

濾(淨)水器商品飲用水水質 檢 測 技 術 規 範

**Technical specification for testing drinking water
quality from water filters (purifiers)**

中華民國111年9月8日訂定

Date of Promulgation:2022.09.08

目錄

節次	頁次
1. 適用範圍與目的	1
2. 參考標準	1
3. 用語及定義	2
4. 試驗種類區分	2
5. 符合性判定基準	2
6. 採樣方法	4
7. 試驗方法	4
8. 品質管制	5
附錄 A	6
附錄 B	10
附錄 C	29
附錄 D	48
附錄 E	60
附錄 F	77

1. 適用範圍與目的

- 1.1 本規範適用經過具有濾材過濾/淨化之濾(淨)水器、開飲機、飲水供應機、貯備型電開水器等商品(下稱濾(淨)水器商品)所產製飲用水，進行水質安全要求檢測。惟經其他中央主管機關指定者，不適用本規範。
- 1.2 本規範係檢測供試水經過濾(淨)水器商品可能溶出之影響健康物質，包括9項金屬元素、15項揮發性有機物等24項標的分析物；參照行政院環境保護署飲用水水質標準之規定，訂定本規範各類標的分析物符合性判定基準(下稱本判定基準)。
- 1.2.1 金屬元素：砷 (As, Arsenic)、鉛 (Pb, Lead)、硒 (Se, Selenium)、鉻 (總鉻) (Cr, Total Chromium)、鎘 (Cd, Cadmium)、鋇 (Ba, Barium)、銻 (Sb, Antimony)、鎳 (Ni, Nickel) 及汞 (Hg, Mercury)。
- 1.2.2 揮發性有機物：三氯乙烯 (Trichloroethene)、四氯化碳 (Carbon tetrachloride)、1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-Trichloroethane)、1,2-二氯乙烷 (1,2-Dichloroethane)、氯乙烯 (Vinyl chloride)、苯 (Benzene)、對-二氯苯 (1, 4-Dichlorobenzene)、1,1-二氯乙烯 (1,1-Dichloroethene)、二氯甲烷 (Dichloromethane)、鄰-二氯苯 (1,2-Dichlorobenzene)、甲苯 (Toluene)、二甲苯 (Xylenes) (本管制項目濃度係以檢測鄰-二甲苯 (1,2-Xylene)、間-二甲苯 (1,3-Xylene)、對-二甲苯 (1, 4-Xylene) 等共3項同分異構物所得濃度之總和計算之。)、順-1,2-二氯乙烯 (cis-1,2-Dichloroethene)、反-1,2-二氯乙烯 (trans-1,2-Dichloroethene) 及四氯乙烯 (Tetrachloroethene)。
- 1.3 本規範所規定之方法與要求，目的在確認供試水經過濾(淨)水器商品之產製水，其各類標的分析物之檢測結果，應符合本判定基準。

2. 參考標準

下列標準之全部或部分，為本規範參考之相關文件，是應用時所不可或缺。有加註年份時僅適用該版本，未加註時則適用該文件最新版次 (包含任何修訂)。

中華民國國家標準，飲用水處理單元-適飲性 (CNS 14933)，中華民國95年。

行政院環境保護署，飲用水水質標準，中華民國106年。

行政院環境保護署，水質檢測方法總則，NIEA W102.51C，中華民國94年。

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 W313.54B，中華民國108年。

行政院環境保護署，水中金屬及微量元素檢測方法—感應耦合電漿原子發射光譜法，NIEA W311.54C，中華民國108年。

行政院環境保護署，水中汞檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法，NIEA W330.52A，中華民國94年。

行政院環境保護署，水中揮發性有機物檢測方法—吹氣捕捉/氣相層析質譜儀法，NIEA

W785.57B，中華民國109年。

行政院環境保護署，環境檢驗方法偵測極限測定指引，NIEA-PA107，中華民國93年。

NSF/ANSI 42-Drinking Water Treatment Units-Aesthetic Effects-2017.

3. 用語及定義

3.1 濾(淨)水器商品

3.1.1 連續供水式濾(淨)水器商品

(1) 連續供水式無儲水裝置濾(淨)水器商品：以管線連接水源方式，經過具有濾材過濾/淨化功能之無儲水裝置濾(淨)水器商品。

(2) 連續供水式含儲水裝置濾(淨)水器商品：以管線連接水源方式，經過具有濾材過濾/淨化功能之含儲水裝置濾(淨)水器商品。

3.1.2 非連續供水式濾(淨)水器商品

(1) 非連續供水式無儲水裝置濾(淨)水器商品：非以管線連接水源方式，經過具有濾材過濾/淨化功能之無儲水裝置濾(淨)水器商品。

(2) 非連續供水式含儲水裝置濾(淨)水器商品：非以管線連接水源方式，經過具有濾材過濾/淨化功能之含儲水裝置濾(淨)水器商品。

3.2 供試水：符合本規範判定基準，供作試驗之水源。

(1) 以公共自來水為水源之濾(淨)水器商品：符合本規範判定基準，供作試驗之自來水。

(2) 非以公共自來水為水源之濾(淨)水器商品：業者應依說明書之敘述，提供足量符合本規範判定基準之供試水，例如，包裝飲用水及盛裝飲用水等，以供實驗室測試。

3.3 產製水：經濾(淨)水器商品處理過的水。

3.4 檢水：供試水經過濾(淨)水器商品後採集之水樣。

3.5 檢液：檢水經處理後，供作檢測各類標的分析物之水樣。

3.6 試劑水：比電阻 $\geq 18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 之超純水，供淋洗用及調配試劑等用途。

4. 試驗種類區分

4.1 連續供水式濾(淨)水器商品：區分為無儲水裝置、含儲水裝置。

4.2 非連續供水式濾(淨)水器商品：區分為無儲水裝置、含儲水裝置。

5. 符合性判定基準

5.1 金屬元素：如表1。

表1金屬元素符合性判定基準

項目	判定基準
1. 砷 (As)	0.01 mg/L 以下
2. 鉛 (Pb)	0.01 mg/L 以下
3. 硒 (Se)	0.01 mg/L 以下
4. 鉻 (總鉻) (Total Chromium)	0.05 mg/L 以下
5. 鎘 (Cd)	0.005 mg/L 以下
6. 鋇 (Ba)	2.0 mg/L 以下
7. 銻 (Sb)	0.01 mg/L 以下
8. 鎳 (Ni)	0.02 mg/L 以下
9. 汞 (Hg)	0.001 mg/L 以下

5.2 揮發性有機物：如表2。

表2 揮發性有機物符合性判定基準

項目	CAS Number	判定基準
10. 三氯乙烯 (Trichloroethene)	79-01-6	0.005 mg/L 以下
11. 四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	56-23-5	0.005 mg/L 以下
12. 1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-Trichloroethane)	71-55-6	0.20 mg/L 以下
13. 1,2-二氯乙烷 (1,2-Dichloroethane)	107-06-2	0.005 mg/L 以下
14. 氯乙烯 (Vinyl chloride)	75-01-4	0.0003 mg/L 以下
15. 苯 (Benzene)	71-43-2	0.005 mg/L 以下
16. 對-二氯苯 (1,4-Dichlorobenzene)	106-46-7	0.075 mg/L 以下
17. 1,1-二氯乙烯 (1,1-Dichloroethene)	75-35-4	0.007 mg/L 以下
18. 二氯甲烷 (Dichloromethane)	75-09-2	0.02 mg/L 以下

19. 鄰-二氯苯 (1,2-Dichlorobenzene)	95-50-1	0.6 mg/L 以下
20. 甲苯 (Toluene)	108-88-3	0.7 mg/L 以下
21. 二甲苯 (Xylenes) (本管制項目濃度係以檢測鄰-二甲苯(1,2-Xylene)、間-二甲苯(1,3-Xylene)及對-二甲苯(1,4-Xylene)共3項同分異構物所得濃度之總和計算之。)	95-47-6	0.5 mg/L 以下
22. 順-1,2-二氯乙烯 (cis-1,2-Dichloroethene)	156-59-2	0.07 mg/L 以下
23. 反-1,2-二氯乙烯 (trans-1,2-Dichloroethene)	156-60-5	0.1 mg/L 以下
24. 四氯乙烯 (Tetrachloroethene)	127-18-4	0.005 mg/L 以下

6. 採樣方法：如附錄 A。

7. 試驗方法：如附錄 B、附錄 C、附錄 D 及附錄 E。實驗室應依據附錄 F「環境檢驗方法偵測極限測定指引」進行方法偵測極限測定，並選擇適當試驗方法進行測試。

7.1 金屬元素：表3，試驗方法詳如附錄 B、附錄 C 及附錄 D。

表3 金屬元素試驗方法

試驗項目	試驗方法
1. 砷	附錄 B (NIEA W313.54B) 或附錄 C (NIEA W311.54C)
2. 鉛	
3. 硒	
4. 鉻 (總鉻)	
5. 鎘	
6. 鋇	
7. 銻	
8. 鎳	
9. 汞	附錄 B (NIEA W313.54B) 或附錄 D (NIEA W330.52A)

7.2 揮發性有機物：表4，試驗方法詳如附錄 E。

表4 揮發性有機物試驗方法

試驗項目	試驗方法
10. 三氯乙烯	附錄 E (NIEA W785.57B)
11. 四氯化碳	
12. 1,1,1-三氯乙烷	
13. 1,2-二氯乙烷	
14. 氯乙烯	
15. 苯	
16. 對-二氯苯	
17. 1,1-二氯乙烯	
18. 二氯甲烷	
19. 鄰-二氯苯	
20. 甲苯	
21. 二甲苯	
22. 順-1,2-二氯乙烯	
23. 反-1,2-二氯乙烯	
24. 四氯乙烯	

8. 品質管制

8.1 金屬元素：依附錄 B、附錄 C 及附錄 D 之相關規定。

8.2 揮發性有機物：依附錄 E 之相關規定。

附錄 A
(規定)
濾(淨)水器商品採樣方法

A.1 方法概要

本方法適用於以供試水經過濾(淨)水器商品，採集所產製水，進行水質安全要求檢測。

A.2 適用範圍

本方法適用於經過具有濾材過濾/淨化功能之連續供水式濾(淨)水器商品及非連續供水式濾(淨)水器商品之水樣採集。

A.3 參考資料

A.3.1 中華民國國家標準，飲用水處理單元-適飲性 (CNS 14933)，中華民國95年。

A.3.2 行政院環境保護署，飲用水水質採樣方法 (NIEA W101.56A)，中華民國107年。

A.3.3 行政院環境保護署，水質檢測方法總則 (NIEA W102.51C)，中華民國94年。

A.3.4 NSF/ANSI 42-Drinking Water Treatment Units-Aesthetic Effects-2017.

A.4 設備與材料

A.4.1 溫度計：適用於溫度測量之儀器，使用攝氏溫標，量測範圍0 °C 至 100 °C (或合適範圍)，刻度須可讀至 0.1 °C。

A.4.2 pH 計：在25 °C下，準確至 ± 0.05 單位，具有自動溫度或手動溫度補償功能，可讀至 0.01。

A.4.3 供試水供壓系統(下稱供壓系統)：供試水供應具有適合之加壓及穩壓裝置，採集水樣期間並經由壓力調節器使水壓維持在 $3.52 \pm 0.14 \text{ kgf/cm}^2$ ($50 \pm 2 \text{ psig}$)。(參閱圖1所示)

A.4.4 樣品容器：依檢測項目所需水樣體積。

A.4.4.1 聚丙烯 (PP) 瓶：附蓋，使用前以適當方式洗淨，自來水沖洗後以試劑水淋洗，晾乾後使用，用於檢測金屬元素。

A.4.4.2 棕色玻璃瓶：附鐵氟龍內墊之瓶蓋，使用前以適當方式洗淨，自來水沖洗後以試劑水淋洗，晾乾後使用，用於檢測揮發性有機物。

A.5 試劑

A.5.1 供試水：符合本規範判定基準，供作試驗之水源。

A.5.2 淋洗劑：不含待測物的有機溶劑或試劑水。

A.5.3 抗壞血酸 (Ascorbic acid)：試藥級。

A.5.4 1:1 鹽酸：將等體積的濃鹽酸加入試劑水中。

A.5.5 3 M 硫酸水溶液：緩緩加 17 mL 濃硫酸於攪拌之試劑水中，並稀釋至 100 mL。

（注意：配製過程中會產生大量熱）。

A.5.6 1:1 硝酸：將等體積的濃硝酸加入試劑水中。

A.6 採樣與保存

A.6.1 適當安裝

實驗室採樣人員必須對欲採樣之受測濾(淨)水器商品之運作方式有所了解，必要時，得要求廠商至實驗室適當安裝受測濾(淨)水器商品，確定採樣應採用的方法，分別依金屬元素及揮發性有機物等2類標的分析物進行採樣及保存。

A.6.2 清洗程序

A.6.2.1 各類濾(淨)水器商品於採樣開始前，應事前依產品說明書或其介紹文件所述之清洗程序，以供試水進行清洗。

A.6.2.2 若未有指定之清洗程序，則含儲水裝置濾(淨)水器商品應以儲水裝置達滿水3次為清洗方式，而無儲水裝置濾(淨)水器商品則以10分鐘為清洗時間。

A.6.3 採樣時應同時採取足量供試水空白樣品1份，及依品質管制之規定，採取足量各類標的分析物檢液樣品，以供檢測。

A.6.4 各類濾(淨)水器商品之檢水採樣

A.6.4.1 連續供水式無儲水裝置濾(淨)水器商品：受測樣品完成安裝並清洗後，以一次連續採集足量之產製水於單一容器後，做為檢水（參閱圖2 所示），立即再依各標的分析物分別進行檢液採樣及保存。

A.6.4.2 連續供水式含儲水裝置濾(淨)水器商品：受測樣品完成安裝並清洗後，依商品實際運作模式，在儲存裝置滿水停止運作後，一次連續採集足量之產製水於單一容器後，做為檢水（參閱圖2 所示），立即再依各標的分析物分別進行檢液採樣及保存。

A.6.4.3 非連續供水式無儲水裝置濾(淨)水器商品：受測樣品完成清洗後，依商品實際運作模式，以一次連續採集足量之產製水於單一容器後，做為檢水，立即再依各標的分析物分別進行檢液採樣及保存。

A.6.4.4 非連續供水式含儲水裝置濾(淨)水器商品：受測樣品完成清洗後，依商品實際運作模式，在儲存裝置滿水停止運作後，一次連續採集足量之產製水於單一容器後，做為檢水，立即再依各標的分析物分別進行檢液採樣及保存。

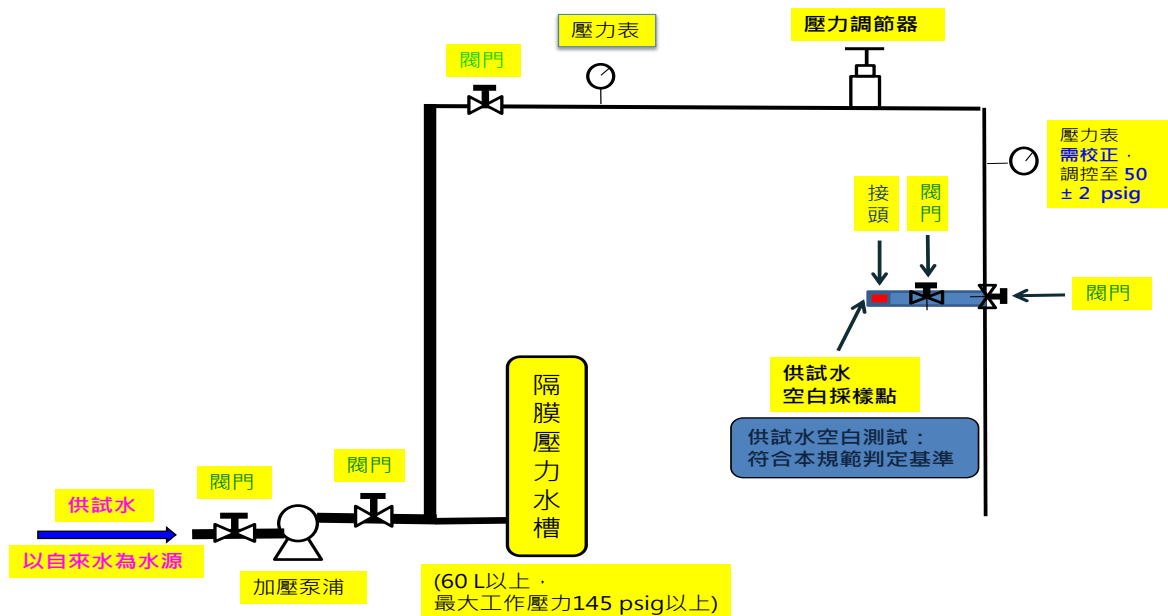
A.6.5 各類標的分析物之檢液採樣及保存

A.6.5.1 檢測揮發性有機物（VOCs）之檢液採樣：若樣品中含有餘氯，在採樣前須於40 mL 棕色附鐵氟龍墊片之樣品瓶內添加約 25 mg 抗壞血酸（若餘氯濃度大於 5 mg/L 時，每5 mg/L 餘氯需再增加約 25 mg 抗壞血酸）。採樣時須將採樣瓶內水樣略溢流（overflow），但要避免將溶解的抗壞血酸沖出。裝填水或封瓶時應避免有氣泡滯留存容器中。每 40 mL 水樣加入足量1:1 鹽酸或3 M 硫酸水溶液，使水樣的 pH 值

