

水中鹵乙酸檢測方法

—固相萃取濃縮/氣相層析儀/電子捕捉偵測器法

中華民國94年7月6日環署檢字第0940052018號公告
自中華民國94年10月15日起實施
NIEA W533.51B

一、方法概要

本方法係將水樣調整為 $\text{pH} = 5.0 \pm 0.5$ ，加入一定量之擬似標準品，經陰離子交換固相萃取膜（管柱）濃縮後，再以酸性甲醇溶液流洗，所得之流洗液於 70°C 進行酯化反應。然後將各鹵乙酸（Haloacetic acids）之甲酯衍生物萃取至甲基第三丁基醚(Methyl-tert-butyl-ether)，以氮氣吹除溶劑濃縮、定容後，注入氣相層析儀以電子捕捉偵測器分析之。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水及地下水體中一氯乙酸(Monochloroacetic acid)、二氯乙酸(Dichloroacetic acid)、三氯乙酸(Trichloroacetic acid)、一溴乙酸(Monobromoacetic acid)、二溴乙酸(Dibromoacetic acid)及一溴一氯乙酸(Bromochloroacetic acid)等鹵乙酸類之檢測，以試劑水為基質，固相萃取膜之方法偵測極限值在 0.69 至 $1.41 \mu\text{g/L}$ 之間。

三、干擾

- (一) 試藥、溶劑或玻璃器皿所含之雜質，可能污染並干擾分析結果，應執行方法空白樣品分析，以確認系統未遭受任何污染。
- (二) 使用塑膠容器可能會產生鄰苯二甲酸酯之干擾，故在採樣、分析過程中，不得使用塑膠器皿。
- (三) 水樣中如含多量之懸浮固體，在執行固相萃取膜法時會產生干擾。
- (四) 高離子強度之水樣會降低回收率。因硫酸鹽濃度大於 200 mg/L 時，會置換萃取膜（管柱）上的鹵乙酸，故飲用水源中可能存在的硫酸鹽，極可能產生干擾。表一為試劑水添加 500 mg/L Na_2SO_4 與 400 mg/L NaCl 時之回收率。通常將水樣稀釋 5 倍，即可減低高離子強度基質之干擾。

四、設備

- (一) 樣品瓶：250 或 500 mL，襯有鐵氟龍墊片螺旋蓋之褐色 A 級玻璃瓶。
- (二) 刻度玻璃離心試管：20 mL，襯有鐵氟龍墊片之螺旋蓋試管，管壁有 1.0 mL 位置之刻劃，並經校正標線之準確度。
- (三) 微量注射針筒：10、100、500 及 1000 μL 。
- (四) 烘箱：溫度設定為 70°C。
- (五) 固相萃取膜萃取裝置：如圖一。
- (六) 固相萃取管柱萃取裝置：如圖二。
- (七) 吹氮濃縮裝置：附 35°C 定溫水浴槽。
- (八) 真空控制器：可精確控制萃取流速至 10 mL/分者。
- (九) pH 計：可精確測定至 ± 0.1 者。
- (十) 震盪器。
- (十一) 毛細管層析管柱：Rtx-1701 (14 % Cyanopropylphenyl 86% Methyl polysiloxane) 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm ，或同級品。
- (十二) 毛細管層析管柱：Rtx-200 (Trifluoropropylmethyl polysiloxane) 30 m \times 0.32 mm \times 0.50 μm ，或同級品。
- (十三) 氣相層析儀附電子捕捉偵測器。儀器操作條件如下（供參考用，可視實際需要適當變化之）

注射埠溫度: 200°C。

偵測器溫度：280°C。

管柱溫度: 33°C，維持 2.5 分鐘，以 3.5°C/分 速率昇溫至 70°C，維持 0.5 分鐘後，以 12°C/分 速率昇溫至 120°C，維持 0.5 分鐘後，以 25°C/分 速率昇溫至 220°C，維持 3 分鐘。

