

空氣中粒狀污染物之微量元素檢測方法

—感應耦合電漿質譜儀法

中華民國102年8月26日環署檢字第1020073296號公告

自中華民國102年10月15日生效

NIEA A305.11C

一、方法概要

空氣中粒狀污染物以適當採樣器收集於採樣濾紙上，經微波消化或熱酸萃取前處理後，再利用感應耦合電漿質譜儀（Inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS）檢測空氣中粒狀污染物之微量元素含量（註1）。

二、適用範圍

本方法適用於檢測空氣中粒狀污染物之銻（Sb）、鋁（Al）、砷（As）、鋇（Ba）、鈹（Be）、鎘（Cd）、鉻（Cr）、鈷（Co）、銅（Cu）、鉛（Pb）、錳（Mn）、鉬（Mo）、鎳（Ni）、硒（Se）、銀（Ag）、鉍（Tl）、釷（Th）、鈾（U）、釩（V）及鋅（Zn）等20種元素分析。

三、干擾

（一）同重素干擾（Isobaric elemental interferences）係因不同元素之同位素形成相同整數（Nominal）質荷比之單價或二價離子，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天然豐度（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，它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。在報告中必須記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，其受到離子能量與質量分析器操作壓力影響。當待分析元素之同位素附近出現高量其他元素之同位素信號時，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分析物之同位素具有相同之整數質荷比, 而無法由 ICP-MS 質譜儀解析時。例如: $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 對 ^{75}As 及 $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ 對 ^{114}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信號之變異數小於 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, 而且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, 並使分析信號出現抑制或增加。另外, 分析信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) 孔洞而降低, 因此, 樣品溶液中總溶解性固體含量必須小於 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, 且造成內標準品信號發生顯著抑制現象時 (少於檢量標準信號的 30%), 樣品溶液可經適當稀釋後, 再重新檢測以避免上述之物理性干擾。
- (五) 記憶干擾或跨次 (Carry-over) 干擾問題常發生於連續分析濃度差異甚大之樣品或標準品時, 樣品中待分析元素沉積並滯留在真空介面、噴霧腔和霧化器上所致, 可藉由延長樣品間洗滌時間來避免此類干擾效應之發生。
- (六) 標準液配製和樣品前處理時必須使用高純度溶液。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, 多原子離子之干擾問題亦會較為嚴重。

四、設備與材料

- (一) 微波消化系統: 必須具有程式化功率設定之功能。

- (二) 消化瓶：碳氟化合物材質 (PFA Teflon®或同級材質)，需具有壓力監測及洩壓閥之裝置，消化瓶至少可承受 120 psi 的壓力，且壓力瓶可控制壓力之減除。
- (三) 旋轉盤：在微波消化過程中必須使用旋轉盤，以確保樣品在消化裝置內接受微波之均勻性。
- (四) 玻璃器皿：A 級硼矽玻璃，50~100 mL (註 3)。
- (五) 儲存瓶附防漏蓋：聚乙烯 (PE) 或聚丙烯 (PP) 材質，用於儲存樣品；鐵氟龍瓶 (Teflon®) 用於儲存多元素標準溶液。
- (六) 離心管：聚砜 (Polysulfone, PSF) 材質，附聚丙烯旋蓋，容積 30 mL。
- (七) 注射器：尼龍 (Nylon) 或鐵氟龍 (Teflon®) 或材質。
- (八) 注射器濾膜：尼龍 (Nylon) 或鐵氟龍 (Teflon®) 或材質，0.45 μm 。
- (九) 試管附旋蓋：聚丙烯材質，15 mL。
- (十) 移液管。
- (十一) 防塵口罩：視須要時穿戴。
- (十二) 模板 (Template)：用於輔助玻璃纖維濾紙切割。其尺寸參考圖一。
- (十三) 披薩式切刀 (Pizza cutter)：具薄細刀輪，刀片厚度 < 1 mm，非金屬材質。
- (十四) 漩渦混合器 (Vortex mixer)：VWR2 可變速或同級品。
- (十五) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。
- (十六) 感應耦合電漿質譜儀：分析信號之解析度必須小於 1 amu。量測之質量範圍必須涵蓋 5 至 250 amu，並提供同重素干擾校正及內標準定量法等功能。
- (十七) 氫氣：純度等級 99.99%。

五、試劑

- (一) 濃鹽酸：超純級 (Ultra high-purity grade) 或經確認合乎品質要求之其他等級試劑。
- (二) 濃硝酸：超純級或經確認合乎品質要求之其他等級試劑。
- (三) 濃氫氟酸：超純級或經確認合乎品質要求之其他等級試

