

化學物質檢測方法－有機類定性及定量分析法

中華民國 106 年 12 月 28 日環署授檢字第 1060011559 號公告
自中華民國 107 年 2 月 15 日生效
NIEA T101.10C

一、方法概要

本方法利用適當之檢測儀器進行有機類化學物質鑑定，定性可能之成份，如有需要再使用適合之檢測方法測定純度。

二、適用範圍

本方法適用於毒性化學物質管理法所列之有機類化學物質檢測，表一為化學物質定性及定量參考表，表一未列之有機類化學物質經確認後亦可使用本方法檢測。

三、干擾

略。

四、設備與材料

- (一) 拉曼光譜儀(Raman spectrometer, Raman)：含至少 1 組雷射光源，須建置分析軟體與資料庫，並具有圖譜比對功能。
- (二) 紅外線光譜儀(Infrared spectrometer, IR)：包含傅立葉紅外線光譜儀(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)，須建置分析軟體與資料庫，並具有圖譜比對功能。
- (三) 氣相層析儀搭配各類型偵測器（如火焰離子化偵測器、火焰光度偵測器、電子捕捉偵測器、氮磷偵測器、熱導型偵測器、光離子化偵測器等）：具備管端注射及分流-非分流式注射口之完整配備的氣相層析儀分析系統及所有附件配備，包括可程式溫度烘箱、注射器、層析管柱、氣體、偵測器及數據處理系統。
- (四) 氣相層析質譜儀(Gas Chromatograph Mass spectrometer, GC/MS)：具備管端注射及分流-非分流式注射口之完整配備的氣相層析儀分析系統及所有附件配備，包括可程式溫度烘箱、注射器、層析管柱、氣體、質譜儀及數據處理系統並附質譜圖資料庫。
- (五) 氣相層析串聯質譜儀(Gas Chromatograph Tandem Mass spectrometer, GC/MS-MS)：具備管端注射及分流-非分流式注射口之完整配備的氣相層析儀分析系統及所有附件配備，包括可程式溫度烘箱、注射器、層析管柱、氣體、串聯式質譜儀及數據處理系統。

- (六) 液相層析串聯質譜儀 (Liquid Chromatograph Tandem Mass spectrometer, LC/MS-MS)：液相層析儀配備高壓幫浦、進樣系統、分析管柱、串聯式質譜儀及數據處理系統。
- (七) 氣相或液相層析高解析質譜儀 (Gas Chromatograph、Liquid chromatograph-high resolution mass spectrometer, GC、LC/HRMS)：配備高真空幫浦或高壓幫浦、進樣系統、分析管柱、高解析質譜儀及數據處理系統。
- (八) 液相層析儀／紫外線偵測器 (Liquid Chromatograph/UV detector, LC/UV)：配備高壓幫浦、進樣系統、分析管柱、可調波長或全波長之紫外光偵測器及數據處理系統。
- (九) 離子層析儀 (Ion chromatograph, IC)：包括注入閥、保護管柱、離子層析管柱、抑制裝置、具溫度補償之電導度偵測器及數據處理系統，移動相溶液流量及壓力或適用於各廠牌儀器之規定。
- (十) 紫外光/可見光光譜儀 (UV/VIS Spectrophotometer)：可掃描、設定或固定波長，附樣品槽。
- (十一) 其他儀器：如熱裂解儀 (Pyrolyzer)、氣相層析儀/傅立葉轉換紅外線光譜分析儀 (GC/FT-IR) 等儀器，或其他可用於鑑識化學原物料之儀器。
- (十二) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。
- (十三) 量瓶：A 級，適當大小並具磨砂口瓶塞。滴定管：50、25、10 mL 或使用自動滴定裝置。
- (十四) 氣密式微量注射針：5 μ L, 10 μ L 或適當注射針。
- (十五) 移液管 (Pipette)：選擇適用高黏稠度活塞式 (Piston) 可拋棄式吸管尖。
- (十六) 分注器 (Dispenser) 或量筒：1 mL 至 10 mL 或其他適當體積。
- (十七) 樣品瓶：1.8 mL，棕色玻璃製，附中空螺旋瓶蓋，瓶蓋內襯為鐵氟龍墊片。三角燒瓶：250 mL 或其他適當體積者。
- (十八) 電磁攪拌器。
- (十九) 研磨裝置：以瑪瑙、氧化鋁或其他不干擾分析的材質製成。