分流閥開始時間:2.5 分鐘。

載行氣體：N₂，3 mL/分。

輔助氣體：N₂，30 mL/分。

五、試劑

- (一) 試劑水：本方法需使用不含有機物之試劑水，即試劑水中干擾物之濃度需低於方法中待測物之偵測極限。其製法請參照本署公告之「事業廢棄物檢測方法總則」相關規定。
- (二) 甲醇：殘量級。
- (三) 丙酮：殘量級。
- (四) 甲基第三丁基醚：殘量級。必須證明其不含過氧化物（EM Science,Gibbstown,NJ. 之 EM Quant Test Strip 可去除醚中之過氧化物，任何可達相同效果之試劑亦可使用），使用前或每個月需測試其中是否含有過氧化物。
- (五) 異-丙醇：殘量級。
- (六) 氯化銨水溶液，10 mg/mL：殘量級氯化銨 1 g 溶於 100 mL 之試劑水中。
- (七) 硫酸鈉水溶液，10%：殘量級硫酸鈉 10 g 溶於 90 g 之試劑水中。
- (八) 氫氧化鈉水溶液，1 N：殘量級氫氧化鈉 4 g 溶於 100 mL 之試劑水中。
- (九) 硫酸甲醇溶液，10%：在排煙櫃中滴加 10 mL 之試藥級濃硫酸於 90 mL 之甲醇中，製備時，容器需以冰水冷卻。
- (十) 鹽酸甲醇溶液，1 N：在排煙櫃中滴加 8.25 mL 之試藥級濃鹽酸至 90.75 mL 之甲醇中，製備時，容器需以冰水冷卻。
- (十一) 陰離子交換固相萃取膜：8% 交聯之苯乙烯二乙烯苯共聚合物（Styrene divinylbenzene copolymer）為基料之強鹼性陰離子交

換萃取膜，47 mm 直徑，1 mm 厚度 (3 M, J&T Baker, 或同級品)。

(十二) 陰離子交換固相萃取管柱：填充約 1 cm AG-1-X8 離子交換樹脂 (Biorad 或同級品) 之 1 mL 固相萃取管柱。

(十三) 1,2,3-三氯丙烷 (1,2,3-trichloropropane)：純度 99.9% 以上，作為內標準品。

(十四) 2,3-二氯丙酸 (2,3-dichloropropionic acid)：純度 99.9% 以上，為擬似標準品 (Surrogate standard)。

(十五) 儲備標準溶液 (經確認濃度之市售品)

1. 鹵乙酸混合儲備溶液：包含一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸、二溴乙酸及一溴一氯乙酸，濃度分別為 2 mg/mL，溶於甲基第三丁基醚中。

2. 1,2,3-三氯丙烷內標準品溶液：濃度為 1 mg/mL，溶於甲基第三丁基醚中。

3. 2,3-二氯丙酸擬似標準品溶液：濃度為 1 mg/mL，溶於甲基第三丁基醚中。

(十六) 中間標準溶液

1. 鹵乙酸混合中間標準溶液：精取 2.0 mg/mL 之鹵乙酸混合儲備溶液 100.0 μ L，以甲醇稀釋至 1.0 mL，理論濃度為 200.0 μ g/mL。

2. 1,2,3-三氯丙烷中間標準溶液：精取 1.0 mg/mL 之 1,2,3-三氯丙烷儲備溶液 100.0 μ L，以甲基第三丁基醚稀釋至 1.0 mL，理論濃度為 100.0 μ g/mL。

3. 2,3-二氯丙酸中間標準溶液：精取 1.0 mg/mL 之 2,3-二氯丙酸儲備溶液 100.0 μ L，以甲醇稀釋至 1.0 mL，理論濃度為 100.0 μ g/mL。

