

化粧品及個人清潔用品中含塑膠微粒材質之定性檢測方法

中華民國 106 年 11 月 14 日環署檢字第 1060088596 號公告

自中華民國 107 年 1 月 1 日生效

NIEA M907.00B

一、方法概要

本方法適用於粒徑介於 5 mm 與 0.05 mm 間之塑膠微粒。樣品以溫水分散後，通過 5 mm 之篩網，再以孔徑 0.05 mm 濾片過濾，將殘留於濾片上之固體烘乾後，以傅立葉轉換紅外線光譜儀（Fourier transform infrared spectrometer, FTIR）或拉曼光譜儀（Raman spectrometer）進行樣品定性分析。

二、適用範圍

本方法適用於化粧品及個人清潔用品中包括洗髮用化粧品類、洗臉卸粧用化粧品類、沐浴用化粧品類、香皂類、磨砂膏、牙膏等 6 大類產品含塑膠微粒材質之定性檢測分析。塑膠微粒材質例如：聚乙烯（Polyethylene, PE）、聚丙烯（Polypropylene, PP）、聚對苯二甲酸乙二酯（Polyethylene terephthalate, PET）、聚甲基丙烯酸甲酯（Polymethylmethacrylate, PMMA）、尼龍（Nylon）及聚乳酸（Polylactide, PLA）等，其傅立葉轉換紅外線光譜儀及拉曼光譜儀特徵峰參考位置如表一、表二，傅立葉轉換紅外線光譜儀及拉曼光譜儀特徵峰參考如圖一、二。

三、干擾

- （一） 傅立葉轉換紅外線光譜儀背景量測時，應特別注意在波數 2250 至 2450 cm^{-1} 之間的 IR 吸收狀況。若有強烈吸收，表示設備光學系統或測試環境含有大量二氧化碳，在 1300 至 1800 cm^{-1} 及 3500 至 3800 cm^{-1} 為環境水氣干擾，將嚴重影響儀器的偵測靈敏度。
- （二） 化粧品及個人清潔用品中所添加之無機粉體與界面活性劑等，對紅外線光可能產生吸收干擾。
- （三） FTIR 測試時須要執行背景空白測試，扣除背景水氣、二氧化碳等干擾。
- （四） 因拉曼散射訊號會受螢光干擾，若樣品經過前處理後仍含有螢光，則不建議使用拉曼光譜進行分析，應以傅立葉轉換紅外線光譜進行檢測。
- （五） 以拉曼光譜儀量測且有螢光干擾時，可以選用不同波長的雷射，

來避免拉曼光譜範圍波段的螢光。

- (六) 拉曼光譜提高訊噪比的方法有二，第一種是提高雷射功率，另一種則是增長訊號的積分時間。然而若雷射功率過大使得樣品產生不可逆之破壞，則光譜無法呈現再現性。

四、設備與材料

- (一) 標準測試片：如聚苯乙烯(Polystyrene)可使用儀器內建或外購來確認傅立葉轉換紅外線光譜儀狀況或其他可達到相同功能者。
- (二) 矽晶片：在使用拉曼光譜儀之前，使用晶向平面為<100>之單晶矽來校正儀器或其他可達到相同功能者。
- (三) 塑膠微粒標準品：市售經確認純度之標準品。
- (四) 篩網：不鏽鋼材質、孔徑 5 mm (網目 4 mesh)。
- (五) 濾片：不鏽鋼材質、孔徑 0.05 mm (網目 325 mesh)。
- (六) 洗滌瓶。
- (七) 玻璃瓶：體積約 500 mL。
- (八) 天平：可精秤至 0.01 g。
- (九) 烘箱：能控溫在 50 ~ 60°C。
- (十) 玻璃或金屬攪拌棒。
- (十一) 鑷子：金屬製。
- (十二) 錐形瓶：體積約 500 mL。
- (十三) 乾燥箱：電子式、乾燥皿或其他可達乾燥之功能者。
- (十四) 圓盤：鋁箔材質。
- (十五) 過濾裝置：薄膜式過濾漏斗。
- (十六) 抽氣裝置。
- (十七) 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR)
1. 具有衰減式全反射 (Attenuated Total Reflection, ATR) 偵測方式，ATR 晶體其適用波段須範圍涵蓋 550 至 4000 cm^{-1} 或其他穿透偵測方式亦可。
 2. 掃描波數至少涵蓋 550 至 4000 cm^{-1} 。
 3. 波數解析度應 $\leq 4 \text{ cm}^{-1}$ 。

