

「水中金屬及微量元素檢測方法－感應耦合電漿質譜法」自九十三年九月十五日起實施

發文機關：行政院環境保護署

發文字號：行政院環境保護署 93.06.16. 環署檢字第0930042705號

發文日期：民國93年6月16日

主旨：公告「水中金屬及微量元素檢測方法－感應耦合電漿質譜法（NIEAW313.50C）」，並自九十三年九月十五日起實施。

依據：「水污染防治法」第六十八條、「飲用水管理條例」第十二條之一第三項、「海洋污染防治法」第九條第三項及「土壤及地下水污染整治法」第十條第四項。

公告事項：方法內容詳如附件。

附件：水中金屬及微量元素檢測方法－感應耦合電漿質譜法

NIEA.W313.50C

一、方法概要

本檢測方法係利用感應耦合電漿質譜儀（Inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS）檢測水樣中金屬及微量元素；係利用適當之霧化器（Nebulizer）將待測樣品溶液先經霧化處理後，再配合載送氣流輸送，將所形成含待分析元素之氣膠（Aerosol）輸送至電漿中，樣品受熱後，經由一系列去溶劑、分解、原子化／離子化等反應，將位於電漿中（Plasma）之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），繼而配合質量分析器（Mass-analyzer）將各特定質荷比（Mass-to-charge ratios）之離子予以解析後，再以電子倍增器（Electron multiplier）加以檢測，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水質、飲用水水源水質、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）、鉍（Be）、鎘（Cd）、鉻（Cr）、鈷（Co）、銅（Cu）、鉛（Pb）、鎳（Ni）、銀（Ag）、鉍（Tl）、汞（Hg）、釩（V）、鋅（Zn）、錳（Mn）、鉬（Mo）、鈾（U）及鈊（Th）等元素分析。
- （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。

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。表二是本方法為避開上述干擾（除了 98Mo 與 82Se 仍會有 98Ru 與 82Kr 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二其他天然豐度（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) 豐藏靈敏度 (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測物之同位素具有相同之整數質荷比，而無法由 ICP-MS 質譜解析所形成。例如， $40\text{Ar}35\text{Cl}+$ 對 75As 及 $98\text{Mo}160+$ 對 114Cd 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一所示。
- 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 1)。由於 35Cl 的自然豐度為 75.77%，是 37Cl 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。
- 砷信號的校正公式 (註 2) = m/z 75 信號 - [3.13 × (m/z 77 信號) - 2.73 × (m/z 82 信號)]
- 此公式中也針對硒 (由 $82\text{Se}+$ 換算獲得) 對 m/z 77 的貢獻做校正；在砷信號 (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。
- 同樣地，錫訊號的校正公式 (註 3) = m/z 114 信號 - 0.027 × (m/z 118 信號) - 1.63 × (m/z 108 信號)
- 此公式最後兩項用以校正 $114\text{Sn}+$ 或 $98\text{Mo}160+$ 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，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，內標準及待分析元素信號的變化程度相同，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酸液。由於 ICP-MS 偵測極限極低，因此建議使用二次蒸餾 (Redistilled) 的酸來降低分析空白值。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。

樣品與標準品中需添加金，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

四、設備及材料

- (一) 感應耦合電漿質譜儀

分析信號之解析度在 10 %波峰高度之寬度必須小於 1amu。量測之質量範圍必須涵蓋 6 至 240 amu，並提供同重素干擾校正及內標準定量法等功能。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 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 之純水。

- (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) 以上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 水中，稀釋至 1L 。

3. 濃鹽酸 (比重 1.19) 。

4. 鹽酸 (1: 1) : 加入 500 mL 濃鹽酸於 400 mL 水中，稀釋至 1L 。

- (三) 標準儲備溶液 (Standard stock solutions)

可向具有公信力的廠商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。

- (四) 多元素儲備標準溶液 (Multielement stock standard solutions) 可向具有公信力的廠商購買配製好超高純度之濃縮溶液，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瓶中，當超過保存期限時，必須重新配製。

- (五) 內標準溶液

可以下列二種方式使用內標準，其一為直接於標準溶液中添加適當濃度之內標準元素，另外亦可利用第二個蠕動幫浦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。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 ， 45Sc ， 89Y ， 103Rh ， 115In ， 159Tb ， 165Ho ， 175Lu 及 209Bi 。