(二十) 壓錠機：固體樣品製備壓片用。

五、試劑

(一) 試劑水：不含待測物之去離子水。

(二) 氦氣(He)：純度為 99.999 %以上。

(三) 氮氣(N₂)：純度為 99.99 %以上。

(四) 1N NaOH：取 23 g 的 NaOH，加試劑水定量至 1 L，混勻。

(五) 酚酞指示劑：溶解 0.5 g 酚酞(Phenolphthalein)於 50 mL 95 %乙醇，加入 50 mL 蒸餾水。亦可使用其他適合作為判定終點之呈色試劑。

(六) 有機溶劑：如甲醇(Methanol)、乙醇(Ethanol)、乙腈(Acetonitrile)、丙酮(Acetone)、正己烷(n-Hexane)等，殘量級或以上。

(七) 標準品或標準溶液。

六、採樣與保存

略。

七、步驟

(一) 定性分析

固體及液體樣品參考物質安全資料表(Safety Data Sheet, SDS)確認樣品危害性及選擇適當之樣品前處理方式，可參考表一選擇適當儀器進行檢測。對於無法以標準品或標準圖譜比對之樣品，則必須利用多種定性方法交互比對後完成鑑定。

1. 以拉曼光譜儀或紅外線光譜儀檢測所得之樣品圖譜與標準品圖譜或儀器內建資料庫進行比對，比對的結果其相似度等於或大於 80%以上可定性判定為待測物。
2. 樣品經偵測器進行檢測時，可經由比較樣品與標準品之相對滯留時間來鑑定，必要時可使用其他方法如質譜儀或使用不同的層析管柱或添加標準物質進行確認。
3. 樣品如以氣相層析質譜儀進行檢測，所測得之圖譜需與質譜圖資料庫或標準品圖譜進行比對，比對結果其相似度須等於或大於 80%以上，才可定性判定為待測物。
4. 樣品如以液相層析質譜儀檢測時，須先進行全離子掃描再進行子離子掃描，符合下列要求才可定性判定為待測物。

(1) 進行待測化合物之母子離子確認。

- (2)待測物之滯留時間須落在當天標準品或添加樣品待測物之滯留時間 $\pm 2.5\%$ 範圍之內。
- (3)待測物之兩監測母子離子對須同時出現，定量母子離子對的訊噪比(S/N)必須 ≥ 10 ，定性離子對的訊噪比必須 ≥ 3 。
- (4)待測物之定性離子/定量離子（積分面積）的相對比值(Ion Ratio)須以標準品或添加樣品分析的母子離子對的比例為基準計算，應符合表二所列之管制範圍內。
5. 樣品如以液相層析高解析質譜儀定性時，比對樣品與標準品之滯留時間及精確分子量，或樣品中待測物與該待測物之理論值分子量，須在一定範圍內。

（二）定量分析

1. 依上述有機成分定性結果，參考表一「化學物質定性及定量參考表」選擇適當定量方法測定化合物之純度。
2. 檢量線製備：依待測物感度適度調整，配製至少 5 種不同濃度標準品。
3. 檢量線製備可採用線性迴歸法校正法(Linear regression)、校正因子(Calibration factor)與感應因子(Response factor)之校正方法。
 - (1) 線性迴歸法：根據內、外標準品以線性迴歸法製作檢量線，相對樣品中待測物進行檢量，其線性相關係數(Correlation coefficient, r)必須大於或等於 0.995。若待測物感度高，致檢量線未能呈線性，亦可使用二次迴歸校正。
 - (2) 校正因子校正法：即外標準品校正，為利用各校正標準品測得的訊號與各校正標準品中待測物的量或濃度的比值，稱為校正因子(Calibration factor, CF)，樣品中待測物濃度之計算，係將測得的樣品中待測物訊號（尖峰面積或高度）與待測物初始校正得到的平均校正因子比較而得。

