

化學物質檢測方法－無機類定性及定量分析法

中華民國 106 年 12 月 29 日環署授檢字第 1060011565 號公告

自中華民國 107 年 2 月 15 日生效

NIEA T102.10C

一、方法概要

本方法利用適當之檢測儀器進行無機類化學物質鑑定，如有需要再使用適當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無機類化學物質檢測，表一為無機類各化學物質定性及定量參考，表一未列之無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) X-射線螢光光譜儀(X-ray fluorescence spectrometer, XRF)：波長分散式或能量分散式，主要組成包括 X-射線射源、分光系統、偵測器數據處理及控制系統，檢測範圍須能涵蓋待測元素。
- (二) 掃描式電子顯微鏡／X-射線螢光能譜偵測器(SEM-EDX)：主要組成包括電子源、二次電子偵測器(SE)、X-射線螢光能譜偵測器(EDS)、數據處理及控制系統。
- (三) 原子吸收光譜儀(Atom absorption spectrometer, AA)：具有單一元素或多元素燈管、原子化器、單光器、光電倍增管、可調式狹縫、背景校正器，且可提供與電腦連線或繪圖介面、圖形顯示及記錄器。
- (四) 感應耦合電漿原子發射光譜儀(Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer, ICP-AES)：具有無線電頻產生器、氬氣供應裝置、質流調節器及蠕動幫浦，可電腦控制且具有背景校正之功能。
- (五) 感應耦合電漿質譜儀(Inductively coupled plasma-mass spectrometer, ICP-MS)：量測之質量範圍至少為 6 至 240 amu，解析度在 10% 波峰高度時的寬度必須小於 1 amu，並提供同重素干擾校正及內標準定量法等功能。樣品溶液導入方式建議配合質流控制器(Mass-flow controller)及蠕動泵的使用，以精確控制樣品溶液導入效率，其他樣品導入方式如雷射剝蝕(Laser ablation, LA)、液相層析(Liquid chromatograph, LC) 或氣相層析(Gas

chromatograph, GC)等串接技術亦可使用。

- (六) 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依各廠牌儀器之規定。
- (七) 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。
- (八) 紅外線光譜儀(Infrared spectrometer, IR)：包含傅立葉紅外線光譜分析儀(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。
- (九) 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) 離子選擇性電極法：附參考電極、選擇性電極（如氟離子電極等）。
- (十一) X-射線粉末繞射儀(X-ray diffractometer, XRD)：主要組成包括產生單一波長 X-射線射源、繞射測角儀、偵測器、數據處理、內建國際繞射資料中心(International Center for Diffraction Data, ICDD)資料庫或以標準品自行建立之繞射圖譜資料庫及控制系統。
- (十二) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。
- (十三) 研磨裝置：以瑪瑙、氧化鋯或其他不干擾分析的材質製成。
- (十四) 壓錠機：固體樣品製備壓片用。
- (十五) 標準篩：孔目為 0.150 mm(100 mesh)，以不銹鋼或尼龍材質製成。
- (十六) 消化裝置：電熱板、塊狀或微波消化器等。
- (十七) 氣密式微量注射針、移液管、分注器、樣品瓶。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測物之純水。
- (二) 結合劑：壓片用，Licowax C micro powder PM 或具相同功能者。
- (三) 標準品或標準溶液。
- (四) 比色法呈色劑。

六、採樣與保存

略。

七、步驟

(一) 定性分析

固體及液體樣品參考安全資料表(Safety Data Sheet, SDS)確認樣品危害性及選擇適當之樣品前處理方式，並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物種鑑定。

1. 元素定性

- (1) X-射線螢光光譜儀：依儀器操作手冊之規範進行校正及樣品製備，設定分析條件後進行元素定性分析。
- (2) 掃描式電子顯微鏡/X-射線螢光能譜偵測器(SEM-EDX)：依儀器操作手冊之規範進行校正及樣品製備，設定分析條件後進行元素定性分析。
- (3) 原子吸收光譜儀、感應耦合電漿原子發射光譜儀或感應耦合電漿質譜儀：樣品以酸或混酸消化處理後，依儀器操作規範進行元素定性分析。
- (4) 雷射剝蝕-感應耦合電漿質譜儀：依儀器操作手冊之規範進行校正及設定分析條件，固體樣品通過用脈衝雷射光束燒蝕後直接進行元素定性分析。

