幫浦 (係選項配備)。

(六) 自動取樣器 (係選項配備)。

五、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，均為分析級以上或經確認合乎品質要求的其他等級試劑。

(一) 試劑水：比電阻 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。

(二) 濃硝酸。

(三) 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。

(四) 濃鹽酸。

(五) 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。

(六) 標準儲備溶液

可自行以超高純度之金屬或化合物 (純度至少為 99.99%) 溶解配製而得，或購買具可追溯濃度確認證明文件之 ICP 用市售標準儲備溶液。

(七) 檢量線混合標準溶液 (Mixed calibration standard solutions)

吸取適量體積的上述標準儲備溶液，或亦可直接選用市售具信譽的高純度產品，於定量瓶中予以混合，以製備出各種檢量線混合標準溶液 (如表三所示)。當再添加適當型態和體積的酸液時，則該檢量線混合標準溶液將具備與消化樣品基質相匹配的特性。於混合標準溶液製備之前，必須對每一儲備溶液進行分析，以釐清可能光譜的干擾或不純物的存在；並須確認這些元素在混合溶液中可相容且可穩定的存在。最後將所配製的混合標準溶液，倒入鐵氟龍、聚乙烯或聚丙烯材質製的瓶子中儲存。對於中間和工作標準溶液，特別對低濃度者 ($< 1 \text{ ppm}$)，使用前必須確認其穩定狀態。當標準溶液保存超過有效期限，其濃度可能發生改變，此時必須重新予以配製。表三所示係許多典型檢量線混合標準溶液的配製組合。

(八) 空白溶液

在樣品（溶解油、油脂、蠟等所製備的樣品除外）分析過程中，通常需要進行下列三種空白的測定。第一種為檢量線空白溶液（Calibration blank），用於製備檢量線；第二種為方法空白溶液（Method blank），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；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. 檢量線空白溶液及洗滌空白溶液製備方法，係在試劑水中添加酸液，使其濃度與標準溶液和待測樣品者相一致。通常必須配製足夠量的洗滌空白溶液，以備作為清洗分析系統之用。
2. 方法空白溶液中必須含有樣品處理過程中，所使用相同量的化學試劑。方法空白溶液製備須完全比照樣品的處理程序，因此其所含酸液濃度應與最後測定樣品溶液的情況相同。

(九) 光譜干擾檢核溶液（Spectral interference check solution）

當分析元素受到基質元素之光譜干擾時，須以預先求出的光譜干擾校正係數乘上基質元素的濃度，來校正並求出正確的分析元素濃度。在一般的情況下，並不需要經常更新所求得的光譜干擾校正係數，惟實驗室負責人需視儀器的狀況及樣品中基質的複雜程度等因素，來決定是否需重新修正干擾校正係數。

1. 光譜干擾校正係數之求得

有關光譜干擾校正係數的獲得方式，可以錳對銀的干擾為例作一說明。首先製備銀之檢量線，其次配製 0.1 mg/L 之銀溶液，並在當中添加干擾元素錳 200 mg/L，繼由檢量線求得此溶液中銀的濃度（假設為 x mg/L）。則錳基質對銀元素的干擾校正係數可由下式求得：

$$\text{光譜干擾校正係數} = \frac{(x - 0.1)}{200}$$

表二所示為分別配製 100 mg/L 或更高濃度之儲備溶液，依上述方式所求得之光譜干擾校正係數表。除了針對表二列舉之元素定期求取光譜干擾校正係數外，一般在例行檢驗時，仍需視分析樣品中主基質元素的干擾情況，重新更新光譜干擾校

正係數。

2. 光譜干擾之校正方式

校正後之濃度 (mg/L) = 分析物之測得濃度 (mg/L) - (光譜干擾校正係數) × (干擾元素之濃度 (mg/L))

當樣品溶液中的待測物濃度係屬儀器無法有效偵測的程度時，此時由於負值訊號無法顯現，致使過度校正 (Over-correction) 現象將無法被有效偵測出。此時可添加適量的待測元素於樣品中，至於所添加元素的濃度則可介於 0.5~1.0 mg/L 範圍。對於過度校正現象可顯現負值訊號的儀器而言，則並不需要進行樣品添加的程序。