4. 分析軟體具有圖譜比對功能並能分析個別圖譜之相似度者。

(十八) 拉曼光譜儀 (Raman spectrometer)。

1. 含至少 1 組雷射光源，且搭配適合該雷射光源之分光光柵 (grating) 及濾光片 (filter)，雷射最大輸出功率須達 10 mW。
2. 光譜範圍至少涵蓋 500 至 3200 cm^{-1} 。
3. 分析軟體具有圖譜比對功能並能分析個別圖譜之相似度者。

五、試劑

去離子水或其他不干擾本檢測方法之水。

六、採樣與保存

樣品依包裝形式直接採集，於室溫下保存。

七、步驟

(一) 樣品前處理：

1. 取約 0.5 至 3 g 的樣品放入裝有約 200 mL 溫水之玻璃瓶中，混合均勻。
2. 將上述溶液倒入孔徑 5 mm (網目 4 mesh) 篩網，收集濾液於錐形瓶中。如微粒明顯小於 5 mm 時，可忽略此步驟。
3. 將收集濾液倒入裝有孔徑 0.05 mm (網目 325 mesh) 濾片之過濾裝置，當過濾完成後，以去離子水清洗濾片數次。
4. 以金屬鑷子水平夾起殘留微粒之不鏽鋼濾片，置於鋁箔圓盤上，並將其移入烘箱中以 50 ~ 60°C 乾燥約 30 分鐘，以去除殘留水分。後續若以傅立葉轉換紅外線光譜儀分析發現有水分的干擾時，則須延長樣品的乾燥時間。
5. 取乾燥後之固體微粒，以傅立葉轉換紅外線光譜儀或拉曼光譜儀定性分析。若未直接上機，則將固體樣品保存在乾燥箱中，等待上機。

(二) 樣品上機：

樣品定性分析，可採用傅立葉轉換紅外線光譜儀或拉曼光譜儀測定。

1、傅立葉轉換紅外線光譜儀測定步驟：

- (1) 分析前，須先確認儀器的狀態是否正常，依各家儀器之操作程序以標準測試片進行儀器校正與確認後再開始分析。
- (2) 掃描範圍在 550 至 4000 cm^{-1} 。

- (3) 以衰減式全反射掃描方式進行掃描，在掃描前以適當之溶劑清潔探測頭後，取背景圖譜。
- (4) 取適量固體微粒，完全覆蓋 ATR 探測頭，並確認微粒與 ATR 探測頭緊密接觸。
- (5) 樣品之圖譜可適當扣除背景，以得到較佳訊雜比圖譜。
- (6) 測定前，須先確認儀器資料庫中應至少包含聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚甲基丙烯酸甲酯、尼龍及聚乳酸之圖譜，必要時可使用標準品自建資料庫。
- (7) 將前述步驟所測得之圖譜與資料庫進行比對，比對的結果其相似度須等於或大於 80% 以上時，須再採用拉曼光譜儀測定，若亦檢出則才可定性判定塑膠微粒種類。

