附件 **肥料檢驗項目及檢驗方法**

一、有機質肥料主成分（含登記有機質成分之肥料）

(一)全氮

1.適用範圍：有機質肥料中全氮含量之測定。

2.方法概要：利用濃硫酸、水楊酸及硫代硫酸鈉在高溫處理下，使肥料中含氮化合物及硝酸態氮轉為銨態氮。取適量分解液於熱蒸餾器中加入氫氧化鈉，使銨態氮轉為氨，經硼酸溶液吸收後，再以標準酸溶液滴定之，計算肥料全氮含量。

3.儀器與設備

3.1烘箱：附排氣設備自動控溫，可維持溫度70℃±2℃及105℃±5℃者。

3.2分析天平：解析度0.0001 g。

3.3試管振盪器。

3.4電磁加熱攪拌器。

3.5高溫加熱分解爐：可加熱至400℃±3℃，並能穩定持續維持溫度。

3.6氮蒸餾裝置。

3.7 pH測定儀：附有溫度補償功能。

3.8數字型滴定器：50 mL，解析度為0.01 mL。

3.9分析篩：35 mesh。

3.10坩鍋或稱量瓶：附蓋，玻璃或陶瓷材質。

3.11乾燥器：內部放置之乾燥劑使用無水氯化鈣或樹脂。

3.12分解管：100 mL，可耐溫至400℃以上。

3.13定量瓶：50 mL、100 mL、200 mL、1000 mL、2000 mL。

3.14吸量管：5 mL、10 mL（球型及刻度吸管）。

3.15燒杯：1000 mL、2000 mL。

3.16三角瓶：150 mL。

3.17濾紙：Whatman No.1或相同規格之濾紙。

3.18磨碎機。

4.試劑：所有試劑如未另有說明，必須是分析試藥級以上之等級。若須使用其他等級試藥，在使用前必須要確認該試劑的純度足夠高，干擾物最少，使檢測結果的準確度不致降低。

4.1試劑水：電阻大於等於18 MΩ-cm之純水。

4.2水楊酸（C6H4(OH)(COOH)）。

4.3硫代硫酸鈉（Na2S2O3）。

4.4過氧化氫（H2O2，30%）。

4.5 250 mg/L銨標準液：正確稱取105℃烘乾4小時之硫酸銨（(NH4)2SO4）0.9167 g，以試劑水溶解後，置於1000 mL定量瓶中，加入10 mL濃硫酸（H2SO4），混合均勻，加試劑水至近刻度，待冷卻至室溫，以試劑水定量。亦可使用市售之離子層析級銨標準液稀釋備用。亦可依實驗室實際操作條件調整銨標準液濃度。

4.6 0.05 M氫氧化鈉溶液：稱取氫氧化鈉（NaOH）2.00 g，置於1000 mL塑膠燒杯內，加入約900 mL試劑水攪拌溶解，待冷卻至室溫，再倒入1000 mL塑膠定量瓶中，以試劑水定量。

4.7 10 M氫氧化鈉溶液：取約600 mL試劑水，加入1000 mL塑膠燒杯中，稱取氫氧化鈉（NaOH）400 g邊攪拌邊倒入塑膠燒杯中，至完全溶解，待冷卻至室溫，再倒入1000 mL塑膠定量瓶中，以試劑水定量。

4.8 0.05 M鹽酸溶液：取約600 mL試劑水，加入1000 mL定量瓶中，正確量取4.2 mL濃鹽酸（HCl），加入定量瓶中，混合均勻，加試劑水至近刻度，待冷卻至室溫，以試劑水定量。

4.9 0.01 N硫酸滴定溶液：正確量取10.0 mL市售之滴定標準液級1 N硫酸標準液，以試劑水定量稀釋至1000 mL。亦可使用市售之滴定標準液級0.01 N硫酸標準液。

4.10混合指示劑：正確稱取溴甲酚綠（bromocresol green）0.099 g及甲基紅（methyl red）0.066 g，以95%乙醇溶解於100 mL定量瓶中，以95%乙醇定量。亦可依實驗室實際操作條件調整溴甲酚綠及甲基紅用量比例。

4.11 2%硼酸吸收液：稱取試藥級硼酸（H3BO3）40.0 g，置於2000 mL燒杯中，加入約1400 mL試劑水後，置於電磁加熱攪拌器上，加熱使硼酸溶解，待冷卻室溫，加入40 mL混合指示劑，再加入400 mL 95%乙醇，混合均勻後，以0.05 M氫氧化鈉溶液或0.05 M鹽酸溶液調整溶液至呈現暗紫紅色（pH 4.8-5.0），再以試劑水洗滌移入2000 mL定量瓶中定量。

5.步驟

5.1樣品乾燥及粉碎：有機質肥料樣品在70℃下烘乾至恆重，以磨碎機磨碎，並通過35 mesh篩網，再在70℃下烘乾至恆重。

5.2水分校正：取乾淨坩鍋或稱量瓶，置於烘箱內，以105℃烘乾4小時，移至乾燥器內冷卻至少45分鐘，稱取坩鍋或稱量瓶空重(W0)。取於70℃烘乾、磨碎並過35 mesh篩網之樣品約2 g，置於坩鍋或稱量瓶中，並加蓋稱重得(W1)，再置入105℃烘箱中，烘乾24小時。取出，置入乾燥器中，待冷卻後稱重，得樣品烘乾重(W2)。

5.3樣品分解

5.3.1將5.1處理過之樣品在70℃下，烘乾4小時，移入乾燥器內，冷卻至室溫，正確稱取樣品0.3000 g（液態者直接稱取），置於100 mL分解管中，加入7 mL濃硫酸及0.3 g水楊酸，以試管振盪器混合之，靜置隔夜（需將分解管封口或加蓋以免吸收氨氣）。

