

樂盟季刊

Thermo Scientific iCAP 7000 Series ICP-OES與Flash 2000 OEA 在電池材料中主成分與不純物之測定



樂盟科技儀器展的攤位

關鍵字

電池材料、磷酸鋰鐵、元素分析儀、氫化裝置、水產品汞含量

本期內容

- Thermo Scientific iCAP 7000 Series ICP-OES與Flash 2000 OEA在電池材料中主成分與不純物之測定
- 原子吸收光譜儀串聯連續式氫化裝置在水產品汞金屬汙染上的應用
- Analysis of Elemental Impurities in Electronic Grade Copper Sulfate using the Thermo Scientific iCAP 7400 ICP-OES Duo

樂盟公司的客戶們大家好

樂盟很感謝各界先進不斷的支持與鼓勵，我個人也深感同事的努力及成果。在此樂盟因為過往的努力，已經在各種樣品分析的經驗上，得到具體的成果。我方一如以往會不停的支持客戶做樣品分析方法的開發，以及再深化的教育訓練。

現在我方在各行各業：電子業的超純酸(H₂SO₄、HCl、HNO₃和HF)、雙氧水、有機樣品(IPA、NMP、PGMEA和Acetone等)、太陽能、核能、化工業、回收業、食品、藥品、中草藥、化妝品、環保、教育單位和公家機關等等均有穩定的客戶群。

樂盟的團隊，將以愉悅的心情與快樂的態度將我們的經驗與各位分享並共同成長。日後，樂盟將以更多元、專業且即時的內涵為各位客戶服務，希望客戶也對我方不吝提出指正，讓我們學習與各位一併成長，謝謝！

董事長 江德明

前言

樂盟至今有八位應用工程師隨時與客戶連結，我們不僅教授儀器操作技巧，更秉持著熱誠協助客戶開發產品的分析方法，因為您的成就也是我們的榮耀，樂盟的應用團隊與您一同成長！

本期內容結合了ICP-OES和OEA在元素分析的優點，完整分析電池材料-磷酸鋰鐵中的主要元素和不純物，將分析過程可能會遇到的狀況做說明，藉由這份期刊希望能與各位客戶有更多的互動與交流。在藥品、食品和水質的分析中，對於砷和汞的檢出限量要求越來越低，以AA搭配氫化裝置，能拓展儀器的使用性能、節省設備成本並且也能達到低檢出限量的要求，因此以市面上易取得的水產品為分析樣品，量測水產品中的汞含量是否在安全的食用限量中，讓Thermo的儀器一同為我們的食品安全把關。

除此之外，樂盟也積極的參與業界的活動，如第十二屆台北國際儀器展與中國化學年會等，也會定期舉辦儀器的訓練教室和研討會，希望各位能夠多與我們交流互動！

祝賀高雄市衛生局

高雄市衛生局在102年「食品衛生檢驗科技研討會」中發表論文「液相層析串聯感應耦合電漿質譜儀檢測盛裝水中溴酸鹽之方法探討」獲得最佳論文壁報獎。以Thermo Spectra System HPLC串聯Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS分析盛裝水中的溴酸鹽，在許祝融先生與樂盟張僑宏應用工程師合作之下共同建立起分析方法，樂盟科技恭喜高雄市衛生局獲獎！



Thermo Scientific iCAP 7000 Series ICP-OES與Flash 2000 OEA在電池材 料中主成分與不純物之測定

應用工程師 黃逸民

Email: thomashuang@joytech.com.tw



相較於一般電池，鋰離子電池具有下列幾項優點：(1)能提供較高的工作電壓、(2)高能量密度、(3)不具記憶效應、(4)對環境污染影響小等。鋰離子電池的正極材料目前廣泛使用的有磷酸鋰鐵、鈷酸鋰、錳酸鋰、鎳酸鋰及鋰鈷錳鎳複合氧化物，其中磷酸鋰鐵使用壽命為傳統鉛酸電池的5-10倍，具有輕質量、體積小、安全、耐高壓、高溫、抗震與快速放電等優點，且循環充電壽命可達2000次以上。磷酸鋰鐵原料加工與合成過程中可能會受到一些雜質的污染，而降低材料儲能容量，因此能夠準確測定磷酸鋰鐵中雜質元素含量對品質控管具有重要的意義。

在光譜儀的應用上，磷酸鋰鐵中的鐵離子屬於典型富線光譜元素，其波長範圍由167.074 - 997.443 nm共包含800條以上發射光譜，因此分析這類樣品時需克服鐵元素的光譜干擾。Thermo Scientific iCAP 7000 Series ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy)針對磷酸鋰鐵的複雜基質具有良好的匹配能力，能穩定的分析主要成分(如Cu、Li、Fe、P)，其低偵測極限能準確的量測不純物的含量(如Pb、Mn、Al、As等)。而磷酸鋰鐵另一個主成分“碳”，則需藉由元素分析儀進行分析。Thermo Scientific Flash 2000 OEA (Organic Elemental Analyzers)，其固體進樣系統不僅能節省實驗分析成本，且在分析上具有高度的穩定性與準確性，為碳、氫、氮、硫和氧元素分析之絕佳工具。

本文採用ICP-OES與OEA完整分析磷酸鋰鐵中的主成分與不純物，內容詳加描述樣品前處理方法、儀器參數設定與分析譜線選擇等資訊，對於分析方法進行全面的介紹。



圖一、Thermo Scientific Flash 2000 OEA

OEA元素分析儀實驗方法與數據

OEA分析儀器與參數設定

分析儀器的機型為Thermo Scientific Flash 2000 CHNS/O。

Flash 2000採用獨特的“動態閃燃-色譜分離”技術，樣品裝在錫杯中秤重，再藉由Thermo Scientific MAS 200R Autosampler與氧氣混合導入燃燒管中，因“錫囊”的作用達到閃燃，瞬間溫度可從950°C提高至1800°C，即使是難燒的化合物也能“燒盡”。樣品燃燒後藉由氮氣將分離氣體經過氧化銅完全氧化(生成SO_x、CO₂、H₂O和NO_x等化合物)，再經由電子銅絲還原作用形成N₂、CO₂、H₂O和SO₂。上述氣體經由GC column達到完全分離，最後由TCD (Thermo Conductive Detector) 偵測器偵測不同氣體的電阻變化，由軟體Eager Xperience記錄電阻變換轉換為波峰進而達到定性與定量的功能。