2、拉曼光譜儀測定步驟(註)：

- (1) 在使用拉曼光譜儀之前，須先確認儀器的狀況：
 - a. 實驗開始進行前，開啟雷射暖機使其輸出功率穩定，暖機時間可依據各家儀器廠商建議時間執行。
 - b. 使用晶向平面為 <100> 之單晶矽進行拉曼光譜測試，矽晶片最明顯的拉曼波峰訊號出現在 520 cm^{-1} ，若偏差大於 1 cm^{-1} 以上須校正，校正使其波峰訊號落在 $520 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ 的位置。其他標準試片可達到相同校正或確認儀器功能者亦可適用。
- (2) 掃描範圍在 550 至 3200 cm^{-1} 。
- (3) 雷射光強度：依據訊號強度與樣品特性進行調整，建議強度大於 1 mW ，以獲取較佳訊雜比。
- (4) 積分時間：依據訊號強度調整積分時間，建議約為 1~30 秒之間。
- (5) 所得拉曼圖譜，必要時利用軟體進行扣背景處理後，再進行圖譜比對分析。
- (6) 測定前，須先確認儀器資料庫中應至少包含聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚甲基丙烯酸甲酯、尼龍及聚乳酸之圖譜，必要時可使用標準品自建資料庫。
- (7) 將前述步驟所測得之圖譜與資料庫進行比對，比對的結果其相似度須等於或大於 80% 以上時，須再採用傅立葉轉換紅外線光譜儀測定，若亦檢出則才可定性判定塑膠微粒種類。

八、結果處理

以傅立葉轉換紅外線光譜儀及拉曼光譜儀測定檢出相似度同時皆等於或大於 80%以上之塑膠微粒材質，則判定為定性檢出。

九、品質管制

略。

十、精密度與準確度

略。

十一、參考資料

- (一) ASTM D2124 - Standard Test Method for Analysis of Components in Poly (Vinyl Chloride) Compounds Using an Infrared Spectrophotometric Technique.
- (二) ASTM E1421 - Standard Practice for Describing and Measuring Performance of Fourier Transform Mid-Infrared (FT-MIR) Spectrometers: Level Zero and Level One Tests. ASTM D2124 - Standard Test Method for Analysis of Components in Poly (Vinyl Chloride) Compounds Using an Infrared Spectrophotometric Technique.
- (三) ASTM D3677-Standard Test Methods for Rubber-Identification by Infrared Spectrophotometry.
- (四) 行政院環境保護署，塑膠材質之聚氯乙烯定性篩檢方法 NIEA M906.00B，中華民國 104 年。ASTM E1421 - Standard Practice for Describing and Measuring Performance of Fourier Transform Mid-Infrared (FT-MIR) Spectrometers: Level Zero and Level One Tests.
- (五) 行政院環境保護署，研析容器附件含聚氯乙烯 (PVC) 檢測方法計畫 (EPA-102-HA14-03-A197)，102 年 7 月。

註：操作人員須注意雷射操作安全。

表一、塑膠微粒材質之 IR 特徵峰參考位置

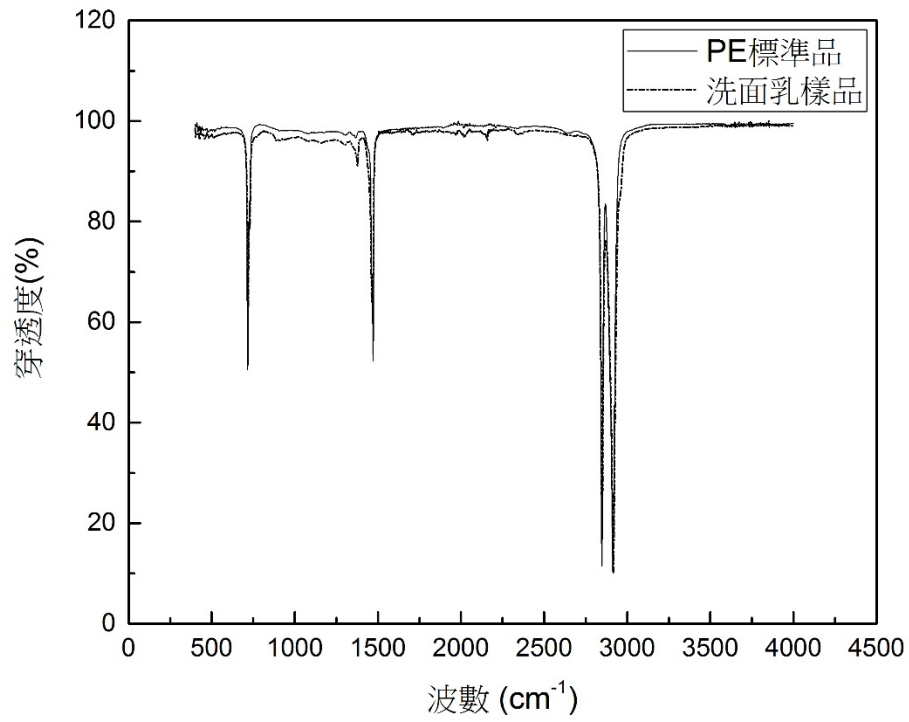
塑膠微粒材質	特徵峰參考位置(cm^{-1})
Polyethylene	2915、2850、1470、720
Polypropylene	2955、2920、2870、2840、1455、1375
Polyethylene terephthalate	2910、1430、1330、1250、960、620
Polymethylmethacrylate	3437、2993、2948、1728、1438、1384、1238、1188、1146、986、841、752
Nylon	3330、3080、2950、2841、1660、934
Polylactide	2997、1746、1453、1382、1358、1180、1128、1083、1042、871、755、693