5.3.2隔天加入約0.3 g硫代硫酸鈉。將分解管置於高溫加熱分解爐中，先以約100℃加熱，此時會產生泡沫，若產生過多泡沫量，可先自分解爐上取出冷卻，避免泡沫衝出管口，再置於分解爐上繼續加熱，至不產生泡沫時，以每20～30分鐘升溫50℃之速度增溫至350℃，在350℃溫度下，加熱直至固體分解（約需3小時）成醬油色為止，期間須注意勿使分解樣品液變乾。

5.3.3取出放置冷卻，加2 mL 30%過氧化氫，再置於分解爐中，加熱直至樣品液澄清為止。若所加之過氧化氫消耗殆盡（約20分鐘），樣品仍未澄清，則重覆此步驟，直至樣品液呈現淡黃至白色為止（約1～1.5小時）。

5.3.4取出於室溫下冷卻，再加入約40 mL試劑水，以使其釋出部分稀釋熱，待冷卻至室溫後，移入50 mL定量瓶中，以試劑水稀釋定量，混合均勻，以濾紙過濾，濾液則進行氮之測定。

5.4測定：

5.4.1利用氮蒸餾裝置，將盛有10 mL 2%硼酸吸收液之三角瓶，置於冷凝管下，並將冷凝管端浸入2%硼酸吸收液內。正確量取5 mL樣品分解液於蒸餾瓶中，並加入10 mL 10 M氫氧化鈉溶液，再進行加熱蒸餾。待蒸餾瓶中滴下第一滴餾出液起，計時7分鐘後，取出三角瓶。

5.4.2餾出液（綠色）以0.01 N硫酸滴定溶液滴定至與原硼酸吸收液相同之顏色（紫或紫紅色，可用pH meter測到原液pH），並記錄滴定毫升數。另對試劑水、樣品空白溶液及250 mg/L銨標準液進行定量，並記錄其滴定毫升數。

6.結果處理

6.1水分校正係數θ1＝(W2-W0)/(W1-W0)

W0：含蓋坩鍋或稱量瓶空重(g)

W1：含蓋坩鍋或稱量瓶及70℃烘乾樣品重(g)

W2：含蓋坩鍋或稱量瓶及105℃烘乾樣品重(g)

|  |  |
| --- | --- |
| 6.2回收率(%)＝ | (V1-V2)×0.01×14.01×100 |
| 250×(V3/1000)×(14.01/18.04) |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 6.3樣品全氮含量(%)＝ | (V4-V5)×0.01×14.01×0.001 | × | 100 | × | 50 | × | 1 | ×100 |
| Wt | 回收率 | V6 | θ1 |

V1：250 mg/L銨標準液滴定體積(mL)

V2：試劑水滴定體積(mL)

V3：蒸餾用250 mg/L銨標準液體積(mL)

V4：樣品分解液滴定體積(mL)

V5：樣品空白溶液滴定體積(mL)

V6：蒸餾所用樣品分解液體積(mL)

Wt：稱取樣品重(g)

7.品質管制

7.1空白分析：每10個樣品或每一批次（當次樣品少於10個時）至少執行一空白樣品分析。

7.2重複分析：每批次或每10個肥料樣品隨機抽一個樣品做2重複分析，重複分析所得相對差異百分比(RPD)應小於10%，或符合管制圖之規定。

8.注意事項：蒸餾時用變壓器調節電壓大小，勿使蒸汽過強以致硼酸溫度過高（以不使硼酸溶液之溫度超過25℃為宜）。

(二)全磷酐

1.適用範圍：有機質肥料中全磷酐含量之測定。

2.方法概要：有機質肥料經二酸（硝酸與過氯酸）分解後，利用鉬黃法或感應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP-AES）檢測並換算有機質肥料中全磷酐含量。

3.儀器與設備

3.1烘箱：附排氣設備自動控溫，可維持溫度70℃±2℃及105℃±5℃者。

3.2分析天平：解析度0.0001g。

3.3高溫加熱分解爐：自動控溫，可維持溫度180℃±5℃者。

3.4分光光度計。

3.5感應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP-AES）。

3.6分析篩：35 mesh。

3.7坩鍋或稱量瓶：附蓋，玻璃或陶瓷材質。

3.8乾燥器：內部放置之乾燥劑使用無水氯化鈣或樹脂。

3.9分解管：100 mL。

3.10定量瓶：50 mL、100 mL、1000 mL。

3.11吸量管：5 mL、10 mL、20mL（球型及刻度吸管）。

3.12分注器：10 mL。

3.13濾紙：Whatman No.42或相同規格之濾紙。

3.14磨碎機。

4.試劑：所有試劑如未另有說明，必須是分析試藥級以上之等級。若須使用其他等級試藥，在使用前必須要確認該試劑的純度足夠高，干擾物最少，使檢測結果的準確度不致降低。

4.1試劑水：電阻大於等於18 MΩ-cm之純水。

4.2二酸分解液：濃硝酸（HNO3，65%）及濃過氯酸（HClO4，70-72%）以體積比5：1混合，貯存於棕色玻璃瓶中備用。

4.3 3 M鹽酸溶液：取約500 mL試劑水，加入1000 mL定量瓶中，正確量取250 mL濃鹽酸（HCl，37%），加入定量瓶中，混合均勻，加試劑水至近刻度，待冷卻至室溫，以試劑水定量。

4.4 3.5 M硫酸溶液：取約500 mL試劑水，加入1000 mL定量瓶中，正確量取194 mL濃硫酸（H2SO4，98%），加入定量瓶中，混合均勻，加試劑水至近刻度，待冷卻至室溫，以試劑水定量。

4.5 1000 mg/L磷標準液：正確稱取105℃烘乾4小時之磷酸二氫鉀（KH2PO4）4.3871 g，先以試劑水溶解後，加入25 mL 3.5 M硫酸溶液，再倒入1000 mL定量瓶中，以試劑水定量。亦可使用市售之ICP分析級磷標準液。