小於 2，以鐵氟龍內襯朝下之瓶蓋密封樣品瓶後，均勻混合，倒轉樣品瓶，輕敲瓶壁，檢查是否有氣泡。

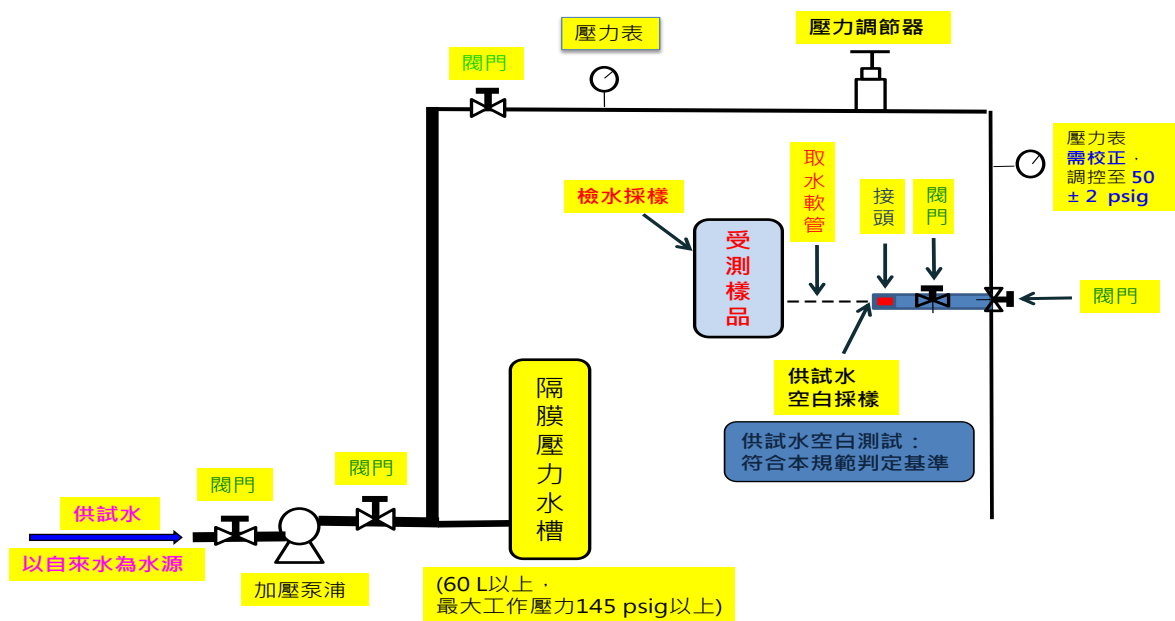
A.6.5.2 檢測金屬元素之檢液採樣：採樣後應立即加1:1 硝酸使水樣之 pH 值小於 2，若無法立即分析應將加酸後之水樣應貯藏於 4 ± 2 °C下。

A.6.5.3 標的分析物樣品保存規定：依行政院環境保護署，水質檢測方法總則(NIEA W102.51C，中華民國94年)之表一水質（包括：水質水量、飲用水及地下水）樣品保存規定。



3

圖1 連續供水式濾(淨)水器商品供壓系統示意圖



2

圖2 連續供水式濾(淨)水器商品檢水採樣示意圖

A.7 品質管制

A.7.1 採樣供試水空白樣品

於圖1之供試水空白採樣點處，採樣經供壓系統之供試水為空白樣品，視同樣品進行檢測，由分析結果，可判知供試水是否遭受污染。

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，準確地求得干擾校正係數（註1）。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：

$$\begin{aligned} ^{75}\text{As} \text{ 訊號的校正公式} = m/z \text{ 75 訊號} - 3.13 \times [^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl} (m/z \text{ 77 訊號}) - 0.874 \times \\ ^{82}\text{Se} (m/z \text{ 82 訊號})] = m/z \text{ 75 訊號} - 3.13 \times ^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl} \\ (m/z \text{ 77 訊號}) + 2.74 \times ^{82}\text{Se} (m/z \text{ 82 訊號}) \end{aligned}$$

但有時樣品中會有 Kr 存在，若同時將 ^{82}Kr 考慮進來，在 Kr 在 $m/z \text{ 82}$ 訊號可以 ^{83}Kr 進行校正，因 ^{82}Kr 與 ^{83}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：

$$\begin{aligned} ^{75}\text{As} \text{ 訊號的校正公式 (註2)} = m/z \text{ 75 訊號} - 3.13 \times ^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl} (m/z \text{ 77 訊號}) + \\ 2.74 \times [^{82}\text{Se} (m/z \text{ 82 訊號}) - 1.008 \times ^{83}\text{Kr} (m/z \\ 83 \text{ 訊號})] \\ = m/z \text{ 75 訊號} - 3.13 \times ^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl} (m/z \text{ 77 訊號}) + \\ 2.74 \times ^{82}\text{Se} (m/z \text{ 82 訊號}) - 2.76 \times ^{83}\text{Kr} (m/z \text{ 83 \\ 訊號}) \end{aligned}$$

在 As 訊號 ($m/z \text{ 75}$) 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，

$$\begin{aligned} ^{114}\text{Cd} \text{ 訊號的校正公式 (註3)} = m/z \text{ 114 訊號} - 0.027 \times ^{118}\text{Sn} (m/z \text{ 118 訊號}) - \\ 1.63 \times ^{98}\text{Mo}^{16}\text{O} (m/z \text{ 108 訊號}) \end{aligned}$$

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，樣品與標準溶液中可添加金，以避免記憶干擾。
- （八）銀只微溶於含低濃度氯離子的水樣中，唯當氯離子濃度提高到某一程度時，就會使銀形成可溶性氯錯合物。因此若在氯離子濃度不足的待測水樣及基質添加或空白添加之水樣中進行溶解銀的測定，或採用水樣直接分析而不經前處理者常會發生添加樣品回收率偏低情形，故建議於分析銀時，依七、步驟（一）2 中所述之熱板消化步驟，可檢測水中銀濃度高達 0.1 mg/L 之樣品，但若水樣中含有更高濃度之銀時，需先將水樣稀釋使銀濃度小於 0.1 mg/L 方可測定。

四、設備與材料

（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 amu 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 (純度等級需達99.99 % 至 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 $\pm 50 \text{ amu}$ 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4)、 ^{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) 測定汞時，可在內標準溶液中添加足夠金元素，以使最終配製成之空白溶液、檢量線標準溶液及樣品溶液中，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 % 至 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，洗滌空白溶液可含有 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、採樣與保存

依據檢測目的之不同，水樣分析結果有總量及溶解量等兩種表示方式。對於總量之水樣分析，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 °C ± 2 °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 (溶解量或總量) 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)；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，則需依下節之總量分析消化步驟，進行樣品之前處理。

2. 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，根據以下之判定標準進行判斷：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 1 個空白和至少 5 種不同濃度的檢量線標準溶液。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。
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3重複積分，最後再以積分平均值進行計算。
4. 樣品中每一內標準品濃度建議範圍為20 µg/L 至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 % 至 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）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。檢量線確認之相對誤差值應在± 10 % 以內。
- （三）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2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± 10 % 以內。
- （四）方法空白樣品分析：每批次或每10個樣品至少執行1次空白樣品分析，空白分析值應小於2倍方法偵測極限。
- （五）查核樣品分析：每批次或每10個樣品至少執行1次查核樣品分析，其回收率應在80 % 至120 % 範圍內。
- （六）重複樣品分析：每批次或每10個樣品至少執行1次重複樣品分析，其相對差異百分比應在20 % 以內。

(七) 添加樣品分析：每批次或每10個樣品至少執行1次添加樣品分析，其回收率應在80 % 至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（內含國內某一實驗室 Sn 之分析結果）。對每一基質皆作5重複分析取其平均值作為樣品濃度，並對每一基質分別作 2 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7次之結果如表七，對地下水樣品檢測 7次之添加分析結果如表八。

十一、參考資料

(一) U.S. EPA. Determination of trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma - mass spectrometry. Method 200.8, Revision 5.4, 1994.

(二) 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。

註1：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2：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：當銻為待測物時，需注意內標元素不能含銻，以避免數據校正錯誤。

註5：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	27
Sb	121, 123
As	75
Ba	135, 137
Be	9
Bi (IS)	209
Cd	106, 108, 111, 114
Ca	42, 43, 44, 46, 48
Cr	52, 53
Co	59
Cu	63, 65
Ga	69, 71
Ge	72, 73
Ho (IS)	165
In (IS)	113, 115
Fe	56, 54, 57, 58
Pb	206, 207, 208
Li (IS)	6,7
Lu (IS)	175,176
Mg	24, 25, 26
Mn	55
Hg	199, 200, 201, 202
Mo	95, 97, 98
Ni	60, 62
K	39
Pt	194, 195
Rh (IS)	103
Sc (IS)	45
Se	77, 82
Ag	107, 109
Na	23
Tb (IS)	159
Tl	203, 205
Th	232
Sn	118, 120
U	238
V	51

Y (IS)	89
Zn	66, 67, 68
Zr	90, 91

粗體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	

多原子離子	質量	干擾元素
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
Sn	0.2	10	92.7	0.4	0.7	100	100.8	0.1	0.2
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：Sn 為行政院環保署環境檢驗所，其餘為 U.S. EPA. Method 200.8)

表四 地下水之分析精密度及添加回收率（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
Sn	0.19	10	98.9	0.4	0.6	100	99.4	1.1	1.5
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：Sn 為行政院環保署環境檢驗所，其餘為 U.S. EPA. Method 200.8)

表五 地面水之分析精密度及添加回收率（池塘水）

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	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
Sn	5.38	10	88.4	4.4	7.0	100	94.1	3.5	5.3
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：Sn 為行政院環保署環境檢驗所，其餘為 U.S. EPA. Method 200.8)

表六 放流水之分析精密度及添加回收率（污水處理一級放流水）

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	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
Sn	0.25	10	112.4	1.6	2.0	100	105.3	2.1	2.8
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：Sn 為行政院環保署環境檢驗所，其餘為 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 ($\mu\text{g/L}$)	檢測值 ($\mu\text{g/L}$)	確認值 ($\mu\text{g/L}$)	檢測值 ($\mu\text{g/L}$)	確認值 ($\mu\text{g/L}$)	檢測值 ($\mu\text{g/L}$)	確認值 ($\mu\text{g/L}$)	檢測值 ($\mu\text{g/L}$)
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 地下水樣品添加回收率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)

附錄 C

(規定)

金屬元素試驗方法

水中金屬及微量元素檢測方法—感應耦合電漿原子發射光譜法

中華民國108年5月21日環署授檢字第1080002885號公告

自中華民國108年6月15日生效

NIEA W311.54C

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，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的測定。樣品經霧化後，所形成的氣膠 (Aerosol) 藉由載流氣體輸送至電漿焰炬，經由無線電波 (Radio-frequency) 感應耦合電漿的加熱，將各待測元素激發。由各激發原子或離子所發射出的光譜線，經由光柵 (Grating) 分光，分解出各特定波長的發射譜線。各譜線的強度，再由光檢器 (Photosensitive devices) 予以偵測。

二、適用範圍

本方法適用於地面水體、廢(污)水、放流水、地下水及飲用水中鋁、銻、砷、鉍、銻、硼、錳、鈣、鉻、鈷、銅、鎳、銻、鐵、鉛、鋰、鎂、錳、汞(註1)、鉬、鎳、磷、鉀、硒、銀、鈉、銻、鉍、錫、鈦、釩及鋅等元素分析。

對汞、硒、砷、銻、鉛或其他元素，若方法偵測極限無法達到法規所要求之管制濃度時，則必須經適當的樣品前處理後，再行測定；或使用效率較高之樣品導入裝置(註2)。

三、干擾

使用感應耦合電漿原子發射光譜儀進行樣品分析時，其分析結果常會受到許多干擾因素的影響，而導致誤差的產生。常見的干擾可分為兩類，分別為光譜性干擾及非光譜性干擾，以下就其發生原因及解決方式作一說明。

(一) 光譜性干擾

1. 譜線重疊

發生的原因有兩種，其一是因基質中其他元素與待測元素的測定波長相同，而造成譜線完全重疊之干擾；另一種情況則是當干擾元素與待測元素的波長相近，且干擾元素濃度很高時，造成譜線變寬，而與待測元素之譜線產生部份重疊的干擾。此類型之干擾，可以藉由選擇元素之其他測定波長、使用干擾校正係數或儀器廠商所開發之電腦自動譜線干擾解析軟體來進行校正(註3)。

2. 寬帶重疊

當樣品基質、溶劑或大氣導入電漿時，所形成之分子離子（例如 N_2^+ 、 OH^- 、 NO^+ 、 CN^- 等）或未完全解離的化合物（例如 AlO^+ 等），會導致寬帶分子發射譜線的產生，因而造成待測元素背景的提升。此類寬帶重疊的干擾，一般可利用背景校正法予以克服。

3. 背景效應

由於電漿中離子或原子間的連續放射或結合放射等原因，導致背景之飄移變化，以致對待測元素的測定譜線造成干擾。一般可利用背景校正法來作校正。

4. 自吸收效應

當含高濃度待測元素之樣品導入電漿時，分佈於電漿溫度較低區域的元素，會吸收由溫度較高區域的激態元素所放射之譜線，而造成該元素分析濃度偏低的結果。可藉由樣品稀釋或提高電漿溫度，來避免此效應的發生。

5. 迷光輻射

主要係由於高濃度元素所產生的大量發射譜線，在光譜偵測系統中產生迷光，造成背景飄移的效應。一般可利用樣品稀釋或背景校正法來作校正。

（二）非光譜性干擾

1. 物理性干擾

因樣品與標準溶液間物理性質（如黏度、表面張力或密度等）的差異，導致兩者在電漿系統中有不同的輸送效率，影響分析訊號而形成干擾。一般可利用樣品稀釋、內標準品或用標準添加法來避免此類干擾。

2. 阻塞干擾

在分析過程中，因樣品溶液所含有的高濃度鹽類或懸浮微粒，會逐漸阻塞焰炬內管或霧化器，造成干擾效應。此類干擾可將基質稀釋或使用耐高鹽類的霧化器配合內徑較大的注入內管來避免。

3. 記憶效應干擾

樣品中待測元素或基質，由於元素特性或濃度太高之原因，導致樣品殘留於管路中，而對於下一個樣品的分析造成干擾。為避免此類干擾的發生，在分析流程中須對管路進行清洗，並分析空白溶液，以確認管路中待測元素的殘留是否已被清洗乾淨。

4. 游離干擾

當易游離元素（鹼金屬或鹼土族）的濃度太高時，會大量游離產生電子，而影響電漿內待測元素的游離平衡，造成分析訊號的偏差。可使用標準添加法或稀釋樣品，以避免此類干擾。

5. 化學干擾

主要係由於待測元素在電漿中與基質形成穩定的分子化合物，以致影響待測元素的訊號強度。可適當地改變電漿溫度（如調整入射功率及霧化氣體流速），或使用標準添加法避免或校正此類干擾。

四、設備與材料

（一）感應耦合電漿原子發射光譜儀

1. 光譜偵測系統可為同時式或連續式；電漿觀測位置可為側向觀測或軸向觀測之型式。須具有背景校正及波長校正的功能。建議使用質流調節器 (Mass flow controller) 調節氬氣流量，以更精確控制電漿狀態。
2. 一般基質單純的水樣分析，可使用石英材質製之電漿焰炬；但對於高鹼性的樣品溶液分析，為避免石英玻璃表面受腐蝕，建議焰炬內管改用氧化鋁 (Alumina) 或陶瓷 (Ceramic) 材質的製品。
3. 高純度氬氣供應裝置，氬氣純度等級 99.99%。
4. 蠕動幫浦：具有可調速度功能，以輸送樣品及標準溶液至霧化器。