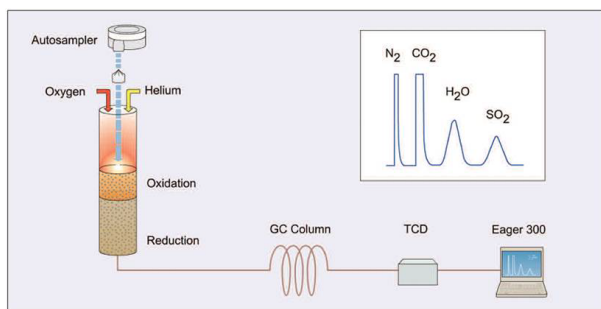
Flash 2000可完全避免因採用大量吸附劑而存在的殘留效應，獲得碳、氫、氮、硫和氧元素的精確含量，並且分析結果有很好的重複性和精確度，特別適合分析任務較重、樣品數量較多的實驗室。



圖二、閃燃時將瞬間燃燒溫度提高至1800°C



圖三、Flash 2000搭配固體自動進樣系統(MAS 2000)與液體自動進樣系統(AS/Al 3000)



圖四、氮、碳、氫和硫的分析流程

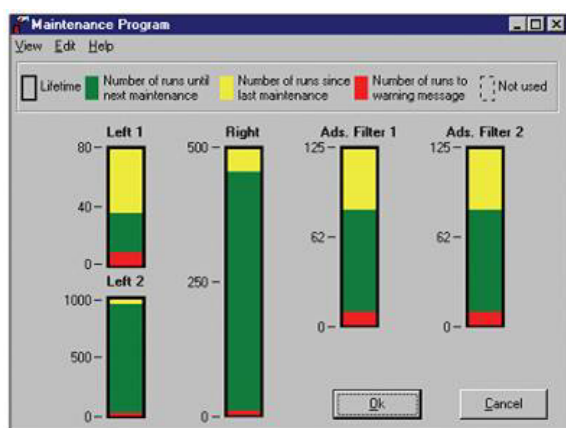
本實驗將分析碳元素時，儀器設定的參數值列於表一。

表一、OEA儀器參數測定

參數	設定值
燃燒/還原反應溫度	950 °C
GC 分離管柱溫度	65 °C
氮氣測量流速	140 ml/min
氮氣參考流速	100 ml/min
總分析時間	420 sec
標準品	Sulfanilimide (1-2 mg)
樣品稱重	5 - 7 mg
檢量線模式	K Factor

OEA儀器特色

1. Eager Xperience軟體內置了多種定量計算方法，如K因數法、線性回歸和非線性方程等。
2. Flash 2000具有自動控制功能，如儀器自動開機與升溫待機、實驗分析後自動降溫與減少氣體流量、意外情況自動保護、自動提示反應管與催化劑使用次數等。
3. 儀器採用獨特的電子流量控制系統控制氮氣和氧氣的流速。待機狀態下，將氮氣的流速降至10 ml/min，並自動關閉O₂的流速，可大大延長反應管壽命與減少氣體浪費。



圖五、Eager Xperience可記錄反應管與試劑使用狀況

4. 反應管的連接採用專利技術，不需專用工具，可以方便地安裝和拆卸。反應管內可裝有特殊石英坩堝，清理反應後的錫渣(或銀渣)更為方便。
5. 分析結果可自動彙整於資料表格中，還可以給出各元素的色譜峰，使結果更加一目了然。Eager Xperience也可將結果轉換為分子式，讓你更容易判讀分子構造。
6. 可根據實際要求選配33-125位自動進樣器，或99位液體自動進樣器。
7. 儀器除了通用的CHSNO五元素模式外，另有CHN/O、NCS、CHN、CHNS和S等多種分析模式的配置。另可與IRMS連結分析C、H、N、S和O化合物同位素比例。

OEA檢量線建立

本實驗以固體進樣系統搭配自動取樣器進樣分析，因此樣品投入的重量為分析準確度重要的因子，需使用五位半以上之電子天平稱量標準品與樣品，稱量後再以錫杯包覆進樣。

OEA測定磷酸鋰鐵中碳元素的比例

磷酸鋰鐵中碳是做為電池中的負極材料，因為在充放電過程中不會產生樹枝鋰，可延長電池壽命並確保安全性，因此量測磷酸鋰鐵中的碳含量就顯得格外重要。下表是Flash 2000分析三種磷酸鋰鐵樣品(LFP-Cu、12M077和12M070)並進行三重複的碳元素分析結果，顯示樣品分析上具有良好的穩定性。

表二、OEA測定磷酸鋰鐵中碳元素的比例

	LFP-Cu		12M077		12M079	
	Weight (mg)	Carbon (%)	Weight (mg)	Carbon (%)	Weight (mg)	Carbon (%)
Repeat 1	5.807	3.32	6.96	1.985	7.084	1.946
Repeat 2	5.966	3.309	7.338	1.979	6.082	1.937
Repeat 3	6.737	3.376	6.764	1.988	6.292	1.937
Average		3.335		1.984		1.94
Std. Dev.		0.036		0.004		0.006
RSD (%)		1.072		0.224		0.292

ICP-OES實驗方法與數據



圖六、Thermo Scientific iCAP 7000 Series ICP-OES

ICP-OES分析儀器與參數設定

Thermo Scientific iCAP 7600 ICP-OES做為主元素和不純物的分析儀器，設定參數列於表三。

表三、ICP-OES儀器參數測定

儀器條件	不純物分析	主成分分析
進樣管	聚氯乙稀 (OD 1.016 mm)	
廢液管	聚氯乙稀 (OD 1.524 mm)	
蠕動幫浦	50 rpm	
霧化器	石英，同心式霧化器	
霧化器流量	0.4 L/min	0.6 L/min
霧化室	石英，高效旋風霧化室	
中心管	石英，2 mm 中心管	
RF 功率	1150 W	
冷卻氣體流量	12 L/min	
輔助氣體流量	0.5 L/min	
重複次數	3	

ICP-OES樣品前處理

本實驗分析的磷酸鋰鐵樣品有三種不同的組成，分別為LFP-Cu、12M077和12M079。精準秤取樣品0.2 g置於燒杯中，加入10 ml過氧酸以加熱板微微加熱至樣品溶解，待冷卻後進行標準添加與定量(添加濃度與定量體積描述於下段文章)，並以乾淨之燒杯加入10 ml過氧酸同時進行前處理後定量至50 ml做為空白樣品。