4.6 50 mg/L磷標準液：正確量取5.0 mL 1000 mg/L磷標準液，以試劑水定量至100 mL。亦可依實驗室實際操作條件調整磷標準液濃度。

4.7硝酸-釩酸-鉬酸呈色劑（鉬黃法試劑）：稱取鉬酸銨（ammonium molybdate，(NH4)6Mo7O24.4H2O）25 g溶解於400 mL試劑水中，此為A液。溶解偏釩酸銨（ammonium metavanadate，NH4VO3）1.25 g於300 mL煮沸之試劑水中，冷卻後再加入250 mL濃硝酸（HNO3，65%），待冷，此為B液。將B液倒入1000 mL定量瓶中，再將A液倒入混合，以試劑水定量。

5.步驟

5.1樣品乾燥及粉碎：有機質肥料樣品在70℃下烘乾至恆重，以磨碎機磨碎，並通過35 mesh篩網，再在70℃下烘乾至恆重。

5.2水分校正：取乾淨坩鍋或稱量瓶，置於烘箱內，以105℃烘乾4小時，移至乾燥器內冷卻至少45分鐘，稱取坩鍋或稱量瓶空重(W0)。取於70℃烘乾、磨碎並過35 mesh篩網之樣品約2 g，置於坩鍋或稱量瓶中，並加蓋稱重得(W1)，再置入105℃烘箱中，烘乾24小時。取出，置入乾燥器中，待冷卻後稱重，得樣品烘乾重(W2)。

5.3樣品分解

5.3.1將5.1處理過之樣品在70℃下，烘乾4小時，移入乾燥器內，冷卻至室溫，正確稱取樣品0.400 g（液態者直接稱取），置於100 mL分解管中，加入二酸分解液6.0 mL，混合均勻，靜置隔夜。

5.3.2隔天將分解管置於高溫加熱分解爐中，緩慢加熱至180℃，不可超過此溫度，持續加熱至澄清狀態。此步驟所需時間長短不一，少則1天，多則數天，需至澄清狀態才可；若無法達到澄清狀態，則至少需待分解管底部之殘餘物變白或變黃為止。

5.3.3待分解完成後，取出放置冷卻，再加入5 mL 3 M鹽酸溶液，混合均勻後，再置於分解爐上加熱至180℃，使棕色氣體消失為止。

5.3.4完成分解處理後，取出放置冷卻，將分解管內澄清液倒入50 mL定量瓶中，以試劑水洗滌分解管多次，一起收集於定量瓶中，以試劑水定量，再以濾紙過濾。另對試藥作樣品空白試驗。

5.4測定

5.4.1鉬黃法

(1)檢量線製作：分別正確量取0、2.0、4.0、6.0、8.0與10.0 mL 50 mg/L磷標準液，加入6個50 mL定量瓶中，加約20 mL試劑水，再加入10 mL硝酸-釩酸-鉬酸呈色劑，混合後，以試劑水定量，混合均勻，其濃度分別為0、2.0、4.0、6.0、8.0及10.0 mg/L，靜置20分鐘後，在420 nm波長下測定其吸光度（此試劑包括水之添加順序不可更改），製作磷標準檢量線。亦可依實驗室實際操作條件調整。

(2)正確量取5.0 mL樣品分解液置於50 mL定量瓶中，依上述檢量線標準液製作程序，製備待測樣品液，在420 nm波長下測定其吸光度。另對樣品空白溶液進行測定，並記錄其吸光度。

5.4.2感應耦合電漿原子發射光譜儀法

(1)檢量線製作：正確量取0、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0及20.0 mL 1000 mg/L磷標準液，分別加入7個100 mL定量瓶中，再加入2.5 mL濃鹽酸後，以試劑水稀釋定量，其磷濃度分別為0、10.0、20.0、40.0、80.0、100.0及200.0 mg/L。亦可依實驗室實際操作條件調整。

(2)將上述配製之檢量線標準液以感應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP-AES）測定，繪製磷濃度與訊號強度之檢量線。

(3)取適量樣品分解液，以感應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP-AES）測定磷濃度，並對樣品空白溶液進行測定。

6.結果處理

6.1水分校正係數θ1＝(W2-W0)/(W1-W0)

W0：含蓋坩鍋或稱量瓶空重(g)

W1：含蓋坩鍋或稱量瓶及70℃烘乾樣品重(g)

W2：含蓋坩鍋或稱量瓶及105℃烘乾樣品重(g)

6.2鉬黃法

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 樣品全磷濃度(g/kg)＝ | (A–B)×V1×V2×f | × | 1 |
| W×V3×1000 | θ1 |

樣品全磷酐含量(%)＝樣品全磷濃度(g/kg)/10×142/62

A：樣品分解液磷濃度(mg/L)。

B：樣品空白溶液磷濃度(mg/L)

f：稀釋倍數

V1：樣品分解液定量體積(mL)

V2：樣品分解液呈色定量體積(mL)

V3：樣品分解液呈色量取體積(mL)

W：稱取樣品重(g)

6.3感應耦合電漿原子發射光譜儀法

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 樣品全磷濃度(mg/kg)＝ | (A-B)×V×1000×f | × | 1 |
| W×1000 | θ1 |

樣品全磷酐含量(%)＝樣品全磷濃度(mg/kg)/10000×142/62

A：樣品分解液磷濃度(mg/L)

B：樣品空白溶液磷濃度(mg/L)。

V：樣品分解液定量體積(mL)

f：稀釋倍數

W：稱取樣品重(g)

7.品質管制

7.1檢量線製作：每批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。

7.2檢量線查核：完成檢量線製作後，必須以另一不同來源或不同批號之標準品配製一接近檢量線中間濃度之查核標準液。又每批次分析結束或每隔20個樣品，亦必須以該溶液進行檢量線查核。其相對誤差值應在±20%以內。

