

飲用水中環氧氯丙烷之檢測方法

— 吹氣捕捉/同位素標幟稀釋氣相層析質譜儀法

中華民國94年9月30日環署檢字第0940078058號公告

自中華民國95年1月15日起實施

NIEA W789.50B

一、方法概要

本方法為同位素標幟稀釋法 (Isotope dilution method) 檢測水樣中環氧氯丙烷 (Epichlorohydrin) 以吹氣捕捉裝置，將待測物導入氣相層析儀中。利用氣相層析管柱分離後，再以質譜儀作為偵測器進行樣品檢測。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水水質檢測，方法偵測極限為 $0.033 \mu\text{g/L}$ 。

三、干擾

分析過程使用的溶劑、試藥、玻璃器皿及樣品處理設備等都可能帶來干擾，造成污染及層析圖譜基線飄移。這可藉由執行實驗室空白樣品分析，以確認所使用之物質、器皿與設備不致造成干擾。

- (一) 玻璃器皿必需經過審慎的清洗，所有玻璃器皿於使用後，應儘速先以甲醇沖洗，再以試劑水清洗後以 105°C 烘箱烘乾，待冷卻後保存於無污染之環境供下次使用。若使用洗劑清洗，則必須留意避免洗劑殘留造成污染。使用其他清潔程序，實驗室須證明污染物都有效地去除之。
- (二) 分析高濃度樣品後，可插入一個或數個空白樣品以查證交互污染是否存在。

四、設備及材料

- (一) 微量注射針： 2.0 、 5.0 、 10.0 及 $25.0 \mu\text{L}$ 以上之注射針；而 2.0 及 $5.0 \mu\text{L}$ 之注射針內，附 0.5 mm 內徑之不鏽鋼實心推針。
- (二) 分析天平：可精秤至 0.1 mg 。
- (三) 定量瓶： 100 mL 。

- (四) 小樣品瓶： 2 mL。
- (五) 樣品瓶： 40 mL，棕色玻璃瓶附螺旋蓋及鐵氟龍墊片。
- (六) 捕捉管：活性碳吸附管 (K Type, Supelco)，或同級品。
- (七) 氣相層析管柱：VOCOL Fused silica capillary column，60 m × 0.25 mm 內徑，膜厚 1.5 μm，或同級品。
- (八) 儀器：
 - 1. 氣相層析質譜儀。
 - 2. 吹氣捕捉進樣裝置：此系統包括 3 個獨立的設備-吹氣裝置、捕捉管及脫附裝置。〔參閱 NIEA W785〕
- (九) 毛細界面管柱：連接脫附裝置與氣相層析儀分離管柱間之界面管柱，此界面管柱具有將吹氣捕捉裝置中高溫脫附後之各成份，以液氮低溫(-150°C)收集於一未塗佈固定相之空的毛細界面管柱前端，再將此毛細界面管柱以 15 秒或更短時間內加熱到 250°C 之方式，瞬間將各成份傳輸到氣相層析儀之分離管柱中。此毛細界面管柱前端與後端所連接之吸附管及分離管柱內徑不同，必須利用不鏽鋼螺旋帽轉接，以不漏氣為連接原則。
- (十) 低溫循環機：控制自動送樣機樣品溫度 0 至 5°C。若無此項設備，樣品上機前需保存在溫度 0 至 5°C 間。

五、試劑

- (一) 不含有機物之試劑水：方法中所用的不含有機物之試劑水，可將自來水經由約 450 g 活性碳之吸附床去除水中有機物而得；或由純水製造系統製造不含有機物之去離子水；或將自來水煮沸 15 分鐘後，將水溫保持在 90°C 同時通入惰性氣體曝氣 60 分鐘以上。
- (二) 甲醇 (Methanol)：殘量級，不含影響待測物質之分析物。
- (三) 氯化鈉 (NaCl)：試藥級，不含影響待測物質之分析物，於烘箱內以 105~200°C，烘乾 3~6 小時後備用。
- (四) 環氧氯丙烷 (Epichlorohydrin)：殘量級，99%。
- (五) 環氧氯丙烷-d₅ (Epichlorohydrin-d₅)：至少 97.5 ATOM % D。 ，或市售經確認之標準品。