- (六) 空白溶液

檢測過程中必須進行三種空白溶液之測定，第一種為檢量空白溶液 (Calibration blank)；第二種為配製空白 (Preparation blank) 溶液 (或稱試劑空白)，用來檢驗樣品配製過程的污染導入的情形；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

組成應與稀釋標準品所使用之酸液相同（通常為 1% (v/v) 的 HNO₃ 溶液）。

2. 配製空白溶液

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

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。以直測方式測定汞元素時，洗滌空白溶液應含有 100 μg/L 之金。

(七) 檢量線查核溶液

配製時所使用之酸液必須與配製檢量標準溶液所使用之酸液相同。此溶液主要係用來查核檢量線，故該溶液應由不同來源之標準品配製，其濃度則需接近檢量線之中點濃度。

(八) 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已達到熱穩定狀態，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，再行以硝酸酸化水樣至 pH 值 ≤ 2（對大部分環境水樣與飲用水，每 1L 中添加 1.5 mL 濃硝酸或 3 mL 1:1 硝酸已足夠，但若水樣具高緩衝容量，應適當增加硝酸體積）。經酸化之水樣可保存六個月，然而若水樣需同時作汞元素分析，則保存時間最多為 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) 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，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「水中金屬元素萃取消化法—微波輔助酸消化法 (NI-EA W312)」。

(1) 將酸化保存之水樣搖晃均勻，取 100 mL 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，靜置後如發現有不溶解顆粒，可以靜置自然沉澱法或離心法分離。
- (5)於分析前，取 20mL 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）。

(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. 將多元素儲備標準溶液以 1% (v/v) HNO₃ 稀釋至儀器之線性範圍內，建立檢量線後（建議使用之分析同位素如表二所示），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，其分析結果與配製值間之差異超過 10 %時，必須立即檢查儀器之操作條件或進行儀器之維護保養，並取另一份校正查核標準品或檢量線查核標準品注入儀器分析之，若待測物訊號仍無法落在上述範圍以內，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) 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）。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。

八、結果處理

- (一) 水樣分析結果應以 $\mu\text{g/L}$ 或 mg/L 為表示單位。
- (二) 若原樣品經稀釋處理，則樣品測定值必須乘以稀釋倍數。
- (三) 方法偵測極限之計算，請參考環檢所之公告方法。
- (四) 檢量線查核分析之相對誤差值計算方式：
- (五) 查核樣品分析之回收率計算方式：
- (六) 添加樣品回收率之計算如下式：
- (七) 重複樣品分析之相對差異百分比計算如下式：

九、品質管制

- (一) 所有品質數據應加以保存以利日後參考或查閱。
- (二) 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，並分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。

- (三) 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。
- (四) 檢量線線性相關係數須大於 0.995。
- (五) 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。
 3. 檢量線查核分析之相對誤差值應在 10 % 以內，否則必須停止分析，待問題修正後，再重新利用檢量線查核溶液進行儀器之校正查核。另外，當發現檢量線查核結果不符時，受影響樣品應利用重新製作之檢量線再次進行分析。
 4. 每個元素之檢量線空白值必須小於 MDL 的 2 倍。
如發現檢量線空白值大於 MDL 的 2 倍時，必須找出原因並加以改善，受影響的樣品亦必須重新分析。
- (六) 方法空白分析：主要在於確認待測樣品是否於樣品分析過程中遭受污染。每 10 個或每批次樣品至少執行一個方法空白分析。空白分析值可接受標準應小於或等於二倍方法偵測極限。
- (七) 查核樣品分析：每 10 個或每批次樣品至少執行一個查核樣品分析，並求其回收率。回收率應在 80~120% 範圍內。
- (八) 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。相對差異百分比應在其管制圖表可接受範圍內。
- (九) 添加樣品分析：每 10 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 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

單一實驗室針對飲用水、地下水、地面水及放流水之分析精密度及添加回收率，結果如表三至表七所示。

十一、參考文獻

(一) 行政院環境保護署環境檢驗所，廢棄物土壤檢測方法，感應耦合電漿質譜儀法，M105.00B，2004。

(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：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 2：此公式所算出的砷 (As) 信號仍有可能偏高，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 3：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 4：本檢測廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。