7.3空白樣品分析：每10個樣品或每一批次（當次樣品少於10個時）至少執行一空白樣品分析。空白分析值應小於二倍方法偵測極限。

7.4重複樣品分析：每10個樣品或每一批次（當次樣品少於10個時）至少執行一個重複樣品分析，其相對差異百分比應小於10%，或符合管制圖之規定。

7.5查核樣品分析：每10個樣品或每一批次（當次樣品少於10個時）至少執行一個查核樣品分析，其回收率應介於80%～120%之間，或符合管制圖之規定。

7.6添加樣品分析：每10個樣品或每一批次（當次樣品少於10個時)至少執行一個添加標準品分析，其回收率應介於80%～120%之間，或符合管制圖之規定。

7.7樣品之濃度若大於檢量線之檢測範圍時，應將樣品稀釋後再行測定。

8.注意事項

8.1使用感應耦合電漿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，其發生原因及解決方式請參考ICP操作手冊。

8.2製作檢量線標準液時，應再添加適當種類和體積的酸液，以使該校正標準液與消化樣品之基質相近。可參見環保署公告之「感應耦合電漿原子發射光譜法（NIEA M104.01C）」。

(三)全氧化鉀

1.適用範圍：有機質肥料中全氧化鉀含量之測定。

2.方法概要：有機質肥料經二酸（硝酸與過氯酸）分解後，利用火焰光光度計或感應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP-AES）檢測並換算有機質肥料中全氧化鉀含量。

3.儀器與設備

3.1烘箱：附排氣設備自動控溫，可維持溫度70℃±2℃及105℃±5℃者。

3.2分析天平：解析度0.0001 g。

3.3高溫加熱分解爐：自動控溫，可維持溫度180℃±5℃者。

3.4火焰光度計。

3.5感應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP-AES）。

3.6分析篩：35 mesh。

3.7坩鍋或稱量瓶：附蓋，玻璃或陶瓷材質。

3.8乾燥器：內部放置之乾燥劑使用無水氯化鈣或樹脂。

3.9分解管：100 mL。

3.10定量瓶：50 mL、100 mL、200 mL、1000 mL。

3.11吸量管：5 mL、10 mL（球型及刻度吸管）。

3.12分注器：10 mL。

3.13濾紙：Whatman No.42或相同規格之濾紙。

3.14磨碎機。

4.試劑：所有試劑如未另有說明，必須是分析試藥級以上之等級。若須使用其他等級試藥，在使用前必須要確認該試劑的純度足夠高，干擾物最少，使檢測結果的準確度不致降低。

4.1試劑水：電阻大於等於18 MΩ-cm之純水。

4.2二酸分解液：濃硝酸（HNO3，65%）及濃過氯酸（HClO4，70-72%）以體積比5：1混合，貯存於棕色玻璃瓶中備用。

4.3 3 M鹽酸溶液：取約500 mL試劑水，加入1000 mL定量瓶中，正確量取250 mL濃鹽酸（HCl，37%），加入定量瓶中，混合均勻，加試劑水至近刻度，待冷卻至室溫，以試劑水定量。

4.4 1000 mg/L鉀標準液：正確稱取105℃烘乾4小時之氯化鉀（KCl）1.9068 g或硫酸鉀（K2SO4）2.2284 g溶解於水，倒入1000 mL定量瓶中，以試劑水定量。亦可使用市售之ICP分析級鉀標準液。

5.步驟

5.1樣品乾燥及粉碎：有機質肥料樣品在70℃下烘乾至恆重，以磨碎機磨碎，並通過35 mesh篩網，再在70℃下烘乾至恆重。

5.2水分校正：取乾淨坩鍋或稱量瓶，置於烘箱內，以105℃烘乾4小時，移至乾燥器內冷卻至少45分鐘，稱取坩鍋或稱量瓶空重(W0)。取於70℃烘乾、磨碎並過35 mesh篩網之樣品約2 g，置於坩鍋或稱量瓶中，並加蓋稱重得(W1)，再置入105℃烘箱中，烘乾24小時。取出，置入乾燥器中，待冷卻後稱重，得樣品烘乾重(W2)。

5.3樣品分解

5.3.1將5.1處理過之樣品在70℃下，烘乾4小時，移入乾燥器內，冷卻至室溫，正確稱取樣品0.400 g（液態者直接稱取），置於100 mL分解管中，加入二酸分解液6.0 mL，混合均勻，靜置隔夜。

5.3.2隔天將分解管置於高溫加熱分解爐中，緩慢加熱至180℃，不可超過此溫度，持續加熱至澄清狀態。此步驟所需時間長短不一，少則1天，多則數天，需至澄清狀態才可；若無法達到澄清狀態，則至少需待分解管底部之殘餘物變白或變黃為止。

5.3.3待分解完成後，取出放置冷卻，再加入5 mL 3 M鹽酸溶液，混合均勻後，再置於分解爐上加熱至180℃，使棕色氣體消失為止。

5.3.4完成分解處理後，取出放置冷卻，將分解管內澄清液倒入50 mL定量瓶中，以試劑水洗滌分解管多次，一起收集於定量瓶中，以試劑水定量，再以濾紙過濾。另對試藥作樣品空白試驗。

5.4測定

5.4.1火焰光度計法

(1)檢量線製作：正確量取0、1.6、3.2、4.8、6.4、8.0及9.6 mL 1000 mg/L鉀標準液，分別加入7個200 mL定量瓶中，再加入5.0 mL濃鹽酸後，以試劑水稀釋定量，其鉀濃度分別為0、8、16、24、32、40、48 mg/L。亦可依實驗室實際操作條件調整。