2. 物種定性

- (1) 離子層析儀：將樣品及標準品適當溶解或稀釋，注入配有導電度偵測器之離子層析儀，物種的認定可經由比較其相對滯留時間來確認。
- (2) 拉曼光譜儀：依儀器操作手冊之規範進行校正及樣品製備。樣品分析結果與儀器內建之資料庫或標準品圖譜比對，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。
- (3) 紅外線光譜儀：依儀器操作手冊之規範進行校正及樣品製備。樣品分析結果與儀器內建之資料庫或標準品圖譜比對，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。
- (4) X-射線粉末繞射儀：依儀器操作手冊之規範進行校正及樣品製備，顆粒或粉末固體樣品須研磨至孔徑小於0.150 mm(100 mesh)以下，物種的認定以自行建立標準品的XRD繞射圖譜

或儀器內建 ICDD 繞射資料庫與電腦軟體輔助比對確認，繞射波峰 2 θ 位置與自行建立標準品的或內建 ICDD 繞射資料庫相符外，各繞射面間強度比例亦應一致。

- (5) 液相或氣相層析－感應耦合電漿質譜儀：將樣品及標準品適當溶解或稀釋，利用層析系統分離後再導入質譜儀進行物種定性。

(二) 定量分析

依上述定性方法鑑定化合物的物種後，參考表一「化學物質定性及定量參考」選擇適當定量方法測定化合物之純度。

1. 以元素的濃度換算化學物質的純度：將樣品精確稱量消化後分析由原子吸收光譜儀、感應耦合電漿發射光譜儀、感應耦合電漿質譜儀等檢測，消化液由檢量線求得元素之濃度(mg/L)，再以分子量換算化合物純度(%)，如為相同元素組成多個結晶相物種時，可以藉由 X-射線粉末繞射儀繞射圖譜進行全圖譜 Rietveld 結構精算法計算化合物各結晶相的純度比例(%)。
2. 具有結晶相之化學物質：以標準品自行建立的 X-射線繞射圖譜或儀器內建 ICDD 繞射資料庫與電腦軟體輔助比對結晶相，比對結果如為單一結晶相、元素定性分析結果無結晶相以外之元素則以化合物純度>95(%)表示；如有結晶相以外之元素存在，則需以化學法定量。如為多種結晶相同時存在，藉由繞射圖譜進行全圖譜 Rietveld 結構精算法計算化合物各結晶相的純度比例(%)，或以化學法推算化合物純度(%)。
3. 由陰離子濃度換算化學物質純度：樣品經適當稀釋後分析，並由離子層析儀或液相層析－感應耦合電漿質譜儀測得離子之波峰面積、高度或感應強度，代入檢量線求得溶液中待測離子之濃度(mg/L)，再以分子量換算化合物純度(%)。
4. 由比色法分析換算化合物純度：儀器內建或自建檢量線功能之紫外光可見光光譜儀均可使用，並依國內或國際標準方法及儀器操作手冊之規範進行自檢及樣品製備，樣品分析前先進行查核樣品分析後（內建檢量線之紫外光／可見光光譜儀，可同時查核檢量線斜率變化及試劑溶液之有效性），分析樣品溶液之濃度(mg/L)，再以化學式質量換算化合物純度(%)。
5. 離子選擇性電極法分析換算化學物質純度：樣品經適當稀釋後分析，置入電極後，以電磁攪拌器攪拌溶液並測定電位(mV)，

並由檢量線求得離子之濃度(mg/L)，再以化學式質量換算化合物純度(%)。

6.其他(如直接滴定測定法):利用滴定過程之顏色、沉澱、電位差、電流、導電度或濁度變化等確定滴定反應的終點，進行酸鹼中和、氧化還原、錯合物或沉澱滴定。

7.計算:

(1)定量分析結果:由定性分析確認化合物後，配製五種不同濃度範圍之檢量線求得待測元素、物種或離子(無法測得陽離子濃度時改以陰離子)之濃度後，換算化合物純度(%)。

$$\text{化合物含量 \% (w/w)} = \frac{C_a \times V \times D \times F}{W \times 10^6} \times 100 \%$$

C_a : 由檢量線計算求得元素、物種或離子濃度(mg/L)

V : 定量體積(mL)