$$CF = \frac{A_s}{W_s}$$

$$\overline{CF} = \frac{\sum_{i=1}^n CF_i}{n}$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (CF_i - \overline{CF})^2}{n-1}}$$

$$RSD (\%) = \frac{SD}{\overline{CF}} \times 100$$

$$C_a = \frac{C_s}{\overline{CF}}$$

CF ：校正因子

A_s ：標準品之波峰面積（或高度）

W_s ：校正標準品中待測物的濃度， g/mL

$\overline{CF}$ ：檢量線標準溶液中每一個化合物的平均校正因子

CF_i ：每一點檢量線標準溶液中，待測物的感應因子

n ：校正因子的個數（如 5）

SD ：檢量線標準溶液待測物校正因子的標準偏差

RSD ：相對標準偏差

C_s ：測得的樣品中待測物訊號（尖峰面積或高度）

C_a ：由檢量線求得之待測物濃度， $\mu g/mL$

(3)感應因子校正法：即內標準品校正，針對用以製作檢量線的各點濃度以其待測物及內標之層析峰面積或高度對濃度計算個別之感應因子（ RF ，見下式），再求得平均感應因子（ $\overline{RF}$ ）與相對標準偏差（ RSD ）。

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

$$\overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n}$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - \overline{RF})^2}{n-1}}$$

$$RSD (\%) = \frac{SD}{\overline{RF}} \times 100$$

$$C_a = \frac{A_s \times C_{is}}{A_{is} \times \overline{RF}}$$

A_s ：待測物波峰面積（或高度）

A_{is} ：內標準品之波峰面積（或高度）

C_s ：待測物之濃度， $\mu\text{g/mL}$

C_{is} ：內標準品之濃度， $\mu\text{g/mL}$

$\overline{RF}$ ：檢量線標準溶液中每一個化合物的平均感應因子

RF_i ：每一點檢量線標準溶液中，待測物的感應因子

n ：感應因子的個數（如 5）

SD ：檢量線標準溶液待測物感應因子的標準偏差

RSD ：相對標準偏差

C_a ：由檢量線求得之萃液中化合物濃度， $\mu\text{g/mL}$

4. 滴定法：

(1) 檸檬酸

精秤樣品約 2.5 g 加入試劑水 40 mL，加入 3 滴酚酞指示劑後，以 1N NaOH 溶液滴定之，每 mL 之 1N NaOH 溶液相當於 64.04 mg 之檸檬酸。

(2) 醋酸

精秤樣品約 3 g 溶於試劑水 15 mL，加入 2 滴酚酞指示劑後，以 1N NaOH 溶液滴定之，每 mL 之 1N NaOH 溶液相當於 60.05 mg 之醋酸。

5. 計算：

(1)由檢量線求得化合物濃度，可經下列公式計算化合物純度(%)

$$\text{樣品濃度\% (w/w)} = \frac{C_a \times V \times D}{W \times 10^6} \times 100\%$$

C_a ：由檢量線計算求得之化合物檢出濃度($\mu\text{g/mL}$)

V ：定量體積(mL)

D ：稀釋因子，若未經稀釋則 $D = 1$

W ：樣品取樣重(g)

(2)使用直接滴定測定法者，可經滴定當量數計算化學物質含量

八、結果處理

- (一) 當樣品僅需提供化學物質成分之定性結果時，以「化合物名稱」出具定性報告。
- (二) 當樣品必需提供化學物質成分之定量結果時，以「化合物名稱及百分比純度(%)」出具定量報告。
- (三) 當化合物純度於法規管制值之 80%以上時，必須使用其他主管機關（如衛生福利部食品藥物管理署或國家標準）所定之檢測方法再確認。