(2)將上述配製之檢量線標準液以火焰光度計測定，繪製鉀濃度與訊號強度之檢量線。

(3)取適量樣品分解液，以火焰光度計測定鉀濃度，並對樣品空白溶液進行測定。

5.4.2感應耦合電漿原子發射光譜儀法

(1)檢量線製作：正確量取0、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0及20.0 mL 1000 mg/L鉀標準液，分別加入7個100 mL定量瓶中，再加入2.5 mL濃鹽酸後，以試劑水稀釋定量，其鉀濃度分別為0、10.0、20.0、40.0、80.0、100.0及200.0 mg/L。亦可依實驗室實際操作條件調整。

(2)將上述配製之檢量線標準液以感應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP-AES）測定，繪製鉀濃度與訊號強度之檢量線。

(3)取適量樣品分解液，以感應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP-AES）測定鉀濃度，並對樣品空白溶液進行測定。

6.結果處理

6.1水分校正係數θ1＝(W2-W0)/(W1-W0)

W0：含蓋坩鍋或稱量瓶空重(g)

W1：含蓋坩鍋或稱量瓶及70℃烘乾樣品重(g)

W2：含蓋坩鍋或稱量瓶及105℃烘乾樣品重(g)

6.2火焰光光度計法

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 樣品全鉀濃度(g/kg)＝ | (A–B)×V×f | × | 1 |
| W×1000 | θ1 |

樣品全氧化鉀含量(%)＝樣品全鉀濃度(g/kg)/10×94/78

A：樣品分解液鉀濃度(mg/L)。

B：樣品空白溶液鉀濃度(mg/L)

V：樣品分解液定量體積(mL)

f：稀釋倍數

W：稱取樣品重(g)

6.3感應耦合電漿原子發射光譜儀法

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 樣品全鉀濃度(mg/kg)＝ | (A-B)×V×1000×f | × | 1 |
| W×1000 | θ1 |

樣品全氧化鉀含量(%)＝樣品全鉀濃度(mg/kg)/10000×94/78

A：樣品分解液鉀濃度(mg/L)。

B：樣品空白溶液鉀濃度(mg/L)

V：樣品分解液定量體積(mL)

f：稀釋倍數

W：稱取樣品重(g)

7.品質管制

7.1檢量線製作：每批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。

7.2檢量線查核：完成檢量線製作後，必須以另一不同來源或不同批號之標準品配製一接近檢量線中間濃度之查核標準液。又每批次分析結束或每隔20個樣品，亦必須以該溶液進行檢量線查核。其相對誤差值應在±20%以內。

7.3空白樣品分析：每10個樣品或每一批次（當次樣品少於10個時）至少執行一空白樣品分析。空白分析值應小於二倍方法偵測極限。

7.4重複樣品分析：每10個樣品或每一批次（當次樣品少於10個時）至少執行一個重複樣品分析，其相對差異百分比應小於10%，或符合管制圖之規定。

7.5查核樣品分析：每10個樣品或每一批次（當次樣品少於10個時）至少執行一個查核樣品分析，其回收率應介於80%～120%之間，或符合管制圖之規定。

7.6添加樣品分析：每10個樣品或每一批次（當次樣品少於10個時）至少執行一個添加標準品分析，其回收率應介於80%～120%之間，或符合管制圖之規定。

7.7樣品之濃度若大於檢量線之檢量範圍時，應將樣品稀釋後再行測定。

8.注意事項

8.1使用感應耦合電漿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，其發生原因及解決方式請參考ICP操作手冊。

8.2製作檢量線標準液時，應再添加適當種類和體積的酸液，以使該校正標準液與消化樣品之基質相近。可參見環保署公告之「感應耦合電漿原子發射光譜法(NIEA M104.01C)**」。**

(四)有機質

1.適用範圍：有機質肥料中有機質含量之測定。

2.方法概要：將有機質肥料樣品經高溫灰化後，測定減少量，即為有機質含量。

3.儀器與設備

3.1烘箱：自動控溫，附排氣設備，可維持溫度70℃±2℃及105℃±5℃者。

3.2分析天平：解析度0.001 g。

3.3高溫灰化爐：自動控溫，可維持溫度600℃±30℃者。

3.4分析篩：35 mesh。

3.5坩鍋：附蓋，陶瓷材質。

3.6乾燥器：內部放置之乾燥劑使用無水氯化鈣或樹脂。

3.7磨碎機。

4.試劑：無。

5.步驟

5.1樣品乾燥及粉碎：樣品在70℃下烘乾至恆重，以磨碎機磨碎，並通過35 mesh篩網，再在70℃下烘乾至恆重。

5.2去除水分：取乾淨坩鍋，置於烘箱內，以105℃烘乾4小時，移至乾燥器內冷卻至少45分鐘，稱取坩鍋空重(W0)。取於70℃烘乾、磨碎並過35 mesh篩網之樣品約2 g（液態者直接稱取）置於坩鍋中，加蓋後置入105℃烘箱中，烘乾24小時。取出，置入乾燥器中，待冷卻後稱重(W1)。

5.3樣品灰化：將前項經105℃烘乾後之樣品置入高溫灰化爐內以階段加溫的方式（如先在250℃恆溫2小時，再緩慢升溫至600℃，恆溫4小時）加熱灰化，待降溫至約100℃後，取出置於乾燥器內，待冷卻後稱重(W2)。

6.結果處理

樣品有機質含量(%)＝

*W0*：含蓋坩鍋空重(g)

*W1*：105℃烘乾後之含蓋坩鍋及肥料重(g)

*W2*：600℃灰化後之含蓋坩鍋及灰分重(g)

7.品質管制：每批次或每10個肥料樣品隨機抽一個樣品做2重複分析，其相對差異百分比(RPD)應小於10%，或符合管制圖之規定。

二、有機質肥料有害成分（含登記有機質成分之肥料）

(一)鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅

1.適用範圍：有機質肥料中重金屬鎘、鉻、銅、鎳、鉛及鋅含量之測定。

2.方法概要：有機質肥料經二酸（硝酸與過氯酸）分解後，利用感應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP-AES）檢測有機質肥料中重金屬鎘、鉻、銅、鎳、鉛及鋅含量。