主成份分析之標準添加法

- 樣品液(A)：將前處理完成之樣品冷卻定量至50 ml，以建立主成分Cu、Li、Fe和P標準添加的檢量線與分析樣品。
- 檢量線：取50 ml之定量容器四個，分別加入樣品液(A) 2.5 ml後，再加入Cu、Li、Fe和P之標準品使定量至50 ml之Cu、Li添加濃度為0、5、10、15 ppm，Fe、P添加濃度為0、30、60、90 ppm。
- 分析樣品：取50 ml之定量容器加入樣品液(A) 2.5 ml定量至50 ml後上機分析。

不純物分析之標準添加法

- 樣品液(B)：將前處理完成之樣品冷卻定量至40 ml，建立不純物標準添加的檢量線。
- 檢量線：取10 ml之定量容器四個，分別加入樣品液(B) 8 ml後，再加入多元素標準品使定量至10 ml的添加濃度為0、0.2、0.5、1 ppm。不純物分析的元素包含Al、As、B、Ba、Ca、Cd、Cr、Cu、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sb、Si、Sn和Zn。
- 分析樣品：前處理完成之樣品冷卻定量至50 ml後上機分析。

ICP-OES檢出量與方法定量極限的計算

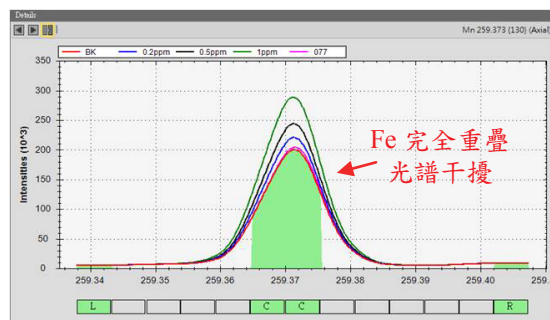
以標準添加法建立檢量線後，將空白樣品上機執行10次重複數的分析，並取其 $3.3 \cdot SD/slope$ 為檢出量。方法定量極限為檢出量的3倍再乘上稀釋倍率(0.2 g定量至50 ml為250倍)，將檢出量與方法定量極限列於表四。

表四、ICP-OES檢出量與方法定量極限

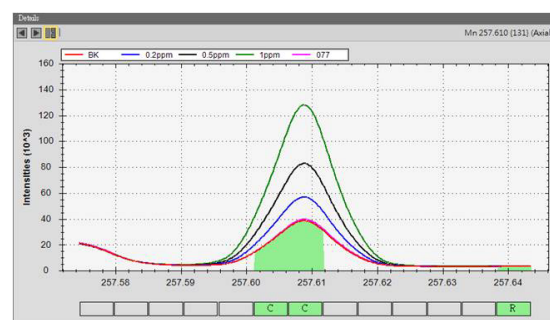
元素(波長)	檢出量 (ppm)	方法定量極限 (ppm)	元素(波長)	檢出量 (ppm)	方法定量極限 (ppm)
Al 396.152	0.0046	3.44	Mg 279.553	0.0001	0.05
As 189.042	0.0054	4.06	Mn 257.610	0.0005	0.39
B 208.959	0.0021	1.58	Na 589.592	0.0002	0.15
Ba 455.403	0.0003	0.21	Ni 221.647	0.0013	0.98
Ca 396.847	0.0001	0.1	Pb 168.215	0.0105	7.88
Cd 228.802	0.0005	0.35	Sb 206.833	0.0073	5.46
Cr 267.716	0.0017	1.25	Si 251.611	0.0036	2.67
Cu 324.754	0.0013	0.94	Sn 189.989	0.0014	1.09
K 766.490	0.0008	0.6	Zn 213.856	0.0004	0.29

ICP-OES波長選擇

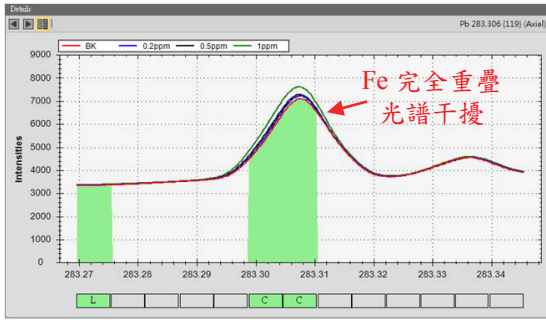
分析的樣品中若含有較高濃度的鐵或銅，經電漿激發後發射的光容易對其他元素造成干擾，因此在分析後將標準品與樣品的圖譜重疊，藉此判斷圖譜是否受到干擾。以本實驗為例，Mn 259.373(圖七)存在Fe完全重疊的光譜干擾，而257.610(圖八)則無，因此為較適合的波長。Pb 283.306(圖九)和220.353(圖十)圖譜中皆有光譜干擾，而Pb 168.215(圖十一)並無光譜干擾，為可選擇的波長。iCAP 7600光譜分析範圍166 - 847 nm內連續540×540像素進行光譜分析，具有完整的譜線供選擇，藉以避免光譜干擾的問題。



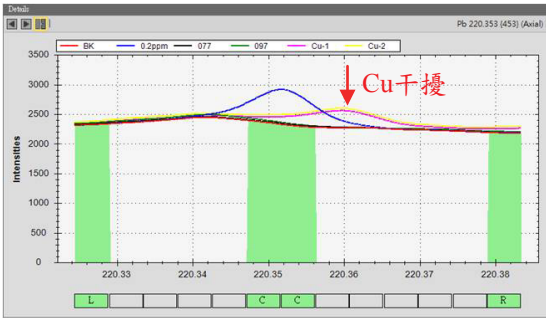
圖七、Mn 259.373光譜干擾



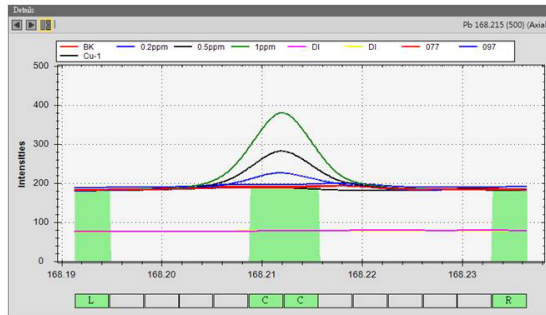
圖八、Mn 257.610無光譜干擾



圖九、Pb 283.306光譜干擾



圖十、Pb 220.353光譜干擾



圖十一、Pb 168.215無光譜干擾

ICP-OE測定磷酸鋰鐵中不純物的濃度

磷酸鋰鐵樣品中對不純物的分析需有較高的靈敏度，在取光的方式選擇水平取光，磷酸鋰鐵中不純物的濃度列於表六。表中數據得知LFP-Cu的不純物濃度和12M077與12M079有所差異，因此藉由不純物的分析可以監控磷酸鋰鐵的品質。