- (六) 環氧氯丙烷儲備標準液 (1000 $\mu\text{g/mL}$)：將約 30~50 mL 甲醇置入 100 mL 之定量瓶內，精稱 100 mg 環氧氯丙烷置入定量瓶內，再以甲醇定容至 100 mL，或市售經確認濃度之標準品。
- (七) 回收率儲備標準液 (100 $\mu\text{g/mL}$)：將約 30~50 mL 甲醇置入 100 mL 之定量瓶內，精稱 10 mg 氟苯置入定量瓶內，再以甲醇定容至 100 mL，儲存，或市售經確認濃度之標準品。
- (八) 檢量校正標準溶液：取儲備標準溶液或中間標準溶液，以不含有機物之試劑水稀釋並加入 2.5 g 氯化鈉，配製至少五種不同濃度之檢量校正標準溶液，最低點之濃度影與方法定量極限相當。
- (九) 內標準儲備液(100 $\mu\text{g/mL}$):將約 50~90 mL 甲醇置入 100 mL 之定量瓶內，精稱 10 mg 環氧氯丙烷- d_5 置入定量瓶內，再以甲醇定容至 100 mL，或市售經確認濃度之標準品。
- (十) BFB(4-Bromofluorobenzene)校正標準溶液：建議配製成 5 $\mu\text{g/mL}$ 或 12.5 $\mu\text{g/mL}$ 之 BFB 甲醇溶液。
- (十一) 液態氮：冷凍用。

六、採樣及保存

- (一) 樣品以事先加入 2.5 克氯化鈉之 40 mL 褐色樣品瓶裝滿水樣，樣品瓶內不能有任何氣泡。
- (二) 採樣後樣品須立即於 4°C 之下冷藏，並儘速於 7 天內完成分析。

七、步驟

(一) 吹氣捕捉裝置建議條件：

1. 吹氣溫度：室溫
2. 吹氣時間：11 min
3. 毛細管界面冷卻溫度：-150°C
4. 脫附溫度：270°C
5. 脫附時間：4 min
6. 注射溫度：200°C

7. 注射時間： 1 min
8. 回洗溫度： 285°C
9. 回洗時間： 20 min
10. 氣體流速：高純度氮氣或氬氣(99.9995%)，流速為 50 mL/min。

(二) 氣相層析質譜儀建議條件 (可視需要適當調整之)：

1. 注射口：不分流，250°C
2. 管柱升溫條件：最初溫度設定在 35°C，保持 4 分鐘，再以每分鐘 7°C 升溫至 200°C，保持 10 分鐘。載流氣體：氬氣，流速 1.2 mL/min。
3. 質譜儀操作條件：
離子化方式：EI,70 eV；
界面傳輸溫度：250°C；
離子源溫度：250°C；
Solvent Delay：3 min。
4. 質譜掃描範圍 (SCAN mode)： 45 (避免圖譜出現二氧化碳波峰之干擾)至 270 amu。
5. 選擇離子方式 (SIM mode) 測定質量：
 - 環氧氯丙烷：49、57*。
 - 環氧氯丙烷-d₅：62*、65。
 - 氟苯：70、96*。註：*為定量離子。

(三) 建立檢量線及績效測試：

1. BFB 績效測試：以氣相層析質譜儀從事分析前，應先分析 25 ng 或更小量之 BFB，確定其質譜能符合表 1 之要求，若不符合要求，則須重新調整儀器狀態至符合為止。此一分析應每 12 小時執行乙次。
2. 檢量校正製備
 - (1) 分取至少 5 種不同濃度之檢量校正標準溶液，儀器分析前分別加入濃度相同之內標準溶液及回收率標準品溶液，並充分