3.儀器與設備

3.1烘箱：附排氣設備自動控溫，可維持溫度70℃±2℃及105℃±5℃者。

3.2分析天平：解析度0.0001 g。

3.3高溫加熱分解爐：自動控溫，可維持溫度180℃±5℃者。

3.4火焰光度計。

3.5感應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP-AES）。

3.6分析篩：35 mesh。

3.7坩鍋或稱量瓶：附蓋，玻璃或陶瓷材質。

3.8乾燥器：內部放置之乾燥劑使用無水氯化鈣或樹脂。

3.9分解管：100 mL。

3.10定量瓶：50 mL、100 mL、200 mL、1000 mL。

3.11吸量管：5 mL、10 mL（球型及刻度吸管）。

3.12分注器：10 mL。

3.13濾紙：Whatman No.42或相同規格之濾紙。

3.14磨碎機：能避免重金屬鎘、鉻、銅、鎳、鉛及鋅污染之純鈦製刀具或相同功能之刀具。

4.試劑：所有試劑如未另有說明，必須是分析試藥級以上之等級。若須使用其他等級試藥，在使用前必須要確認該試劑的純度足夠高，干擾物最少，使檢測結果的準確度不致降低。

4.1試劑水：電阻大於等於18 MΩ-cm之純水。

4.2二酸分解液：濃硝酸（HNO3，65%）及濃過氯酸（HClO4，70-72%）以體積比5：1混合，貯存於棕色玻璃瓶中備用。

4.3 3 M鹽酸溶液：取約500 mL試劑水，加入1000 mL定量瓶中，正確量取250 mL濃鹽酸（HCl，37%），加入定量瓶中，混合均勻，加試劑水至近刻度，待冷卻至室溫，以試劑水定量。

4.4鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅等6項重金屬1000 mg/L標準液：使用市售之ICP分析級標準液。

4.5鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅等6項重金屬100 mg/L、10.0 mg/L、1.0 mg/L標準液：以試劑水稀釋定量配製。

5.步驟

5.1樣品乾燥及粉碎：有機質肥料樣品在70℃下烘乾至恆重，以磨碎機磨碎，並通過35 mesh篩網，再在70℃下烘乾至恆重。

5.2水分校正：取乾淨坩鍋或稱量瓶，置於烘箱內，以105℃烘乾4小時，移至乾燥器內冷卻至少45分鐘，稱取坩鍋或稱量瓶空重(W0)。取於70℃烘乾、磨碎並過35 mesh篩網之樣品約2 g，置於坩鍋或稱量瓶中，並加蓋稱重得(W1)，再置入105℃烘箱中，烘乾24小時。取出，置入乾燥器中，待冷卻後稱重，得樣品烘乾重(W2)。

5.3樣品分解

5.3.1將5.1處理過之樣品在70℃下，烘乾4小時，移入乾燥器內，冷卻至室溫，正確稱取樣品0.400 g（液態者直接稱取），置於100 mL分解管中，加入二酸分解液6.0 mL，混合均勻，靜置隔夜。

5.3.2隔天將分解管置於高溫加熱分解爐中，緩慢加熱至180℃，不可超過此溫度，持續加熱至澄清狀態。此步驟所需時間長短不一，少則1天，多則數天，需至澄清狀態才可；若無法達到澄清狀態，則至少需待分解管底部之殘餘物變白或變黃為止。

5.3.3待分解完成後，取出放置冷卻，再加入5 mL 3 M鹽酸溶液，混合均勻後，再置於分解爐上加熱至180℃，使棕色氣體消失為止。

5.3.4完成分解處理後，取出放置冷卻，將分解管內澄清液倒入50 mL定量瓶中，以試劑水洗滌分解管多次，一起收集於定量瓶中，以試劑水定量，再以濾紙過濾。另對試藥作樣品空白試驗。

5.4測定

5.4.1檢量線製作：正確量取適量重金屬標準液，加入適當種類及體積酸液，使檢量線標準液與樣品分解液基質相近，配製各重金屬檢量線標準液。附表列出檢量線製作範例供參考，亦可依實驗室實際操作條件調整。

5.4.2將配製之檢量線標準液以感應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP-AES）測定，繪製各重金屬濃度與訊號強度之檢量線。再進行樣品分解液及樣品空白溶液之測定。

附表、6個100 mL定量瓶中各重金屬標準液取用濃度、量取體積及其最終濃度

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 檢量線 | 空白 | 第一點 | 第二點 | 第三點 | 第四點 | 第五點 |
| 鎘 | 最終濃度(mg/L) | 0 | 0.02 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 1 |
| 取用濃度 | 0 | 1.0 mg/L | 10.0 mg/L |
| 量取體積 | 0 | 2 mL | 5 mL | 10 mL | 5 mL | 10 mL |
| 鉻 | 最終濃度(mg/L) | 0 | 0.5 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 取用濃度 | 0 | 10.0 mg/L | 100 mg/L |
| 量取體積 | 0 | 5 mL | 10 mL | 2 mL | 3 mL | 4 mL |
| 銅 | 最終濃度(mg/L) | 0 | 0.5 | 2 | 4 | 8 | 16 |
| 取用濃度 | 0 | 10.0 mg/L | 100 mg/L |
| 量取體積 | 0 | 5 mL | 2 mL | 4 mL | 8 mL | 16 mL |
| 鎳 | 最終濃度(mg/L) | 0 | 0.5 | 2 | 4 | 8 | 10 |
| 取用濃度 | 0 | 10.0 mg/L | 100 mg/L |
| 量取體積 | 0 | 5 mL | 2 mL | 4 mL | 8 mL | 10 mL |
| 鉛 | 最終濃度(mg/L) | 0 | 0.5 | 2 | 4 | 8 | 16 |
| 取用濃度 | 0 | 10.0 mg/L | 100 mg/L |
| 量取體積 | 0 | 5 mL | 2 mL | 4 mL | 8 mL | 16 mL |
| 鋅 | 最終濃度(mg/L) | 0 | 0.5 | 2 | 4 | 8 | 12 |
| 取用濃度 | 0 | 10.0 mg/L | 100 mg/L |
| 量取體積 | 0 | 5 mL | 2 mL | 4 mL | 8 mL | 12 mL |
| 在各定量瓶中皆加入10 mL 3 M鹽酸溶液，以試劑水定量至100 mL |