六、採樣及保存

樣品採樣及保存方法依樣品性質，參照各特定採樣及檢測方法之規定執行。

七、步驟

(一) 樣品製備

樣品製備須依樣品性質選擇適當之前處理方法，如可參閱「事業廢棄物萃出液中重金屬檢測方法—酸消化法 (NIEA R306)」、「事業廢棄物萃出液中重金屬檢測方法—微波輔助酸消化法 (NIEA R317)」、「沈積物、污泥及油脂中金屬元素總量之檢測方法—微波消化原子光譜法 (NIEA R355)」、「海洋棄置物質中元素檢測方法—微波輔助酸消化法 (NIEA M319)」、「廢棄物及底泥中金屬檢測方法—酸消化法 (NIEA M353)」、「土壤中重金屬檢測方法—王水消化法 (NIEA S321)」、「魚介類酸性消化總則—微波消化元素分析 (NIEA C302)」、「魚介類酸性消化總則—熱板消化／元素分析 (NIEA C303)」、「環境衛生用藥硼檢測方法 (NIEA D418)」或各飲用水處理藥劑重金屬不純物含量檢測之樣品製備方法等。

(二) 儀器調校

以下逐一說明儀器操作條件的建立程序。於儀器開機之後，須待儀器達熱穩定狀態 (通常至少需費時 30 分鐘以上)，才可進

行操作。分析人員必須遵循廠商所提供儀器手冊，依據執行程序進行操作。

1. 於使用本方法來進行樣品分析之前，必須先建立一些可用以評估執行績效的初始數據，包括背景校正點數的選擇基準、分析線性範圍、可應用的方程式及其可適用範圍的最高極限；分析方法及儀器的偵測極限、元素間干擾校正程式的測定和確認、或其他用於校正光譜干擾的方法。上述數據產生的條件，包括儀器的使用、操作條件和校正方法，都必須與樣品分析時所使用的條件相同；且這些數據必須以檔案方式予以保存，以利日後數據使用者或稽查人員的覆審。
2. 表一中所列係部份待測元素所使用的特定譜線。假若其它波長的譜線亦可提供符合需求的靈敏度，和針對譜線干擾效應能夠予以有效修正補償，則該譜線亦可被選用。由於不同光譜儀的機型和設計理念有所差異，致使各類型光譜儀彼此之間存在相當程度的差異，因而無法提供可適用於各類型光譜儀的單一儀器操作條件。一個基本的原則是，由儀器及其操作條件所獲得的分析結果必須要能符合計畫執行和數據使用者可接受的品質。分析人員必須遵循儀器製造商所提供的指示進行操作；除非有其它可提供相類似或更良好的執行績效情況出現，才可考慮予以改變。
 - (1) 對於側向觀測之儀器而言，其操作條件可於下列範圍進行調整設定：
 - A. 輸入功率設定範圍為 1100~1200 Watts。
 - B. 電漿觀測高度設定範圍為 14~18 mm。
 - C. 冷卻氣體流量設定範圍為 15~19 L/min。
 - D. 霧化氣體流量設定範圍為 0.6~1.5 L/min。
 - E. 對於同時式光譜儀而言，每次樣品量測時間約需 10 秒；至於連續式光譜儀，其對每一選用波長譜線的量測時間約為 1 秒。相關樣品導入氣流流量的設定範圍為 1~1.8 L/min，且於樣品進行分析測定之前，設定 1 分鐘的預清洗時間。
 - (2) 對於軸向觀測之儀器而言，其操作條件可於下列範圍進行調整設定：
 - A. 輸入功率設定範圍為 1100~1500 Watts。

- B.冷卻氣體流量設定範圍為 15~19 L/min。
- C.霧化氣體流量設定範圍為 0.6~1.5 L/min。
- D.對於同時式光譜儀而言，每次樣品量測時間約需 10 秒；至於連續式光譜儀，其對每一選用波長譜線的量測時間約為 1 秒。相關樣品導入氣流流量的設定範圍為 1~1.8 L/min，且於樣品進行分析測定之前，設定 1 分鐘的預清洗時間。

3. 電漿最適化

電漿最適化目的在於獲得待測元素訊號對背景訊號的最大比值 (S/N ratio)，此調校並不需每日執行，但在儀器安裝、維修、更換配件（例如更換焰炬管或噴霧腔等）或更改操作條件（例如更改功率、霧化氣體流速等）後，則需重新進行調校。在電漿最適化的調整過程中，通常需藉由質流調節器的使用來進行霧化氣體流速的調整，或藉由電漿激發源最佳化軟體程式來達成。電漿最適化可依下列建議步驟或儀器廠商之建議加以執行。