(十七) 載流氣體：氮氣或氬氣，純度為 99.99% 以上。

(十八) 補充氣體：氮氣或氫氣/甲烷(95：5)，經純化不含水氣及氧氣。

六、採樣與保存

(一) 為去除水中餘氯，採樣瓶中可先置入 4 至 6 mL 濃度為 10 mg/mL 之氯化銨水溶液。

(二) 採集至少 200 mL 之水樣後，旋上瓶蓋並輕搖 1 分鐘。

(三) 樣品應保存在 4°C 之環境中，並於 48 小時內進行萃取。

七、步驟

(一) 檢量線製備

1. 配製至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液，最低一點濃度應宜與方法定量極限(約為 3 倍方法偵測極限)之濃度相當。以微量注射針筒量取適量系列體積之鹵乙酸混合中間標準溶液(如 2.0、5.0、10.0、15.0、20.0 μL)及適量(如 10.0 μL) 2,3-二氯丙酸中間標準溶液，加入 200 mL 試劑水中，可製得對應濃度之檢量線標準溶液(如 2.0、5.0、10.0、15.0、20.0 $\mu\text{g/L}$)。依步驟七、(二)(三)(四)進行萃取、衍生及分析，然後製備檢量線。

2. 檢量線製備之同時，應以第二來源之標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品，依上述步驟分析，執行檢量線確認，檢量線確認之相對誤差值宜在 $\pm 30\%$ 以內，確認不過時，應追查原因。

(二) 萃取步驟

為避免玻璃器皿之吸附干擾，玻璃器皿需先以 1：9 鹽酸水溶液潤洗。

1. 水樣製備

樣品瓶先經回溫至室溫後，量取 200 mL 水樣置於一乾淨之 500 mL 燒杯中，以 1:1 鹽酸水溶液調整 pH 值至 5.0 ± 0.5 後，加入適量(如 10.0 μL)之 2,3-二氯丙酸中間標準溶液及 2 mL 甲醇。依步驟七、(二)、2、(1) 或七、

(二)、2、(2) 進行萃取。

2. 固相萃取

(1) 固相萃取膜法

- a. 依圖一之裝置，組合固相萃取膜萃取裝置。並夾取一萃取膜置入固相萃取裝置，在真空狀態下，將下述一系列之溶劑（液）各 10 mL 依序通過萃取膜以調整萃取膜至工作狀態：丙酮、異丙醇、試劑水兩次、1 N 鹽酸之甲醇溶液、試劑水、1 N 氫氧化鈉水溶液、試劑水、甲醇、試劑水，溶劑（液）通過萃取膜之速率為 10 mL/分。且萃取膜在過程中應一直保持濕潤。在最後一次試劑水將抽盡時，迅速置入水樣，調整流率約為 20 mL/分。萃取完畢後，繼續抽氣 5 分鐘，解除真空。置入 5 mL 甲醇，靜置 30 秒後抽乾，解除真空。
- b. 重新組合固相萃取膜萃取裝置，於角錐瓶內置入適合之玻璃試管以收集萃出液。將 1 mL 之 10% 硫酸甲醇溶液置入萃取膜上，靜置 2 分鐘，隨即以 10 mL/分速率流洗並收集萃出液，再以兩次 1 mL 之相同溶液重覆上述步驟。

(2) 固相萃取管柱法

- a. 依圖二之裝置，組合固相萃取管柱萃取裝置。取一支固相萃取管柱置於固相萃取裝置上。在真空狀態下，將下述一系列之溶劑（液）各 10 mL 依序通過萃取管柱以調整萃取管柱至工作狀態：丙酮、異丙醇、試劑水兩次、1 N 鹽酸之甲醇溶液、試劑水、1 N 氫氧化鈉水溶液、試劑水、甲醇、試劑水，溶劑（液）通過萃取管柱之速率為 2 mL/分。且萃取管柱在過程中應一直保持濕潤。在最後一次試劑水將抽盡時，迅速置入水樣，調整流率約為 2 mL/分。萃取完畢後，繼續抽氣 5 分鐘，解除真空。置入 5 mL 甲醇，靜置 30 秒後抽乾，解除真空。
- b. 於固相萃取管柱裝置內，置入適合之玻璃試管以收集萃出液，重新組合固相萃取管柱萃取裝置。將 1 mL 之 10% 硫酸甲醇溶液置入萃取膜上，靜置 2 分鐘，隨即以

