

水中達有龍、理有龍檢測方法—液相層析儀/紫外光偵測器法

中華民國94年8月30日環署檢字第0940068458號公告

自中華民國94年12月15日起實施

NIEA W661.50B

一、方法概要

本方法為檢測水樣中的達有龍(Diuron)與理有龍(Linuron)兩種除草劑，係將水樣流經已活化之 C_{18} 固相萃取管柱，以幫浦將管柱內水份抽至近乾，經甲醇沖提定容後，注入高效能液相層析儀，分離出來的待測物，以紫外光偵測器測定之。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水及地下水中達有龍及理有龍之檢測，單一實驗室所測得達有龍及理有龍的方法偵測極限分別為 $0.50 \mu\text{g/L}$ 及 $0.51 \mu\text{g/L}$ 。

三、干擾

- (一)本方法之干擾可能來自於溶劑、玻璃器皿及其他處理過程所接觸器具之污染。這些干擾可能會產生假峰或基線偏高。因此，必須以不含有機物之試劑水進行空白分析，以確定在此分析條件下，所用的物質及器具均未受污染。
- (二)玻璃器皿必須清洗以避免干擾。先以清潔劑清洗，再以自來水、試劑水或有機溶劑沖洗。玻璃器皿晾乾或烘乾（僅限於非定容器皿）後，以鋁箔紙封口，避免污染。
- (三)試藥及溶劑宜使用殘量分析級或高純度者，以減少干擾程度。
- (四)當分析高濃度樣品後接著分析低濃度樣品時，會產生交互污染的現象。預防措施是在分析含高濃度的樣品後，須分析一個或多個實驗室空白以檢查是否有交互污染。
- (五)水樣中污染物之極性若與待測物類似，則可能造成干擾，其干擾程度依水樣來源之不同而異。因此，必要時須使用其他方法如：質譜儀或不同靜相的層析管柱等，對分析結果予以再確認。

四、設備與材料

- (一)採樣瓶：1 L，棕色玻璃材質，附螺旋瓶蓋，瓶蓋內襯為鐵氟龍墊片。若使用無色玻璃瓶，可以鋁箔紙包於瓶外，以避免照光。使用前，玻璃瓶及瓶蓋內襯應事先清洗乾淨。

- (二) 刻度試管：硼矽玻璃材質。
- (三) 天平：可精秤至 0.1 mg。
- (四) 微量注射針。
- (五) 氬氣、氮氣：純度為 99.999 % 以上。
- (六) pH 計。
- (七) C₁₈ 固相萃取管柱(cartridge)：內含 1000 mg C₁₈ 之固相萃取管。
- (八) 固相萃取管柱萃取濃縮裝置：設備參考圖一。
- (九) 量瓶：10.0 mL，棕色，硼矽玻璃材質。
- (十) 幫浦。
- (十一) 液相層析儀由下列組成：
 - 1. 高壓幫浦。
 - 2. 層析管柱：RP-18，粒徑 5 μm，25 cm (長) × 4 mm (內徑)，或同級品。
 - 3. 可調波長紫外光偵測器。
 - 4. 數據處理系統：具量測尖峰面積、高度與滯留時間功能之資料處理系統。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含有機物試劑水係指試劑水中干擾物之濃度低於方法中待測物之偵測極限。此類試劑水可將自來水經由約 450g 活性碳之吸附床去除水中有機物而得，或亦可由純水製造系統製造不含有機物之去離子水或符合前述規格之市售純水。
- (二) 濃硫酸：分析級。
- (三) 氫氧化鈉：分析級。
- (四) 硫代硫酸鈉：分析級。
- (五) 甲醇、氬甲烷：HPLC 級或同級品。
- (六) 儲備標準溶液：秤取約 10.0 mg (精秤至 0.1 mg) 已知純度之達有龍或理有龍標準品，分別置於不同之 10 mL 定量瓶，以甲醇溶解後，定容至刻度，濃度為 1000 mg/L，貯存於棕色之玻璃瓶(瓶蓋需有鐵氟龍內襯)，於 -10°C 以下保存。在計算儲備標準溶液之濃度時，若該化合物的純度為 96% 或更高時，則所稱的重量可直接計算儲備標準溶液之濃度，而不需考慮因標準品純度不足 100 %

所造成之誤差。或使用經製造商或一獨立機構確認過之市售標準溶液。

(七)中間標準溶液：將儲備標準溶液以甲醇稀釋配製成中間標準溶液，貯存於棕色之玻璃瓶（瓶蓋需有鐵氟龍內襯）；或使用經製造商或一獨立機構確認過之市售標準溶液。

六、採樣及保存

(一)以乾淨之棕色玻璃採樣瓶收集水樣 1 L 以上(採樣瓶不得以擬採之水預洗)。

(二)以硫酸或氫氧化鈉調整水樣之 pH 至 2.5 - 3.0（記錄酸或鹼之使用體積），如樣品中含有餘氯，須於採樣瓶裝入水樣後，每公升水樣加入 80 mg 硫代硫酸鈉，並混合均勻。餘氯可以環保署公告之 NIEA W408 方法檢測，亦可使用現場量測餘氯套裝設備測定之。