（二）加熱板或適當之加熱消化裝置：具有抗酸腐蝕表面及溫度調整之功能者。

（三）分析天平：能精稱至 0.1 mg。

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 (Standard stock solution)

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)

一般的混合標準溶液組合如表一，於 500 mL 定量瓶內混合適量體積的標準儲備溶液，續加入 20 mL（1：1）硝酸及 20 mL（1：1）鹽酸，最後以試劑水稀釋至標線，或購買具可追溯濃度確認證明文件之市售標準儲備溶液。在配製此溶液之前，需預先分析所配製標準儲備溶液中不純物的含量，並確認其濃度在可接受的範圍，配製時須注意各元素間之相容性、穩定性及光譜干擾等問題，並選擇合適的分析波長及背景校正位置。將此

溶液儲存於經預先清洗乾淨的惰性材質（鐵氟龍瓶或聚乙烯）容器中，定期（約一週）以品管樣品來檢查此混合標準溶液的濃度是否已有改變；若有變化，則需重新配製。

（八）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；第二種為方法空白溶液 (Method blank)，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. 檢量線空白溶液及洗滌空白溶液

試劑水經酸化所得之溶液，所加入之酸液濃度，需與檢量線標準溶液之酸液濃度相同。

2. 方法空白溶液

於試劑水中加入與樣品前處理同量之酸，並經由與樣品相同之前處理程序後所得的溶液。

（九）電漿溶液 (Plasma solution)

感應耦合電漿原子發射光譜儀之操作條件，可藉由測定含有靈敏度較低的元素（如本方法使用之鉛與硒）溶液之訊號強度，作為選取儀器最佳操作條件之依據。此溶液係取適量體積的鉛與硒標準儲備溶液，加入 20 mL (1:1) 硝酸及 20 mL (1:1) 鹽酸，以水稀釋至 500 mL，配製成含有各 10 mg/L 之鉛與硒溶液後保存備用。

六、採樣與保存

依據檢測目的之不同，水樣分析結果有總量及溶解量等兩種表示方式。對於水樣之總量分析，採樣後水樣不經過濾，應立即添加硝酸使水樣之 pH 值 ≤ 2 ；對於水樣之溶解量分析，則需於採樣後，先經 0.45 μm 孔徑的濾膜過濾（註4），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 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 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（溶解量或總量）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 (1:1) 硝酸，使其硝酸濃度約為 1% (v/v)（例如添加 0.4 mL (1:1) 硝酸至 20 mL 水樣），混合均勻後即可逕行分析，若水樣欲分析汞，則取另 1 份水樣，另外添加適量鹽酸，使鹽酸濃度為 1% (v/v)，以匹配檢量線溶液之混酸（硝酸+鹽酸）濃度並減少記憶效應。若在分析前發現有沉澱物產生，則需依下節之總量分析消化步驟，進行樣品之前處理。

2. 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，其餘樣品或為了濃縮飲用水樣品，則依下述消化程序處理。此外消化步驟亦可參考「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 (或適量體積) 於容器中，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。

(二) 儀器調校

1. 電漿最適化

電漿最適化目的在於獲得待測元素最大訊號對背景的比值 (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。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) 參考表三之條件，選擇適當的無線電頻輸入功率 (RF power)，並調整反射功率至最小 (有些儀器具有自動調整反射功率至最小之功能，可徵詢廠商之建議)。在此條件下自然吸入 1000 mg/L 之鈹標準溶液 (若無法自然吸入，則可參考儀器廠商之建議，設定適當之蠕動幫浦流速)，調整霧化氣體之流速或壓力，使產生的藍色電漿 (此為鈹的離子發射譜線) 大致出現在工作線圈上方約 5 mm 至 20 mm 範圍。記錄此時的霧化氣體流量或壓力設定，以作為未來實驗的參考。
- (2) 在上述設定的霧化氣體流速下，讓霧化器以自然方式吸入方法空白溶液至少 3 分鐘，由吸入溶液的體積除以時間，求出每分鐘的平均吸取速率。將蠕動幫浦的溶液導入速率，調整至與自然吸入相同之流速後，再進行後續之分析 (若非自然吸入，則設定蠕動幫浦至儀器建議之流速)。
- (3) 電漿條件經上述方式調整後，需設定電漿最佳觀測高度。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。實驗的方法是導入含 10 mg/L 的硒及鉛之電漿溶液，於工作線圈頂端之上方約 8 mm 至 24 mm 區間內 (此區間可徵詢儀器廠商之建議加以選取)，高度每變化 1 mm 至 2

mm，分別收集電漿溶液與檢量線空白溶液之訊號強度，求取硒及鉛於各高度之淨訊號強度。續以各觀測高度淨訊號強度與最高訊號強度之相對訊號百分比為縱座標，電漿觀測高度為橫座標作圖（如圖一所示），選擇兩曲線之交點即為最佳電漿觀測位置。

2. 儀器使用前之準備

- (1) 每日開機後，通常至少需熱機 30 分鐘，使儀器達到熱穩定（註5）。
- (2) 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6），始可進行後續樣品測定工作。
- (3) 在操作軟體上，設定所欲測定元素之分析波長及背景校正位置（如表四所示）。儀器之操作條件，可參考表三之條件予以設定，由於最適化操作條件會隨使用儀器的不同而有所改變，使用者需參考儀器廠商的建議，自行進行最適化條件的探求。

(三) 檢量線製備

1. 在儀器線性範圍內，配製1個空白和至少5種不同濃度的檢量線標準溶液。檢量線製作完成應即以第2來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品確認。
2. 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。
3. 在導入不同的溶液之間，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。

(四) 樣品分析

1. 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 1 分鐘。假若實驗室擬縮減清洗的時間，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。
2. 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 3 重複積分，最後再以積分平均值進行計算。

八、結果處理

$$C = A \times F$$

C：水中金屬及微量元素濃度（ $\mu\text{g/L}$ 或 mg/L ）

A：從檢量線得出之金屬及微量元素濃度（ $\mu\text{g/L}$ 或 mg/L ）

F：稀釋倍數

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) 方法空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次空白樣品分析，空白分析值應小於 2 倍方法偵測極限。
- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次查核樣品分析，其回收率應在 80% 至 120% 範圍內。
- (五) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次重複樣品分析，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 個樣品至少執行 1 次添加樣品分析，其回收率應在 80% 至 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、地面水、地下水及廢（污）水之分析精密度及添加回收率，結果如表五至表十一所示。

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA, Trace elements in water, solids, and biosolids by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Method 200.7, Revision 4.4, 1994.
- (二) U.S. EPA, Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. Method 6010D, 2018.
- (三) U.S. EPA, Determination of trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-mass spectrometry. Method 200.8, Revision 5.5, 1999.
- (四) 行政院環境保護署，感應耦合電漿原子發射光譜法，NIEA M104.02C，中華民國 102 年。

註 1：本方法所述總量分析之樣品前處理程序，並不適用於揮發性有機汞化合物之檢測，然而，若樣品不需要消化，可以藉由直接分析並調整樣品溶液中混酸（硝酸 + 鹽酸）濃度與檢量線溶液及空白溶液相當而測定樣品溶液中之總汞濃度（無機汞 + 有機汞）。

註 2：對汞、硒、砷、銻、鉛或其他元素可使用氫化物產生器、冷蒸氣汞原子產生器或超音波霧化器等，以提升偵測能力。

註 3：當分析元素受到基質元素的光譜干擾時，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。一般檢驗單位需就其分析元素，定期（約一季）更新光譜干擾校正係數。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

$$\text{校正後之濃度 (mg/L)} = \text{分析物之測得濃度 (mg/L)} - (\text{光譜干擾校正係數}) \times (\text{干擾元素之濃度 (mg/L)})$$

註4：建議使用玻璃或塑膠過濾設備，若檢測硼元素僅可使用塑膠設備。

註5：感應耦合電漿原子發射光譜儀操作時，會產生高溫及紫外光波長範圍之譜線，故須遵照儀器廠商制訂之規範小心操作。

註6：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。

表一 檢量線混合標準溶液

檢量線混合標準溶液	元素
I	Ag, As, B, Ba, Ca, Cd, Cu, Mn, Sb, Se, Ga
II	K, Li, Mo, Na, Sr, Ti
III	Co, P, V
IV	Al, Cr, Hg, Sn, Zn, In
V	Be, Fe, Mg, Ni, Pb, Tl

註1：如果溶液中因加入銀，而導致與鹽酸發生白色之氯化銀沉澱時，則需再加入 15 mL 試劑水，並加熱至沉澱消失為止。本節中所使用的混酸，僅能用於濃度小於 0.5 mg/L 之銀溶液，若需配製 0.5 mg/L 以上之銀標準溶液，則需加入更多量之鹽酸。

註2：以上所述之各組混合標準溶液，其所含元素間是否存在相互干擾的問題，已由表四所推薦的分析波長及背景校正波長加以驗證，確認在同一組溶液中各元素間不會發生相互干擾的問題。若欲使用其它的混合方式，則需自行驗證其混合時的相容性、穩定性及是否有元素間的光譜干擾等問題，並選擇合適的分析波長及背景校正位置。

表二 本方法對各元素之光譜干擾校正係數表

分析元素	干擾元素	校正係數	分析元素	干擾元素	校正係數
銀 (Ag)	錳 (Mn)	0.00011	鎂 (Mg)	錳 (Mn)	-0.00029
	鐵 (Fe)	-0.00002		鉬 (Mo)	-0.00068
	釩 (V)	-0.00005		鐵 (Fe)	0.00021
鋁 (Al)	釩 (V)	0.01578	錳 (Mn)	鐵 (Fe)	0.00008
	鈷 (Co)	-0.0001	鎳 (Ni)	鈷 (Co)	0.00155
	錳 (Mn)	0.00038		鉍 (Tl)	0.00055
	鉬 (Mo)	0.01000	鉛 (Pb)	鈷 (Co)	0.00070
鎘 (Cd)	鈷 (Co)	0.00015		鉻 (Cr)	0.00008
	鐵 (Fe)	0.00023		鐵 (Fe)	0.00011
	鎳 (Ni)	-0.00003		鎳 (Ni)	-0.00004
	錫 (Sn)	-0.00026		釩 (V)	0.00002
鉻 (Cr)	鈹 (Be)	-0.00087		鋁 (Al)	-0.00001
	銅 (Cu)	-0.00021	硒 (Se)	砷 (As)	0.00036
	鐵 (Fe)	0.00005		鈷 (Co)	0.00056
	鉬 (Mo)	0.00020		鐵 (Fe)	0.00011
	鎳 (Ni)	0.00010		釩 (V)	0.00125
	釩 (V)	-0.00014		鉬 (Mo)	0.00160
	錳 (Mn)	-0.00020	鋅 (Zn)	銅 (Cu)	0.00252
銅 (Cu)	鉬 (Mo)	0.00037		鐵 (Fe)	0.00012
汞 (Hg)	鉬 (Mo)	0.00059		鎳 (Ni)	0.00390
	釩 (V)	0.00468			

表三 本方法所使用之感應耦合電漿原子發射光譜儀的參考操作條件

儀器參數	操作條件	
電漿觀測模式	側向	軸向
入射操作能量	1100 W 至 1200 W	1100 W 至 1500 W
電漿觀測高度	14 mm 至 18 mm	—
使用氣體	氫氣	氫氣
霧化氣體流速	0.6 L/min 至 1.5 L/min	0.6 L/min 至 1.5 L/min
冷卻氣體流速	15 L/min 至 19 L/min	15 L/min 至 19 L/min
樣品導入流速	1 mL/min 至 1.8 mL/min	1 mL/min 至 1.8 mL/min

表四 本方法對各元素推薦之分析波長及背景校正位置

元素	波長 (nm)	背景校正位置 (nm)	
		向低波長 方向位移	向高波長 方向位移
鋁 (Al)	308.215	0.026	0.047
銻 (Sb)	206.833	-	-
砷 (As)	193.759	-	-
鋇 (Ba)	493.409	-	-
鈹 (Be)	313.042	-	-
硼 (B)	249.772	-	-
鎘 (Cd)	226.502	0.021	0.026
鈣 (Ca)	315.887		
鉻 (Cr)	205.552	0.019	0.025
鈷 (Co)	228.616	-	-
銅 (Cu)	324.754	0.050	0.040
鎵 (Ga)	294.363		
銦 (In)	230.606	-	-
鐵 (Fe)	259.940	0.032	0.026
鉛 (Pb)	220.353	0.029	0.029
鎂 (Mg)	279.079	0.034	0.036
錳 (Mn)	257.610	0.029	0.039
汞 (Hg)	194.168	0.025	0.032
鉬 (Mo)	202.032	-	-
鎳 (Ni)	231.604	0.043	0.035
磷 (P)	214.914		
鉀 (K)	766.491		
硒 (Se)	196.026	0.024	0.034
銀 (Ag)	328.068	0.030	0.035
鈉 (Na)	588.995		
銣 (Sr)	421.552		
鉭 (Tl)	190.864	-	-
錫 (Sn)	189.980		
鈦 (Ti)	334.941	-	-
鋅 (Zn)	213.856	0.031	0.036

註1：上表所列之分析波長及背景校正位置僅供參考，使用者可依儀器廠商之建議設定。

註2：鋇、砷、銻、鈹、鈷、鉭、鈦、鈣、鉀、鈉、磷、錫及銣，參考自 U.S. EPA Method 200.7 Rev 4.4.。

表五 飲用水分析之精密度及添加回收率

元素	樣品濃度 (mg/L)	低濃度 添加 (mg/L)	平均 回收率 (%)	S(R)	RPD	高濃度 添加 (mg/L)	平均 回收率 (%)	S(R)	RPD
Ag	<0.002	0.05	95	0.7	2.1	0.2	96	0.0	0.0
Al	0.185	0.05	98	8.8	1.7	0.2	105	3.0	3.1
As	<0.008	0.05	108	1.4	3.7	0.2	101	0.7	2.0
B	0.023	0.1	98	0.2	0.0	0.4	98	0.2	0.5
Ba	0.042	0.05	102	1.6	2.2	0.2	98	0.4	0.8
Be	<0.0003	0.01	100	0.0	0.0	0.1	99	0.0	0.0
Ca	35.2	5.0	101	8.8	1.7	20.0	103	2.0	0.9
Cd	<0.001	0.01	105	3.5	9.5	0.1	98	0.0	0.0
Co	<0.002	0.02	100	0.0	0.0	0.2	99	0.5	1.5
Cr	<0.004	0.01	110	0.0	0.0	0.1	102	0.0	0.0
Cu	<0.003	0.02	103	1.8	4.9	0.2	101	1.2	3.5
Fe	0.008	0.1	106	1.0	1.8	0.4	105	0.3	0.5
Hg	<0.007	0.05	103	0.7	1.9	0.2	100	0.4	1.0
K	1.98	5.0	109	1.4	2.3	20.0	107	0.7	1.7
Li	0.006	0.02	103	6.9	3.8	0.2	110	1.9	4.4
Mg	8.08	5.0	104	2.2	1.5	20.0	100	0.7	1.1
Mn	<0.001	0.01	100	0.0	0.0	0.1	99	0.0	0.0
Mo	<0.004	0.02	95	3.5	10.5	0.2	108	0.5	1.4
Na	10.3	5.0	99	3.0	2.0	20.0	106	1.0	1.6
Ni	<0.005	0.02	108	1.8	4.7	0.2	104	1.1	2.9
P	0.045	0.1	102	13.1	9.4	0.4	104	3.2	1.3
Pb	<0.01	0.05	95	0.7	2.1	0.2	100	0.2	0.5
Sb	<0.008	0.05	99	0.7	2.0	0.2	102	0.7	2.0
Se	<0.02	0.1	87	1.1	3.5	0.4	99	0.8	2.3
Sn	<0.007	0.05	103	2.1	5.8	0.2	101	1.8	5.0
Sr	0.181	0.1	102	3.3	2.1	0.4	105	0.8	1.0
Tl	<0.02	0.1	101	3.9	10.9	0.4	101	0.1	0.3
V	<0.003	0.05	101	0.7	2.0	0.2	99	0.2	0.5
Zn	0.005	0.05	101	3.7	9.0	0.2	98	0.9	2.5

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。

(資料來源為 U.S. EPA. Method 200.7 Rev4.4)