劑。

- (四) 試劑水：比電阻 $\geq 18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 之純水。
- (五) 參考物質：如標準參考物質 SRM 1648 (或 1648a) (Urban Particulate Matter, National Institute of Standards and Technology)、驗證參考物質 CRM No.28 (Urban Aerosols, National Institute of Environment Studies) 或其他基質相同之同級品。
- (六) 硝酸/鹽酸混合萃取溶液(5.55% HNO_3 /16.75% HCl)：約 500 mL 試劑水中加入 55.5 mL 濃硝酸及 167.5 mL 濃鹽酸後，再以試劑水稀釋至 1 L。
- (七) 標準儲備溶液 (Standard stock solutions)

購買配製好超高純度之濃縮溶液，或自行以高純度之金屬 (純度至少為 99.99 ~ 99.999%) 配製而得。

- (八) 多元素儲備標準溶液 (Multi-element stock standard solutions)

購買具可追溯濃度確認證明文件之市售標準儲備溶液，或自行以標準儲備溶液配製而得。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容器中，當超過保存期限時，必須重新配製。

- (九) 內標準品溶液

所選用之內標準元素的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，可以待分析元素同位素之質量數 $\pm 50 \text{ amu}$ 內可資利用的內標準元素為選擇之依據。建議使用之內標準元素計有 ^6Li ， ^{45}Sc ， ^{72}Ge ， ^{89}Y ， ^{103}Rh ， ^{115}In ， ^{159}Tb ， ^{165}Ho ， ^{175}Lu 及 ^{209}Bi 等。

- (十) 空白溶液

檢測過程中必須使用三種空白溶液，第一種為檢量線空白 (Calibration blank) 溶液，製備檢量線；第二種為方法空白 (Method blank) 溶液，用來評估樣品配製過程的污染導入的可能性；第三種為洗滌空白溶液 (Rinse blank)，用來作為樣品間之沖洗溶液，以減少記憶或跨次干擾。

1. 檢量線空白溶液

組成應與稀釋標準品所使用之溶液相同（通常為 1 ~ 2% (v/v) 的 HNO₃ 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，配製過程亦須與樣品的製備過程相同。

3. 洗滌空白溶液

一般為 1 ~ 2% (v/v) 的 HNO₃ 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。

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

調校溶液是用於分析前儀器調校與質量校正。該溶液需含有足以涵蓋全質譜範圍之元素離子，例如 Li、Be、Mg、Co、In、Tl 及 Pb。

六、採樣及保存

(一) 採樣

請個別依據 TSP 或 PM₁₀ (NIEA A102 或 NIEA A208) 檢測方法或其他微粒檢測方法。

(二) 保存

1. 採樣後之濾紙應為由短邊將粒狀污染物質向內對摺（即長邊為對稱軸）且封緘在保護封套內。樣品分析前須保存在 15 ~ 30°C。
2. 樣品保存最長期限 180 天。

七、步驟

(一) 濾紙前處理（濾紙萃取步驟）

1. 濾紙切割步驟

- (1) 以潔淨乾燥 Kimwipe[®] 拭淨紙（或同等級材質）擦拭濾紙模板基座、蓋子及切割刀片（見圖一），以防樣品跨次（交叉）污染。
- (2) 打開折疊之 20 cm × 25 cm (8" × 10") 濾紙，將採樣面向上放置在模板濾紙邊框之內，或直接將折疊之 20 cm × 25 cm (8" × 10") 濾紙放置在模板濾紙邊框之內（註 4）。
- (3) 將蓋子凹痕面朝下放置在樹脂基座模板邊框之

