

毒性化學物質中金屬及其化合物、無機鹽類之檢測方法

中華民國 104 年 7 月 17 日環署檢字第 1040057626 號公告

自中華民國 104 年 10 月 15 日起生效

NIEA T306.11B

一、方法概要

本方法先以元素分析儀器如X-射線螢光光譜儀（XRF）、原子吸收光譜儀(AA)、感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-OES)或感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)等進行元素分析，若元素含量大於毒性化學物質管制濃度之十分之一時，則續以X-射線繞射儀（XRD）檢測，並與繞射圖譜資料庫比對，鑑定毒性化學物質之物種。樣品經定性分析及物種比對後，可依其物種的特性進行溶解消化，再以AA、ICP-OES、ICP-MS、離子層析儀(IC)、滴定法或比色法對各元素及其化合物測定其含量。液體樣品如外觀為銀白色液態金屬，可能是金屬汞，以冷蒸氣原子吸收光譜法（CVAA）或滴定法測定其含量。

二、適用範圍

本方法適用於毒性化學物質中汞、鉍、鎘、鎘化合物、氰化物及砷化物（參見表一）之檢測，其他未在表一所列毒性化學物質，經驗證後亦可適用本方法。

三、干擾

- (一) 以 XRF 測試時應注意是否有光譜干擾（波峰重疊）或 X-射線吸收（Absorption）和加強（Enhancement）現象，例如：鐵會加強鉻被偵測的強度，因為鉻的激發能量稍微低於鐵放射螢光所需能量。此類干擾因子可藉由使用基本參數（Fundamental parameter，FP）之數學方式來校正之。
- (二) 樣品中不同元素之 X-射線其能量非常接近時，會造成光譜重疊干擾。降低此類干擾方式將視儀器偵測器對這兩個不同波峰之能量解析程度而定，假如這兩個不同波峰之能量差小於偵測器解析度，則偵測器將無法完全解析這兩個波峰。
- (三) 氰化物檢測時之干擾：參考「氰化鈉化學製劑檢測方法—吡啶比色法」（NIEA T402、T405）。

四、設備及材料

(一) 元素分析儀器

1. X-射線螢光光譜儀 (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及真空操作模式（檢測範圍須能涵蓋待測元素）。
2. 原子吸收光譜儀(AA)：參考 NIEA M111。
3. 感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-OES)：參考 NIEA M104。
4. 感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)：參考 NIEA M105。

(二) X-射線繞射儀(XRD)：主要組成包括 X-射線射源、繞射測角儀、偵測器、數據處理、繞射圖譜資料庫及控制系統。

(三) 離子層析儀(IC)：參考 NIEA W415。

(四) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。

(五) 研磨裝置：以瑪瑙、氧化鋯或其他不干擾分析的材質製成，樣品以 XRD 檢測時，研磨至粒徑 0.150 mm (100 mesh) 以下。

(六) 鑽孔機。

(七) 高強度剪刀。

(八) 表面拋光設備。

(九) 固體樣品壓錠機。

(十) 標準篩：孔目為 0.150 mm (100 mesh)，以不銹鋼或尼龍材質製成。

五、試劑

(一) 市售氰化物測試組件(Testing Kits)。

(二) 結合劑：壓片用，Licowax C Micropowder PM 或具相同功能者。

六、採樣及保存

使用玻璃或塑膠容器（金屬汞的穿透力強僅能密封保存於玻璃瓶，

含氰化物之樣品應貯存於高密度聚乙烯瓶內，避免使用玻璃器皿）須於 4 ± 2 °C 冷藏，並於 30 天內完成檢測。

七、步驟

（一）固體樣品

1. 氰化物之鑑定

氰化物中最常見白色粉末且可溶於水的氰化鈉、氰化鉀、氰化鎘，以市售氰化物測試組件測試呈陽性反應，其它氰化物則不易溶於水（參考表一）。

可溶於水的氰化物可依下列方式篩選：如以市售氰化物測試組件測試，氰離子濃度大於毒性化學物質管制濃度之十分之一、元素分析結果含氰化物管制項目之金屬元素時，以 XRD 進行物種鑑定（步驟如七（一）6 所述）結果如為單一物種時，則可不需蒸餾，直接以滴定法測定氰離子含量。