表六 飲用水之分析精密度及添加回收率

元素	重複樣品分析		添加樣品分析		
	平均濃度 (mg/L)	相對差異百分比 (%)	添加濃度 (mg/L)	平均回收率 (%)	相對標準偏差 a, (%)
硼 (B)	0.0123	6.7	0.1	100	2.9
鉬 (Mo)	<0.002	-	0.1	99	1.8
銦 (In)	<0.012	-	0.1	96	12.9
鎵 (Ga)	<0.004	-	0.1	99	3.6

a：指對同一樣品作七次相同濃度之添加，所得待測元素濃度的相對標準偏差。

表七 地面水之分析精密度及添加回收率（池塘水）

元素	樣品濃度 (mg/L)	低濃度				高濃度			
		添加 (mg/L)	平均 回收率 (%)	S(R)	RPD	添加(mg/L)	平均 回收率(%)	S(R)	RPD
Ag	<0.002	0.05	92	0.0	0.0	0.2	94	0.0	0.0
Al	0.819	0.2	88	10.0	5.0	0.8	100	2.9	3.7
As	<0.008	0.05	102	0.0	0.0	0.2	98	1.4	4.1
B	0.034	0.1	111	8.9	6.9	0.4	103	2.0	0.0
Ba	0.029	0.05	96	0.9	0.0	0.2	97	0.3	0.5
Be	<0.0003	0.01	95	0.4	1.1	0.2	95	0.0	0.0
Ca	53.9	5.0	*	*	0.7	20.0	100	2.0	1.5
Cd	<0.001	0.01	107	0.0	0.0	0.1	97	0.0	0.0
Co	<0.002	0.02	100	2.7	7.5	0.2	97	0.7	2.1
Cr	<0.004	0.01	105	3.5	9.5	0.1	103	1.1	2.9
Cu	<0.003	0.02	98	2.1	4.4	0.2	100	0.5	1.5
Fe	0.875	0.2	95	8.9	2.8	0.8	97	3.2	3.6
Hg	<0.007	0.05	97	3.5	10.3	0.2	98	0.0	0.0
K	2.48	5.0	106	0.3	0.1	20.0	103	0.2	0.4
Li	<0.001	0.02	110	0.0	0.0	0.2	106	0.2	0.5
Mg	10.8	5.0	102	0.5	0.0	20.0	96	0.7	1.3
Mn	0.632	0.01	*	*	0.2	0.1	97	2.3	0.3
Mo	<0.004	0.02	105	3.5	9.5	0.2	103	0.4	1.0
Na	17.8	5.0	103	1.3	0.4	20.0	94	0.3	0.0
Ni	<0.005	0.02	96	5.6	9.1	0.2	100	0.7	1.5
P	0.196	0.1	91	14.7	0.3	0.4	108	3.9	1.3
Pb	<0.01	0.05	96	2.6	7.8	0.2	100	0.7	2.0
Sb	<0.008	0.05	102	2.8	7.8	0.2	104	0.4	1.0
Se	<0.02	0.1	104	2.1	5.8	0.4	103	1.6	4.4
Sn	<0.007	0.05	98	0.0	0.0	0.2	99	1.1	3.0
Sr	0.129	0.1	105	0.4	0.0	0.4	99	0.1	0.2
Tl	<0.02	0.1	103	1.1	2.9	0.4	97	1.3	3.9
V	0.003	0.05	94	0.4	0.0	0.2	98	0.1	0.0
Zn	0.006	0.05	97	1.6	1.8	0.2	94	0.4	0.0

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。

(資料來源為 U.S. EPA. Method 200.7 Rev4.4)

* 為添加濃度小於樣品濃度10%。

表八 地面水之分析精密度及添加回收率（井水）

元素	樣品濃度 (mg/L)	低濃度 添加 (mg/L)	平均 回收率 (%)	S(R)	RPD	高濃 度添加(mg/L)	平均 回收率(%)	S(R)	RPD
Ag	<0.002	0.05	97	0.7	2.1	0.2	96	0.2	0.5
Al	0.036	0.05	107	7.6	10.1	0.2	101	1.1	0.8
As	<0.008	0.05	107	0.7	1.9	0.2	104	0.4	1.0
B	0.063	0.1	97	0.6	0.7	0.4	98	0.8	2.1
Ba	0.102	0.05	102	3.0	0.0	0.2	99	0.9	1.0
Be	<0.0003	0.01	100	0.0	0.0	0.1	100	0.0	0.0
Ca	93.8	5.0	*	*	2.1	20.0	100	4.1	0.1
Cd	0.002	0.01	90	0.0	0.0	0.1	96	0.0	0.0
Co	<0.002	0.02	94	0.4	1.1	0.2	94	0.4	1.1
Cr	<0.04	0.01	100	7.1	20.0	0.1	100	0.4	1.0
Cu	<0.005	0.02	100	1.1	0.4	0.2	96	0.5	1.5
Fe	0.042	0.1	99	2.3	1.4	0.4	97	1.4	3.3
Hg	<0.007	0.05	94	2.8	8.5	0.2	93	1.2	3.8
K	6.21	5.0	96	3.4	3.6	20.0	101	1.2	2.3
Li	0.001	0.02	100	7.6	9.5	0.2	104	1.0	1.9
Mg	24.5	5.0	95	5.6	0.3	20.0	93	1.6	1.2
Mn	2.76	0.01	*	*	0.4	0.1	*	*	0.7
Mo	<0.004	0.02	108	1.8	4.7	0.2	101	0.2	0.5
Na	35.0	5.0	101	11.4	0.8	20.0	100	3.1	1.5
Ni	<0.005	0.02	112	1.8	4.4	0.2	96	0.2	0.5
P	0.197	0.1	95	12.7	1.9	0.4	98	3.4	0.9
Pb	<0.01	0.05	87	4.9	16.1	0.2	95	0.2	0.5
Sb	<0.008	0.05	98	2.8	8.2	0.2	99	1.4	4.0
Se	<0.02	0.1	102	0.4	1.0	0.4	94	1.1	3.4
Sn	<0.007	0.05	98	2.8	8.2	0.2	94	0.2	0.5
Sr	0.274	0.1	94	5.7	2.7	0.4	95	1.7	2.2
Tl	<0.02	0.1	92	0.4	1.1	0.4	95	1.1	3.2
V	<0.003	0.05	98	0.0	0.0	0.2	99	0.4	1.0
Zn	0.538	0.05	*	*	0.7	0.2	99	2.5	1.1

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。

(資料來源為 U.S. EPA. Method 200.7 Rev4.4)

* 為添加濃度小於樣品濃度10%。

表九 地面水之分析精密度及添加回收率（工業放流水）

元素	樣品濃度 (mg/L)	低濃 度添加 (mg/L)	平均 回收率 (%)	S(R)	RPD	高濃度 添加(mg/L)	平均 回收率(%)	S(R)	RPD
Ag	<0.0003	0.05	88	0.0	0.0	0.2	84	0.9	3.0
Al	0.054	0.05	88	11.7	12.2	0.2	90	3.9	8.1
As	<0.02	0.05	82	2.8	9.8	0.2	88	0.5	1.7
B	0.17	0.1	162	17.6	13.9	0.4	92	4.7	9.3
Ba	0.083	0.05	86	8.2	1.6	0.2	85	2.3	2.4
Be	<0.0006	0.01	94	0.4	1.1	0.1	82	1.4	4.9
Ca	500	5.0	*	*	2.8	20.0	*	*	2.3
Cd	0.008	0.01	85	4.7	6.1	0.1	82	1.4	4.4
Co	<0.004	0.02	93	1.8	5.4	0.2	83	0.4	1.2
Cr	0.165	0.01	*	*	4.5	0.1	106	6.6	5.6
Cu	0.095	0.02	93	23.3	0.9	0.2	95	2.7	2.8
Fe	0.315	0.1	88	16.4	1.0	0.4	99	6.5	8.0
Hg	<0.01	0.05	87	0.7	2.3	0.2	86	0.4	1.2
K	2.87	5.0	101	3.4	2.4	20.0	100	0.8	0.4
Li	0.069	0.02	103	24.7	5.6	0.2	104	2.5	2.2
Mg	6.84	5.0	87	3.1	0.0	20.0	87	0.9	1.2
Mn	0.141	0.01	*	*	1.2	0.1	89	6.6	4.8
Mo	1.27	0.02	*	*	0.0	0.2	100	15.0	2.7
Na	1500	5.0	*	*	2.7	20.0	*	*	2.0
Ni	0.014	0.02	98	4.4	3.0	0.2	87	0.5	1.1
P	0.326	0.1	105	16.0	4.7	0.4	97	3.9	1.4
Pb	0.251	0.05	80	19.9	1.4	0.2	88	5.0	0.9
Sb	2.81	0.05	*	*	0.4	0.2	*	*	2.0
Se	0.021	0.1	106	2.6	3.2	0.4	105	1.9	4.6
Sn	<0.01	0.05	87	0.7	2.3	0.2	86	0.4	1.2
Sr	6.54	0.1	*	*	2.0	0.4	*	*	2.7
Tl	<0.03	0.1	87	1.8	5.8	0.4	84	1.1	3.6
V	<0.005	0.05	90	1.4	4.4	0.2	84	1.1	3.6
Zn	0.024	0.05	89	6.0	4.4	0.2	91	3.5	8.9

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。

(資料來源為 U.S. EPA. Method 200.7 Rev4.4)

* 為添加濃度小於樣品濃度10%。

表十 池塘水之分析精密度及添加回收率

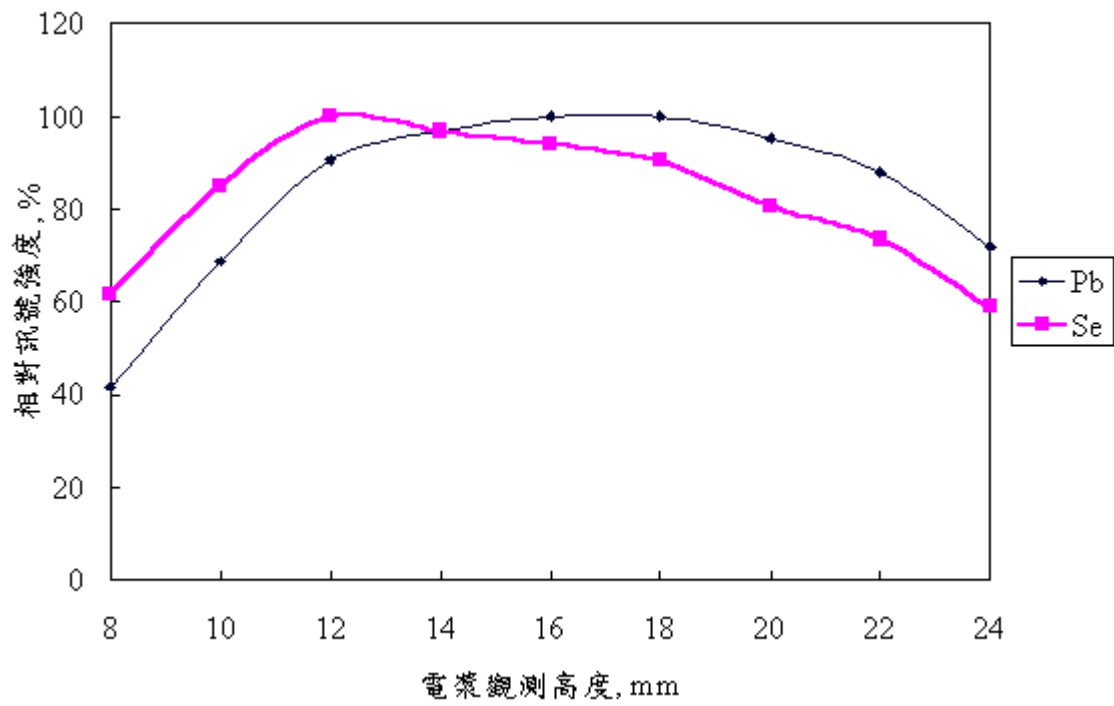
元素	重複樣品分析		添加樣品分析		
	平均濃度 mg/L	相對差異百分比, %	添加濃度 mg/L	平均回收率 %	相對標準偏差 a, %
硼 (B)	0.0391	1.3	0.1	104	3.8
鉬 (Mo)	<0.002	-	0.1	107	4.9
銦 (In)	<0.012	-	0.1	88	9.5
鎵 (Ga)	<0.004	-	0.1	97	5.7

a：指對同一樣品作七次相同濃度之添加，所得待測元素濃度的相對標準偏差。

表十一 放流水之分析精密度及添加回收率

元素	重複樣品分析		添加樣品分析		
	平均濃度 (mg/L)	相對差異百分比, (%)	添加濃度 (mg/L)	平均回收率 (%)	相對標準偏差 a, (%)
硼 (B)	0.0133	13	0.1	101	1.9
鉬 (Mo)	<0.002	-	0.1	99	3.3
銦 (In)	<0.012	-	0.1	91	7.8
鎵 (Ga)	<0.004	-	0.1	98	2.1

a：指對同一樣品作七次相同濃度之添加，所得待測元素濃度的相對標準偏差。



圖一 鉛及硒元素之相對訊號強度與電漿觀測高度關係圖

附錄 D

(規定)

金屬元素試驗方法

水中汞檢測方法－冷蒸氣原子吸收光譜法

中華民國94年11月30日環署檢字第0940097080號公告

自中華民國95年2月15日起實施

NIEA W330.52A

一、方法概要

水中的汞經硝酸、硫酸及高錳酸鉀及過硫酸鉀溶液氧化成為兩價汞離子後，以還原劑氯化亞錫或硫酸亞錫或氫硼化鈉還原成汞原子，經由氣體載送至吸收管，以原子吸收光譜儀在波長253.7nm（或其他汞之特定波長）處之最大吸光度定量之。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水水質、飲用水水源水質、地面水體、海域水質、放流水、地下水及廢（污）水中汞之分析，本方法以連續式汞冷蒸氣系統之偵測極限為0.0005 mg/L。

三、干擾

- （一）分析海水、含鹽類水及高氯鹽放流水時，在氧化過程須加入較多量之高錳酸鉀溶液，因而可能導致水樣中氯離子氧化成自由氯，其在波長253 nm 附近有吸收值，因此，會造成干擾。對於此類水樣，可使用過量的氯化鈉－硫酸羥胺溶液，並以空氣或其他氣體（使用之氣體種類可能因原子吸收光譜儀廠牌及機型而異，應依操作手冊之規定為之。）緩緩通入反應溶液中，以除去可能生成的自由氯；或改用其他汞之特定波長，以避免干擾。
- （二）使用連續式汞冷蒸氣系統時，在加入硫酸羥胺(或鹽酸羥胺)溶液後，汞有可能吸附於管線導致訊號下降。
- （三）在連續式汞冷蒸氣系統中，當使用較強之還原劑(如氫硼化鈉)且樣品銅含量偏高時，銅會還原並且污染管線使樣品中汞的測值及添加回收率偏低。可改用氯化亞錫為還原劑或使用手動式汞冷蒸氣系統。

四、設備及材料

儘可能使用專屬水中汞檢驗之玻璃器皿。使用含汞試劑檢驗化學需氧量（COD）、總凱氏氮（TKN）及氯離子等項目時，所使用之玻璃器皿可能受高濃度汞污染，這些玻璃器皿應避免使用於水中汞之檢驗。

- (一) 原子吸收光譜儀或同類型儀器：任何原子吸收裝置具有開放式進樣區並與吸收管相連接，應依照製造商之建議安裝及設定儀器，市售利用冷蒸氣技術專為汞檢測設計的儀器亦可取代原子吸收光譜儀裝置（如原子螢光光譜儀），惟在使用前須先確認檢測品質。
- (二) 汞中空陰極燈管(註3)，或無電極放電式燈管及其電源供應器。
- (三) 記錄器：任何可與 UV 偵測系統相容之多範圍可變速之記錄器，或是其它相容之資料收集裝置。
- (四) 汞冷蒸氣產生器：
 - 1、批次式汞冷蒸氣系統：裝置如圖一，其中 a 為密閉系統。b、c 為開放系統，汞蒸氣僅通過吸收管一次，裝置可依設備製造商之操作說明書組合。
 - 2、連續式汞冷蒸氣系統：裝置如圖二，其中 a 為連續產生系統。b 為流動注入系統。連續式汞冷蒸氣儀器之定量方法為：濃度對吸收度之檢量線，在上機前樣品必須先行定容，以便換算樣品濃度。

因汞蒸氣具毒性，操作時須注意避免吸入，因此冷蒸氣系統內必須包含旁路管道系統，並將汞蒸氣排入抽氣櫥或通入下述之一的吸收物質內。
 - (1) 等體積之 0.1 M KMnO_4 及 10% H_2SO_4 溶液
 - (2) 0.25% 碘溶於 3% KI 溶液。
 - (3) 經特殊處理過的活性炭（Charcoal）。
- (五) 吸收管：為一直徑約 2.5 cm 的玻璃或塑膠管，其長度 11.4 cm 即可符合要求，但仍以長 15 cm 者較佳。兩端接有石英玻璃窗，垂直於軸心方向，距兩端各 1.3 cm 處各接有一直徑 0.64 cm 之玻璃支管，以做為氣體進出口。
- (六) 吸收管的固定：將吸收管架在燃燒頭或其他支撐工具上，再校正光徑以得到最大的穿透率。