混合，記錄目標化合物、內標準品及回收率標準品波峰面積或高度。

- (2) 在工作之濃度範圍內，若感應因子之相對標準偏差小於 20%，則可以平均感應因子作定量分析，否則須檢查儀器狀況，重新製作檢量線。
- (3) 平均感應因子，於每 12 小時均需檢核之。如注入標準溶液所得之感應因子與平均感應因子相對誤差值超過 $\pm 20\%$ ，則需重新製作檢量校正。
3. 內標準品（環氧氯丙烷-d₅）查核：在作檢量校正查核時，必須同時評估內標準品之感應面積，其感應面積與檢量校正標準溶液內標準品之感應面積比較，應在 70%~150% 範圍之間，若超過上述範圍時，須立即尋找原因並加以修正。
4. 回收率標準品查核：在作檢量校正查核時，必須同時評估回收率標準品之感應面積，其感應面積與檢量校正標準溶液回收率標準品之感應面積比較，應在 70%~150% 範圍之間，若超過上述範圍時，亦須立即尋找原因並加以修正。

5. 定性及定量分析

- (1) 樣品中選擇離子方式測定時，環氧氯丙烷、環氧氯丙烷-d₅ 及回收率標準品之定量離子與確認離子之強度比值，應與檢量線之標準品之定量離子與確認離子之強度比值其相對誤差值應在 $\pm 20\%$ 內，樣品與標準品比較其滯留時間差最多不得超過滯留時窗的 5 秒範圍。

- (2) 檢量校正標準品相對於內標準品之平均相對感應因子

$$\overline{RRF} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{A_i \times C_i^*}{A_i^* \times C_i} \quad (1)$$

- (3) 環氧氯丙烷之濃度

$$C(\mu\text{g}/L) = \frac{A \times C_{ci}^*}{A_{ci}^* \times \overline{RRF} \times V} \quad (2)$$

- (4) 內標準品相對於回收標準品之平均相對感應因子

$$\overline{RRF}_{is} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{A_i^* \times C_{rs}}{A_{rs} \times C_i^*} \quad (3)$$

- (5) 內標準品之回收率

$$R^*(\%) = \frac{A_{ci}^* \times C_{crs}}{A_{crs} \times \overline{RRF}_{is} \times C_{ci}^*} \times 100\% \quad (4)$$

A_i ：第 i 濃度檢量校正標準溶液中，待測物定量離子積分面積。

C_i ：第 i 濃度檢量校正標準溶液之濃度 ($\mu\text{g/L}$)。

A_i^* ：檢量校正標準溶液中，內標準品的定量離子積分面積。

C_i^* ：檢量校正標準溶液中，內標準品之濃度 ($\mu\text{g/L}$)。

A ：樣品中，待測物定量離子積分面積。

A_{ci}^* ：樣品中，內標準品的定量離子積分面積。

C_{ci}^* ：樣品中，內標準品於樣品瓶的濃度 ($\mu\text{g/L}$)。

A_{rs} ：回收標準品的定量離子積分面積。

C_{rs} ：回收標準品於樣品瓶內的濃度 ($\mu\text{g/L}$)。

A_{crs} ：樣品中，回收率標準品定量離子積分面積。

C_{crs} ：樣品中，回收率標準品於樣品瓶內的濃度 ($\mu\text{g/L}$)。

R^* ：內標準品回收率 (%)。

\overline{RRF} ：檢量校正標準品相對於內標準品之平均相對感應因子。

\overline{RRF}_{is} ：內標準品相對於回收標準品之平均相對感應因子。

V ：樣品分析量(mL)。

n ：檢量校正標準品之點數。

八、品質管制

- (一) 檢量校正建立後，需以不同於檢量校正來源之標準品，配製相當於檢量校正中間濃度之標準溶液，注入氣相層析儀，確認檢量線校正之適用性，其相對標準誤差值應在 $\pm 25\%$ 間。
- (二) 每日分析前，需以檢量校正中間濃度之標準溶液，注入氣相層析儀，確認檢量校正標準品相對於內標準品之平均相對感應因子，其相對標準誤差值應在 $\pm 20\%$ 間。
- (三) 查核樣品分析：每批次或 10 個樣品至少執行一次查核樣品分析，其回收率應在 70% 至 150% 間。
- (四) 空白樣品分析：分析樣品前、高濃度樣品分析後及每批次或每 10