內。用乾淨之切刀切下 2.5 cm × 20 cm (1" × 8") 之一長條 (見圖二) (註 5)。

(4) 折疊或捲起濾紙紙條，然後由邊緣移置至酸洗過潔淨之離心管、消化瓶或燒杯中。

2. 微波萃取消化步驟

微波萃取消化方法有下列 2 種方式，

(1) 利用離心管做為承載萃取溶液的容器，操作步驟如下：

- a. 將七、(一) 1. (5) 之濾紙長條，用非金屬鑷子將濾紙條向下壓入離心管之下端部分，以確認萃取溶液能覆蓋整條濾紙。
- b. 以移液管在每一支離心管中加入 10 mL 硝酸/鹽酸混合萃取溶液。溶液須完全覆蓋紙條。精稱並記錄每個離心管至 0.01 g。再將離心管置放於內含 31 mL 試劑水之消化瓶中。配合微波裝置之最大容量，可繼續此步驟至總數達 12 個或更多樣品 (見圖三)。
- c. 消化程式設定在使每個樣品約 10 分鐘內加熱達 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ ，並在該溫度下維持加熱 13 分鐘。原則上加熱程式需依樣品基質及反應特性之不同而作適當之改變 (註 6)；惟溫度達 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ 後，仍必須維持加熱至少 13 分鐘，使樣品得以達到消化之目的。
- d. 微波消化結束時，移出含消化瓶組件之轉盤架，將消化瓶組件壓力釋放 (建議放置於排煙櫃內)，冷卻後，精稱每個離心管之重量至 0.01 g，並與初始稱量比較確認無樣品漏失。消化前、後稱重比較應在 0.1 g 以內。
- e. 以移液管添加 10 mL 試劑水至每一支離心管。緊蓋離心管，以漩渦混合器充分混合內容物 2 ~ 3 分鐘使能完全萃取。以注射器自離心管抽取部分樣品，然後將注射器濾膜置於注射器上，將樣品注入已預先標示體積之 15 mL 試管中。繼續此過濾動作至完全抽完離心管內消化濾液。
- f. 依據前述步驟，最終萃取體積為 20 mL。此時之

樣品濾液準備供作後續分析之用。

(2) 使用硝酸及氫氟酸做為萃取溶液，並直接利用消化瓶做為承載濾紙及萃取溶液的容器，操作步驟如下（當要分析粒狀物中的鉻元素或使用七、(一) 2. (1) 方式而消化效果不佳時，應利用此方式進行樣品消化）：

- a. 將七、(一) 1. (5) 之濾紙長條，用非金屬鑷子將濾紙條向下壓入消化瓶之下端部分，以確認萃取消化溶液覆蓋整條濾紙。
- b. 在每一支消化瓶中分別加入 10 mL 試劑水、3mL 濃硝酸及 2 ~ 4mL 濃氫氟酸（氫氟酸的添加量可依濾紙上微粒濃度高低做調整）。溶液須完全覆蓋紙條並靜置數分鐘。
- c. 消化程式之設定，建議利用兩階段溫度控制方式，使每個樣品約 7 分鐘內加熱達 $170 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，並在該溫度下維持加熱 10 分鐘，接下來 5 分鐘內再次升溫至 $200 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，在該溫度下維持加熱 20 分鐘。原則上加熱程式需依樣品基質及反應特性之不同而作適當之改變，使樣品得以達到消化之目的即可。
- d. 微波消化結束時，移出含消化瓶組件之轉盤架，冷卻後，於排煙櫃內小心將消化瓶組件開啟，將注射器濾膜置於注射器之上，以此過濾方式將樣品注入已裝有些許試劑水之 50 mL 定量瓶，再用試劑水將萃取體積定量至 50 ml。此時之樣品濾液準備供作後續分析之用，最終萃取體積為 50 mL。

3. 熱酸萃取步驟

當無法使用微波消化技術時，可利用熱酸萃取方法替代之。

- (1) 戴聚乙烯手套或用非金屬鑷子，將七、(一) 1. (5) 濾紙長條置入已經標示體積之乾淨燒杯中。將濾紙條置於燒杯之下端部分，以確認萃取溶液體積足以覆蓋整條濾紙。
- (2) 於燒杯中加入 10 mL 硝酸/鹽酸混合萃取溶液。
- (3) 將燒杯置放於排煙櫃內之熱板上，蓋上錶玻璃，緩

慢迴流 30 分鐘，勿使樣品蒸乾。隨後將燒杯自熱板移開並置放冷卻。

- (4) 以試劑水淋洗燒杯杯壁，再添加約 10 mL 試劑水於燒杯中剩餘之濾紙殘留物並靜置至少 30 分鐘。將燒杯中萃出液移入 20 mL 量瓶或其他刻度容器中，以試劑水淋洗燒杯及任何剩餘之固體物料並將淋洗液加入量瓶，以試劑水稀釋至標線並搖勻。
- (5) 將注射器濾膜置於注射器之上，以此過濾方式將樣品注入已預先標示體積之 15 mL 試管中。
- (6) 依據上述步驟，最終萃取體積為 20 mL。此時之樣品濾液準備供作後續分析之用。

(二) 儀器調校

1. 依照儀器說明書調校儀器。如分析樣品前儀器必須暖機 30 分鐘以上，並確認所測定之調校溶液所含元素信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待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，根據儀器原廠建議或以下標準進行判斷：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；分析信號的解析度在 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，建立檢量線後（建議使用之分析同位素如表一所示），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進行分析確認，其相對誤差值超過 $\pm 10\%$ 時，則須重新製備檢量線。
2. 不論在測定標準品或樣品，均需針對同一標準品或樣品進行至少三次之測定，最後再以平均值進行計算。