九、品質管制

- (一) 檢量線：至少包含 5 個不同濃度標準液，感應因子之相對標準偏差(RSD%) 應小於或等於 20%。或線性相關係數(r)應大於或等於 0.995。
- (二) 檢量線查核：每 20 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 $\pm 20\%$ 以內。
- (三) 重複樣品分析：每 20 個樣品應至少執行 1 個重複樣品分析，若每批次樣品數少於 20 個，則每批次仍應執行 1 個重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。

十、精密度與準確度

略。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，環境檢驗檢量線製備及查核指引 NIEA-PA103，中華民國 93 年。

- (二) 行政院環境保護署，毒性化學物質中有機化合物檢測方法—氣相層析質譜儀法 NIEA T706，中華民國 103 年。
- (三) 衛生福利部食品藥物管理署，食品添加物規格檢驗方法—檸檬酸、無水檸檬酸，中華民國 102 年。
- (四) 衛生福利部食品藥物管理署，食品添加物規格檢驗方法—醋酸，中華民國 102 年。
- (五) 行政院環境保護署，土壤及事業廢棄物中非鹵有機物檢測方法—氣相層析儀/火焰離子化偵測法 (GC/FID) NIEA M611，中華民國 92 年。
- (六) 行政院環境保護署，有機磷農藥檢測方法—毛細管柱氣相層析法 NIEA R610，中華民國 91 年。
- (七) 行政院農業委員會，二氯松 (Dichlorvos) 農藥有效成分檢驗方法，農糧字第 87144286 號公告，中華民國 87 年。
- (八) 行政院農業委員會，三氯松 (Trichlorfon) 農藥有效成分檢驗方法農糧字第 0920021316 號公告，中華民國 92 年。
- (九) 行政院環境保護署，毒性化學物質中醛類檢測方法—氣相層析質譜儀法 NIEA T707，中華民國 97 年。
- (十) 行政院環境保護署，塑膠中鄰苯二甲酸酯類檢測方法—氣相層析質譜儀法 NIEA T801，中華民國 100 年。
- (十一) 行政院環境保護署，毒性化學物質鄰苯二甲酸二丁酯及鄰苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯檢測方法—氣相層析儀/火焰離子偵測器法 NIEA T505，中華民國 95 年。

表一 化學物質定性及定量參考表

CAS No	化合物名稱	定性 ^{註1}	定量 ^{註1}
64-19-7	醋酸 Acetic acid	1, 2	滴定法
77-92-9	檸檬酸 Citric acid	1, 2	滴定法
110-16-7	順丁烯二酸 (馬來酸) cis-Butenedioic acid (Maleic acid)	1, 2, 11, 12, 13	11, 12, 13
108-31-6	順丁烯二酸酐 Maleic anhydride	1, 2, 11, 12, 13	11, 12, 13
108-78-1	三聚氰胺 Melamine	1, 2, 9, 11, 12, 13	11, 12, 13
150-69-6	甘精 (對乙氧苯脲) Dulcin	1, 2, 11, 12, 13	11, 12, 13
91-64-5	香豆素 Coumarin	1, 2, 11, 12, 13	11, 12, 13
2481-94-9	二乙基黃 Diethyl yellow	1, 2, 12, 13	12, 13
532-82-1	王金黃 (鹼性橙) Chrysoidine G(Basic orange 2)	1, 2, 12, 13	12, 13
587-98-4	皂黃 (間胺黃) Metanil yellow	1, 2, 11, 12, 13	11, 12, 13
915-67-3	莧紅 (紅色 2 號) Amaranth(Red No.2)	1, 2, 12, 13	12, 13
3567-69-9	偶氮玉紅 (氮紅) Carmoisine(Azorubine)	1, 2, 12, 13	12, 13
1694-09-3	苄基紫 (紫色 1 號) Benzyl Violet 4B	1, 2, 11, 12, 13	11, 12, 13
633-96-5	橘色 2 號 Orange 2	1, 2, 12, 13	12, 13
842-07-9	蘇丹紅 (I 、 II 、 III 、 IV) Sudan(I 、 II 、 III 、 IV)	1, 2, 12, 13	12, 13
2465-27-2	金黃胺 (鹽基性芥黃) Auramine	1, 2, 12, 13	12, 13
81-88-9	玫瑰紅 B (鹽基性桃紅精) Rhodamine B	1, 2, 12, 13	12, 13
60-11-7	甲基黃 (奶油黃) Butter yellow	1, 2, 12, 13	12, 13
8004-92-0	奎黃 Quinoline yellow	1, 2, 12, 13	12, 13
135-19-3	β -萘酚 (2-萘酚) β -naphthol, 2-naphthol	1, 2, 11, 12, 13	11, 12, 13
69-72-7	水楊酸 Salicylic acid	1, 2, 11, 12, 13	11, 12, 13