個樣品至少執行一次空白樣品分析，以查核是否受到污染。空白樣品分析值應低於兩倍方法偵測極限。

- (五) 添加白樣品分析：批次或 10 個樣品至少執行一次添加樣品分析，以監測及評估分析數據，回收率應在 70% 至 150%。
- (六) 樣品、重複樣品、空白樣品及查核樣品之內標準品之回收率應在 70% 至 150%。

九、精密度與準確度

- (一) 單一實驗室於質譜儀選擇離子方式，分析 0.1 及 1 $\mu\text{g/L}$ 二種濃度七重複添加，環氧氯丙烷之樣品精密度與準確度，結果如表 2。
- (二) 單一實驗室於質譜儀選擇離子方式，分析二批次濃度 1.0 $\mu\text{g/L}$ 每批次分七重複添加於樣品之環氧氯丙烷- d_5 之精密度與準確度，結果如表 2。

十、參考資料

- (一) エピクロロヒドリンの分析法 日本環境省 2003 年 12 月。
- (二) Maria Concetta Bruzzoniti , Samo Andresek , Milko Novic ,Daniela Perrachon , Corrado Sarzanini., Determination of epichlorohydrin by sulfite derivatization and ion chromatography: characterization of the sulfite derivatives by ion chromatography–mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1034 (2004) 243–247.
- (三) Neu,-H-J; Sprenger,-R., Trace analysis of epichlorohydrin in water samples. Fresenius'-J-Anal-Chem. Oct 1997; 359(3): 285-287.
- (四) 行政院環境保護署環境檢驗所，水中揮發性有機化合物檢測方法- 吹氣捕捉/氣相層析質譜儀法，NIEA W785 。

