

水中五氯硝苯檢測方法

—固相萃取/氣相層析電子捕捉偵測器法

中華民國88年11月10日 (88)環署檢字第75023 號公告

自中華民國89年2月10日起實施

NIEA W786.50B

一、方法概要

本法是採用C18材質之固相萃接管柱或膜 (Solid Phase Extraction) 萃取水樣中之五氯硝苯，再以二氯甲烷流洗，流洗液利用吹氮方式減容後，再以正己烷置換，並減容定量之。如有干擾，減容後之萃取液可用管柱層析方式淨化，最後以氣相層析儀/電子捕捉偵測器檢測。

二、適用範圍

本方法適用於水中五氯硝苯之含量檢測。以試劑水為基質，樣品體積為1 L時，採用固相萃取膜之方法偵測極限值為0.015 $\mu\text{g/L}$ 。

三、干擾

- (一) 某些化合物 (如含氯化合物) 會對電子捕捉偵測器有反應，有時植物或動物之萃取物會隱蔽五氯硝苯之尖峰，這些干擾物通常可經由通過矽酸鎂管柱方式予以淨化去除。
- (二) 多氯聯苯是分析五氯硝苯時常見之干擾；若圖譜上出現許多分離不完全之尖峰時，表示可能受到多氯聯苯的干擾，建議採用特別之分離程序去除之。
- (三) 使用塑膠容器可能會產生鄰苯二甲酸酯之干擾，此干擾通常可經由通過矽酸鎂管柱方式予以淨化去除。
- (四) 水樣中如含多量之懸浮固體、藻類，需先以醋酸纖維材質之濾紙過濾之或採用液/液萃取。

四、設備^{註一}

- (一) 樣品瓶：1 L，附鐵氟龍內襯螺旋蓋之棕色玻璃瓶。
- (二) 量筒：1 L。
- (三) 微量注射針：1 至 10 μ L。
- (四) 固相萃取膜或管柱：C18材質。
- (五) 淨化管柱：300 mm x 20 mm (內徑)，底部附有 Pyrex 玻璃棉並配有鐵氟龍栓。
- (六) 固相萃取膜裝置：硼矽玻璃製品，參考圖二。
- (七) 固相萃尿管柱裝置：參考圖三。
- (八) 減壓濃縮裝置。
- (九) 吹氮裝置。
- (十) 烘箱：使用溫度 400°C。
- (十一) 分析天平：可精秤至 0.1 mg 者。
- (十二) 氣相層析儀：附電子捕捉偵測器及內襯玻璃之注射器。

層析管柱參考如下：

- 1. 30 m x 0.53 mm DB-608，膜厚 1.5 μ m (或其它相當性質之管柱)。
- 2. 30 m x 0.53 mm DB-1 膜厚，1.5 μ m (或其它相當性質之管柱)。

(十三) 氣相層析儀操作條件：

- 1. 使用管柱 1 之分析條件 (僅供參考用，可視實際狀況調整之)：

注射部溫度：200°C

管柱昇溫條件：最初溫度設定在 100°C，再以每分鐘 6°C 昇溫至 260°C 保持 1分鐘。

偵測器溫度：300°C

載流氣體：N₂，流量 4 mL/min

補充氣體：Ar/CH₄，流量 30 mL/min

(氣相層析圖結果，如圖一所示)

2. 使用管柱 2 之分析條件 (僅供參考用，可視實際狀況調整之)：

注射部溫度：250°C

管柱昇溫條件：最初溫度設定在 150°C，維持 0.5 分鐘，再以每分鐘 4°C 昇溫至 210°C，再以每分鐘 8°C 昇溫至 230°C。

偵測器溫度：300°C

載流氣體：N₂，流量 12 mL/min

補充氣體：N₂，流量 30 mL/min

五、試劑

- (一) 試劑水：試劑水中干擾物之濃度應低於本方法中待測物之偵測極限，此試劑水可將自來水經由約 450 克活性吸附床去除水中有機物而得，亦可由純水製造系統製造而得。
- (二) 正己烷：殘量級。
- (二) 甲醇：殘量級。
- (三) 二氯甲烷：殘量級。
- (四) 石油醚：殘量級。
- (五) 乙醚：殘量級。
- (六) 甲醇水溶液：取 5 mL 甲醇溶於 1000 mL 之試劑水中。
- (七) 矽酸鎂：殘量級，60 至 100 mesh，購買已經活化且存於棕色玻璃容器 (玻璃蓋或內襯鋁箔之螺旋蓋) 者。使用前置於玻璃容器中並以鋁箔封口，再於 680°C 活化一夜。

- (八) 無水硫酸鈉粒狀：殘量級，不可存於塑膠瓶中，使用前若有需要置於烘箱內以 400°C 加熱隔夜，以去除干擾。
- (九) 載流氣體：氮氣，純度為 99.99% 以上。
- (十) 補充氣體：氮氣或氫氣/甲烷，比例為 95：5，經純化不含水氣及氧氣。
- (十一) 五氯硝苯標準品：分析級，純度至少需 96% 以上。
- (十二) 儲備標準溶液：溶解 100 mg 五氯硝苯標準品於正己烷中，並定量至 100 mL，此時濃度為 1.00 mg/mL。亦可使用市售品。
- (十三) 中間標準溶液：精取 1.0 mL 儲備標準溶液以正己烷定量至 10.0 mL，此時濃度為 100 μ g/mL。