6.結果處理

6.1水分校正係數θ1＝(W2-W0)/(W1-W0)

W0：含蓋坩鍋或稱量瓶空重(g)

W1：含蓋坩鍋或稱量瓶及70℃烘乾樣品重(g)

W2：含蓋坩鍋或稱量瓶及105℃烘乾樣品重(g)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 6.2樣品各重金屬含量(mg/kg)= | (A-B)×V×1000×f | × | 1 |
| W×1000 | θ1 |

A：樣品分解液各重金屬濃度(mg/L)

B：樣品空白溶液各重金屬濃度(mg/L)

V：樣品分解液定量體積(mL)

f：稀釋倍數

W：稱取樣品重(g)

7.品質管制

7.1檢量線製作：每批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。

7.2檢量線查核：完成檢量線製作後，必須以另一不同來源或不同批號之標準品配製一接近檢量線中間濃度之查核標準液進行檢量線查核。又每批次分析結束或每隔20個樣品，亦必須以該溶液進行檢量線查核，其相對誤差值應在±20%以內。

7.3空白樣品分析：每10個樣品或每批次（當次樣品少於10個時）至少執行一空白樣品分析，空白分析值可應小於二倍方法偵測極限。

7.4重複樣品分析：每10個樣品或每批次（當次樣品少於10個時）至少執行一個重複樣品分析，其相對差異百分比應小於20%，或符合管制圖之規定。

7.5查核溶液分析：每10個樣品或每批次（當次樣品少於10個時）至少執行一個查核樣品分析，其回收率應介於80%～120%之間，或符合管制圖之規定。

7.6添加樣品分析：每10個樣品或每批次（當次樣品少於10個時）至少執行一個添加樣品分析，其回收率應介於80%～120%之間，或符合管制圖之規定。

8.注意事項

8.1使用感應耦合電漿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，其發生原因及解決方式請參考ICP操作手冊。

8.2製作檢量線標準液時，應再添加適當種類和體積的酸液，以使該校正標準液與消化樣品之基質相近。可參見環保署公告之「感應耦合電漿原子發射光譜法(NIEA M104.01C)**」。**

8.3檢量線的濃度範圍應力求適當，亦即其最高濃度不得超過檢量線性的上限濃度值。另亦需利用適當的品質管制樣品，來檢查所建立檢量線是否仍然適用。

8.4將所配製之檢量線標準液倒入鐵氟龍、聚乙烯或聚丙烯材質製的瓶子中儲存。特別對低濃度者（＜1 mg/L），使用前必須確認其穩定狀態。當標準液保存超過有效期限，其濃度可能發生改變，此時必須重新予以配製。

**三、有機質肥料限制事項（含登記有機質成分之肥料）**

(一)水分

1.適用範圍：有機質肥料中水分之測定。

2.方法概要：在一定溫度（105℃）及時間（24小時）之條件下，測定有機質肥料烘乾後減少之重量，即為水分含量。

3.儀器與設備

3.1烘箱：自動控溫，附排氣設備，可維持溫度105℃±5℃者。

3.2分析天平：解析度0.01 g。

3.3坩鍋或稱量瓶：附蓋，玻璃或陶瓷材質。

3.4乾燥器：內部放置之乾燥劑使用無水氯化鈣或樹脂。

3.5磨碎機。

4.試劑：無。

5.步驟

5.1取乾淨附蓋坩鍋或稱量瓶置於烘箱內，以105℃烘乾4小時，蓋上蓋子移置乾燥器內，冷卻至少45分鐘後，量稱坩鍋或稱量瓶空重(*W*0)。稱取約10 g肥料置入坩鍋中，量稱加蓋坩鍋或稱量瓶及肥料重(*W*1)。

5.2將盛有樣品之坩鍋或稱量瓶放入烘箱內，以105℃之溫度烘乾至重量變化不超過0.01 g之恆重（約24小時以上）後，取出含肥料樣品之坩鍋或稱量瓶加蓋於乾燥器中冷卻至少45分鐘。旋即正確量稱烘乾後含肥料樣品之坩鍋或稱量瓶重(*W*2)。

6.結果處理

水分含量(%)＝

*W*0：含蓋坩鍋或稱量瓶空重(g)

*W*1：含蓋坩鍋或稱量瓶及含水肥料重(g)

*W*2：含蓋坩鍋或稱量瓶及烘乾肥料重(g)