註 1：廢液分類處理原則—相關樣品廢液，依有機非鹵廢液處理。

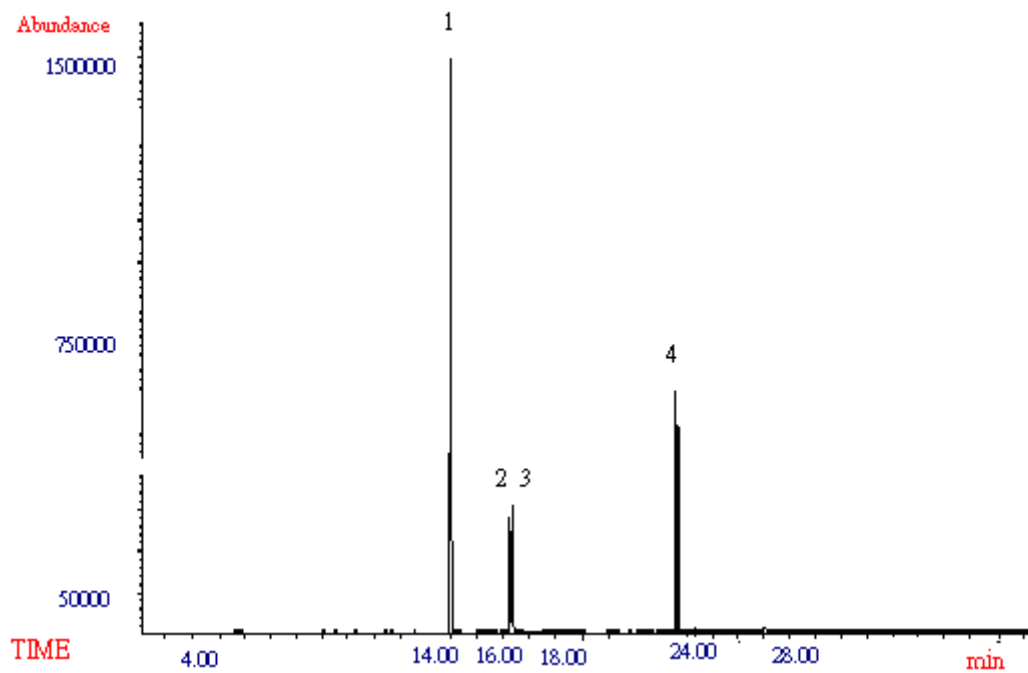
註 2：本方法所參考之檢測方法，如未另規定，均以最新版為主。

表 1、 BFB 校準需求表

Mass(m/z)	Relative Abundance Criteria
50	15 to 40% of Mass 95
75	30 to 80% of Mass 95
95	Base Peak, 100% Relative Abundance
96	5 to 9% of Mass 95
173	less than 2% of Mass 174
174	Greater than 50% of Mass 95
175	5 to 9% of Mass 174
176	Greater than 95% but less than 101% of Mass 174
177	5 to 9% of Mass 176

表 2、環氧氯丙烷及環氧氯丙烷-d₅ 七重覆分析之精密度與準確度

化合物	Epichlorohydrin-d ₅		Epichlorohydrin	
添加濃度(μg/L)	1	1	1	0.1
重複分析	0.83	1.09	1.16	0.14
結果	0.86	0.93	1.14	0.17
	0.86	0.78	1.11	0.14
	0.53	0.87	1.37	0.14
	0.92	0.85	1.16	0.15
	0.88	0.55	1.18	0.15
	0.81	0.83	1.17	0.14
平均值濃度(μg/L)	0.81	0.84	1.18	0.147
回收率(%)	81	84	118	147
標準偏差(μg/L)	0.13	0.16	0.085	0.011
RSD%	15.9	19.3	7.2	7.6



1. 氟苯 (RT : 14.98)
2. 環氧氯丙烷-d₅ (RT : 17.22)
3. 環氧氯丙烷 (RT : 17.33)
4. BFB (RT : 23.65)

圖 1、環氧氯丙烷及環氧氯丙烷-d₅ 氣相層析掃描式質譜圖譜

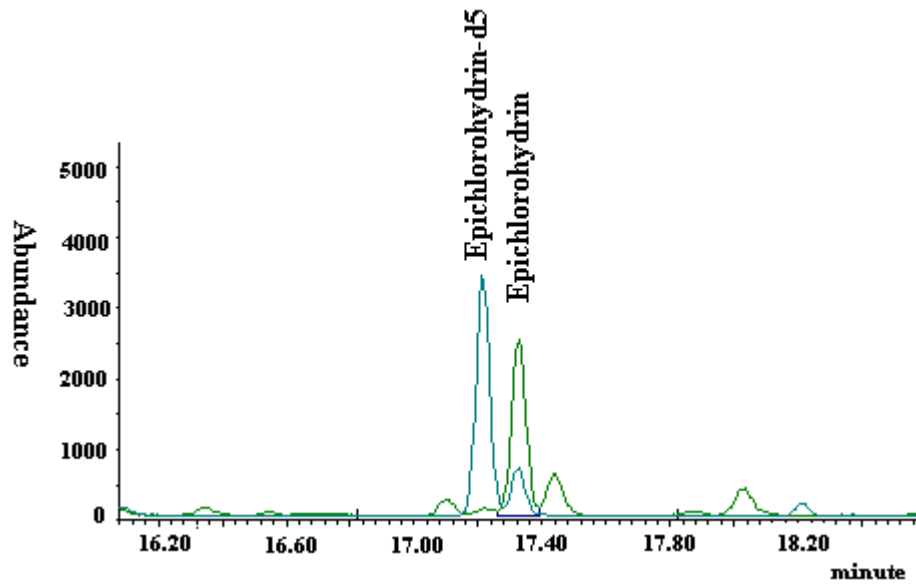


圖 2、環氧氯丙烷 0.3ppb 在 SIM mode 下的層析圖譜