2 mL/分 速率流洗並收集萃出液，再以兩次 1 mL 之相同溶液重覆上述步驟。

(三) 衍生化反應：

1. 將固相萃取裝置解除真空後，取出玻璃試管，加入 2 mL 之甲基第三丁基醚，使用有鐵氟龍襯墊片之螺旋蓋，旋緊後震盪約 5 秒鐘，再置入 70°C 之烘箱或定溫加熱槽，加熱一小時，以進行衍生化反應。反應完成後，取出試管，靜置降溫。加入 8 mL 之 10% 硫酸鈉水溶液，旋緊瓶蓋，劇烈搖混 1 分鐘，靜置 5 分鐘。
2. 以丟棄式毛細吸管，移取上層之甲基第三丁基醚層，置入另一玻璃試管。原水溶液試管中再加入兩次 1 mL 甲基第三丁基醚，重覆上述相同步驟，合併甲基第三丁基醚層。在 35°C 水浴中，以乾淨之氮氣，吹除甲基第三丁基醚至 0.8 mL 左右，以甲基第三丁基醚定量至 1.00 mL。如欲進行內標準品定量分析，則應於吹除甲基第三丁基醚至 0.8 mL 左右後，加入適量（如 10.0 μL ）之 1,2,3-三氯丙烷中間標準溶液，然後精確定量至 1.0 mL。

(四) 精取適量上述樣品注入氣相層析儀/電子捕捉偵測器中檢測之。

八、結果處理

(一) 內標準品校正法：

$$\text{濃度 (} \mu\text{g/L)} = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{C_{is}}{V_s} \times \frac{D}{RF}$$

A_x ：樣品溶液中待測物尖峰面積或高度。

C_{is} ：內標準品添加於樣品溶液之量（ng）。

D ：樣品溶液之稀釋倍數。

A_{is} ：內標準品之尖峰面積或高度。

\overline{RF} ：待測物之平均感應因子。

V_S ：萃取水樣體積（ mL ）。

（二）線性回歸校正法：

$$\text{濃度 (} \mu\text{g/L)} = A \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{1}{V}$$

A = 由檢量線計算求得之化合物含量（ ng ）。

V_1 = 萃取液體積（ μL ）。

V_2 = 樣品注入氣相層析儀之體積（ μL ）。

V = 萃取水樣之體積（ mL ）。

九、品質管制

- （一）檢測員應先進行檢測能力評估方可執行本方法檢測。檢測能力評估方式為執行四至七次之試劑水標準品添加分析，計算其結果平均回收率及標準偏差。平均回收率應落在 70 至 130% 範圍內，標準偏差則應在 30% 範圍內。
- （二）檢量線之校正，以內標準品校正法者，其感應因子之相對標準偏差應 $\leq 20\%$ ；以線性回歸校正法者，其線性相關係數（ r ）應 ≥ 0.995 。
- （三）每批次或每 12 小時均須查核檢量線之適用性，可使用檢量線之中點濃度執行查核，分析結果之可接受範圍為 $\pm 30\%$ 以內。
- （四）每個樣品均應執行擬似標準品分析，回收率應落在 70 至 130% 範圍內。每 10 個樣品或每批次樣品（小於 10 個樣品），應執行空白樣品分析、重複樣品分析、查核樣品分析及添加樣品分析。空白樣品分析值應小於方法偵測極限值之二倍；查核樣品分析之回收率，應落在 70 至 130% 範圍內；添加樣品分析之回收率應在 60 至 150% 範圍內。

十、精密度與準確度

單一實驗室鹵乙酸分析之精密度與準確度如表二。

十一、參考資料

- (一) 許元正，飲用水中鹵乙酸氯化消毒副產物分析方法之研究—固相萃取膜濃縮及氣相層析儀電子捕捉偵測器法，行政院環境保護署環境檢驗所環境調查研究年報，第七號：pp.59~66，1999。
- (二) 許梓文，飲用水中鹵乙酸氯化消毒副產物之分析方法研究，行政院環境保護署環境檢驗所環境調查研究年報，第三號：pp.65~84，1995。
- (三) U.S.EPA，Determination of Haloacetic Acid in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction, Derivatization, and Gas Chromatography with Electron Capture Detector, Method 552, 1990.
- (四) U.S. EPA, Determination of Haloacetic Acid and Dalapon in Drinking Water by Ion-Exchange Liquid-Solid Extraction and Gas Chromatography with an Electron Capture Detector, Method 552.1, 1992.
- (五) Subcommittee on Disinfectants and Disinfectant By-Product. Safe Drinking Water Committee and National Research Council. Chemistry and Toxicity of Disinfection. Chapter 3 Vol:7. Drinking Water and Health. National Academy Press. pp 27~45, 1987.