- (七) 空氣幫浦：蠕動式幫浦，能以電子控制流速在2 L/min 者。亦可使用一般空氣壓縮機或空氣鋼瓶，只要可控制速度在2 L/min 者均適用。使用之載送氣體種類可能因原子吸收光譜儀之廠牌及機型而異，應依操作手冊之規定為之。
- (八) 流量計：能測量流量在 2 L/min 者。
- (九) 氣體產生管：長、直且中空之玻璃管，其前端接有一段曝氣玻璃管，可用於反應瓶。
- (十) 反應瓶：容積至少為250 mL 之三角瓶或 BOD 瓶，可接上氣體產生管。
- (十一) 乾燥管：長約150 cm，直徑約為1.8 cm 之玻璃管，內裝20 g 之過氯酸鎂 $Mg(ClO_4)_2$ ，或在吸收管上置一高瓦數(至少60 W)燈泡照射，使管內溫度約比周遭高10°C，以防止水氣在管內凝結。
- (十二) 連接管：為一玻璃管，用以從反應瓶傳送汞蒸氣至吸收管，且用以連接其他部位；另外亦可以透明的聚乙烯塑膠管取代玻璃管。
- (十三) 水浴裝置：溫度能設定95°C者。
- (十四) 量瓶：200 mL。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含汞之去離子水。
- (二) 汞儲備溶液：溶解 0.1354 g 氯化汞($HgCl_2$)於約70 mL 試劑水，加入1 mL 濃硝酸，以試劑水稀釋至100 mL (1.0 mL = 1.0 mg Hg)。使用市售經確認之標準溶液亦可。
- (三) 汞標準溶液：連續稀釋汞儲備溶液製備成0.1 mg/L 之標準溶液，此標準溶液及儲備溶液的稀釋液必須每日配製，標準溶液以硝酸酸化使含 0.15% 硝酸，酸應於未加入任何溶液之前加入量瓶中。
- (四) 低汞含量濃硝酸或超純濃硝酸，1/100 (V/V) 硝酸溶液。
- (五) 低汞含量濃硫酸或超純濃硫酸。
- (六) 高錳酸鉀溶液，5%(w/v)：溶解50 g 高錳酸鉀 ($KMnO_4$) 於試劑水中，並稀釋至1L。
- (七) 重鉻酸鉀之硝酸溶液(1:1)，20%：溶解20 g 重鉻酸鉀 ($K_2Cr_2O_7$) 於硝酸溶液(1:1)中，並以該溶液稀釋至100 mL。

- (八) 過硫酸鉀溶液，5% (w/v)：溶解50 g 過硫酸鉀 ($K_2S_2O_8$) 於試劑水中，並稀釋至1L。
- (九) 氯化鈉－硫酸羥胺溶液：溶解120g 氯化鈉(NaCl)與120g 硫酸羥胺 ($(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$) 於試劑水中，並稀釋至1 L。亦可以10%的氯化羥胺 ($(NH_2OH)_2 \cdot HCl$) 代替。
- (十) 氫氧化鈉溶液，0.1 M：溶解 4 g 氫氧化鈉於試劑水中，並定量至1 L。
- (十一) 還原劑(註4)
1. 氫硼化鈉溶液0.5% (w/v)：溶解 5 g 氫硼化鈉於 1 L 0.1 M 氫氧化鈉溶液，使用前配製。
 2. 氯化亞錫溶液：溶解10 g 氯化亞錫於含20mL 濃鹽酸之試劑水中，稀釋至100 mL。
 3. 硫酸亞錫溶液：溶解11 g 硫酸亞錫於含7mL 濃硫酸之試劑水中，稀釋至100 mL。

註：上述兩種亞錫溶液久置易分解，應於使用前配製。若溶液有懸浮狀態形成時，於使用時應連續攪拌之。上述溶液之體積足夠供應20個樣品檢驗之所需，當樣品數增加或因儀器操作上之差異，可依個別儀器操作說明比例配製。

六、採樣與保存

- (一) 採樣容器之材質以石英或鐵氟龍(TFE)最佳，但因其昂貴，故亦可以下列材質之容器代替：
1. 聚丙烯或聚乙烯材質且具聚乙烯蓋之容器。
 2. 硼矽玻璃材質之容器。
- 採樣容器於使用前應預先以 硝酸(1+1)溶液洗淨。
- (二) 水樣於採集後應添加濃硝酸使水樣之 pH 值小於2。一般而言，每1L 水樣中添加1.5 mL 濃硝酸或3mL 硝酸溶液(1：1)已足夠水樣短期貯藏之所需。但若水樣具有高緩衝容量時，應適當增加硝酸之體積(某些鹼性或緩衝容量高之水樣可能須使用5 mL 或更多之濃硝酸)。應使用市售之超純濃硝酸或自行以次沸騰 Subboil- ing)蒸餾方式取得高純度之濃硝酸。加酸後之水樣宜貯藏於約4 °C，以避免因水份蒸發而改變水樣體積。此外，水樣之保存方式亦可於每1L 水樣中添加2 mL 含 20% (W/V)重鉻酸鉀之硝酸溶液(1：1)，並置於無污染之冷藏庫(4 °C)中保存(註3)。若水樣中含數 mg/L 濃度之汞時，其保持穩定之期限為五個星期，但當水樣中汞濃度僅為0.001mg/L 範圍時，應於採樣後儘速分析，以避免被管壁或懸浮顆粒吸收造成誤差。

七、步驟

(一) 樣品前處理(依實驗室系統擇一處理)

1. 連續式汞蒸氣系統

- (1) 精取50.0 mL 或適量水樣置於容積至少為250 mL 之反應瓶中。
- (2) 加入2.5 mL 濃硫酸與1.3 mL 濃硝酸於每個反應瓶並混合均勻。
- (3) 添加7.5 mL 或適量高錳酸鉀溶液於每個反應瓶，靜置至少15分鐘。若紫色褪色則再加高錳酸鉀溶液直至顏色不褪。空白試劑與標準溶液亦須加入等量的高錳酸鉀。
- (4) 添加4 mL 過硫酸鉀溶液於每個反應瓶，置於95°C之水浴中加熱2小時後，取出 並冷卻至室溫。
- (5) 添加足夠的氯化鈉－硫酸羥胺溶液於各個反應瓶，以還原過剩的高錳酸鉀，直到顏色消失為止，每次加入時輕搖反應瓶使完全反應均勻。等候至少 30 秒直到顏色消失為止
(註：因可能有氯氣會釋出，在抽氣櫃中操作此步驟)。
- (6) 將溶液移入100 mL 量瓶中，加試劑水至標線後，依據儀器操作說明上機分析。

2. 批次式汞蒸氣系統

- (1) 精取100.0 mL 或適量水樣置於容積至少為250 mL 之反應瓶中。
- (2) 加入5 mL 濃硫酸與2.5mL 濃硝酸於每個反應瓶並混合均勻。
- (3) 添加14 mL 或適量高錳酸鉀溶液於每個反應瓶，靜置至少15分鐘。若紫色褪色則再加高錳酸鉀溶液直至顏色不褪。空白試劑與標準溶液亦須加入等量的高錳酸鉀。
- (4) 添加8 mL 過硫酸鉀溶液於每個反應瓶，置於95°C之水浴中加熱2小時後，取出並冷卻至室溫。
- (5) 添加足夠的氯化鈉－硫酸羥胺溶液於各個反應瓶，以還原過剩的高錳酸鉀，直到顏色消失為止，每次加入時輕搖反應瓶使完全反應均勻。等候至少 30 秒直到顏色消失為止
(註：因可能有氯氣會釋出，在抽氣櫃中操作此步驟)。
- (6) 在上機前再分別加入 5 mL 氯化亞錫或硫酸亞錫溶液於反應瓶(註4)並迅速連接樣品瓶至通氣裝置。

注意事項：

1. 分析海水、含鹽類水及高氯鹽放流水時，在氧化過程須使用12.5 mL 高錳酸鉀溶液，此類水樣並應使用12.5 mL 的氯化鈉－硫酸羥胺溶液，以克服自由氯之干擾。

2. 冷蒸氣原子吸收光譜儀分析樣品時，樣品序列間殘餘的氯化亞錫會導致次一樣品中汞的還原及流失，所以應更換導管及玻璃濾板。
3. 每一水樣測定完成後，應以盛裝1/100 (V/V)硝酸溶液之反應瓶更替，清洗系統數秒鐘，再繼續測定其他水樣(註5)。
4. 分析水樣時，應同時以試劑水作空白分析。

(二) 檢量線製備：

精取適當量之標準溶液，由高濃度至低濃度序列稀釋成五組不同濃度之檢量線製備用溶液(不含空白)，分別置於300 mL 反應瓶(如 BOD 瓶)，繼依七(一)之步驟進行前處理。(例如:取 0.0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mL 汞標準溶液(0.1 µg/mL)置入 300 mL 反應瓶(如 BOD 瓶)，加入水使每瓶溶液總體積為50 mL 或100 mL，繼依七(一)之步驟進行前處理。對連續式汞蒸氣系統其濃度為0.0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 µg/L。

(三) 儀器分析：依照分析儀器之操作步驟

1. 使用批次式汞冷蒸氣系統：靜置樣品，調流程速為 1~2 L/min 之循環幫浦持續通氣，吸收值在 30 秒內可達最大，記錄其最大值後，打開旁路並持續曝氣使吸收度降至最低。再關掉旁路，從反應瓶移開玻璃曝氣管，繼續通氣。一旦圖譜之紀錄回復至基線時，除去反應瓶之瓶塞連同所附之玻璃濾板，另以內裝 1/100 (V/V)硝酸溶液之反應瓶更替，清洗系統數秒鐘，待圖譜之紀錄回復至基線並穩定後，繼續測定其他標準溶液
2. 連續式汞冷蒸氣系統：上機時使用氫硼化鈉或氯化亞錫之還原劑，當吸收度穩定時即可讀取。

(四) 建立分析汞之檢量線(批次式汞冷蒸氣系統： μg vs 吸收度；連續式汞冷蒸氣系統： $\mu\text{g/L}$ vs 吸收度)，利用未知樣品的吸收度代入檢量線以求取質量或濃度。重複添加樣品及查核標準品均需按規定執行。

八、結果處理

(一) 連續式汞冷蒸氣系統

樣品中汞之濃度(mg/L)可由檢量線求得。依下式計算水樣中汞濃度：

$$\text{樣品中汞濃度(mg/L)} = A \times V_1 / (V \times 1000)$$

A：由檢量線求得之汞濃度($\mu\text{g/L}$)。

V：前處理之取樣體積 (mL)。

V₁：樣品經前處理後最終定容體積。

(二) 批次式汞冷蒸氣系統

樣品中汞之濃度(mg/L)可由檢量線求得。依下式計算水樣中汞濃度：

樣品中汞濃度(mg/L) = A/V

A：由檢量線求得之汞濃度(μg)。

V：前處理之取樣體積 (mL)。

九、品質管制(註6)

(一) 檢量線：每次樣品應重新製作檢量線，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 ± 20 % 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 ±20 % 以內。

(三) 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。空白分析值應小於方法偵測極限之二倍。

(四) 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。

(五) 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。回收率應在 80 ~ 120 % 範圍內。

(六) 添加樣品分析：每批次或每10個樣品至少執行一次添加標準品分析，其回收率應在 75 ~ 125 % 範圍內。

十、精密度與準確度

表一：實驗室間比測之精密度與準確度

汞型式	測得之濃度 ($\mu\text{g/L}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相對標準偏差 (%)	相對誤差 (%)	實驗室數目
無機汞	0.34	0.077	22.6	21.0	23
無機汞	4.2	0.56	13.3	14.4	21
有機汞	4.2	0.36	8.6	8.4	21

*資料來源：同本文之參考資料

*使用氯化亞錫當還原劑

表二：國內某單一實驗室對查核樣品之品管分析結果

查核樣品濃度 ($\mu\text{g/L}$)	測得之濃度 ($\mu\text{g/L}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相對標準偏差 (%)	回收率±標準偏差 (%)	分析次數	還原劑
2.00	2.16	0.18	8.4	107.9±9.1	7	氯化亞錫
4.00	3.89	0.33	8.4	97.3±8.2	7	
6.00	6.09	0.21	3.5	101.4±3.5	7	
1.00	0.98	0.04	4.1	97.9±4.0	7	氫硼化鈉
3.00	2.88	0.10	3.4	96.1±3.3	6	
4.00	3.97	0.30	7.4	99.3±7.4	4	

*資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所

十一、參考資料

- (一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard methods for the examination water and wastewater, 20th ed., Method 3112 Metals By Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry, pp.3-22 ~3-24. APHA, Washington, DC., USA, 1998.

註1：實驗室人員應減少或消除廢棄物的量或毒性，本檢測方法產生之廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。

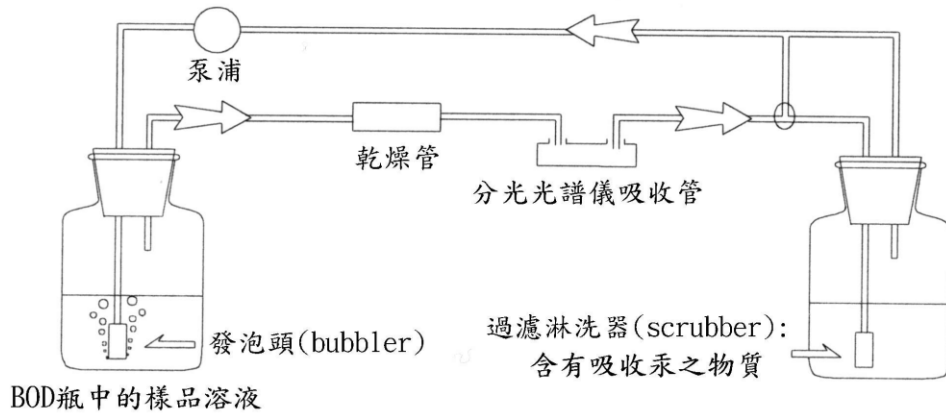
註2：本方法引用之行政院環境保護署公告方法之內容及編碼，以最新公告者為準。

註3：燈管有其使用壽命，使用時應留意，可以取檢量線終點之汞標準溶液，建立其吸光值資料，以為日後查核燈管老化之參考資料。

註4：氯化亞錫或硫酸亞錫，或氫硼化鈉之添加方式、使用體積及氣體種類，可依個別儀器之操作手冊規定為之。

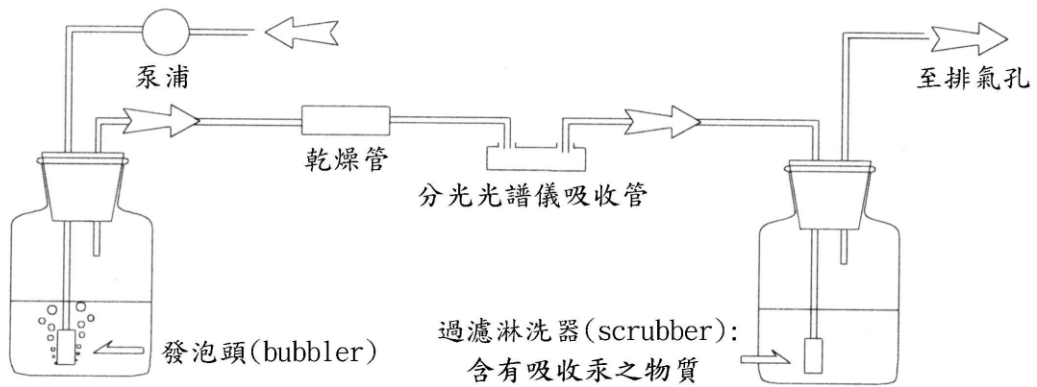
註5：若水樣以塑膠瓶盛裝，且保存於受汞污染之檢驗室時，則水樣中汞之濃度將會增加。