其他不易溶於水的氰化物先進行元素分析、以 XRD 鑑定氰化物的物種，參考表一氰化物的特性將樣品完全溶解，再以比色法或滴定法測定氰離子含量（參見表二）。

2. 鎘及鉍之鑑定

鎘及鉍分別為銀白色、銀灰色硬質金屬，元素分析結果鎘及鉍元素含量大於毒性化學物質管制濃度之十分之一時，續以 XRD 鑑定（步驟如七（一）6 所述）為單一物種時，判定該樣品為毒性化學物質金屬鎘或鉍。

樣品以鑽孔機或高強度剪刀切削樣品，不得使用油類及其它減磨劑，僅調節鑽孔施力以防止過度氧化（粉末金屬反應性高有爆炸之危險，並遠離火源及高溫環境），削屑以強力磁鐵小心去除混入之鐵粉後，參考表一精秤適量樣品，先加入試劑水稀釋，鎘加入稀硝酸、鉍加入稀鹽酸溶解，以 AA、ICP-OES 或 ICP-MS 檢測其含量（參見表二）。

3. 鎘化合物之鑑定

鎘化合物除氧化鎘及硫化鎘外觀為黃棕色粉末外，其它均為白

色粉末。

元素分析結果鎘化合物含量大於毒性化學物質管制濃度之十分之一時，續以 XRD 鑑定（步驟如七（一）6 所述）毒性化學物質鎘化合物之物種。

參考表一將樣品溶解後，以 IC 分析陰離子（ S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- ）含量，以 AA、ICP-OES、ICP-MS 檢測鎘的含量，與陰離子種類比對計算鎘化合物含量（參見表二）。

4. 砷化合物之鑑定

砷化合物中三氧化二砷及五氧化二砷的外觀為白色粉末，元素分析結果砷化合物含量大於毒性化學物質管制濃度之十分之一時，續以 XRD 鑑定（步驟如七（一）6 所述）毒性化學物質砷化物的物種。

參考表一將樣品溶解後，以 AA、ICP-OES、ICP-MS 檢測砷的含量後，換算砷化合物含量（參見表二）。

5. XRF 元素分析

（1）XRF 儀器校正：樣品必須製備成均勻且具代表性（金屬塊材必須將表面進行拋光處理）、校正依儀器操作手冊之規範進行。

（2）以 XRF 元素分析樣品中元素的種類，再依據 XRF 定性分析結果，作為 XRD 鑑定化合物的種類之參考。

6. XRD 物種鑑定：為使顆粒或粉末樣品須研磨至孔徑小於 0.150 mm(100 mesh)以下（金屬塊材必須將表面進行拋光處理），校正依儀器操作手冊之規範進行，以自行建立標準品的 XRD 繞射圖譜或儀器內建繞射資料庫與電腦軟體輔助比對，如為相同物種必須繞射波峰 2θ 位置相符外，各繞射面間強度比例亦應一致。

（二）液體樣品

樣品外觀如為銀白色液態金屬，表面張力很大、具流動性、少量常呈現球形，很可能是金屬汞，以冷蒸氣原子吸收光譜法（CVAA）或滴定法測定其純度（參見表二）。

八、結果處理

(一) 氰離子含量 (%)

1. 比色法:

$$\text{氰離子含量 (\%)} = \frac{A \times V \times F}{W \times 10}$$

A: 氰離子濃度 (mg/L)

V: 定量體積(L)

F: 稀釋倍數

W: 樣品重(g, 精秤至 0.1mg)

2. 滴定法:

$$\text{氰離子含量 (\%)} = \frac{(A - B) \times M \times 2 \times 26}{W \times 10} \times \frac{V1}{V2}$$

A: 樣品消耗硝酸銀滴定溶液之體積 (mL)

B: 空白試劑消耗硝酸銀滴定溶液之體積 (mL)

M: 硝酸銀滴定溶液莫耳濃度

V1: 樣品定量體積(mL)

V2: 由 V1 取適量體積以硝酸銀溶液滴定

W: 樣品重(g)