CAS No	化合物名稱	定性 ^{註1}	定量 ^{註1}
624-49-7	富馬酸二甲酯 Dimethyl fumarate	1, 2, 9, 10	9, 10
67-56-1	甲醇 Methanol	1, 2, 3, HS-9 ^{註2} , 10	3, HS-9 ^{註2} , 10
569-64-2	孔雀綠 Malachite green	1, 2, 12, 13	12, 13
52-68-6	三氯松（敵百蟲） Trichlorfon, Dipterex	1, 2, 3, 6, 9, 10	4, 5, 9, 10
62-73-7	二氯松（敵敵畏） Dichlorvos	1, 2, 3, 6, 9, 10	4, 5, 9, 10
131-52-2	五氯酚鈉 Sodium pentachlorophenol	1, 2, 9, 10	9, 10
50-00-0	甲醛 Formaldehyde	1, 2, 9, 10, 11	9, 10, 11
84-74-2	鄰苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate, DBP	1, 2, 3, 9, 10, 12, 13	3, 9, 10, 12, 13
28553-12-0	鄰苯二甲酸二異壬酯 Diisononyl phthalate, DINP	1, 2, 9, 10, 12, 13	9, 12, 13
117-81-7	鄰苯二甲酸二（2-乙基己）酯 Bis (2-ethylhexyl) phthalate, DEHP	1, 2, 3, 9, 10, 12, 13	3, 9, 10, 12, 13
26761-40-0	鄰苯二甲酸二異癸酯 Diisodecyl phthalate, DIDP	1, 2, 9, 10, 12, 13	9, 10, 12, 13
84-69-5	鄰苯二甲酸二異丁酯 Diisobutyl phthalate, DIBP	1, 2, 9, 10, 12, 13	9, 10, 12, 13
117-84-0	鄰苯二甲酸二正辛酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid, DNOP	1, 2, 9, 10, 12, 13	9, 10, 12, 13

^{註1} 1：拉曼光譜分析儀

3：氣相層析儀／火焰離子化偵測器

5：氣相層析儀／電子捕捉偵測器

7：氣相層析儀／熱導型偵測器

9：氣相層析質譜儀

11：液相層析儀／紫外線偵測器

13：液相層析高解析質譜儀

2：紅外線光譜分析儀

4：氣相層析儀／火焰光度偵測器

6：氣相層析儀／氮磷偵測器

8：氣相層析儀／光離子化偵測器

10：氣相層析串聯式質譜儀

12：液相層析串聯式質譜儀

^{註2} HS-9 為使用頂空進樣器之氣相層析質譜儀

表二 兩母子離子對比率(Ion Ratio)規範

相對強度 (% of Base Peak)	兩離子對比率的 最大允許誤差(%)
>50% ±20%	>50% ±20%
>20%to 50% ±25%	>20%to 50% ±25%
>10% to 20% ±30%	>10% to 20% ±30%
≤ 10% ±50%	≤ 10% ±50%