註6：環境檢驗室品質管制指引(NIEA PA101~107)。



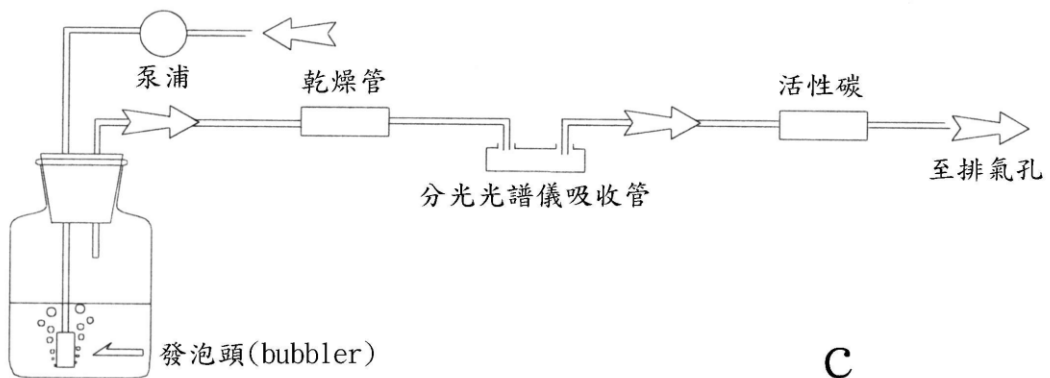
BOD瓶中的樣品溶液

a



BOD瓶中的樣品溶液

b

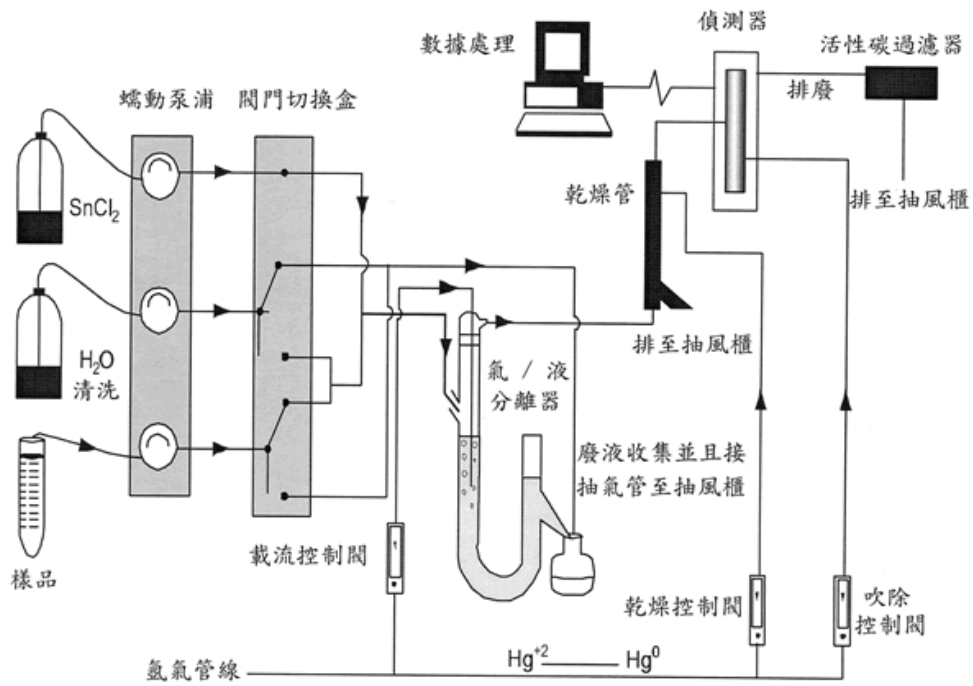


BOD瓶中的樣品溶液

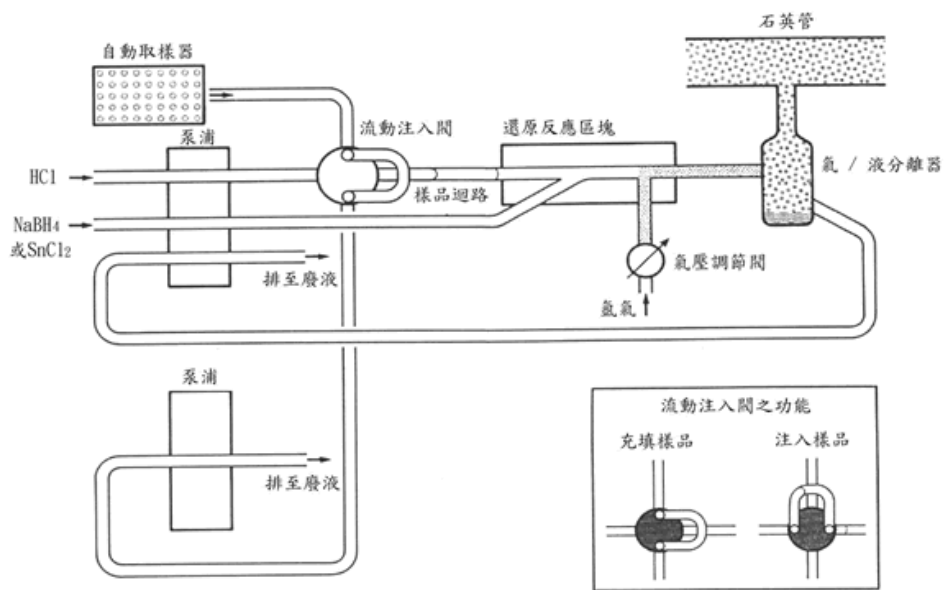
c

a 為密閉系統 b、c 為開放系統

圖一、批次式汞冷蒸氣系統

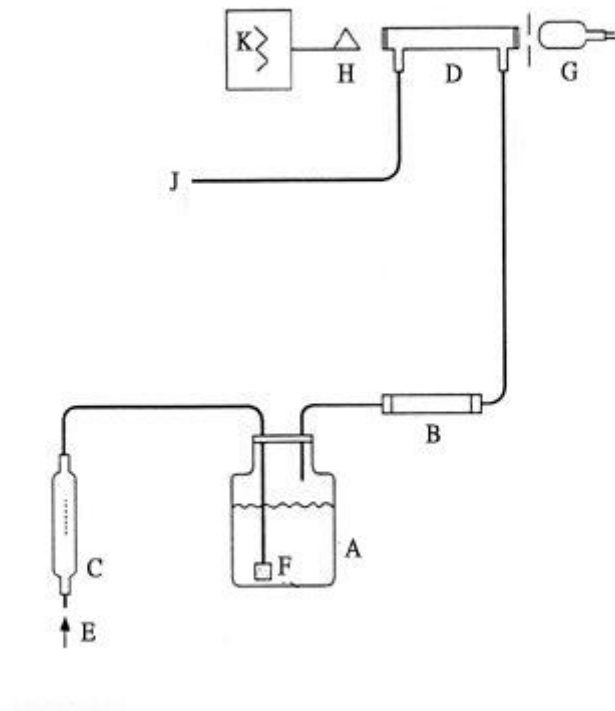


b



a

a：連續產生系統 b：流動注入系統
圖二、連續式汞冷蒸氣系統(參考圖)



- A：反應瓶
 B：內裝過氯酸鎂之乾燥管
 C：可測量氣體流量 2 L/min 之流量計
 D：附石英玻璃窗之吸收管
 E：壓縮空氣或其他載送氣體，氣體流量為2 L/min
 F：玻璃濾板
 G：汞中空陰極燈管
 H：原子吸收光譜偵測器
 J：汞吸收瓶(內裝酸化之稀高錳酸鉀溶液)
 K：記錄器

圖三、測定汞之冷蒸氣原子吸收光譜法裝置參考簡圖

附錄 E
(規定)
揮發性有機物試驗方法

水中揮發性有機物檢測方法－吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法

中華民國109年6月11日環署授檢字第1091002898號公告

自中華民國109年9月15日生效

NIEA W785.57B

一、方法概要

水樣以注射器或自動進樣設備注入吹氣捕捉系統的吹氣管中，於室溫下通以惰性氣體，將其中揮發性有機物導入捕捉管收集。待捕捉完成後，以瞬間加熱脫附並使用惰性氣體逆向通過捕捉管之方式，將有機物質導入氣相層析儀中。利用氣相層析管柱分離各個成分後，再以質譜儀掃描模式或選擇離子監測模式（SIM）進行檢測。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、地面水體、地下水、廢（污）水、放流水及製程冷卻水塔之冷卻水等水中可被吹出之有機化合物，本方法可檢測的化合物如表一。若掃描模式無法達到檢測需求，須採用選擇離子監測模式進行測定。

三、干擾

- （一）吹氣氣體中之雜質、捕捉管中之有機物質及實驗室中之溶劑蒸氣都會造成干擾。應避免使用非鐵氟龍材質之管路，或含橡膠之流速控制器，同時應以試劑水進行空白分析，證明分析系統中不含干擾物質，檢測結果不可扣除空白值。
- （二）樣品儲存及運送過程中，可能會因有機揮發物之擴散而造成污染，因此攜帶不含有機物之試劑水，伴隨運送或儲存，用以檢測污染干擾之程度，每一批水樣中，都應做一運送空白樣品分析。

(三) 當分析高濃度樣品後接著分析低濃度樣品時，會產生交互污染的現象。預防措施是在分析樣品後，以試劑水清洗吹氣裝置及樣品注射針。當含高濃度揮發性有機物的樣品被分析完成後，須分析一個或多個實驗室試劑空白以檢查是否有交互污染。

四、設備與材料

(一) 微量注射器：2 μL 、5 μL 、10 μL 及 25 μL 以上之注射針；而 2 μL 及 5 μL 之注射針內，附 0.5 mm 內徑之不鏽鋼實心推針。

(二) 注射器閥：雙通式，含魯爾接頭 (Luer end)。

(三) 注射器或自動進樣設備：注射器須為 5 mL 或 25 mL 附氣密式開關；自動進樣設備可引進 5 mL 或 25 mL 的樣品至吹氣捕捉設備。

(四) 分析天平：可精秤至 0.1 mg 者。

(五) 定量瓶。

(六) 小樣品瓶：2 mL，供配製標準品盛裝用。

(七) 樣品瓶：約 40 mL，棕色玻璃瓶附螺旋蓋及鐵氟龍墊片。

(八) 吹氣捕捉系統：此系統包括 3 個獨立的設備-吹氣裝置、捕捉管及脫附裝置，有數種市售且符合下列規格的系統可供使用；亦可使用其他可有效捕捉及脫附分離待測物之吹氣捕捉及脫附系統。

1. 全玻璃製的吹氣裝置必須能盛裝 5 mL 的樣品體積（若因受限於方法偵測極限，無法達到需求時，則以 25 mL 之水樣取代 5 mL 水樣體積）且至少具 5 cm 高的盛水管柱。在樣品上面的氣體空間要保持最小（小於 15 mL），以減少滯留體積效應。在樣品槽的底部要裝置多孔式玻璃濾片，如此吹氣氣體會被分裂成直徑小於 3 mm 的細微氣泡型式通過盛水管柱，也可使用針管式噴氣器。吹氣氣體導入口與盛水管柱底部距離須等於或小於 5 mm。
2. 捕捉管長度至少 25 cm 且內徑至少 0.266 cm。自入口處起，捕捉管必須填充的吸附劑依序為：全管的三分之一為 2,6-聯伸苯氧化物之聚合物 (2,6-Diphenylene oxide polymer)，三分之一為矽膠，以及另三分之一為椰子活性碳。在捕捉管的入口處填充 1 cm 甲基矽烷 (Methyl silicone) 塗敷的填充物以防止氣膠懸浮物被吸附劑吸附及確保吸附劑是完全被包圍在捕捉管的加熱區域，排除可能之過冷部分，並可延長捕捉管的使用期限；另一

個取代方式是在捕捉管入口處以矽化玻璃棉作為間隔的裝置。若不須分析二氟二氯甲烷，在捕捉管內不必填充活性碳，聚合物層可增加至全部的三分之二。若僅分析沸點高於 35 °C 的化合物，在捕捉管內可不必填充矽膠及活性碳，而將全管填充聚合物即可。捕捉管在最初使用前，必須以 180 °C 隔夜加熱調整狀態，並通入流速至少為 20 mL/min 的惰性氣體逆吹洗，從捕捉管排出之氣體不可導入分析管柱中。

3. 脫附裝置須能將捕捉管快速加熱，捕捉管中填充的聚合物部分溫度不應過高，否則捕捉管的使用期限將減短。捕捉管失效的兩個特徵為：在吹氣過程中，捕捉管兩端的壓力差大於 3 psig，或是在分析溴仿時得到很差的靈敏度。

(九) 氣相層析管柱

1. 管柱 1：60 m 長 × 0.25 mm 內徑，VOCOL fused silica capillary column，膜厚 1.5 μm。
2. 管柱 2：60 m 長 × 0.25 mm 內徑，DB-624 narrow-bore capillary column，膜厚 1.5 μm。
3. 管柱 3：20 m 長 × 0.18 mm 內徑，Agilent J&W DB - 624UI，膜厚 1 μm。
4. 管柱 4：30 m × 0.20 mm 內徑，HP-VOC，膜厚 1.2 μm。
5. 亦可使用其他可有效分離待測物之層析管柱。

(十) 質譜儀：每 0.7 秒內可由 45 amu 掃描至 265 amu，使用 EI 方式離子化，撞擊能量為 70 eV。

(十一) 毛細界面管柱：

1. 連接脫附裝置與氣相層析儀分離管柱間之界面管柱，此界面管柱具有將吹氣捕捉裝置中高溫脫附後之各成分，以液氮或其他降溫裝置低溫收集於未塗佈固定相之空的毛細界面管柱前端，瞬間將各成分傳輸到氣相層析儀之分離管柱中。此毛細界面管柱前端與後端所連接之吸附管及分離管柱內徑不同，必須利用不鏽鋼螺旋帽轉接，以不漏氣為連接原則。
2. 在可達到本方法之績效下，亦可不使用液氮低溫毛細界面管柱。

(十二) 氣相層析儀：可控溫及具有微調流量控制器。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含有機物之水，或符合前述規格之市售水，水中待測物之含量低於方法偵測極限且不含其他干擾物。此類試劑水可將自來水經由約450 g 活性碳之吸附床去除水中有機物而得，或亦可由純水製造系統製造不含有機物之去離子水。針對揮發性有機物質分析用之不含有機物試劑水，可將蒸餾水煮沸 15 min 後，將水溫保持在 90 °C，通入惰性氣體 1 小時。
- (二) 甲醇：殘量級（或同等級）。
- (三) 儲備標準溶液：儲備溶液可採購經確認之標準品。以甲醇為溶劑的專用儲備標準溶液。
- 1.將10 mL 量瓶放在天平上先歸零，加入大約 9.8 mL 甲醇，使其靜置約10 min，不加蓋，直到所有沾到甲醇液體的容器表面乾燥為止，精確稱量至 0.1 mg。
 - 2.使用100 µL 的注射針，立即加入兩滴或兩滴以上已預先分析過的標準參考品於量瓶中，再稱重。加入的標準品液體必須直接落入甲醇液體中，不得與量瓶的瓶頸部份接觸。
 - 3.再稱重，稀釋至刻度後蓋上瓶蓋，倒置量瓶數次使充分混合。以標準參考品的淨重，計算其於溶液中的濃度（mg/L）。若該化合物的純度為96 % 或更高時，則所稱之重量，可直接計算儲備標準溶液之濃度，而不需考慮因標準品純度不足100 % 所造成之誤差。任何濃度之市售標準品，經製造商或一獨立機構確認過，皆可使用。
 - 4.將儲備溶液倒入有鐵氟龍內襯附螺旋蓋或夾壓式密封蓋的玻璃瓶。瓶端空間愈少愈好，儲存於 -10 °C 至 -20 °C 低溫，避光。
- (四) 將儲備標準溶液以甲醇稀釋配製成所需之單一或混合化合物之中間標準溶液。將中間標準溶液，再分別稀釋配製成五、(五) 中在儀器分析線性範圍內之各檢量線標準品。儲存中間標準溶液時，瓶端空間須儘量少，以避免揮發性有機物的逸失。
- (五) 取中間標準溶液，以不含有機物的試劑水，製備至少五種不同濃度之檢量線標準品，第一點之濃度宜與方法定量極限之濃度相當，其他濃度須涵蓋真實樣品之預估濃度或氣相層析儀的偵測線性範圍內之濃度。
- (六) 內標準品及擬似標準品添加溶液：依五、(三) 及五、(四) 所敘述，製備氟苯、1,2-二氯苯-d4及4-溴氟苯標準品添加至甲醇中之標準溶液。若以注射器進樣時，配製各標準品之中間標準溶液的濃度值為 5 µg/mL，分析時，取此中間標準溶液 5 µL 加入於 5

mL (或 25 mL) 樣品或檢量線標準溶液中，其相當濃度為5 µg/L (或1 µg/L)；若以自動進樣設備進樣時，配製濃度值為12.5 µg/mL，分析時，取此中間標準溶液 2 µL 加入於 5 mL (或 25 mL) 樣品或檢量線標準品中，其相當濃度為5 µg/L (或1 µg/L)。