- (1) 於開機後，於適當無線電頻輸入功率 (RF power) 的設定條件下，將電漿點燃，並熱機 30~60 分鐘以使儀器能達熱穩定狀態。然後將 1000 mg/L 的鈮元素溶液導入電漿中，並遵循廠商所提供儀器操作手冊，進行霧化氣體流量的調整後，可於感應線圈上方大約 5~20 mm 的電漿位置，獲致明顯的藍色發光區域。記錄此時霧化氣體流量或壓力設定值，以利日後調整的參考。另外，鈮元素的藍色發光區域亦可用來進行電漿發光位置與光學系統入射光柵狹縫位置的初步對焦，其操作方式係藉由將鈮元素所發射的藍色發光區域，調整至與光學系統入射光柵狹縫位置重疊的方式來達成。
- (2) 在完成霧化氣體流速設定之後，即可進行樣品溶液導入速率的調整；一般樣品溶液導入速率的調整方法係將檢量線空白溶液在無蠕動幫浦輸送的情形下，利用霧化氣體的流速將空白溶液的帶送導入霧化器中，三分鐘後，依據導入空白溶液體積的多寡，再除以所需時間，即可計算出樣品溶液的最適導入速率 (mL/min)。往後的實驗中，即可利用蠕動幫浦依此一流速，持續且穩定地將樣品溶液導入感應耦合電漿原子發射光譜儀進行測定。

- (3) 在進行實際樣品分析前，必須先行完成光學系統對焦的工作，調整電漿最佳觀測高度。側向觀測之儀器調整方式建議如下，軸向觀測之儀器則可依照儀器廠商之建議進行調校。將含有 10 mg/L 靈敏度欠佳之硒及鉛等元素（其他元素如砷、碲、鈇、鉻、銅、鋰和錳等元素也可使用）的溶液導入儀器中，於感應線圈上方大約 14~18 mm 的電漿位置，以 1 mm 的距離為間隔，針對每一待測元素的特定波長譜線進行訊號強度的讀取收集。再將檢量線空白溶液導入儀器中，並重複上述操作程序。依據前述所獲測定元素與空白溶液間訊號強度的比率值，可得出每一測定元素最佳化的觀測高度位置。一般而言，可依據待測元素之最佳淨訊號強度比值，或根據靈敏度較差的元素（鉛和硒等元素）之最高的訊號強度比值，來進行電漿最佳觀測高度位置的設定依據。
- (4) 當完成儀器初始操作條件的探討後，在未進行樣品的分析前，分析人員必須確認在樣品分析過程中，元素間相互光譜干擾的情況，並建立例行校正的標準操作程序。元素間相互光譜干擾效應存在的判斷依據，主要係根據干擾元素所導致待測元素之正或負偏差的濃度值的大小而定。至於元素間相互光譜干擾的管制上限值，係以待測元素的儀器偵測極限值為準。在管制上限值確立之後，每六個月必須針對整個例行操作程序進行一次驗證。各項初始和後續定期例行性的操作條件的查驗結果，必須建檔保存。
4. 於每日熱機後需完成光學系統及炬管位置等相關校正（可依照儀器廠商之建議進行調校），並將霧化氣體流速調整至最適化流速（註 2），始可進行後續樣品測定工作。
5. 進行含有機溶劑樣品的分析測定時，必須適當地修正輔助氣體的流速，並改用材質可耐有機溶劑的管路；另可經由冷卻氣體流速的調昇、霧化氣體流量的減降、和調高無線電頻輸入功率等方式，以達穩定的操作條件，如此即可獲得可接受的分析結果。

(三) 檢量線製備

- 1.以標準溶液製備檢量線時，所使用之酸或混合酸的種類和濃度，必須與樣品處理時所使用者相符合。
- 2.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 10 mg/L，或其他適當範圍。
- 3.以蠕動幫浦將樣品溶液導入至電漿後，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。
- 4.在導入不同的樣品溶液之間，需以洗滌空白溶液清洗管路足夠時間（約 60 秒，或更長），以避免記憶效應之干擾發生。
- 5.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。