(二) 汞、鉍、鎘、鎘化合物及砷化物含量 (%) : 由金屬元素測值換算各物種含量。

九、品質管制

以 20 個樣品為一個分析批次，不足 20 個樣品則仍以一個批次計。每批次樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比在 20% 以內。

十、精密度及準確度

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。

- 註 1.實驗室人員應注意廢棄物毒性對人體安全之影響，酸性廢液及氰化物類廢液必須分開處理，以免產生氰化氫有毒氣體。本檢測方法產生之酸性廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。未調酸稀釋之廢液依毒性化學物質廢液原則處理。廢固體樣品處理時應參考毒性有害事業廢棄物處理方式。
- 註 2.本方法適用範圍之毒性化學物質需在排煙櫃內操作，注意人員操作安全。
- 註 3.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 毒性化學物質中金屬及其化合物、無機鹽類物理、化學特性表

列管編號	中文名稱	外觀、顏色	氣味	熔點℃	溶解性
037-01	鎘	銀白色或微藍 光金屬固體	無	321	不溶於水(溶於 酸、硝酸)
037-02	氧化鎘	黃褐色塊狀結 晶或粉末	無	1426	不溶於水(溶於 酸)
037-03	碳酸鎘	白色粉末	—	500	不溶於水(溶於 稀酸)
037-04	硫化鎘	黃色、橘色或 咖啡色粉末	無		0.13 mg/100 g (18℃)(溶於硝 酸、鹽酸)
037-05	硫酸鎘	白色、無色的 粉末	無	1000	75.5 g/100ml (0 ℃)
037-06	硝酸鎘	白色粉末	—	350	109g/100mL(0 ℃)
037-07	氯化鎘	白色菱面狀晶 體	無	568	140g/100mL(20 ℃)
046-01	氰化鈉	白色顆粒固 體，薄片或蛋 形，易潮解	完全乾燥 時無味，潮 溼時會有 HCN 味像 是杏仁味 道	563	48 g/100 mL (10 ℃) 82 g/100 mL (35 ℃)
046-02	氰化鉀	白色粉末或塊 狀，易潮解	乾燥狀態 無味，潮濕 有杏仁味	634	溶於 2 倍冷水 1 倍沸水
046-03	氰化銀	白色或淺灰色 粉末	無味，受潮 有杏仁味	320	2.3×10^{-5} g/100 mL (20℃)(溶於 沸騰濃縮硝 酸、濃氨水)
046-04	氰化亞銅	白色、米黃 色、暗紅色或 深綠色的粉末	無味，潮濕 有杏仁味	474	在水中幾乎不 溶(溶於鹽酸)

表一 毒性化學物質中金屬及其化合物、無機鹽類物理、化學特性表(續)

列管編號	中文名稱	外觀、顏色	氣味	熔點℃	溶解性
046-05	氰化鉀銅	白色結晶或粉末	—	290	—
046-06	氰化鎘	白色結晶或粉末(遇光顏色變暗)	—	200	1.71% (15℃)
046-07	氰化鋅	無色至白色粉末	苦杏仁味	800 (分解)	0.0005 g/100 mL (20℃) (溶於氨、氫氧化鈉溶液)
046-08	氰化銅	固體、略呈黃綠色的粉末	特殊的氰酸氣味(杏仁味)	—	不易溶解於水中
046-09	氰化銅鈉	白色固體	—	—	—
045-01	三氧化二砷	白色粉末	無味	312	在冷水中溶解少且慢、溶於15倍沸水
045-02	五氧化二砷	白色粉末	—	300	230g/100g (20℃)
022-01	汞	銀白色、重、具流動性、液態金屬。	無味	-38.87	不易溶解於水中(溶於硝酸、不溶於稀鹽酸)
151-01	鉍	灰色硬質金屬	無味	1287	不溶於冷水、略溶於熱水、稀釋的酸及鹼，不溶於硝酸

表二毒性化學物質中金屬及其化合物、無機鹽類檢測方法

項目	檢測方法
氰離子含量 (%)	滴定法 NIEA T401、T404
	比色法 NIEA T402、T403、T405、T406
汞 (%)	NIEA T301、T302、M111
鉍、鎘、鎘化物及砷 化物含量 (%)	NIEA M104、M105、M111、M113
S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 含量 (%)	NIEA W415