(三)所有樣品必須冷藏在 4°C 下，在採集後 7 天之內萃取，並在萃取後 40 天內完成分析，萃取液裝於密閉玻璃瓶，要避光並儲存於 -10°C 以下。

七、步驟

(一)樣品前處理:

- 1.樣品或標準品分析前均須回溫。
- 2.依圖一之裝置，組合固相萃尿管柱萃取濃縮裝置。
- 3.取 C₁₈ 固相萃尿管柱置於萃取濃縮裝置上，隨即加入 10 mL 之甲醇以重力方式流洗管柱，流洗過程中管柱均應保持濕潤。
- 4.在甲醇溶液即將流盡時，加入 10 mL 之試劑水以重力方式流洗管柱，流洗過程中管柱均應保持濕潤。
- 5.在試劑水即將流盡時，加入 100 mL（若濃縮倍數需更大時，可取更多的水樣體積）水樣，用幫浦以 3 至 5 mL/min 流速下帶動水樣流經 C₁₈ 固相萃尿管柱。在水樣流出管柱後，繼續抽真空，捨棄流洗液，儘可能將管柱內之水分抽乾，解除真空。
- 6.於萃取濃縮裝置內置入刻度試管以收集流洗液，重新組合萃取濃縮裝置。
- 7.加入 9 mL 之甲醇，靜置之，令其以重力流洗待測物，待甲醇完全流洗之後，再啟動幫浦抽乾流洗液，以甲醇定容至 10 mL。

(二) 建議液相層析儀條件 (僅供參考, 可視實際需要適當調整之):

- 1.層析管柱:Merck Lichrospher 100 RP-18, 粒徑 5 μm , 25 cm (長) \times 4 mm (內徑), 或同級品。
- 2.移動相: 氘甲烷:水 (60:40, v/v), 流速為 1.0 mL/min。
- 3.注射體積: 50 μL 。
- 4.偵測器紫外線波長: 250 nm。

(三) 檢量線製作

- 1.以甲醇稀釋中間標準溶液, 配製為至少 5 種濃度之檢量線標準溶液, 其中最低濃度宜與方法定量極限之濃度相當, 其餘濃度則應在偵測器的線性範圍內, 或涵括預期的真實待測樣品濃度, 且在偵測器的線性濃度範圍內。
- 2.依七(二)設備所述儀器分析條件, 注入前述適量標準溶液, 所得之層析圖與滯留時間應分別與圖二相似。記錄各化合物之滯留時間與波峰面積, 繪製待測物注入量(mg/L)對應波峰面積之檢量線圖。
- 3.檢量線確認:檢量線製備完成應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品(若無第二來源標準品時, 至少應使用另一獨立配製之標準品)進行分析作確認, 其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。

(四) 樣品分析

- 1.使用與檢量線製作相同之液相層析儀分析條件, 分析經由七(一)前處理完成之樣品。
- 2.若樣品波峰面積超出校正曲線之線性範圍, 則應以甲醇稀釋處理完成的樣品, 再重新檢測。
- 3.於目標待測物沖提出來後, 依八、結果處理中公式計算樣品中待測物的濃度。
- 4.樣品若有檢測出待測物, 必要時可以其他檢測方法定性確認待測物。

八、結果處理

由檢量線求得待測化合物之檢出濃度 A (mg/L), 依下式計算水樣中達有龍或理有龍之濃度:

$$\text{水樣中達有龍或理有龍濃度(mg/L)} = A \times (V_1/V_2) \times D$$

其中

A ：由檢量線求得之化合物檢出濃度 (mg/L)

V_1 ：濃縮萃液的總體積(mL)

V_2 ：萃取之水樣體積，單位為 mL。

D ：稀釋因子，若樣品在分析前稀釋。若未經稀釋， $D = 1$ 。稀釋因子沒有單位。

九、品質管制

- (一) 檢量線：至少五點不同濃度，線性相關係數應大於或等於 0.995。
- (二) 檢量線查核：每批次或每十二小時為週期之樣品分析工作前執行之，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
- (三) 空白樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行一次空白樣品分析，空白樣品分析值應低於待測物方法偵測極限的 2 倍或低於待測物法規管制標準值的 5%。
- (四) 查核樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行一次查核樣品分析，其回收率應在 75% 至 125% 之間。
- (五) 重複樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 25% 以內。
- (六) 添加樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行一次添加樣品分析，其回收率應在 75% 至 125% 之間。