(四) 內標準品

1. 分析人員須使用內標準品來修正儀器漂移與物理性干擾，表三所列是可使用之內標準品。

2. 針對全質量掃描至少需使用三種內標準品，本方法一般常使用 5 種內標準溶液： ^{45}Sc ， ^{89}Y ， ^{115}In ， ^{159}Tb 及 ^{209}Bi 。
3. 內標準品需添加於所有空白、樣品與檢量線樣品中。內標準品添加方式可直接添加於各樣品中或於樣品霧化之前以另一蠕動幫浦與樣品充分混合。內標準品添加濃度需足夠高以獲得精確之數值來修正待分析元素數據，並可足以用來當樣品中已含內標準品之物種時，降低修正之誤差。

(五) 樣品分析

1. 分析每個樣品前，先用洗滌空白溶液沖洗系統（通常約 30 秒）。需在分析訊號穩定後（通常約 30 秒）才可開始收集數據。
2. 測定樣品的過程中，必須針對可能會遭到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. 監控所有可能影響數據品質之質量，該質量同位素建議詳如表一。以表四所列校正公式作為數據之修正。若質譜儀具有氣體碰撞等去干擾模式亦可利用之。

八、結果處理

(一) 各元素建議之校正公式如表四。

(二) 空氣中粒狀污染物之微量元素濃度，計算方式：

$$C = [(\mu\text{g 微量元素/mL}) \times (\text{消化體積(mL/條)}) \times 9 - F_m] / V \text{ 或 } V_{\text{std}}$$

C = 濃度， μg 微量元素/ m^3 (或 N m^3)。

9 = 濾紙切割成九分之一。

F_m = 空白濾紙平均微量元素濃度， μg 。對大批之濾紙(500 張以上)，可任意選擇 20 至 30 張濾紙，而小批者，可選擇較少之數量(5%)進行以下之檢驗，依七、(一)進行分析。

V = 實際採樣空氣體積，立方公尺 (m^3)。

V_{std} = 換算成 25°C 及 1 atm 狀態之空氣體積，立方公尺 (Nm^3)。

九、品質管制

(一) 分析過程中須監測內標準品信號強度的變化情形，當樣品

中任何內標準元素之信號強度衰減至最初檢量線中內標準品信號強度之 30% 以下時，表示極有可能發生嚴重之基質效應，儀器偵測極限勢必亦會因基質干擾效應之發生而改變。當發生上述情形時，分析人員可依下列程序檢查導致內標準品信號衰減之原因：首先可利用分析檢量線空白溶液中之內標準品信號，確認儀器之檢測效能

(Analytical performance) 是否有明顯地漂移現象，若連檢量線空白溶液中之內標準品信號強度亦出現明顯衰減現象，則需終止所有分析工作，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，並評析導致嚴重基質效應之樣品；如導致內標準品信號衰減原因不是源自儀器效能之飄移時，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信號衰減嚴重程度選擇適當之稀釋倍數進行樣品稀釋，並重新添加適量內標準品進行分析，如果第一次稀釋無法消除基質干擾問題的話，即必須重複上述稀釋程序直到內標準品信號強度提升至檢量線標準溶液中內標準品信號強度之 30% 以上為止。

(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分析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之依據。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 的干擾信號低於偵測極限或干擾信號很低時，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干擾元素進行檢測，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，可藉由在單純溶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)被校正之干擾信號佔所有分析信號的百分比，及(b)校正方程式中未置入校正的干擾物種。

(三) 檢量線線性相關係數須大於或等於 0.995。

(四) 檢量線查核

1. 以檢量線空白溶液和檢量線查核溶液進行檢量線查核。

2. 每分析 10 個樣品，須以檢量線查核溶液和檢量線空白溶液進行檢量線查核。另外，在開始分析樣品前和最後樣品分析完畢後，也須使用上述查核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，檢量線空白值須低於 MDL 的 2 倍。
- (五) 空白樣品分析：每 10 個或每批次樣品至少執行一個空白分析。空白分析值可接受標準須低於二倍方法偵測極限。
- (六) 查核樣品分析：
1. 消化樣品時，每 20 個或每批次樣品至少執行一個查核樣品分析，步驟為取適量參考物質添加於切割後之空白濾紙上，同樣品之消化萃取及分析程序，求其回收率，回收率應在 75 ~ 125% 範圍內。
 2. 若待分析元素不在參考物質所能提供之微量元素檢測數據之列，則得利用標準溶液取代參考物質執行此品管步驟。每 20 個或每批次樣品至少執行一個查核樣品分析，求其回收率，回收率應在 80 ~ 120% 範圍內。
- (七) 重複樣品分析：每 10 個或每批次樣品至少執行一個重複樣品分析，並求其相對差異百分比。相對差異百分比應小於 20%。
- (八) 添加樣品分析：每 20 個或每批次樣品至少執行一個添加標準品分析，並求其回收率。回收率應在 75 ~ 125% 範圍內。