7.品質管制：每批次（未滿10個樣品）或每10個肥料樣品隨機抽1個樣品做2重複分析，重複分析所得相對差異百分比(RPD)應小於10%，或符合管制圖之規定。

(二) pH值

1.適用範圍：有機質肥料pH值之測定。

2.方法概要：固態有機質肥料樣品及試劑水以重量比1：5混合均勻，利用pH測定儀測定樣品之pH值；液態則直接利用pH測定儀測定之。

3.儀器與設備

3.1烘箱：自動控溫，附排氣設備，可維持溫度70℃±2℃者。

3.2分析天平：解析度0.01 g。

3.3 pH測定儀：具有自動溫度補償功能，可讀至0.01。

3.4標準溫度計：刻度0.1℃。

3.5分注器：50 mL。

3.6玻棒。

3.7塑膠燒杯：100 mL。

3.8乾燥器：內部放置之乾燥劑使用無水氯化鈣或樹脂。

3.9磨碎機。

4.試劑

4.1試劑水：電阻應大於18 MΩ-cm。

4.2標準緩衝液（pH 1、4、7、10、13）：市售緩衝溶液。

4.3工作緩衝溶液：由標準緩衝液分裝之工作緩衝溶液，標示分裝日期及使用期限（分裝後7天）。

5.步驟

5.1儀器查核：pH測定儀以pH 4、7、10標準緩衝液校正，若樣品測值超出此範圍者，則再以pH 1或pH 13標準緩衝液校正。取適量緩衝溶液於燒杯中，依儀器操作手冊校正步驟進行校正。再以另一來源標準緩衝液（工作緩衝溶液），查核其pH值。pH測定儀之溫度探棒應每3個月以標準溫度計進行校正，誤差不大於±0.5℃，並記錄之。

5.2固態樣品製備及pH值測定：有機質肥料樣品在70℃下烘乾至恆重，以磨碎機磨碎，並通過35 mesh篩網，再在70℃下烘乾4小時，移入乾燥器內冷卻至室溫，正確稱取樣品10.00 g，置於100 mL燒杯內，加入50 mL試劑水，以玻棒攪拌均勻後，靜置60分鐘，其間攪拌2-3次，測定前再行攪拌，以pH測定儀測定。

5.3液態樣品製備及pH值測定：測定前先將樣品充分混合搖勻，倒取約50 mL置於100 mL塑膠燒杯中，再以pH測定儀測定。

6.結果處理：讀取pH值，並記錄之。

7.品質管制

7.1每批次或每10個樣品隨機抽一個樣品做2重複分析。

7.2重複分析所得相對差異百分比(RPD)應小於10%，或符合品質管制圖之規定。

7.3每批樣品量測前必須以標準緩衝液查核；連續量測10個樣品後，須再量測查核液確保穩定度，其測值需在±0.05以內。

7.4校正參數須符合零電位pH值：6.5～7.45、斜率：-56～-61（mV/pH）。

8.注意事項

8.1樣品pH值太高或太低均容易造成測定值的誤差，當樣品pH值大於10時，測定值容易偏低，可用低鈉誤差（Low-sodium-error）電極來降低誤差。樣品pH值小於1時，則測定值容易偏高。

8.2溫度對pH測定之影響：pH測定儀之電極電位輸出隨溫度而改變，可由溫度補償裝置校正；水解離常數及電解質之離子平衡隨溫度而異，樣品pH值因而改變，故測定時應同時記錄水溫。

8.3當電極被雜質披覆時，將造成測定誤差。如電極被油脂類物質披覆而不易沖洗掉，可以(1)使用超音波洗淨機洗淨、(2)用清潔劑洗淨後再用清水沖洗數次，使電極底部三分之一部份浸泡於1：10鹽酸溶液中，最後再用水完全潤溼、(3)依製造廠商之說明清洗。

(三)電導度值

1.適用範圍：有機質肥料導電度值之測定。

2.方法概要：固態有機質肥料樣品及試劑水以重量比1：5混合均勻，以真空抽取過濾，用導電度計測定濾液之導電度(EC)值；液態則直接用導電度計測定之。

3.儀器與設備

3.1烘箱：自動控溫，附排氣設備，可維持溫度70℃±2℃者。

3.2分析天平：解析度0.01 g。

3.3真空幫浦。

3.4導電度計：附溫度補償功能。

3.5玻棒。

3.6塑膠燒杯：100 mL。

3.7分注器：50 mL。

3.8濾紙：Whatman No.1或相同規格之濾紙。

3.9抽氣瓶：500 mL。

3.10抽氣漏斗。

3.11玻璃平底試管。

3.12乾燥器：內部放置之乾燥劑使用無水氯化鈣或樹脂。

3.13磨碎機。

4.試劑

4.1試劑水：電阻大於等於18 MΩ-cm之純水。

4.2 0.01 N氯化鉀標準液：市售電導度標準液。

5.步驟

5.1儀器查核：取適量0.01 N氯化鉀標準液，加入燒杯中，依儀器操作手冊校正步驟進行校正。再以另一來源0.01 N氯化鉀標準液，查核其EC。

5.2固態樣品製備及EC值測定：有機質肥料樣品在70℃下烘乾至恆重，以磨碎機磨碎，並通過35 mesh篩網，再在70℃下烘乾4小時，移入乾燥器內冷卻至室溫，正確稱取樣品10.00 g，置於100 mL塑膠燒杯內，加入50 mL試劑水，以玻棒攪拌均勻後，靜置60分鐘，其間攪拌2-3次。將樣品倒入已放置濾紙之抽氣漏斗中，利用真空幫浦抽氣收集濾液於抽氣瓶內。如濾液有混濁現象，需再重新過濾。將所抽出之濾液倒入玻璃平底試管中，再以電導度計測定之。

5.3液態樣品製備及EC值測定：測定前先將樣品充分混合搖勻，倒取適量約50.0 mL置於100 mL塑膠燒杯中，再以電導度計測定之。

6.結果處理：讀取EC值，並記錄之。

7.品質管制

7.1每批次或每10個肥料樣品隨機抽一肥料樣品做2重複樣品分析，重複分析所得相對差異百分比應小於10%，或符合管制圖之規定。

7.2每批樣品量測前必須先以標準液進行儀器查核；連續量測十個樣品後，須再量測查核液確保穩定度，其測值±2%視為符合品質管制。

8.注意事項：電極上附著不潔物時，會造成測定時之誤差，故電極表面需經常依導電度計操作手冊進行清洗以保持乾淨，並且使用前需用0.01 N氯化鉀標準液查核之。