十、精密度及準確度

國內單一實驗室分析在試劑水中添加標準品之精密度與準確度如表一。代表性層析圖如圖二所示。

十一、參考資料

- (一) 陳麗霞等，水中達有龍、理有龍檢測方法之研究，環保署環境檢驗所技術建立報告，2005。
- (二) U.S.EPA, Solid-Phase Extraction(SPE), Method 3535A, Revision 1, 1998。
- (三) 行政院環境保護署環境檢驗所，環境檢測標準方法驗證程序準則，1997。
- (四) 達有龍 (Diuron) 農藥有效成分檢驗方法，86.4.14 行政院農業委員會 86 農糧字第 86116775A 號公告。

(五) 理有龍 (Linuron) 農藥有效成分檢驗方法，86.4.14 行政院農業委員會 86 農糧字第 86116775A 號公告。

註 1：化合物 CAS No. 達有龍(Diuron) 330-54-1

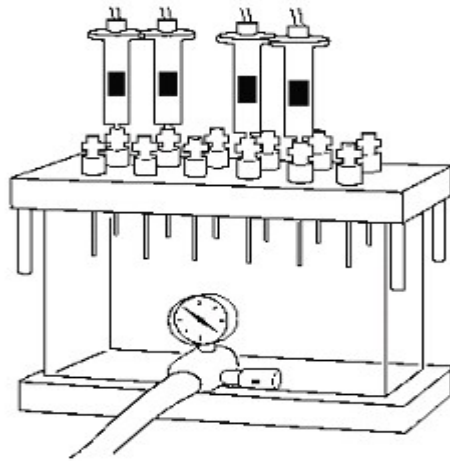
理有龍(Linuron) 330-55-2

註 2：本方法所使用部分試劑具有毒性，對人體健康有害，故應儘量可能暴露於最低之濃度，實驗室應有勞工主管機關對於各化合物之安全操作規定，並將有關資料分送實驗操作人員遵守之。又為安全起見，配製標準溶液時，均必須在排煙櫃中進行，以保護工作人員之眼睛、皮膚及衣物不要接觸這些物質。

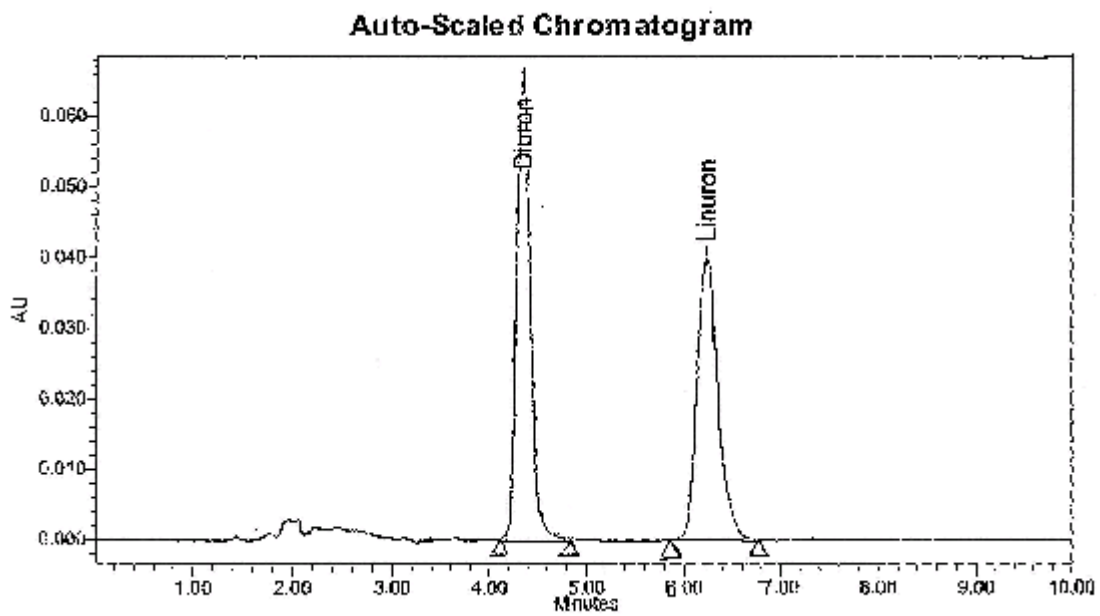
註 3：本檢驗相關樣品廢液，依有機鹵素類溶劑(含氯有機溶劑)廢液處理。

表一 單一實驗室添加標準品於試劑水中之精密度與準確度

分析物	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 \pm 相對標準 偏差(%)	分析次數
達有龍	50	48.7	97 \pm 3	7
理有龍	50	48.6	97 \pm 2	7



圖一：固相萃取管柱萃取濃縮裝置



圖二 達有龍、理有龍之液相層析圖譜