十、精密度與準確度

單一實驗室對參考物質 (SRM 1648a) 檢測結果如表五所示。

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA, Determination of metals in ambient particulate matter using inductively coupled plasma/mass spectrometry (ICP/MS), Method IO-3.5, 1999.
- (二) U.S. EPA, Selection preparation and extraction of filter material, Method IO-3.1, 1999.
- (三) 行政院環境保護署，水中金屬及微量元素檢測方法—感應耦合電漿質譜法 NIEA W313.52B，中華民國 98 年。
- (四) 行政院環境保護署，感應耦合電漿質譜法 NIEA

M105.00B，中華民國 93 年。

- (五) S.C. Hsu, S.C. Liu, Y.T. Huang, S.C. Candice Lung, F. Tsai, J.Y. Tu, S.J. Kao1, A criterion for identifying Asian dust events based on Al concentration data collected from northern Taiwan between 2002 and early 2007, Journal of geophysical research, 2008.
- (六) 陳滄欽、蘇育德、巫月春，空氣粒狀物中元素含量檢測前處理條件探討，行政院環保署環境檢驗所環境調查研究年報第 18 期，中華民國 100 年。

- 註 1：本方法因涉及複雜基質樣品之分析工作，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。
- 註 2：儀器的校正係數可藉由淨同位素信號強度之比值換算獲得，在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，使所測得之信號精密度必須 $< 1\%$ 。
- 註 3：玻璃器皿使用前，除應確實清洗外，也要注意玻璃是否老化或表面有刮損傷，使金屬附著於玻璃表面的毛細孔上，造成污染。
- 註 4：為安全考量，人員操作處理濾紙須穿戴呼吸面罩及戴聚乙烯手套。呼吸面罩是為防止吸入微小玻璃碎屑及粒狀污染物。手套則為防護皮膚且避免因皮膚分泌物污染樣品。針對使用呼吸面罩，建議另一替代方式，實驗室如有層流排煙櫃 (*laminar flow hood*)，宜將樣品濾紙之切割及移轉等操作在層流排煙櫃中完成。
- 註 5：一張濾紙應準備一條以上之濾紙條，確保能有適量之樣品體積供作樣品及品管樣品分析，且品管樣品應與樣品同批次進行萃取與分析。
- 註 6：不同樣品加熱到達 $140 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 之時間可能不同，但基本上由於樣品消化是在溫度到達 $140 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 後，維持加熱 13 分鐘之步驟中進行，故加熱溫度到達 $140 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 之時間長短(從 5 分鐘至 10 分鐘左右)，並不會影響樣品消化之結果。
- 註 7：檢測廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。

表一 建議分析與必須監測之同位素表

重要元素	質量
Al (鋁)	<u>27</u>
Sb (銻)	<u>121</u> , 123
As (砷)	<u>75</u>
Ba (鋇)	135, <u>137</u>
Be (鈹)	9
Cd (鎘)	106, 108, <u>111</u> , 114
Cr (鉻)	<u>52</u> , 53
Co (鈷)	<u>59</u>
Cu (銅)	<u>63</u> , 65
Pb (鉛)	<u>206</u> , <u>207</u> , <u>208</u>
Mn (錳)	<u>55</u>
Mo (鉬)	95, 97, <u>98</u>
Ni (鎳)	<u>60</u> , 62
Se (硒)	77, <u>82</u>
Ag (銀)	<u>107</u> , 109
Tl (鉈)	203, <u>205</u>
Th (釷)	<u>232</u>
U (鈾)	238
V (釩)	<u>51</u>
Zn (鋅)	<u>66</u> , 67, 68
Kr (氬)	83
Ru (鈷)	99
Pd (鈀)	105
Sn (錫)	118

註：底線部分為建議使用之同位素。

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_2H^+	29	
NO^+	30	
NOH^+	31	
O_2^+	32	
OH^+	33	
$^{36}\text{ArH}^+$	37	
$^{38}\text{ArH}^+$	39	
$^{40}\text{ArH}^+$	41	
CO_2^+	44	
CO_2H^+	45	Sc
$\text{ArC}^+, \text{ArO}^+$	52	Cr
ArN^+	54	Cr
ArNH^+	55	Mn
ArO^+	56	
ArOH^+	57	
$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$	76	Se
$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	78	Se
$^{40}\text{Ar}_2^+$	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
$^{81}\text{ArBr}^+$	121	Sb
Chloride		
$^{35}\text{ClO}^+$	51	V
$^{35}\text{ClOH}^+$	52	Cr
$^{37}\text{ClO}^+$	53	Cr
$^{37}\text{ClOH}^+$	54	Cr
$\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	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^2	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 內標準品與使用之限制