D : 稀釋因子，若未經稀釋， $D=1$

F : 化學式質量轉換係數，將元素、物種或離子質量轉換為化合物之質量(註1)

W : 樣品取樣重(g)

(2)其他(如直接滴定測定法)，經滴定當量數計算各化合物純度(%)。

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:線性相關係數(r 值)大於或等於0.995以上。
- (二)查核樣品分析:每20個樣品應至少執行1個查核樣品分析，若每批次樣品數少於20個，則每批次仍應執行1個查核樣品分析，

其回收率應在 70 至 130%。

- (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，毒性化學物質重金屬類物種鑑識技術計畫期末報告，EPA-96-E3S3-02-01，中華民國 96 年。
- (二) 行政院環境保護署環境檢驗所，以 XRF/XRD 進行毒化物中鉻、鎘及錫等物種調查計畫，中華民國 98 年。
- (三) 行政院環境保護署環境檢驗所，以 XRF/XRD 進行毒化物中重金屬物種調查，中華民國 99 年。
- (四) 行政院環境保護署，毒性化學物質中鉻酸鹽及重鉻酸鹽類檢測方法 NIEA T305，中華民國 97 年。
- (五) 行政院環境保護署，毒性化學物質中金屬及其化合物、無機鹽類之檢測方法 NIEA T306，中華民國 104 年。
- (六) 行政院環境保護署「以二氧化氯做為飲用水水質處理藥劑之評估」專案工作計畫，EPA-94-J105-02-103，中華民國 94 年。
- (七) 行政院環境保護署，感應耦合電漿原子發射光譜法 NIEA M105，中華民國 103 年。
- (八) 行政院環境保護署，感應耦合電漿質譜法 NIEA M104，中華民國 103 年。
- (九) 行政院環境保護署，水中陰離子檢測方法－離子層析法 NIEA W415，中華民國 105 年。
- (十) 行政院環境保護署，火焰式原子吸收光譜法 NIEA M111，中華民國 101 年。
- (十一) 行政院環境保護署，石墨爐式原子吸收光譜法 NIEA M113，中華民國 92 年。
- (十二) 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。

註 1：以硼砂為例，測定 Na⁺ 濃度時，其化學式質量轉換係數 F 表示如下，如含有結晶水時，計算化合物純度需將結晶水列入計算。

$$F \text{ 值} = \frac{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(381.22)}{2\text{Na}(45.98)}$$

註 2：暴露在過量 X-射線對人體健康有危害性。操作者需做適當防護措施以避免身體暴露於一次輻射、二次輻射及散射輻射。X-射線螢光光譜儀或 X-射線粉末繞射儀操作時應依據行政院原子能委員會「游離輻射防護法」及「游離輻射防護安全標準」等規定操作。

表一 化學物質定性及定量參考表

CAS No	中文名稱 / 分子式 ^{註3}	定性方法		定量方法
		元素定性 ^{註4}	物種定性 ^{註4} 及 ^{註5}	使用儀器 ^{註4}
1344-90-7	硼砂 B ₄ H ₂₀ Na ₂ O ₁₇	1、2、3、4、5、12	7、8、11	3、4、5、11
7664-39-3	氟化氫 (氫氟酸) HF	6	6、13	6、10
7758-09-0	亞硝酸鉀 KNO ₂	1、2、3、4、5、12	6、7、8、11 及 註5	3、4、5、6、11
7632-00-0	亞硝酸鈉 NaNO ₂	1、2、3、4、5、12	6、7、8、11 及 註5	3、4、5、6、11
10043-35-3	硼酸 H ₃ BO ₃	1、3、4、5、12	7、8、11	3、4、5、11
1310-73-2	氫氧化鈉 NaOH	1、2、3、4、5、12	6、11 及註5	3、4、5、6、11
1317-36-8	一氧化鉛 / 氧化鉛 PbO	1、2、3、4、5、12	11	3、4、5、11
68411-78-9	含鉛之氧化 鉛 PbO	1、2、3、4、5、12	11	3、4、5、11
10049-04-4	二氧化氯 ^{註6} ClO ₂	—	—	9
7758-98-7	硫酸銅 CuSO ₄	1、2、3、4、5、12	6、7、8、11 及 註5	3、4、5、6、11
7757-83-7	亞硫酸鈉 Na ₂ SO ₃	1、2、3、4、5、12	6、7、8、11 及 註5	3、4、5、6、11