六、採樣與保存

以乾淨之褐色玻璃樣品瓶採集水樣至少 1 L，樣品至萃取前須保存於 4°C 下。樣品最好能在接到時立刻萃取，否則應在 7 天內完成萃取，萃取液應保存於 4°C 下，並於 40 天內完成分析。

七、步驟^{註二}

(一) 檢量線製備：分別精取適量中間標準溶液，以正己烷為溶劑配製五種不同濃度之檢量線溶液（如 0.05，0.1，0.2，0.5，1.0 mg/L），並依四（十三）所述分析條件製備檢量線。

(二) 樣品萃取：

樣品瓶先經回溫至室溫後，量取 1000 mL 之水樣置於一乾淨之 1000 mL 量筒中，加入 5 mL 之甲醇。

1. 固相萃取膜法

(1) 依圖二之裝置，組合固相萃取膜裝置。夾取一片 C18 固相萃取膜置入固相萃取裝置，隨即以 10 mL

之二氯甲烷置入樣品槽，靜置約 2 分鐘後，以 10 mL/min 之速率抽乾，待在萃取膜上之二氯甲烷即將抽乾時，迅速再加入 10mL 甲醇，依同樣之方式依序再加入 10mL 之 0.5% 之甲醇水溶液。在所有之預洗活化步驟中，萃取膜均應保持濕潤。最後在 0.5% 甲醇水溶液即將抽盡時，迅速加入水樣於樣品槽中，調整抽氣速率大約為 70~100 mL/min，萃取過程中萃取膜仍應保持濕潤。萃取完畢之後，繼續抽氣約 10 分鐘，儘可能令萃取膜上之水分抽乾，解除真空。

- (2) 於固相萃取裝置之三角錐瓶中置入 20mL 之 K-D 試管以收集流洗液，重新組合固相萃取裝置。將 5mL 之二氯甲烷置入萃取膜上，靜置之。令其以重力流洗待測物。待二氯甲烷完全流洗之後，再以 10 mL/min 之速率抽乾流洗液。

2. 固相萃尿管柱法

- (1) 依圖三之裝置，組合固相萃尿管柱裝置。取一支 C18 固相萃尿管柱置於固相萃取裝置上，隨即加入 10mL 之二氯甲烷，靜置約 2 分鐘後，以 5 mL/min 之速率抽乾，待在管柱內之二氯甲烷即將抽乾時，迅速再加入 10mL 甲醇，依同樣之方式依序再加入 10mL 之 0.5% 之甲醇水溶液。在所有之預洗活化步驟中，管柱均應保持濕潤。最後在 0.5% 甲醇水溶液即將抽盡時，迅速加入水樣於管柱中，調整抽氣速率大約為 3~5 mL/min。萃取完畢之後，繼續抽氣約 10 分鐘，儘可能令管柱內之水分抽乾，解除真空。
- (2) 於固相萃尿管柱裝置內置入 20mL 之試管以收集流洗液，重新組合固相萃尿管柱裝置。加入 5mL 之二氯甲烷，靜置之。令其以重力流洗待測物。待二氯甲烷完全流洗之後，再以 5 mL/min 之速率抽乾流洗液。

將所得之流洗液置於吹氮氣濃縮裝置，吹除溶劑至約 0.5 mL（如萃取液中含有水分則應以無水硫酸鈉去除之），以 5mL 之正己烷進行溶劑置換，再吹除溶劑至約 0.5 mL。以正己烷定量至 1mL，作為氣相層析之用。

（三）樣品淨化

1. 取 10 g 活化之矽酸鎂置入淨化管柱並加以輕敲，使其均勻，在矽酸鎂上充填約 1.3 cm 高之無水硫酸鈉。先以 50 至 60 mL 石油醚流洗管柱，待液面降至硫酸鈉表面時閉栓，捨棄此流洗液。
2. 將定量之流洗液移入淨化管中，並以至多約 5 mL 石油醚流洗，捨棄流洗液並閉栓。
3. 以 200 mL 6% 乙醚/石油醚流洗。並以 500 mL 圓底瓶承接流洗液，流洗速度宜控制在 5 mL/min。
4. 將流洗液使用減壓濃縮裝置濃縮至體積為 2 至 3 mL，冷卻後，取下圓底瓶以正己烷沖洗接頭，將萃取液移至 10 mL 定量濃縮管中，以氮氣吹除方式，減容至約 1 mL，以正己烷定量至 1mL，作為氣相層析之用。

（四）注射適量樣品於氣相層析儀/電子捕捉偵測器中檢測之。

若樣品濃度超出檢量線時，須重新稀釋萃液再重新上機分析。

八、結果處理

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

A = 由檢量線計算求得之化合物含量，ng

V₁ = 萃取液體積，μL

V₂ = 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)每一工作天均須查核檢量線之適用性，其方法如下：