（四）樣品分析

於每一樣品分析之前，必須使用洗滌空白溶液來進行樣品導入系統的清洗，清洗時間則約為一分鐘。假若擬縮減清洗的時間，則該實驗室本身必須進行一系列不同清洗時間的測試，繼而以實際測試結果為依據，來進行清洗時間的修正。將實際測試結果予以記錄保存。

八、結果處理

- （一）溶液樣品之分析結果應以 mg/L 或 $\mu\text{g/L}$ 為表示單位，固體樣品則需以 mg/kg 或 $\mu\text{g/kg}$ 為表示單位，並視需要檢測樣品含水率，以備乾基表示濃度換算。
- （二）樣品經稀釋或濃縮之倍數必須加以校正。

九、品質管制

- （一）檢量線：線性相關係數（r 值）應大於或等於 0.995，檢量線確認之相對誤差值應在 $\pm 10\%$ 以內。
- （二）檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，以檢量線查核標準溶液進行檢量線查核，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。

- (三) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品（土壤及底泥為 20 個）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。
- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品（土壤為 40 個、底泥為 20 個）至少執行一次查核樣品分析（土壤需使用至少為 CRM 等級之參考標準樣品），除前處理方法另有規定外其回收率應在 75 ~ 125% 範圍內。
- (五) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品（土壤及底泥為 20 個）至少執行一次重複樣品分析，除前處理方法另有規定外其相對差異百分比應在 20% 以內。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品（土壤及底泥為 20 個）至少執行一次添加樣品分析，除前處理方法另有規定外其回收率應在 75 ~ 125% 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、精密度及準確度

- (一) 表四列示之分析結果係 US EPA 於研究計畫中，統計七個實驗室利用本方法進行經加酸消化處理和添加不同金屬濃度水樣的檢測結果。其中包括實際值、報告之平均值和相對標準偏差等分析結果。
- (二) 表五和表六是水溶液和固體樣品的分析數據。

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA, Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Method 6010C, 2007.
- (二) U.S. EPA, Trace elements in water, solids, and biosolids by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Method 200.7, Revision 5.0, 2001.

註 1：效率較高之樣品導入裝置例如超音波霧化器、氫化物產生器或冷蒸氣汞原子產生器等。

註 2：為維持光譜干擾校正的有效性，霧化氣體流速每日需保持固定（改變幅度 < 2%），若發現霧化氣體流速變動超出 2%，則表示儀器可能出

現問題，需探究其原因並予以排除。

註3：本檢測廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。

表一、建議使用的波長和估計的儀器偵測極限

元素	波長 ^a (nm)	估計儀器偵測極限 ^b (µg/L)
鋁	396.152	1.8
銻	206.833	21
砷	193.696	35
鋇	455.403	0.87
鉍	313.042	0.18
硼	249.678	3.8
鎘	226.502	2.3
鈣	317.933	6.7
鉻	267.716	4.7
鈷	228.616	4.7
銅	324.754	3.6
鐵	259.940	4.1
鉛	220.353	28
鋰	670.784	2.8
鎂	279.079	20
錳	257.610	0.93
汞	194.227	17
鉬	202.030	5.3
鎳	231.604	10
磷	213.618	51
鉀	766.491	備註 ^c
硒	196.026	50
矽膠 (二氧化矽)	251.611	17
銀	328.068	4.7
鈉	588.995	19
鋇	407.771	0.28
鉈	190.864	27
錫	189.980	17
鈦	334.941	5.0
釩	292.402	5.0
鋅	213.856	1.2
銻	230.606	1.0
鎘	294.363	3.0

a：當所列示波長面臨光譜干擾效應時，則可考慮採用其它替代波長，唯所使用替代波長必須具備足夠的分析靈敏度，以及經相同光譜干擾校正技術的修正處理。

b：所列示估計儀器偵測極限，僅提供作為例證說明。每一個實驗室必須依據實際應用的需求，針對其所使用的方法，進行儀器偵測極限和方法偵測極限的測定。本表儀器偵測極限為側向觀測之儀器數值，而軸向觀測之儀器可獲得更低的儀器偵測極限。

c：與電漿位置以及儀器操作條件有密切關係。

表二、100 mg/L 干擾物所導致待測元素之相當濃度 (mg/L)