註：使用ECD，應符合原子能法之相關規定。

表一：不同水樣中鹵乙酸分析之精密度與準確度
(平均回收率±相對標準偏差%)

待測物	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	試劑水	試劑水 +500mg/L Na_2SO_4	試劑水 +400mg/L NaCl	含腐質酸地下水 [*]
一氯乙酸	7.5	109±1.5	—	46±10	47±8.9
一溴乙酸	5.0	83±18	5.0±10	50±13	44±11
二氯乙酸	7.5	107±3.6	59±2.4	114±0.1	101±1.1
三氯乙酸	2.5	101±0.4	8±3.0	64±11	95±5.1
一溴一氯乙酸	5.0	101±2.6	85±0.7	107±3.5	111±2.9
二溴乙酸	2.5	93±1.9	40±22	89±5.0	103±5.0

註：分析次數為三次 (*者為七次)

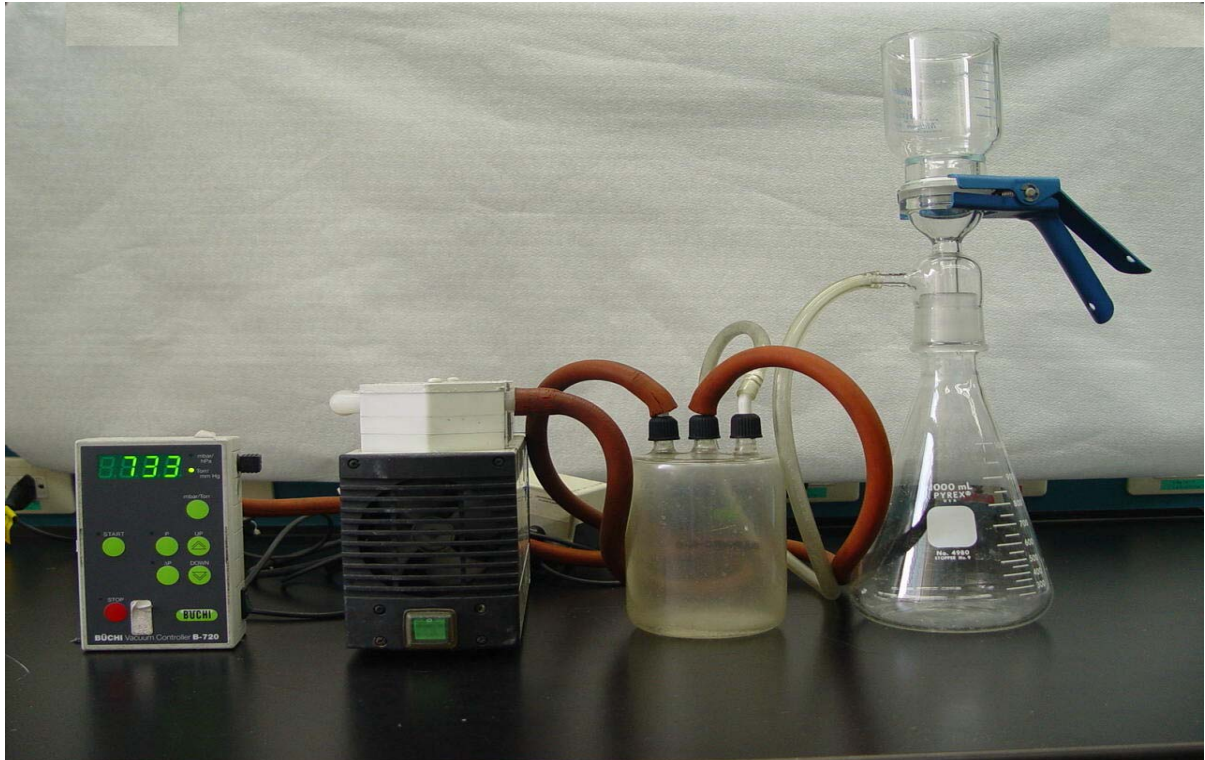
資料來源：USEPA Method 552.1

表二：單一實驗室鹵乙酸分析之精密度與準確度

待測物	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	平均測值 ($\mu\text{g/L}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相對標準偏差 (%)	平均回收率 (%)	方法偵測極限 ($\mu\text{g/L}$)
一氯乙酸	2.00	2.27	0.28	14.0	114	0.93