或以其它適當方式執行添加內標準品及擬似標準品。

(七) 4-溴氟苯 (4-Bromofluorobenzene, BFB) 校正標準溶液：配製成 5 µg/mL 或 12.5 µg/mL 之 BFB 甲醇溶液。

(八) 品管查核標準品：可購置經確認之標準溶液，若無法購得則可自行配製。

(九) 抗壞血酸 (Ascorbic acid)：試藥級。

(十) 鹽酸，6 M：將等體積的濃鹽酸加入試劑水中。

(十一) 硫酸溶液，3 M：緩緩加 17 mL 濃硫酸於攪拌之試劑水中，並稀釋至 100 mL (注意：配製過程中會產生大量熱)。

六、採樣與保存

(一) 所有樣品皆需作重複採樣。若樣品中含有餘氯，在採樣前須於40 mL 棕色附鐵氟龍墊片之樣品瓶內添加約 25 mg 抗壞血酸；若餘氯濃度大於 5 mg as Cl₂/L 時，於每 5 mg as Cl₂/L 餘氯之樣品瓶內添加約 25 mg 抗壞血酸。採樣時須將採樣瓶內水樣略溢流 (overflow)，但要避免將溶解的抗壞血酸沖出。避免於裝填水時有氣泡通過樣品或封瓶時有氣泡滯留。每 40 mL 水樣加入足量6 M 鹽酸或3 M 硫酸水溶液，使水樣的 pH 值小於 2，以鐵氟龍內襯朝下之瓶蓋密封樣品瓶後，均勻混合，倒轉樣品瓶，輕敲瓶壁，檢查是否有氣泡。

(二) 採樣後之樣品須於 4 °C ± 2 °C 冷藏。

(三) 樣品在實驗室時，必須貯藏於0 °C至6 °C，避光，樣品貯藏區域不可存在有機溶劑蒸氣。

(四) 採樣後 14 日內要完成樣品分析。(註1)

七、步驟

(一) 吹氣捕捉裝置條件參考如下 (可視實際需要適當調整)：

吹氣溫度：室溫

吹氣時間：11 min

去水裝置脫附溫度：5 °C

毛細管界面冷卻溫度：-150 °C

脫附溫度：230 °C

脫附時間：4 min

注射溫度：200 °C

注射時間：1 min

回洗溫度：230 °C

回洗時間：8 min

氣體流速：高純度氮氣或氦氣（99.95 % 以上），流速為 40 mL/min ± 3 mL/min。

傳輸毛細管柱：以15 秒或更短時間內加熱到250°C以上。

（二）氣相層析儀條件參考如下（可視實際需要適當調整）：

分離管柱：管柱 1。

管柱升溫條件：最初溫度設定在 35 °C，保持 5 min，再以3 °C/min 升溫200 °C，保持 10 min。

載流氣體：氦氣，流率 0.8 mL/min，純度99.99 % 以上。

（三）質譜儀操作條件參考如下（可視實際需要適當調整）：

離子化方式：EI, 70 eV

質譜掃描範圍：45 amu 至 265 amu

界面傳輸溫度：280 °C

離子源溫度：280 °C

掃描時間：每一尖峰至少須有 8 次掃描，且每一掃描不得超過 0.7 秒。

（四）績效測試及建立檢量線

1. BFB 績效測試：以氣相層析質譜儀從事分析前，應先分析 25 ng 或更小量之 BFB，確定其質譜能符合表二之要求，若不符合要求，則須重新調整儀器狀態至符合為止。此一分析應每12 小時執行1次。

2. 檢量線製作

- (1) 分取至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液裝入注射器或自動進樣設備，其最低一點濃度須接近方法定量極限。調整體積至 5 mL (或 25 mL) 後，加入適量 (使用注射器時，添加 5 μ L；若是使用自動進樣設備，添加 2 μ L) 之內標準品及擬似標準品添加溶液並充分混合，注入吹氣捕捉裝置，進行吹氣、捕捉、脫附、自動導入氣相層析質譜儀中，將尖峰面積或高度對化合物濃度及內標準品濃度做成表格，依下式計算感應因子 (Response factor, RF)：

$$RF = \frac{A_s/A_{is}}{C_s/C_{is}}$$

其中 A_s ：待測物之感應訊號

A_{is} ：內標準品感應訊號

C_s ：待測物之量(ng)

C_{is} ：內標準品之量(ng)

- (2) 在工作之濃度範圍內，若感應因子之相對標準偏差小於 20%，則可以平均感應因子作定量分析，否則須檢查儀器狀況，重新製作檢量線。
- (3) 檢量線確認：檢量線製備完成後，應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度，進行檢量線確認，所得之感應因子與檢量線平均感應因子相對誤差不得超過 $\pm 20\%$ (或所測得濃度之相對誤差不得超過 $\pm 20\%$)。

3. 檢量線查核：每批次或每十二小時為週期之樣品分析工作前以檢量線中點執行之，完成樣品分析後應再執行檢量線之查核，其感應因子與檢量線平均感應因子相對誤差不得超過 $\pm 25\%$ (或所測得濃度之相對誤差不得超過 $\pm 25\%$)。

(五) 樣品分析

1. 確認氣相層析質譜儀之條件合於分析條件。
2. 自動進樣器的冷卻機溫度須保持 10 $^{\circ}$ C 以下，樣品必須在 10 $^{\circ}$ C 或更低進行上機分析。
3. 將樣品裝入注射器或自動進樣設備，並調整體積至 5 mL (或 25 mL) 後，添加適量 (使用注射器時，添加 5 μ L；若是使用自動進樣設備，添加 2 μ L) 內標準品及擬似標準品添加溶液於 5 mL (或 25 mL) 注射器中，充分混合後，注入吹氣捕捉裝置，進行吹氣、捕捉、脫附、自動導入氣相層析質譜儀中，進行定性及定量之分析。

八、結果處理

(一) 定性分析

- 1.若氣相層析質譜儀之 BFB 校正符合表二規範，則可進行樣品與標準品之特性離子做比較。
- 2.樣品中待測物之絕對滯留時間須在該待測物於檢量線之平均滯留時間 ± 3 倍標準偏差或檢量線之平均滯留時間 ± 0.03 分鐘範圍內。
- 3.掃描模式時，比較特性離子時應符合下列要求：
 - a.標準質譜中相對強度大於 10 % 之特性離子均應出現在樣品中。
 - b.樣品中符合上項要求特性離子之大小應在標準品相對離子強度的 ± 20 % 之間。
 - c.對於有些重要的離子（如分子離子），雖然其相對強度小於 10 %，亦應列入評估中。
- 4.選擇離子監測模式時（註2），至少選擇一對主要特性離子/次要特性離子進行分析。樣品中其離子相對強度必須與參考質譜的相對強度差異在 ± 30 % 以內，參考質譜可取自此氣相層析質譜所分析之標準品或參考資料庫。

(二) 定量分析

參考表一中所列化合物之主要特性離子積分定量，如果主要特性離子在樣品中 遭受干擾，可採用次要特性離子來定量。

本方法之定量分析是採取內標準法，待測物濃度計算方式如下：

$$C_w = [(A_x)(C_{is})(D)] / [(A_{is})(\overline{RF})(V_s)]$$

其中

C_w ：水樣濃度($\mu\text{g/L}$)

A_x ：樣品溶液中待測物之尖峰面積。

C_{is} ：內標準品添加於樣品溶液之量(ng)。

D ：樣品溶液之稀釋倍數。

A_{is} ：內標準品之尖峰面積。

\overline{RF} ：待測物平均感應因子。

V_s ：水樣體積(mL)。

九、品質管制

- (一) 空白樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行1次空白樣品分析，須低於待測物方法偵測極限的2倍。
- (二) 查核樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行1次查核樣品分析，其回收率應在75 % 至 125 % 之間。
- (三) 重複樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行1次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 25 % 內。
- (四) 添加樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行1次添加樣品分析，其回收率應在65 % 至 135 % 之間。
- (五) 內標準品監測：進行樣品分析時，必須同時評估內標準品之感應面積，其感應面積與檢量線標準溶液之感應面積比較，應在50 % 至150 % 範圍之間，或其感應面積與最近的檢量線查核溶液之感應面積比較，應在70 % 至130 % 範圍之間。
- (六) 擬似標準品回收率：進行樣品分析時，必須同時評估擬似標準品之回收率，應在 60 % 至140 % 範圍之間。

十、精密度與準確度

表三與表四為單一實驗室檢測之精密度與準確度。層析圖譜如圖一。

十一、參考資料

- (一) U.S.EPA, Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Method 524.4, 2013.
- (二) U.S.EPA, SW-846, Chapter 4 Organic Analytes, 1998.
- (三) 行政院環境保護署，EPA-100-1602-02-05，廢水處理池逸散揮發性有機物檢測技術開發，中華民國101年。

註1：若檢測飲用水項目為氯乙烯時，須注意採樣樣品數。

註2：當掃描模式無法達到法規管制所需之方法偵測極限要求，或化合物法規管制限值檢測，須使

用選擇離子監測模式進行檢測。

註3：本檢驗相關樣品廢液，依有機鹵素類溶劑（含氯有機溶劑）廢液處理。

註4：本方法所使用之化學物質的毒性和致癌性均尚無準確的說明，應將每一化合物視為對人體健康具潛在之危害，並於排煙櫃內進行實驗。

表一 適用本方法之揮發性有機物

化 合 物	主要 定量離子	次要 定量離子
內標準品(IS)：氟苯 (Fluorobenzene)	96	77
擬似標準品(SS)：4-溴氟苯 (4-Bromofluorobenzene)	95	174, 176
擬似標準品(SS)：1, 2-二氯苯-d ₄ (1, 2-Dichlorobenzene-d ₄)	152	115, 150
苯 (Benzene)	78	77
溴苯 (Bromobenzene)	156	77, 158
氯溴甲烷 (Bromochloromethane)	128	49, 130
二氯溴甲烷 (Bromodichloromethane)	83	85, 127
溴仿 (Bromoform)	173	175, 252
溴甲烷 (Bromomethane)	94	96
正丁基苯 (n-Butylbenzene)	91	134
二級丁基苯 (sec-Butylbenzene)	105	134
三級丁基苯 (tert-Butylbenzene)	119	91
四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	117	119
氯苯 (Chlorobenzene)	112	77, 114
氯乙烷 (Chloroethane)	64	66
氯仿 (Chloroform)	83	85
氯甲烷 (Chloromethane)	50	52
2-氯甲苯 (2-Chlorotoluene)	91	126
4-氯甲苯 (4-Chlorotoluene)	91	126
二溴氯甲烷 (Dibromochloromethane)	129	127
1, 2-二溴-3-氯丙烷 (1, 2-Dibromo-3-chloropropane)	75	155, 157
1, 2-二溴乙烷 (1, 2-Dibromoethane)	107	109, 188
二溴甲烷 (Dibromomethane)	93	95, 174
1, 2-二氯苯 (1, 2-Dichlorobenzene)	146	111, 148
1, 3-二氯苯 (1, 3-Dichlorobenzene)	146	111, 148
1, 4-二氯苯 (1, 4-Dichlorobenzene)	146	111, 148
二氯二氟甲烷 (Dichlorodifluoromethane)	85	87
1, 1-二氯乙烷 (1, 1-Dichloroethane)	63	65, 83
1, 2-二氯乙烷 (1, 2-Dichloroethane)	62	98
1, 1-二氯乙烯 (1, 1-Dichloroethene)	96	61, 63
順-1, 2-二氯乙烯 (cis-1, 2-Dichloroethene)	96	61, 98
反-1, 2-二氯乙烯 (trans-1, 2-Dichloroethene)	96	61, 98
1, 2-二氯丙烷 (1, 2-Dichloropropane)	63	112

表一 適用本方法之揮發性有機物 (續)

化 合 物	主要 定量離子	次要 定量離子
1, 3-二氯丙烷 (1, 3-Dichloropropane)	76	78
2, 2-二氯丙烷 (2, 2-Dichloropropane)	77	97
1, 1-二氯丙烯 (1, 1-Dichloropropene)	75	110, 77
順-1, 3-二氯丙烯 (cis-1, 3-Dichloropropene)	75	110
反-1, 3-二氯丙烯 (trans-1, 3-Dichloropropene)	75	110
乙苯 (Ethylbenzene)	91	106
六氯-1, 3-丁二烯 (Hexachlorobutadiene)	225	260
異丙苯 (Isopropylbenzene)	105	120
4-異丙甲苯 (4-Isopropyltoluene)	119	134, 91
二氯甲烷 (Methylene chloride)	84	86, 49
甲基第三丁基醚 (Methyl-t-butyl Ether)	73	57
萘 (Naphthalene)	128	
丙苯 (n-Propylbenzene)	91	120
苯乙烯 (Styrene)	104	78
1, 1, 1, 2-四氯乙烷 (1, 1, 1, 2-Tetrachloroethane)	131	133, 119
1, 1, 2, 2-四氯乙烷 (1, 1, 2, 2-Tetrachloroethane)	83	131, 85
四氯乙烯 (Tetrachloroethene)	166	168, 129
甲苯 (Toluene)	92	91
1, 2, 3-三氯苯 (1, 2, 3-Trichlorobenzene)	180	182
1, 2, 4-三氯苯 (1, 2, 4-Trichlorobenzene)	180	182
1, 3, 5-三氯苯 (1, 3, 5-Trichlorobenzene)	180	182
1, 1, 1-三氯乙烷 (1, 1, 1-Trichloroethane)	97	99, 61
1, 1, 2-三氯乙烷 (1, 1, 2-Trichloroethane)	83	97, 85
三氯乙烯 (Trichloroethene)	95	130, 132
三氯氟甲烷 (Trichlorofluoromethane)	101	103
1, 2, 3-三氯丙烷 (1, 2, 3-Trichloropropane)	75	77
1, 2, 4-三甲基苯 (1, 2, 4-Trimethylbenzene)	105	120
1, 3, 5-三甲基苯 (1, 3, 5-Trimethylbenzene)	105	120
氯乙烯 (Vinyl chloride)	62	64
間二甲苯 (m-Xylene)	106	91
鄰二甲苯 (o-Xylene)	106	91
對二甲苯 (p-Xylene)	106	91
1, 3-丁二烯 (1, 3-Butadiene)	54	53, 39

表一 適用本方法之揮發性有機物 (續)

化 合 物	主要 定量離子	次要 定量離子
二氯甲醚 (Bis-Chloromethyl ether)	79	49, 81
氯甲基甲基醚 (Chloromethyl methyl ether)	45	79, 49
乙二醇乙醚 (2-Ethoxyethanol)	72	59, 90
二乙二醇二甲醚 (2-Methoxyethyl ether)	59	89, 102
2-溴丙烷 (2-Bromopropane)	122	43, 125
環氧丙烷 (Epoxypropane)	58	43, 28
丙烯腈 (Acrylonitrile)	53	52, 51

註：方法偵測極限依儀器條件而定。

表二 BFB 相對強度規範

m/z	Relative Abundance Criteria
50	15 to 40 % of m/z 95
75	30 to 80 % of m/z 95
95	Base peak, 100 % relative abundance
96	5 to 9 % of m/z 95
173	Less than 2 % of m/z 174
174	Greater than 50 % of m/z 95
175	5 to 9 % of m/z 174
176	Greater than 95 % but less than 101 % of m/z 174
177	5 to 9 % of m/z 176