表六、ICP-OES測定磷酸鋰鐵中不純物的濃度

	LFP-Cu (ppm)	12M077 (ppm)	12M079 (ppm)
Al 396.152	<3.44 ^{註1}	237	276
As 189.042	<4.06	<4.06	<4.06
B 208.959	<1.58	<1.58	<1.58
Ba 455.403	43	0.5	<0.21
Ca 396.847	18	271	319
Cd 228.802	<0.35	<0.35	<0.35
Cr 267.716	13	15	23
Cu 324.754	- ^{註2}	<0.94	<0.94
K 766.490	10	2	4
Mg 279.553	35	255	261
Mn 257.610	134	100	111
Na 589.592	160	24	27
Ni 221.647	51	55	56
Pb 168.215	10.1	10.0	9.69
Sb 206.833	14	15	15
Si 251.611	40	116	125
Sn 189.989	<1.09	<1.09	<1.09
Zn 213.856	43	31	31

註1 表中<的數值為方法定量極限

註2 Cu濃度過高以主成分分析方法測定並列於表五

ICP-OES測定磷酸鋰鐵中主成分的比例

ICP-OES對於高基質樣品具有良好的匹配能力，並且能對水平和垂直的取光模式進行快速切換，在主成分分析中，水平取光模式可適用於高濃度Cu、Fe和P的分析，而Li使用垂直取光模式主要是因為Li的游離能較低，濃度高的情況下會使Li激發出更大的光強度，因此選用垂直取光使Li在高濃度的檢量線範圍也有良好的線性。磷酸鋰鐵主成分分析的比例列於表五。

表五、ICP-OES測定磷酸鋰鐵中主元素的比例

	LFP-Cu (%)	12M077 (%)	12M079 (%)
Cu 324.754 (Axial) ^{註1}	1.12	----- ^{註2}	----- ^{註2}
Fe 259.837 (Axial)	33.7	33.36	33.58
Li 670.784 (Radial)	4.41	4.28	4.71
P 177.495 (Axial)	20.28	20.79	20.97

註1 ICP-OES取光模式：Axial水平取光，Radial 垂直取光

註2 Cu濃度較低，以不純物分析方法測定並列於表六

結論

電池材料磷酸鋰鐵分析分成兩部分，碳元素需藉助OEA進行分析，而大部分的元素可由ICP-OES進行主元素和不純物的分析。

OEA操作簡單，使用氣體只需氧氣與氬氣，且分析結果的RSD值都在1.5%以下，顯示其具有良好穩定性。ICP-OES每個元素都有完整的譜線可供使用，且選擇元素時會同時顯示干擾圖譜，可預先避免主成分的光譜干擾。對於190 nm以下譜線如Pb 168和P 177皆有最佳靈敏度。

因此Thermo Scientific iCAP 7000 Series和Flash 2000 具有穩定性佳、分析速度快、譜線選擇性強、成本低等技術優勢，能滿足多元素分析定量的需求。

原子吸收光譜儀串聯 連續式氫化裝置在水產品 汞金屬污染上的應用

應用工程師 薛智遠

Email: rihhsueh@joytech.com.tw



二、三十年前當學生的時代，老師說深海魚類含不飽和脂肪酸，會降低膽固醇、三酸甘油脂，有助於防止心血管疾病和中風的發生，並可減緩紅斑性狼瘡、氣喘等自體免疫性疾病，曾幾何時，這些海中之寶已飽受重金屬污染或戴奧辛、多氯聯苯、環境荷爾蒙等化學污染。北海鮭魚所含的戴奧辛也曾喧嘩一時，不只北海，波羅的海、地中海也名列其中，人們以為海洋是無窮無盡的淨水槽，太習慣把廢棄物和污水倒入河海之中，可是污染的速度早已超過淨化的速度，首當其衝的就是海中的生物。

從食物鏈的形成來看，小魚吃藻類與蝦類，中魚吃小魚，大魚吃中魚，而人是這個食物鏈的終結者。深海魚多屬中大型的魚，在吃進小魚時，小魚體內累積的重金屬、戴奧辛等化學污染隨著也吞進肚裡，大魚生命期較長，因此體內的生物累積要比小型魚來得嚴重的多。有位醫師的母親愛吃魚，醫師把魚拿去化驗，發現魚肉內所含的重金屬污染已嚴重到一天攝取巴掌大的魚肉，就會吃進超過安全標準的重金屬化合物。農委會委託學術單位對市面上水產品進行重金屬檢測，發現鯊魚、旗魚等深海魚含汞濃度已高達0.62 ppm，遠超過日本的0.4 ppm安全標準。

針對汞中毒等重金屬污染，美國食品暨藥物管理局去年針對即將懷孕婦女、孕婦、哺乳的媽媽及幼兒提出呼籲，減少食用馬頭魚、鯖魚、旗魚與鯊魚等四種含汞量超過1 ppm的魚類，以避免腎、腦、肝等慢性傷害，造成畸胎、不孕或幼童的生長遲緩等。因為重金屬污染多存在脂肪組織裡，專家提醒大家少吃魚皮、內臟和魚卵。

本文將使用Thermo Scientific iCE 3000 Series AAS (Atomic Absorption Spectrometers) 搭配獨特的連續式氫化系統 Vapor Generation - VP 100 來分析市售魚肉中的含汞量，它擁有卓越的性能、較小的資金即可達到ICP-OES級的偵測極限。