(INTERNAL STANDARDS AND LIMITATIONS OF USE)

內標準品	質量	可能限制
Lithium (鋰)	6	a
Scandium (鈦)	45	多原子離子干擾
<u>Germanium (鍺)</u>	<u>72</u>	a
Yttrium (鈮)	89	a b ,
Rhodium (銻)	103	
Indium (銦)	115	錫同重干擾 (isobaric interference)
Terbium (鉕)	159	
Holmium (釹)	165	
Lutetium (鐳)	175	
Bismuth (鉍)	209	a

^a 環境樣品中可能出現。

^b 部分儀器分析鈮(Y)，如偵測到 YO⁺(105 amu)與 YOH⁺(106 amu)，需使用鎘修正方程式。

表四 各微量元素方程式

RECOMMENDED ELEMENTAL EQUATIONS FOR DATA CALCULATIONS

Element	Element Equation	Note
Al (鋁)	$(1.000)^{(27C)}$	
Sb (銻)	$(1.000)^{(121C)}$	
As (砷)	$(1.000)^{(75C)} - (3.127)[(^{77}C) - (0.815)^{(82C)}]$	(1)
Ba (鋇)	$(1.000)^{(137C)}$	
Be (鈹)	$(1.000)^{(9C)}$	
Cd (鎘)	$(1.000)^{(111C)} - (1.073)[(^{108}C) - (0.712)^{(106C)}]$	(2)
Cr (鉻)	$(1.000)^{(52C)}$	(3)
Co (鈷)	$(1.000)^{(59C)}$	
Cu (銅)	$(1.000)^{(63C)}$	
Pb (鉛)	$(1.000)^{(206C)} + (1.000)^{(207C)} + (1.000)^{(208C)}$	(4)
Mn (錳)	$(1.000)^{(55C)}$	
Mo (鉬)	$(1.000)^{(98C)} - (0.146)^{(99C)}$	(5)
Ni (鎳)	$(1.000)^{(60C)}$	
Se (硒)	$(1.000)^{(82C)}$	(6)
Ag (銀)	$(1.000)^{(107C)}$	
Tl (鉈)	$(1.000)^{(205C)}$	
Th (釷)	$(1.000)^{(232C)}$	
U (鈾)	$(1.000)^{(238C)}$	
V (釩)	$(1.000)^{(51C)} - (3.127)[(^{53}C) - (0.113)^{(52C)}]$	(7)
Zn (鋅)	$(1.000)^{(66C)}$	
Bi (鉍)	$(1.000)^{(209C)}$	
In (銦)	$(1.000)^{(115C)} - (0.016)^{(118C)}$	(8)
Sc (鈾)	$(1.000)^{(45C)}$	
Tb (鉕)	$(1.000)^{(159C)}$	
Y (鈮)	$(1.000)^{(89C)}$	