表三 單一實驗室添加揮發性有機物標準品於試劑水之精密度與準確度

No	Compound	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	平均回 收濃度 ($\mu\text{g/L}$)	標準 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 ±相對標準偏差 (%)	分析 次數
1	二氯二氟甲烷(Dichlorodifluoromethane)	5.00	5.37	0.28	107 ± 6	7
2	氯甲烷 (Chloromethane)	5.00	6.00	0.45	120 ± 8	7
3	氯乙烯 (Vinyl chloride)	5.00	5.98	0.33	120 ± 7	7
4	溴甲烷 (Bromomethane)	5.00	5.35	0.30	107 ± 6	7
5	氯乙烷 (Chloroethane)	5.00	5.35	0.25	107 ± 5	7
6	三氯氟甲烷 (Trichlorofluoromethane)	5.00	5.18	0.27	104 ± 5	7
7	1,1-二氯乙烯 (1,1-Dichloroethylene)	5.00	5.25	0.27	105 ± 5	7
8	二氯甲烷 (Methylene chloride)	5.00	5.61	0.39	112 ± 8	7
9	甲基第三丁基醚 (Methyl-t-butyl ether)	10.00	9.45	0.86	94 ± 9	7
10	反-1,2-二氯乙烯 (trans-1,2-	5.00	5.08	0.40	102 ± 8	7
11	1,1-二氯乙烷 (1,1-Dichloroethane)	5.00	5.06	0.26	101 ± 5	7
12	2,2-二氯丙烷 (2,2-Dichloropropane)	5.00	5.74	0.28	115 ± 6	7
13	順-1,2-二氯乙烯 (cis-1,2-	5.00	5.09	0.29	102 ± 6	7
14	氯仿 (Chloroform)	5.00	5.00	0.29	100 ± 6	7
15	氯溴甲烷 (Bromochloromethane)	5.00	5.03	0.22	101 ± 4	7
16	1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-	5.00	5.19	0.25	104 ± 5	7
17	1,1-二氯丙烯 (1,1-Dichloropropene)	5.00	5.06	0.23	101 ± 5	7
18	四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	5.00	5.19	0.26	104 ± 5	7
19	1,2-二氯乙烷 (1,2-Dichloroethane)	5.00	4.87	0.18	97 ± 4	7
20	苯 (Benzene)	5.00	4.98	0.21	100 ± 4	7
1S	氟苯 (Fluorobenzene)					
21	三氯乙烯 (Trichloroethylene)	5.00	5.03	0.21	101 ± 4	7
22	1,2-二氯丙烷 (1,2-Dichloropropane)	5.00	5.08	0.25	102 ± 5	7
23	二氯溴甲烷 (Bromodichloromethane)	5.00	5.03	0.29	101 ± 6	7
24	二溴甲烷 (Dibromomethane)	5.00	4.91	0.15	98 ± 3	7
25	順-1,3-二氯丙烯 (cis-1,3-	5.00	5.02	0.22	100 ± 4	7
26	甲苯 (Toluene)	5.00	5.31	0.31	106 ± 6	7
27	反-1,3-二氯丙烯 (trans-1,3-	5.00	4.95	0.19	99 ± 4	7
28	1,1,2-三氯乙烷 (1,1,2-	5.00	4.90	0.18	98 ± 4	7
29	1,3-二氯丙烷 (1,3-Dichloropropane)	5.00	4.85	0.21	97 ± 4	7
30	四氯乙烯 (Tetrachloroethylene)	5.00	5.59	0.28	112 ± 6	7
31	二溴氯甲烷 (Chlorodibromomethane)	5.00	5.10	0.42	102 ± 8	7
32	1,2-二溴乙烷 (1,2-Dibromoethane)	5.00	4.90	0.22	98 ± 4	7
33	氯苯 (Chlorobenzene)	5.00	5.23	0.28	105 ± 6	7

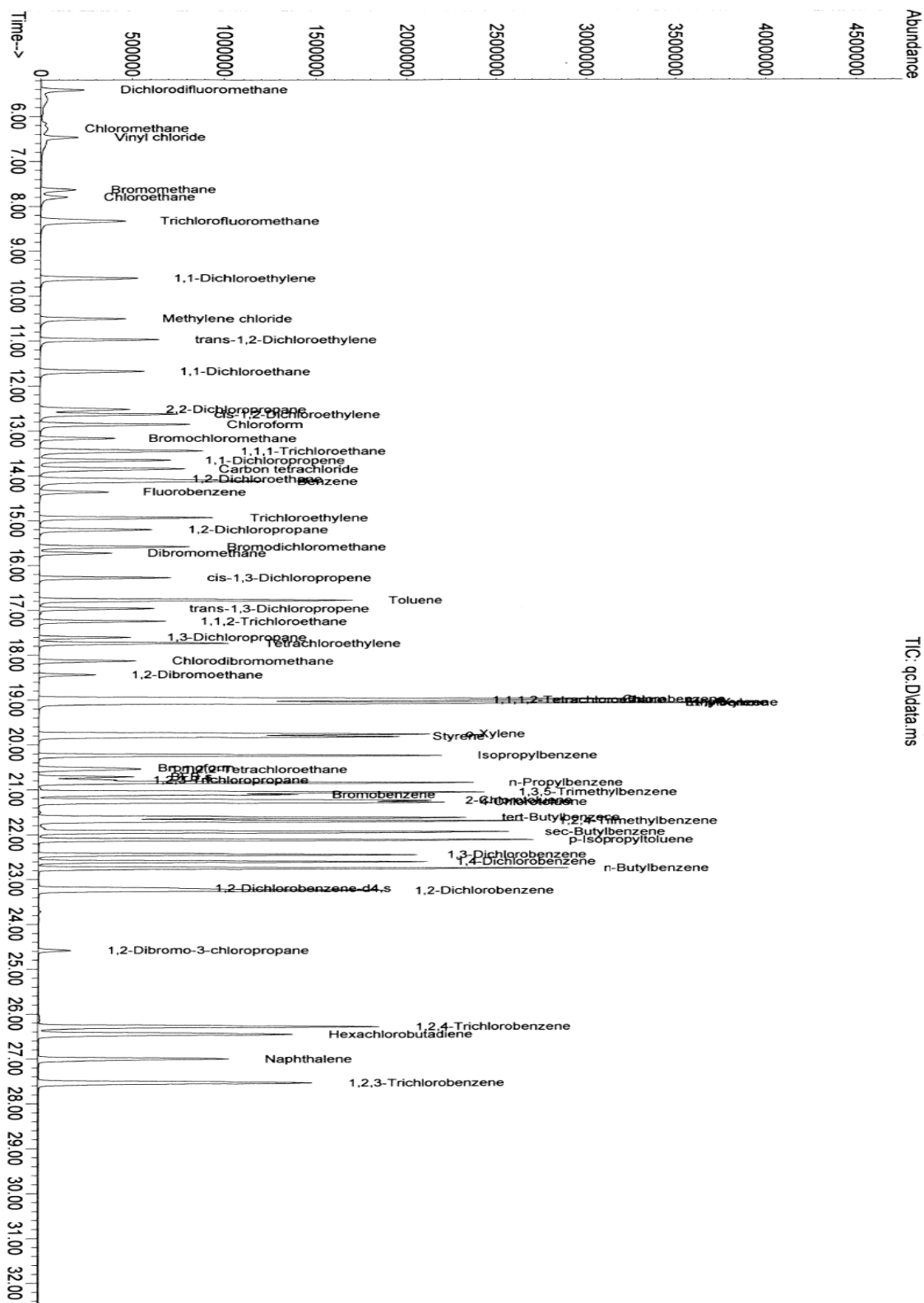
表三 單一實驗室添加揮發性有機物標準品於試劑水之精密度與準確度(續)

No	Compound	添加 濃度 ($\mu\text{g/L}$)	平均回 收濃度 ($\mu\text{g/L}$)	標準 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 \pm 相對標準偏差 (%)	分析 次數
34	1, 1, 1, 2-四氯乙烷 (1, 1, 1, 2-Tetrachloroethane)	5.00	5.26	0.24	105 \pm 5	7
35	乙苯 (Ethylbenzene)	5.00	5.16	0.26	103 \pm 5	7
36	間二甲苯 (m-Xylene)	5.00	5.25	0.25	105 \pm 5	7
37	& 對二甲苯 (p-Xylene)	5.00	5.18	0.22	104 \pm 4	7
38	鄰二甲苯 (o-Xylene)	5.00	5.14	0.27	103 \pm 5	7
39	苯乙烯 (Styrene)	5.00	5.11	0.26	102 \pm 5	7
40	異丙苯 (Isopropylbenzene)	5.00	5.12	0.47	103 \pm 9	7
41	溴仿 (Bromoform)	5.00	4.72	0.21	94 \pm 4	7
42	1, 1, 2, 2-四氯乙烷 (1, 1, 2, 2-Tetrachloroethane)	5.00	5.37	0.25	102 \pm 5	7
SS	4-溴氟苯 (BFB)	5.00	4.67	0.22	93 \pm 4	7
43	1, 2, 3-三氯丙烷 (1, 2, 3-Trichloropropane)	5.00	5.08	0.24	102 \pm 5	7
44	丙苯 (n-Propylbenzene)	5.00	5.38	0.28	108 \pm 6	7
45	溴苯 (Bromobenzene)	5.00	5.13	0.23	103 \pm 5	7
46	1, 3, 5-三甲基苯 (1, 3, 5-Trimethylbenzene)	5.00	5.07	0.25	102 \pm 5	7
47	2-氯甲苯 (2-Chlorotoluene)	5.00	5.07	0.28	102 \pm 6	7
48	4-氯甲苯 (4-Chlorotoluene)	5.00	5.22	0.27	104 \pm 5	7
49	三級丁基苯 (tert-Butylbenzene)	5.00	5.19	0.28	104 \pm 6	7
50	1, 2, 4-三甲基苯 (1, 2, 4-Trimethylbenzene)	5.00	5.14	0.26	103 \pm 5	7
51	二級丁基苯 (sec-Butylbenzene)	5.00	5.20	0.27	104 \pm 5	7
52	4-異丙甲苯 (p-Isopropyltoluene)	5.00	5.34	0.26	107 \pm 4	7
53	1, 3-二氯苯 (1, 3-Dichlorobenzene)	5.00	5.34	0.29	107 \pm 6	7
54	1, 4-二氯苯 (1, 4-Dichlorobenzene)	5.00	5.03	0.29	101 \pm 6	7
55	正丁基苯 (n-Butylbenzene)	5.00	4.81	0.15	98 \pm 3	7
SS	1, 2-二氯苯-d4 (1, 2-Dichlorobenzene-d ₄)	5.00	5.26	0.28	105 \pm 6	7
56	1, 2-二氯苯 (1, 2-Dichlorobenzene)	5.00	4.68	0.25	94 \pm 5	7
57	1, 2-二溴-3-氯丙烷 (1, 2-Dibromo-3-chloropropane)	5.00	5.40	0.41	108 \pm 8	7
58	1, 2, 4-三氯苯 (1, 2, 4-Trichlorobenzene)	5.00	5.89	0.38	118 \pm 8	7
59	1, 3, 5-三氯苯 (1, 3, 5-Trichlorobenzene)	5.00	6.00	0.54	120 \pm 10	7
60	六氯-1, 3-丁二烯 (Hexachlorobutadiene)	5.00	4.73	0.62	95 \pm 13	7
61	萘 (Naphthalene)	5.00	4.92	0.56	98 \pm 11	7
62	1, 2, 3-三氯苯 (1, 2, 3-Trichlorobenzene)	5.00	10.8	0.51	108 \pm 5	6
63	1, 3-丁二烯 (1, 3-Butadiene)	10.0				

註：層析圖譜如圖一。

表四 單一實驗室添加標準品於試劑水之精密度與準確度（離子監測模式）

化合物	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收濃度	標準 偏差	平均回收率 \pm 相對標準偏差	分析次數
氯乙烯	0.1	0.123	0.005	1122.5 \pm 4.1	4
1,3-丁二烯	0.5	0.501	0.00858	100.1 \pm 1.7	4
丙烯腈	5.08	5.38	0.306	105.8 \pm 5.7	4



圖一 揮發性有機物氣相層析圖（掃描模式）

附錄 F

(規定)

環境檢驗方法偵測極限測定指引

93年10月04日環署檢字第0930072069G 號公告修正

自94年01月15日起實施

NIEA-PA107

一、目的

提供各環境檢驗室進行方法偵測極限測定之依循。

二、適用範圍

本指引適用於環境檢驗室執行空氣、水質水量、飲用水、地下水、土壤、廢棄物、毒性化學物質及環境用藥等各檢測類別，利用各項檢測方法於各種基質樣品之方法偵測極限測定。測定程序應依據本署公告之相關檢測方法及本指引規定為之。

三、方法偵測極限之測定

(一) 測定步驟

1、以下述任一方式預估 MDL

- (1) 可產生相當於儀器訊噪比 (S/N) 為2.5至5.0之待測物濃度。
- (2) 待測物於試劑水、適當溶劑或基質中，儀器重複測定值之標準偏差的3倍濃度。
- (3) 待測物檢量線於低濃度時，斜率呈明顯變化之濃度。
- (4) 已知相當於 IDL 濃度值。
- (5) 曾經測得之 MDL。

2、試劑水基質中待測物之 MDL

- (1) 準備試劑水，試劑水中不得有待測物或干擾物之干擾（即待測物或干擾物之濃度應低於 MDL）。
- (2) 於試劑水中添加待測物配製成7個待測樣品，使其濃度為預估 MDL 之1至5倍。
- (3) 分析7個待測樣品（分析步驟與檢測方法中待測物之分析步驟完全一樣），並將測得之結果依檢測方法規定之計算方法求得濃度。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

(4) 如下計算7次測定值之標準偏差 S：

其中： X_i = 待測樣品之個別測定值

\bar{X} = 待測樣品測定值之平均值

n = 測定次數 (7次)

(5) 如下計算方法偵測極限 (MDL)：

$$MDL = 3 \times S$$

$$【MDL = t(n-1, 1-\alpha=0.99) \times S,】$$

$t(n-1, 1-\alpha=0.99)$ 為當自由度為 n-1，可信度為 99% 之 students' t value，n=7時】

3、非試劑水基質中待測物之 MDL

- (1) 選擇適當基值之空白樣品或其待測物濃度至少小於預估偵測極限5倍濃度之樣品。
- (2) 如樣品中待測物之濃度為預估 MDL 之1至5倍，依上述三(一)2測定試劑水中待測物之 MDL 步驟(3)、(4)、(5)，求得 MDL。
- (3) 如樣品中待測物之濃度小於預估 MDL，添加待測物於樣品中使其濃度為預估 MDL 之1至5倍，依上述三(一)2測定試劑水中待測物之 MDL 步驟(3)(4)(5)，求得 MDL。
- (4) 如樣品中待測物之濃度大於預估 MDL 之5倍，若可能宜另選一含待測物濃度較低之樣品，依上述三(一)2測定試劑水中待測物之 MDL 步驟(3)(4)(5)，求得 MDL。不過通常樣品中待測物之濃度不超過以試劑水基質方式測得之 MDL 的10倍，仍可用來測定 MDL。

4、確認 MDL 預估值及後續 MDL 之合理性

- (1) 如係依據預估 MDL 值所測得之 MDL，須添加由步驟三(一)2或三(一)3計算得到的 MDL 相當濃度(1~2倍濃度)之待測物至樣品基質中，執行第二次 MDL 之測定。
- (2) 如係第二次或之後執行之 MDL 之測定，則利用本次 MDL 之 S^2 值與前次 MDL 之 S^2 ，計算 F 比值。F 比值之計算係將前述較大之 S^2 值做分子，稱為 S_A^2 ，另一個 S^2 值做分母，稱為 S_B^2 ，兩者相除而求之。若 $S_A^2/S_B^2 < 3.05$ ，則利用下述公式計算共同標準偏差 (Pooled standard deviation, Spooled)：

$$S_{pooled} = \left[\frac{6S_A^2 + 6S_B^2}{12} \right]^{1/2}$$

若 $S_A^2/S_B^2 > 3.05$ ，則重新添加相當於本次測得之 MDL 濃度之待測物於樣品基質中，重複執行 MDL 之測定至 $S_A^2/S_B^2 < 3.05$ 為止。

- (3) 如添加本次測得之 MDL 濃度之待測物於樣品中，仍無法得到定性之結果，則 MDL 可能介於本次與前次求得可得到定性結果 MDL 之間的濃度，由檢驗室就之間濃度自行擇定適當濃度作為 MDL。

$$MDL = 2.681 \times S_{pooled}$$

- (4) 利用三 (一) 4 (2) 計算得到之 S_{pooled} 值，依下述公式計算最後之 MDL 值：

【式中 2.681 係等於 $t(12, 1-\alpha=0.99)$ 值】

(註：若預估值 MDL 值太高或多成分之檢測方法中各待測物之靈敏度差異大時，執行 MDL 確認程序，常不易一次或多成分同時確認通過。故建議應審慎預估 MDL 值，並執行至少一次之 MDL 確認，且對確認結果應檢討評估作成書面紀錄，以確實了解 MDL 製作現況。)

(二) 方法偵測極限結果報告方式

MDL 結果報告時，必須以適當之濃度單位表示之，應註明所使用檢測方法之方法編號或方法名稱。若檢測方法允許選擇不同測試條件，但此測試條件可能會影響 MDL 值時，在 MDL 結果報告中時必須註明測試條件。此外，測試 MDL 時所選擇的樣品基質亦須註明。

四、參考資料

- (一) Appendix B to 40 CFR Part 136, Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Revision 1.11.
- (二) Puget Sound Water Quality Action Team, General QA/QC Consideration for Collecting Environmental Samples in Puget Sound, pp.101-108, Appendix F: EPA Region 10 Procedure for Determination of Detection and Quantitation Levels for Inorganic Analyses, Olympia WA, USA, 1997.
- (三) APHA, 1010C. Glossary and 1030E. Method Detection Limit, Standard Methods, 18th Edition, 1992.