	5.00	3.75	0.72	14.4	75.0	
	10.0	8.79	1.42	14.2	87.9	
一溴乙酸	2.00	2.86	0.56	28.0	143	1.41
	5.00	6.42	0.18	3.60	128	
	10.0	11.9	0.49	4.90	119	
二氯乙酸	2.00	2.85	0.19	9.50	143	1.05
	5.00	5.60	0.19	3.80	112	
	10.0	11.5	0.38	3.80	115	
三氯乙酸	2.00	2.39	0.11	5.50	120	0.69
	5.00	5.47	0.13	2.60	109	
	10.0	9.41	0.10	1.00	94.1	
一溴一氯 乙酸	2.00	2.76	0.19	9.50	138	1.17
	5.00	3.66	0.95	19.0	73.2	
	10.0	7.66	0.74	7.40	76.6	
二氯丙酸	2.00	1.24	0.19	9.50	62.0	0.87
	5.00	6.63	0.52	10.4	133	
	10.0	6.88	0.20	2.00	68.8	

二溴乙酸	2.00	2.59	0.21	10.5	130	1.14
	5.00	3.21	0.17	3.40	64.2	
	10.0	7.00	0.37	3.70	70.0	

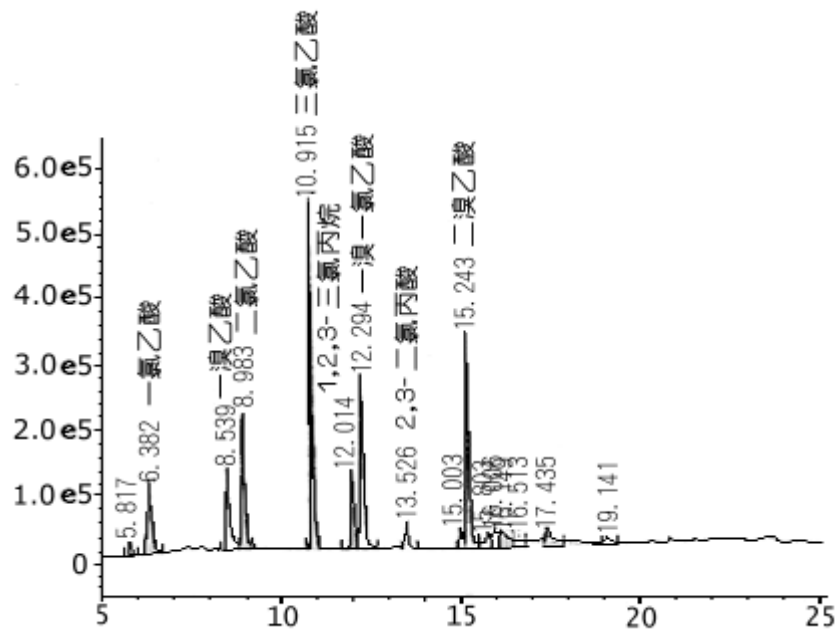
註：基質為試劑水，分析次數為七次，採用固相萃取膜/GC/ECD 法。



圖一：固相萃取膜萃取裝置(範例)



圖二：固相萃取管柱萃取裝置(範例)



圖三：鹵乙酸甲酯之氣相層析圖