C：指個別元素

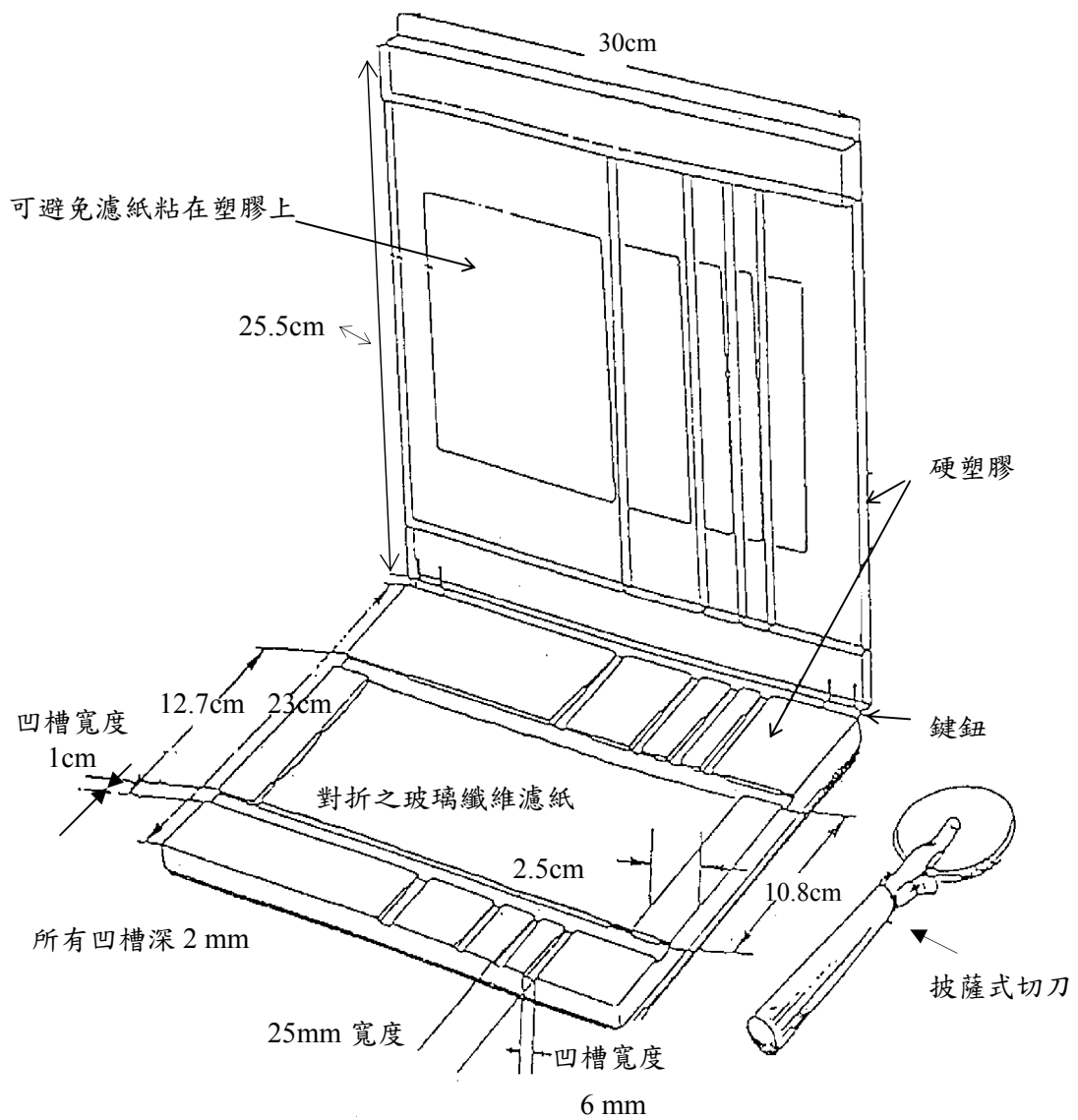
- (1) 氯干擾修正可能從試劑空白中調整 Se77、ArCl 75/77 比值
- (2) MoO 干擾之修正。如有鉍存在須額外使用同重元素修正
- (3) ClOH正常背景濃度含 0.4% v/v HCl，但可以視為試劑空白
- (4) 鉛同位素容許變異度
- (5) 同重元素修正鉭。
- (6) 有些氫氣含氮不存物；硒對氮82作背景扣除
- (7) 氯干擾修正可能從試劑空白中調整Cr53比值
- (8) 修正錫同重元素