分析儀器與條件

本實驗使用 Thermo SOLAAR iCE 3300 串聯 Vapor Generation - VP 100 進行汞含量分析，儀器設定參數列於表一。

表一、儀器參數設定

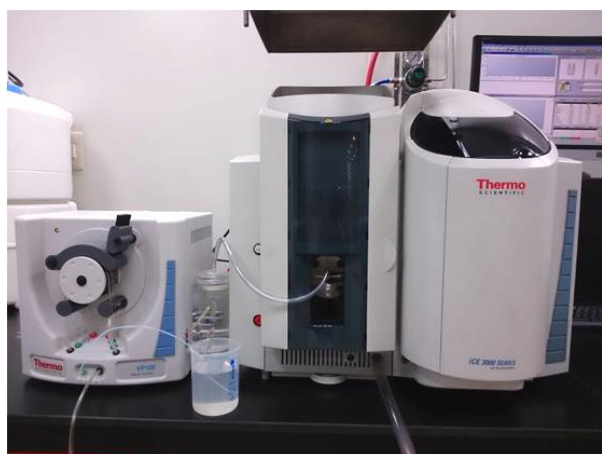
SPECTROMETER PARAMETERS	
Element	Hg
Wavelength	253.7 nm
Measurement Mode	Absorbance
Background Correction	Off
Bandpass	0.5 nm
Lamp Current	75%
Number Of Resamples	3
Measurement Time	4 secs
VAPOUR PARAMETERS	
Vapour Kit	VP100
Vapour Mode	No Heating
Carrier Gas Flow Rate	80 mL/min
Pump Speed	60 rpm

檢量線及反應試劑配置

• 檢量線配置：以1% HCl溶液為稀釋液配置檢量線與儲備溶液。取1000 ppm的Hg標準品配置成1 ppm的Hg儲備溶液，再使用Hg儲備溶液配置檢量線0、1、2、5和10 ppb的Hg檢量線。

• 反應試劑

1. 鹼液：1.0% m/V sodium borohydride solution stabilized + 0.5% m/V of sodium hydroxide
2. 酸液：50% V/V hydrochloric acid



圖一、Thermo Scientific SOLAAR iCE 3300 串聯 Vapor Generation - VP 100

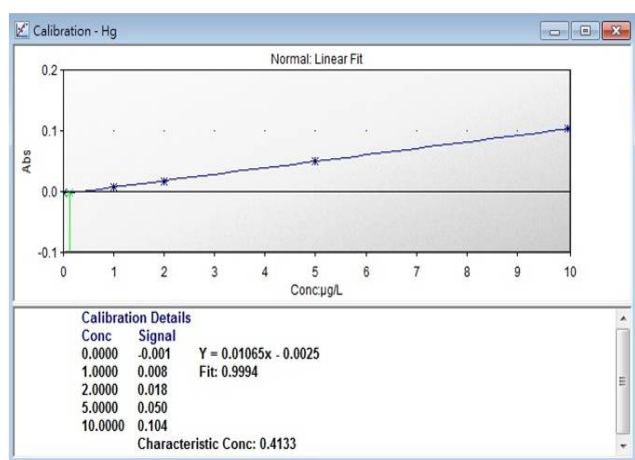
樣品前處理

稱取1.0 g樣品於PFA消化瓶，加入4 ml HNO₃和6 ml H₂SO₄混和均勻，置於加熱板上以70 °C加熱4小時。樣品消化完全後冷卻至室溫，緩慢加入5% KMnO₄溶液使消化液維持紫褐色15分鐘，使其反應完全。加入5% H₂O₂溶液到消化瓶中使消化液成透明，再加入5% KMnO₄溶液成淡淡紫色後即可用DIW定量到50 ml，待測樣品消化完成。

分析結果

1. 檢量線線性

Hg標準品配置後建立檢量線的結果如圖二，檢量線線性大於0.999。經計算後儀器偵測極限 (IDL)可達0.0028 ppb。



圖二、Hg檢量線

2. 實際樣品分析結果

依中華民國98年11月30日衛署食字第0980462399號第二條規定水產動物可食部分中重金屬Hg含量應符合限量如表二，本實驗使用儀器MDL=0.14 ppb遠小於法規檢出限量500 ppb，實際樣品上機分析數據列於表二。

表二、水產品Hg含量的分析數據

樣品	上機濃度 (ppb)	樣品實際濃度 (ppm)	法規檢出限量 (ppm)
鯖魚	1.51	0.08	2.00
鱈魚-A	4.27	0.20	1.00
鱈魚-B	4.11	0.19	1.00
鯖魚	1.20	0.06	0.50
花枝丸	≤ DL	≤ DL	0.50
蟹腳肉	≤ DL	≤ DL	0.50
QC 5ppb	4.95	4.95	

本次實驗使用NRC.CNRC Fish protein certified reference material for trace metals (DORM-4)國際標準品做確認，顯示此分析方法有良好的精準度，CRM標準品分析數據列於表三。

表三、CRM上機分析數據

樣品	上機濃度 (ppb)	實際濃度 (ppm)	CRM 規格 (ppm)	相對誤差值 (%)
CRM	2.352	0.401	0.410±0.055	2.28

結論

由於有些重金屬危害人體的健康甚大，所以法規規範食品的重金屬檢出限量也相對更低，因此便需使用靈敏度更高的儀器以達到低偵測極限。本實驗以原子吸收光譜儀串聯連續式氫化裝置的方式，即可符合法規需求來分析水產品中Hg含量，不僅降低了分析成本亦能有高度的精準度。

致謝

本實驗感謝國立臺灣海洋大學水產品產銷履歷驗證暨檢驗中心冉繁華主任的協助，關於水產品檢驗的訊息請參考下列網站：
http://tcic.ntou.edu.tw/cht_web/01_about.php

<下期預告>

石化工業產品中不純物分析



以ICP分析石化產品(如潤滑油、煤油和柴油等)時，常受限於樣品含有高碳含量基質，導致分析時會在中心管與火炬管產生積碳的現象，容易縮短耗材的使用壽命，因此在分析此類樣品時，需要經由複雜的前處理方式，才能將樣品上機分析。