*塑膠微粒材質的純度會影響到 IR 特徵峰參考位置之偏移。

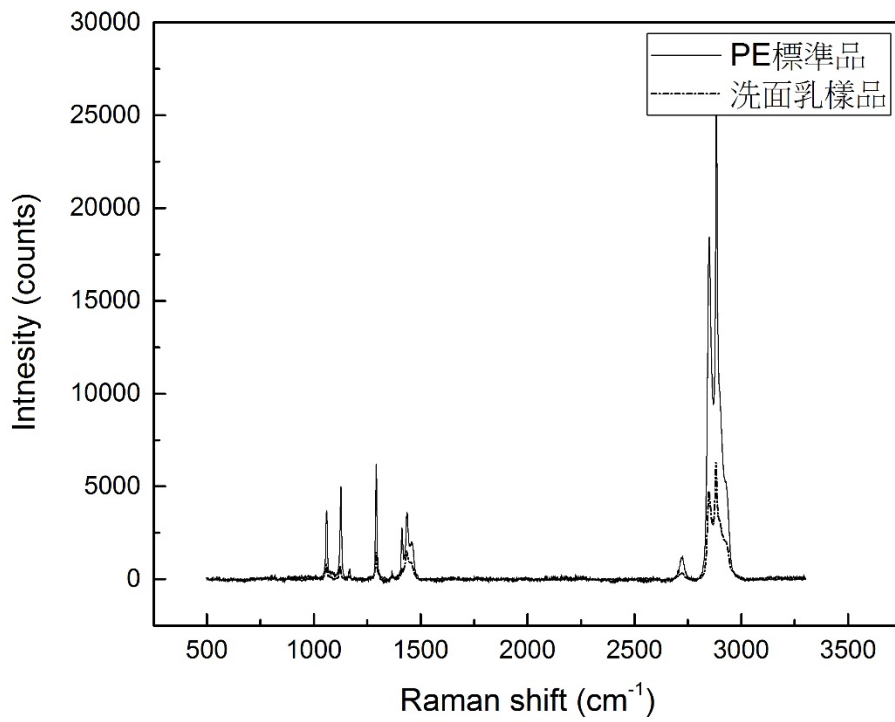
表二、塑膠微粒材質之拉曼特徵峰參考位置

塑膠微粒材質	特徵峰參考位置(cm^{-1})
Polyethylene	2882、2849、1295、1128、1063
Polypropylene	2885、1460、1331、842、810
Polyethylene terephthalate	3082、1726、1615、1288、857、633
Polymethylmethacrylate	2952、2845、1729、1451、813
Nylon	2919、2871、1636、1443、1299、1130
Polylactide	3000、2947、1453、875

*塑膠微粒材質的純度會影響到拉曼特徵峰參考位置之偏移。



圖一、樣品經處理後傅立葉轉換紅外線光譜儀檢出塑膠微粒圖譜與資料庫圖譜比對之參考圖



圖二、樣品經處理後拉曼檢出塑膠微粒圖譜與資料庫圖譜比對之參考圖