分析物	波長 (nm)	干擾物 a,b									
		鋁	鈣	鉻	銅	鐵	鎂	錳	鎳	鈦	鈇
鋁	308.215	—	—	—	—	—	—	0.21	—	—	—
銻	206.833	0.47	—	2.9	—	0.08	—	—	—	0.25	0.45
砷	193.696	1.3	—	0.44	—	—	—	—	—	—	1.1
銀	455.403	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
鉍	313.042	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	0.05
鎘	226.502	—	—	—	—	0.03	—	—	0.02	—	—
鈣	317.933	—	—	0.08	—	0.01	0.01	0.04	—	0.03	0.03
鉻	267.716	—	—	—	—	0.003	—	0.04	—	—	0.04
鈷	228.616	—	—	0.03	—	0.005	—	—	0.03	0.15	—
銅	324.754	—	—	—	—	0.003	—	—	—	0.05	0.02
鐵	259.940	—	—	—	—	—	—	0.12	—	—	—
鉛	220.353	0.17	—	—	—	—	—	—	—	—	—
鎂	279.079	—	0.02	0.11	—	0.13	—	0.25	—	0.07	0.12
錳	257.610	0.005	—	0.01	—	0.002	0.002	—	—	—	—
鉬	202.030	0.05	—	—	—	0.03	—	—	—	—	—
鎳	231.604	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硒	196.026	0.23	—	—	—	0.09	—	—	—	—	—
鈉	588.995	—	—	—	—	—	—	—	—	0.08	—
鉈	190.864	0.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
鈇	292.402	—	—	0.05	—	0.005	—	—	—	0.02	—
鋅	213.856	—	—	—	0.14	—	—	—	0.29	—	—

a：表中“—”表示即使加入下列濃度的干擾物，仍無干擾發生。

鋁—1000 mg/L 鈣—1000 mg/L 鉻—200 mg/L
 銅—200 mg/L 鐵—1000 mg/L 鎂—1000 mg/L
 錳—200 mg/L 鈷—200 mg/L 鈇—200 mg/L

b：表中表示待測元素濃度的數字，並非實際測試所得的濃度，而是由 100 mg/L 干擾物所產生之待測元素濃度。

c：選擇不同背景波長所導致的干擾會不同，亦可能有他種的干擾存在。

表三、檢量線混合標準溶液

檢量線混合標準溶液	元素
I	鉍、鎘、錳、鉛、硒、鋅和銻
II	鋇、鈷、銅、鐵和鈳
III	砷、鉬和鎳
IV	鋁、鈣、鉻、鉀、鈉、鎳、鋰和錒
V	銀 ^a 、鎂、銻和鉍
VI	磷

a: 若將銀標準溶液添加於所配製之混合標準溶液發生沉澱現象，可再添加 15 mL 的試劑水，並予以加熱直至溶液顯現澄清。將溶液冷卻，並以試劑水稀釋至 100 mL 體積。對於此種酸組合的標準樣品，銀的添加濃度必須限制於 2 mg/L 以下。若隔離光線的照射，則此銀濃度在水中保存不變的期限可達 30 天。對於含較高銀濃度的溶液，則必須額外添加鹽酸。

表四、感應耦合電漿原子發射光譜法精密度及準確度數據

待測元素	樣品 1				樣品 2				樣品 3			
	真實濃度 ($\mu\text{g/L}$)	平均濃度 ($\mu\text{g/L}$)	RSD ^b (%)	準確度 ^d (%)	真實濃度 ($\mu\text{g/L}$)	平均濃度 ($\mu\text{g/L}$)	RSD ^b (%)	準確度 ^d (%)	真實濃度 ($\mu\text{g/L}$)	平均濃度 ($\mu\text{g/L}$)	RSD ^b (%)	準確度 ^d (%)
鉍	750	733	6.2	98	20	20	9.8	100	180	176	5.2	98
錳	350	345	2.7	99	15	15	6.7	100	100	99	3.3	99
釩	750	749	1.8	100	70	69	2.9	99	170	169	1.1	99
砷	200	208	7.5	104	22	19	23	86	60	63	17	105
鉻	150	149	3.8	99	10	10	18	100	50	50	3.3	100
銅	250	235	5.1	94	11	11	40	100	70	67	7.9	96
鐵	600	594	3.0	99	20	19	15	95	180	178	6.0	99
鋁	700	696	5.6	99	60	62	33	103	160	161	13	101
鎘	50	48	12	96	2.5	2.9	16	116	14	13	16	93
鈷	700	512	10	73	20	20	4.1	100	120	108	21	90
鎳	250	245	5.8	98	30	28	11	93	60	55	14	92
鉛	250	236	16	94	24	30	32	125	80	80	14	100
鋅	200	201	5.6	100	16	19	45	119	80	82	9.4	102
硒 ^c	40	32	21.9	80	6	8.5	42	142	10	8.5	8.3	85