表五 參考物質 (SRM 1648a) 檢測結果^a

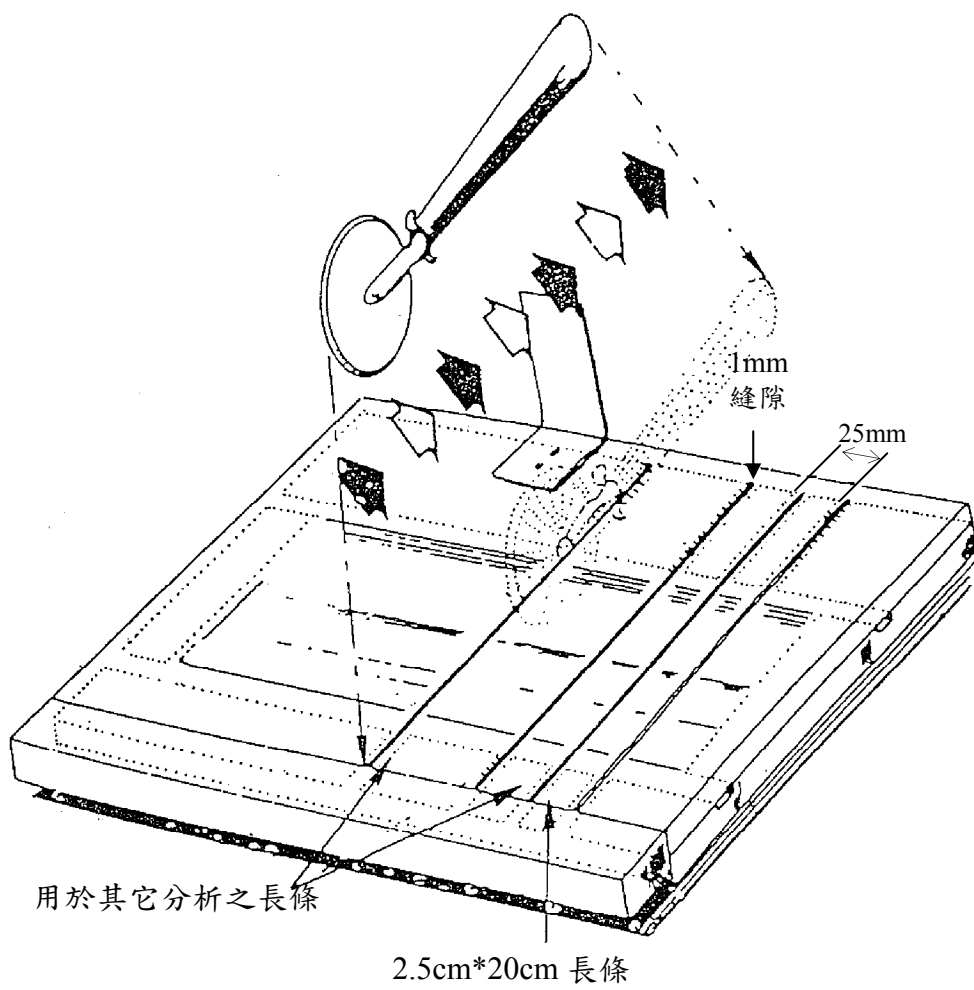
元素	SRM 1648a		回收率 (%)	元素	SRM 1648a		回收率 (%)
	Urban Particulate Matter				Urban Particulate Matter		
	確認值 (mg/kg)	檢測值 (µg/L)			確認值 (µg/L)	檢測值 (µg/L)	
Al	3.43±0.13 (%)	3.56±0.15 (%)	103.79	Mn	790±44	745±46	94.30
Sb	45.4±1.4	41.2±2.3	90.75	Ni	81.1±6.8	76.7±6.7	94.57
As	115.5±3.9	114.8±11.3	99.39	Se	28.4±1.1	21.6±1.3	76.06
Cd	73.7±2.3	69.1±3.9	93.76	Ag	6.0±0.3	6.1±0.3	101.67
Cr	402±13	362±38	90.05	V	127±11	120±7	94.49
Co	17.93±0.68	15.90±1.01	88.68	Zn	4800±270	4524±294	94.25
Cu	610±70	545±33	89.34	Pb	0.655±0.033 (%)	0.632±0.032 (%)	96.49

^a 以濃硝酸及濃氫氟酸為萃取溶液 (以消化瓶承載)，再利用微波消化方式後分析之檢測結果。

(資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所)

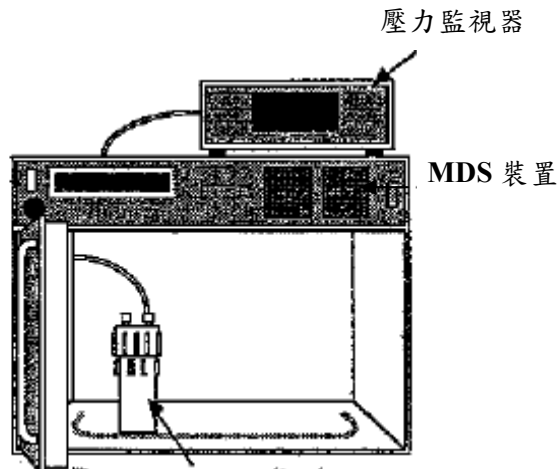


圖一 濾紙切割模板範例



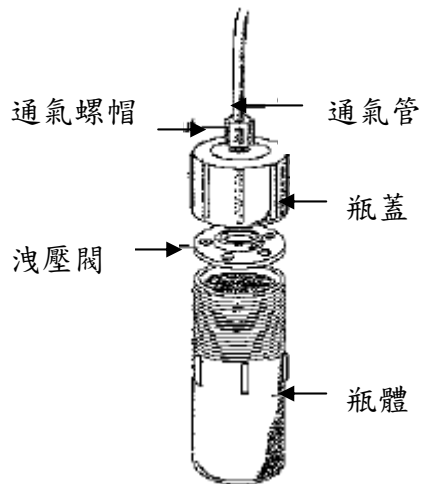
圖二 濾紙切割方法示意圖

微波萃取



壓力監視瓶組件

消化瓶組件



圖三 微波消化系統範例