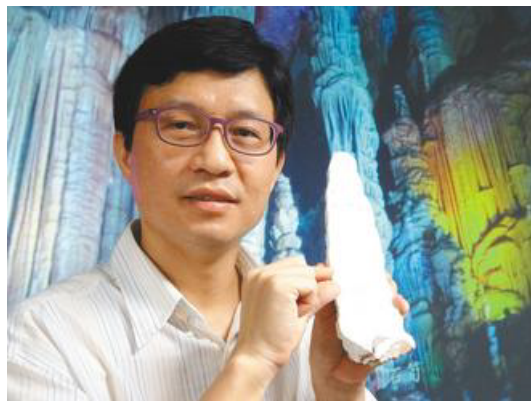
以Thermo Scientific iCAP Series ICP-OES 與 iCAP Q ICP-MS進行油品中不純物分析，只需將待測樣品以有機溶劑稀釋即可上機，無須經過複雜的前處理與消化過程，因為從儀器設備上可外加氣體“氧氣”，與輔助氣體同時導入電漿，有助於有機樣品完全燃燒，因此便改善了中心管與火炬管積碳的問題，並且同時能提高分析此類樣品的感度與穩定性。

Thermo Scientific iCAP Series ICP-OES獨創的全光譜掃描，可精準的對全元素定性與半定量的分析。全定量分析中具有上萬條譜線可供選擇，以避免光譜干擾，在油品這類複雜基質的分析上更能彰顯其優點。

樂盟科技團隊秉持著專業與熱忱，將讓您在面對不同產品項時，如何準確的分析不純物質，並且協助客戶開發不同產品的分析方法，有效降低分析成本並且減少誤判的發生，我們將於下一期的期刊中分享油品中不純物分析的應用數據。

<快訊>

台大教授：鐘乳石紋非一年一層



台大地質學系教授沈川洲。
記者陳皓嫻／攝影

【聯合報／記者陳皓嫻／台北報導】

科學家過去假定「鐘乳石紋一年長一層」，但台大地質學系教授沈川洲推翻此說，證明鐘乳石紋會因石洞環境改變而「多長」或「少長」，震撼學界。利用鐘乳石紋研究氣候變遷的報告可能得修正，科學家預測未來氣候變化也將不同。

過去科學家認為鐘乳石紋一年長一層，如某些地區雨水夏多冬少，影響石洞滴下的水量，水多時碳酸鈣含量高、長出石層厚，含量少則薄，一層紋為一冬夏輪替，類似樹輪。

可是沈川洲（見圖，記者陳皓嫻攝影）用「鈾鈦定年法」，藉由放射性物質衰變來判定時間間隔的方法發現，某些年鐘乳石「多輪」，一年長多圈紋路，有時又「少輪」，幾年才長一圈紋，和季節循環無關，並非規律的一年一圈。

定年學專家、台大地質系教授羅清華表示，少輪可能因當時為乾季、石洞中沒水，多輪則代表氣候變化劇烈，乾濕度不定。

雖早有學者質疑「鐘乳石紋即年輪」一說，但要實證很困難。過去學界從未對單層石紋進行高精度鑑定，因為一層石紋才幾微米厚，甚至比頭髮細，幾乎是「不可能的任務」。

且指標核種鈾在石中含量很低，測定誤差可能很大，也是研究困難點。沈川洲指出，英國牛津大學的誤差為五到十年，台大卻做到只有六個月。

根據這項研究成果，以往用石紋數做的古氣候研究，至少有一成需修正。沈川洲舉例，一萬多年前亞洲季風從冰期的乾冷弱風，劇變成間冰期的濕暖強風，科學家從石紋數算出所花時間約為一百八十年，但根據他的研究，這個時間可能是錯的，許多氣候預測模型也得跟著調整。

此研究由國科會地化平台支持，成果刊載於今年九月《自然-科學報導》(Nature-Scientific Reports)中。

第十二屆台北國際儀器展

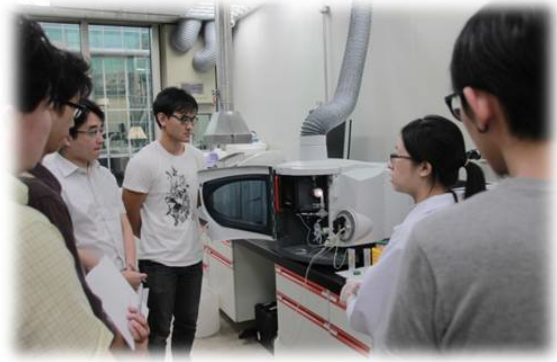
大家好!我是樂盟科技業務許威谷(Google)，三年一度的台北國際儀器展在今年度十月盛大展開!今年是我進來樂盟服務的第一年，就遇上儀器界的最大盛會讓我充滿期待。在展場中認識了許多各行各業的朋友，也讓客戶見證樂盟的成長，在這一次參展的過程中，學習到除了儀器的專業知識外，還有整體活動的策劃，要讓一個展覽順利執行是一件不容易的事，在此感謝所有蒞臨本攤位參觀的客戶們，沒有你們就沒有今天的樂盟，再次感謝大家的參與與支持!樂盟一切的努力，皆是為客戶付出並提高客戶在市場競爭力而存在，期待您與樂盟一起茁壯、堅實地成長!

樂盟訓練教室與研討會

今年四月樂盟新實驗室成立，ICP-OES、ICP-MS與AA的機台都已在公司順利運作，並且會定期舉辦儀器訓練教室與研討會，便可利用實機操作與客戶做近距離的接觸與交流。AA和ICP-OES的訓練教室每年會舉辦基礎與進階的課程，從儀器原理、客戶問答到儀器上機指導等等，這些都是為了提升客戶對儀器操作的熟練度。而近來因藥物與膳食補充劑的檢驗法規大幅度的修改，衍生出USP 232與USP 233的檢驗法規，樂盟不落人後的探討法規面、儀器面、甚至到操作面的一切細節，藉由樂盟的研討會與各位客戶一同討論與分享。