a：並非每一實驗室皆分析所有的元素。

b：RSD 表示相對標準偏差。

c：硒的測試結果係由二個實驗室測試所得。

d：準確度係以待測元素的平均測值除以真實濃度，再乘以 100 來表示。

表五、利用感應耦合電漿原子發射光譜儀進行水溶液樣品分析的精密度和準確度範
例

元素	平均濃度 (mg/L)	分析次數	相對標準偏差 (%)	準確度 (%)
鋁	14.8	8	6.3	100
銻	15.1	8	7.7	102
砷	14.7	7	6.4	99
鉍	3.66	7	3.1	99
鉍	3.78	8	5.8	102
鎘	3.61	8	7.0	97
鈣	15.0	8	7.4	101
鉻	3.75	8	8.2	101
鈷	3.52	8	5.9	95
銅	3.58	8	5.6	97
鐵	14.8	8	5.9	100
鉛	14.4	7	5.9	97
鎂	14.1	8	6.5	96
錳	3.70	8	4.3	100
鉬	3.70	8	6.9	100
鎳	3.70	7	5.7	100
鉀	14.1	8	6.6	95
硒	15.3	8	7.5	104
銀	3.69	6	9.1	100
鈉	14.0	8	4.2	95
鉈	15.1	7	8.5	102
釩	3.51	8	6.6	95
鋅	3.57	8	8.3	96

a：參與實驗室係針對同一樣品經前處理後所得溶液的一部分進行分析，因此所得分析數據僅提供作為例證說明之用，而與樣品的製備過程無關。

b：準確度的表示，係以待測元素的實測濃度除以原配製溶液的濃度，以回收百分比來表示。

表六、以 ICP-AES 測定固體廢棄物消化液所得結果的精密度與偏差 (Bias) 範例

元素	煤碳飛灰 (NIST-SRM 1633a)				電鍍污泥			
	平均 濃度 (mg/)	分析 次數	相對標 準偏差 (%)	偏差 (% AA)	平均 濃度 (mg/L)	分析 次數	相對標 準偏差 (%)	偏差 (% AA)
鋁	330	8	16	104	127	8	13	110
銻	3.4	6	73	96	5.3	7	24	120
砷	21	8	83	270	5.2	7	8.6	87
鋇	133	8	8.7	101	1.6	8	20	58
鈹	4.0	8	57	460	0.9	7	9.9	110
鎘	0.97	6	5.7	101	2.9	7	9.9	90
鈣	87	6	5.6	208	954	7	7.0	97
鉻	2.1	7	36	106	154	7	7.8	93
鈷	1.2	6	21	94	1.0	7	11	85
銅	1.9	6	9.7	118	156	8	7.8	97
鐵	602	8	8.8	102	603	7	5.6	98
鉛	4.6	7	22	94	25	7	5.6	98
鎂	15	8	15	110	35	8	20	84
錳	1.8	7	14	104	5.9	7	9.6	95
鉬	891	8	19	105	1.4	7	36	110
鎳	1.6	6	8.1	91	9.5	7	9.6	90
鉀	46	8	4.2	98	51	8	5.8	82
硒	6.4	5	16	73	8.7	7	13	101
銀	1.4	3	17	140	0.75	7	19	270
鈉	20	8	49	130	1380	8	9.8	95
鉈	6.7	4	22	260	5.0	7	20	180
釩	1010	5	7.5	100	1.2	6	11	80
鋅	2.2	6	7.6	93	266	7	2.5	101

a：表中精密度及準確度之績效數據，不含樣品製備程序之績效，因實驗室係分析同一瓶中的樣品溶液。

b：N=用於計算平均值及相對標準偏差 (RSD) 的測試值之數目。

c：偏差係以 ICP-AES 與 AAS (原子吸收光譜法) 所得測值的百分比來表示。