表一 化學物質定性及定量參考表 (續)

CAS No	中文名稱/分子 式 ^{註3}	定性方法		定量方法
		元素定性 ^{註4}	物種定性 ^{註4及註5}	使用儀器 ^{註4}
6035-47-8 149-44-0	吊白塊/ 甲醛次硫酸氫 鈉 CH ₇ NaO ₅ S	1、2、3、4、5、12	7、8、11	3、4、5、11
144-55-8	碳酸氫鈉 NaHCO ₃	1、2、3、4、5、12	7、8、11	3、4、5、11
6834-92-0	矽酸鈉 /泡化鹼 /水玻璃 Na ₂ SiO ₃	1、3、4、5、12	7、8	3、4、5
471-34-1	碳酸鈣 CaCO ₃	1、2、3、4、5、12	7、8、11及註5	3、4、5、11
546-93-0 13717-00-5 14457-83-1 5145-48-2 61042-72-6	碳酸鎂 MgCO ₃	1、2、3、4、5、12	7、8、11及註5	3、4、5、11
1313-82-2	硫化鈉 Na ₂ S	1、2、3、4、5、12	6	3、4、5、6
7758-01-2	溴酸鉀 KBrO ₃	1、2、3、4、5、12	6、7、8、11及註5	3、4、5、6、11
10102-71-3	鈉明礬 NaAl(SO ₄) ₂	1、2、3、4、5、12	6、7、8、11及註5	3、4、5、6、11

表一 化學物質定性及定量參考表 (續)

CAS No	中文名稱 /分子式 ^{註3}	定性方法		定量方法
		元素定性 ^{註4}	物種定性 ^{註4及註5}	使用儀器 ^{註4}
10043-67-1	鉀明礬 KAl(SO ₄) ₂	1、2、3、4、5、12	6、7、8、11 及註 5	3、4、5、6、11
7786-30-3	氯化鎂 MgCl ₂	1、2、3、4、5、12	6、7、8、11 及註 5	3、4、5、6、11
540-72-7	硫氰酸鈉 NaSCN	1、2、3、4、5、12	6、7、8、11	3、4、5、6、11
20859-73-8	磷化鋁 ^{註7} AlP	1、2、3、4、5、12	7、8、11	3、4、5、11
12035-72-2	次硫化鎳 Ni ₃ S ₂	1、2、3、4、5、12	7、8、11	3、4、5、11
156-62-7	氰胺化鈣 CN ₂ Ca	1、2、3、4、5、12	7、8、11	3、4、5、11

*註 3: 本表以中文名稱為準，分子式及化學文摘社登記號碼僅供參考，參考 SDS 選擇適當條件溶解後進行後續分析。

*註 4

- | | |
|-----------------------|-------------------------|
| 1: X-射線螢光光譜儀 | 2: 掃描式電子顯微鏡/X-射線螢光能譜偵測器 |
| 3: 原子吸收光譜儀 | 4: 感應耦合電漿原子發射光譜儀 |
| 5: 感應耦合電漿質譜儀 | 6: 離子層析儀 |
| 7: 拉曼光譜儀 | 8: 紅外線光譜儀 |
| 9: 紫外光/可見光光譜儀 | 10: 離子選擇性電極法 |
| 11: X-射線粉末繞射儀 | 12: 雷射剝蝕-感應耦合電漿質譜儀 |
| 13: 液相或氣相層析-感應耦合電漿質譜儀 | |

*註 5: 陽離子及陰離子的組合。

*註 6: 二氧化氯具刺激性及毒性，需在排煙櫃內操作，並注意人員操作安全，當溫度上升或較長時間曝露在光線下，或與磷、硫及可燃性物質接觸會引燃，與氫氣、一氧化碳、丁二烯、甲烷及乙烯可能引發爆炸。

*註 7:因磷化鋁遇稀酸能放出自燃性磷化氫氣體，本實驗須於抽氣櫃中操作且酌量取樣分析，以經過 10%硝酸銀溶液浸泡之試紙測試反應容器上方之氣體，試紙沒有變黑表示已經無磷化氫氣體產生，或以磷化氫氣體偵測器檢測確認後，才可取反應完液體進行鋁純度分析。使用 X-射線粉末繞射儀檢測時，需使用具有隔絕空氣濕度功能之樣品載盤降低潮解速度。