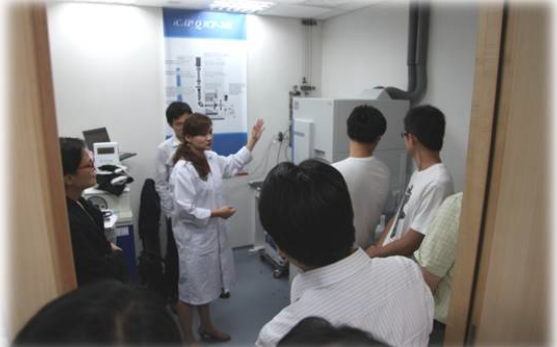
儀器展示



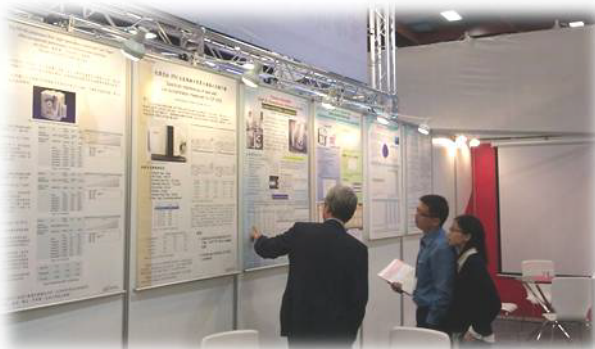
ICP-OES 實際操作



耗材展示



ICP-MS 儀器說明



現場各類儀器與數據解說



研討會與客戶大合影

Analysis of Elemental Impurities in Electronic Grade Copper Sulfate using the Thermo Scientific iCAP 7400 ICP-OES Duo

James Hannan, Applications Chemist, Thermo Fisher Scientific, Cambridge, UK
Thomas Huang, Application Engineer, Joy Allied Technology inc, Taiwan
Vicki Wu, Application Manager, Joy Allied Technology inc, Taiwan

Key Words

Electrical grade copper sulphate, CuSO_4 , raw materials testing

Goal

This application note focuses on the analysis of electronic grade copper sulphate demonstrating the superior performance and high optical resolution of the Thermo Scientific™ iCAP™ 7400 ICP-OES Duo for the analysis of this complex matrix sample.

Introduction

As technology advances, increasingly sophisticated manufacturing techniques are required for electronic goods. The main electrical conductor of these technologies is high purity copper. Components such as High Density Interconnect (HDI) printed circuit boards, flip chips used in bumping connections and wafer components, are manufactured using high purity copper sulfate. Electroplating is used to bind the positive copper ions, from the copper sulfate, onto the required surface. As a result of this electroplating technique, any other positive ions present in the copper sulfate, such as iron, calcium or chromium, are also plated to the surface, producing impurities in the copper and reducing its conductive efficiency. Therefore any impurities in the copper sulfate must be quantified, prior to use, in order to maintain the high quality required.

Analysis of impurities in copper sulfate by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) is an ideal choice of technique as it enables accurate, high throughput, multi-element analysis while requiring minimal sample preparation.

For this analysis the Thermo Scientific iCAP 7400 ICP-OES Duo was used as it provides most cost effective solution that has the required instrument parameter control and speed of analysis, while its axial plasma view provides the highest sensitivity required for trace analysis.



Sample and standard preparation

The solid electronic grade copper sulfate (CuSO_4) samples were dissolved in ultra pure deionized (DI) water (resistivity $>18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$). 5 g of solid sample was dissolved in 50 ml of DI water and made up to a final volume of 250 ml; these samples were then ready for analysis. Multi-element calibration standards were made at concentrations of 0, 20, 50 and 100 $\mu\text{g/L}$ (ppb) and matrix matched to the samples (2% CuSO_4).

Method

A Labbook was created using the Thermo Scientific™ Qtegra™ Intelligent Scientific Data Solution to analyse the elements of interest, the elements and analytical wavelengths selected can be seen in table 1 and the measurement modes, acquisition parameters and sample introduction accessories used are shown in tables 2 and 3. Instrument calibration plots were created using the calibration standards created (0, 20, 50 and 100 $\mu\text{g/L}$).

Table 1. Elements, analytical wavelengths used and detection limits (DL) achieved

Element	Wavelength (nm)	DL (ug/1)	Element	Wavelength (nm)	DL (ug/1)
Ag	328.068	1.0	Mg	279.553	0.03
As	189.042	2.3	Mn	257.610	0.17
Ca	393.366	0.04	Na	589.592	0.20
Cd	226.502	0.15	Ni	231.604	0.39
Co	228.616	0.33	Pb	168.215	4.1
Cr	267.716	0.47	Sn	189.989	0.67
Fe	259.940	0.82	Ti	336.121	0.16
In	230.606	4.2	Tl	190.856	2.2
K	766.490	0.44	Zn	206.200	0.23

Table 2. Measure modes and acquisition parameters

Parameter		Value
RF Power		1150 W
Plasma View		Axial
Nebulizer Gas Flow		0.45 L/min
Auxiliary Gas		0.5 L/min
Integration time	Low	20 Seconds
	High	5 Seconds
Pump Rate		50 rpm
# Repeats		3

Table 3. Sample introduction accessories used

Accessory
K-type concentric glass nebulizer
Glass cyclonic spray chamber
2ml ID center tube

Results and discussion

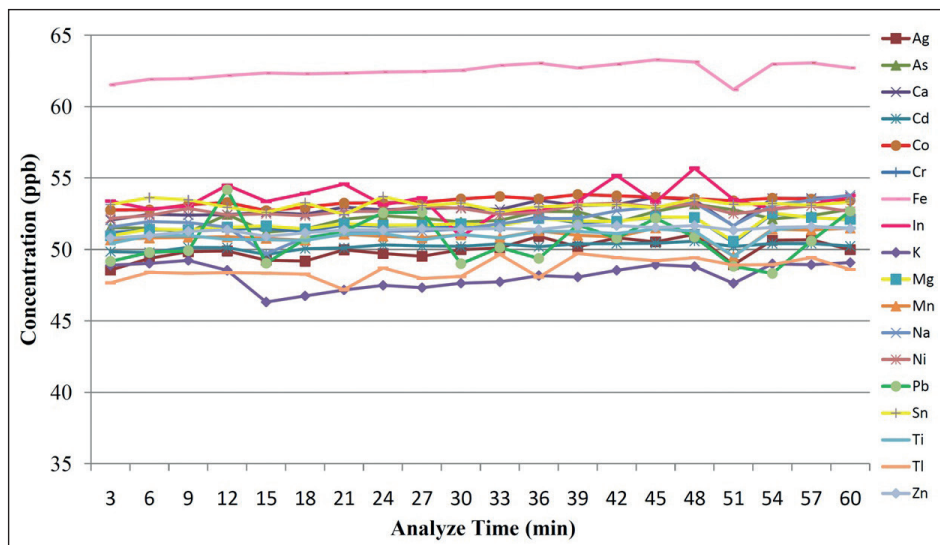
The method detection limits for this method (MDL) were calculated by analyzing a matrix matched blank with ten repeats, then multiplying the standard deviation (SD) by a factor of 3. The calculated detection limits can be seen in table 1.

The suitability of the analytical method was demonstrated by analyzing a series of matrix spiked samples. 5 electronic grade copper sulfate samples were spiked with 50 µg/L of all the target elements. Both the spiked and unspiked samples were analyzed and their measured concentrations compared. The results of this analysis along with the spike recoveries (R) are shown in table 4. The spike recoveries of all elements, for all samples, are between 92% and 105%.

In order to demonstrate the method and instrument stability, a sample of electronic grade copper sulfate was spiked with all of the target elements at 50 µg/L and then analyzed repeatedly over a period of 60 minutes, the results of which can be seen in figure 1. The average results, standard deviation (SD) and relative standard deviation (RSD) can be seen in table 5. The relative standard deviations for all elements were less than 2%, with the exception of lead which was below 4%.

Table 4. Spiked and Unspiked sample concentrations and spike recoveries. ND – No determination (measured concentration below method detection limit)

Mg Element	Average (ppb)	SD (ppb)	RSD (%)
Ag	49.95	0.69	1.38
As	52.15	0.57	1.09
Ca	52.90	0.56	1.07
Cd	50.21	0.24	0.47
Co	53.35	0.34	0.63
Cr	51.71	0.49	0.94
Fe	62.50	0.55	0.88
In	53.47	1.02	1.90
K	48.16	0.86	1.79
Mg	51.76	0.47	0.91
Mn	50.94	0.43	0.84
Na	51.99	1.00	1.92
Ni	52.72	0.31	0.59
Pb	50.69	1.58	3.13
Sn	53.13	0.33	0.62
Ti	50.97	0.47	0.92
Tl	48.63	0.69	1.43
Zn	51.37	0.25	0.48

Figure 1. Stability test - CuSO₄ solution spikedTable 5. Average, SD and RSD - CuSO₄ solution spiked

Element	Units	346 50X	348 50X	484 50X	486 50X	346 50X +50ppb	R (%)	348 50X +50ppb	R (%)	484 50X +50ppb	R (%)	486 50X +50ppb	R (%)
Ag	ppb	ND	ND	ND	ND	48.26	96.52	49.30	98.60	48.95	97.90	48.66	97.32
As	ppb	ND	ND	ND	ND	50.51	101.03	50.24	100.48	51.77	103.54	52.08	104.16
Ca	ppb	0.62	1.16	0.56	1.77	50.96	100.69	51.47	100.62	52.04	102.96	52.31	101.07
Cd	ppb	ND	ND	ND	ND	49.08	98.16	49.09	98.18	50.38	100.76	49.97	99.94
Co	ppb	ND	ND	ND	ND	50.31	100.62	50.38	100.76	51.73	103.46	51.20	102.40
Cr	ppb	0.49	ND	ND	0.46	49.56	98.14	49.55	99.10	50.65	101.30	50.94	100.96
Fe	ppb	8.38	9.38	7.35	12.63	57.57	98.38	58.01	97.25	57.58	100.47	62.57	99.88
In	ppb	ND	ND	ND	ND	47.21	94.42	47.70	95.40	48.19	96.38	48.32	96.64
K	ppb	ND	ND	ND	ND	49.19	94.38	46.24	92.48	47.33	94.66	46.70	93.40
Mg	ppb	0.18	0.25	0.20	0.36	49.73	99.09	49.43	98.37	50.57	100.74	50.35	99.98
Mn	ppb	ND	ND	ND	ND	49.00	98.00	48.88	97.76	49.91	99.82	49.74	99.48
Na	ppb	0.82	1.13	1.62	1.09	51.71	101.77	50.33	98.41	51.83	100.42	50.94	99.69
Ni	ppb	ND	ND	ND	ND	50.53	101.06	50.79	101.58	51.98	103.96	51.74	103.48
Pb	ppb	ND	ND	ND	ND	47.27	94.54	46.05	92.10	50.72	101.44	47.65	95.30
Sn	ppb	ND	ND	ND	ND	48.16	96.32	48.33	96.66	49.80	99.60	49.45	98.90
Ti	ppb	ND	ND	ND	ND	48.83	97.66	48.65	97.30	49.78	99.56	49.89	99.78
Tl	ppb	ND	ND	ND	ND	46.18	92.36	46.18	92.36	47.05	94.10	46.78	93.56
Zn	ppb	ND	ND	ND	ND	49.71	99.42	51.25	102.50	51.13	102.26	50.30	100.60

Conclusion

The low relative standard deviations derived from the stability study, combined with the % recovery values of the sample spikes, shows the high level of accuracy and precision of analytical results obtained with the iCAP 7400 ICP-OES Duo.

The good method detection limits achieved also show that the iCAP 7400 ICP-OES Duo can easily perform the analysis of electronic grade copper sulfate required for electronic factories, semiconductor plants, precious metal technology sites and other electronic grade raw materials testing.

www.thermoscientific.com

© 2013 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. ISO is a trademark of the International Standards Organization. All other trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries. This information is presented as an example of the capabilities of Thermo Fisher Scientific products. It is not intended to encourage use of these products in any manner that might infringe the intellectual property rights of others. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.



Africa-Other +27 11 570 1840
Australia +61 3 9757 4300
Austria +43 810 282 206
Belgium +32 53 73 42 41
Canada +1 800 530 8447
China 800 810 5118 (free call domestic)
 400 650 5118

Denmark +45 70 23 62 60
Europe-Other +43 1 333 50 34 0
Finland +358 9 3291 0200
France +33 1 60 92 48 00
Germany +49 6103 408 1014
India +91 22 6742 9494
Italy +39 02 950 591

Japan +81 45 453 9100
Latin America +1 561 688 8700
Middle East +43 1 333 50 34 0
Netherlands +31 76 579 55 55
New Zealand +64 9 980 6700
Norway +46 8 556 468 00
Russia/CIS +43 1 333 50 34 0

Singapore +65 6289 1190
South Africa +27 11 570 1840
Spain +34 914 845 965
Sweden +46 8 556 468 00
Switzerland +41 61 716 77 00
UK +44 1442 233555
USA +1 800 532 4752

Thermo
 SCIENTIFIC

Part of Thermo Fisher Scientific