注射至少一種已知濃度之標準溶液，如所得化合物之尖峰面積，與檢量線相對應之尖峰面積差異在 15% 以上時，則須重新配製標準溶液及製備新檢量線。

(二)每 10 個樣品或同一批次樣品（小於 10 個樣品），應執行空白分析、重覆分析、品管樣品分析及添加分析各一次。

(三)品管樣品分析之回收率，應落在 80 至 120% 範圍內；添加分析之回收率應在 75 至 125% 範圍內。其查核頻率至少為每批基質相同水樣之數目的 10%。添加方式是取適量的標準品或品管查核標準品至 1 L 的水樣中，並經過相同於樣品的萃取、淨化及上機之步驟，測其回收率，而計算方式如下：

$$R \% = (A - B) / T \times 100\%$$

其中

A：為樣品添加分析值

B：為樣品分析值，

T：為添加濃度。

十、精密度與準確度

單一實驗室以固相萃取膜法分析添加標準品之試劑水與河川水結果如下表所示：

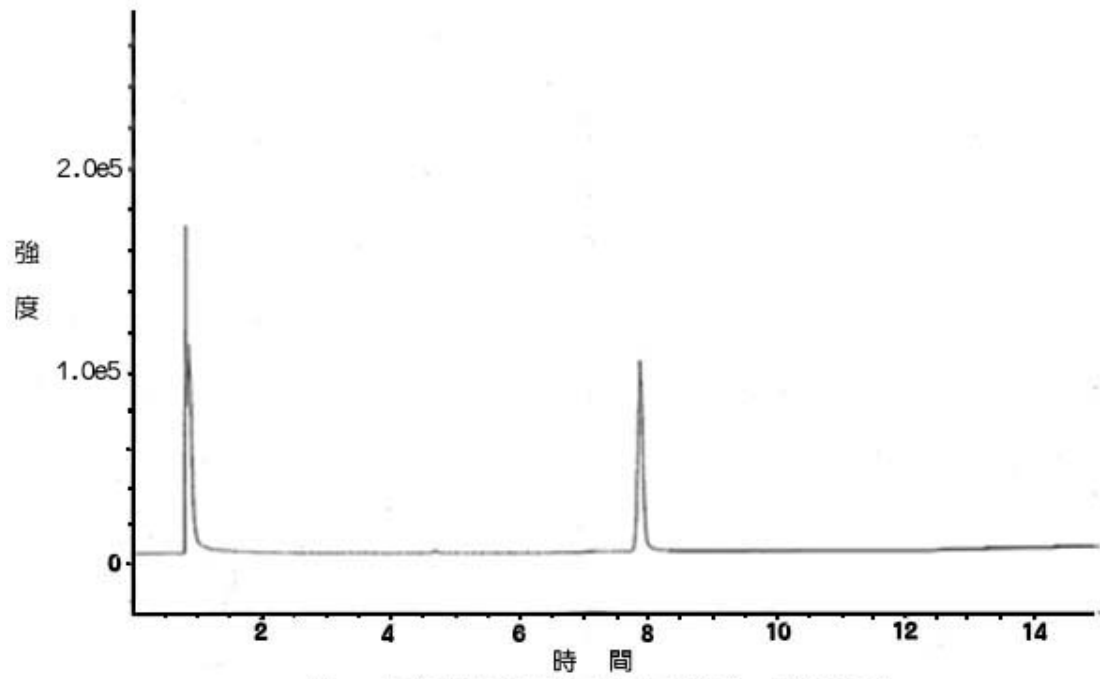
添加標準品類別	樣品基質	添加標準品濃度 ($\mu\text{g/L}$)	精密度 (相對標準偏差) (RSD)	準確度 (平均回收率) (%)	分析次數
五氯硝苯	試劑水	0.10	4.10	97.3	10
五氯硝苯	河川水	0.05	8.40	93.0	5

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，1995，水中污染物檢驗方法之驗證與開發-水體中五氯硝苯、揮發性有機物、總有機碳檢驗方法之建立，EPA-84-E3S3-09-04-01。
- (二) 許元正，1997，固相萃取膜法應用於水中五氯硝苯分析方法之適用性探討，環保署環境檢驗所技術建立報告。
- (三) American Public Health Association, American Waterworks Association & Water Pollution Control Federation. 1992. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed., Method 6630, pp. 6-101 ~ 6-116. APHA, Washington, DC., USA.

註一：採樣及分析所用之玻璃器皿用後須儘快清洗，依序以最後一次使用之溶劑、清潔液、自來水沖洗，最後以試劑水沖洗，再於 150°C 下烘 1 小時。使用前以殘量級正己烷沖洗（亦可以萃取用溶劑沖洗）。若玻璃器皿受嚴重污染，則將之置入 400°C 高溫爐中約 15 至 30 分鐘。若受高沸點物質如多氯聯苯污染則須以 500°C 隔夜，但非硼矽玻璃不可超過此溫度。定容器皿不可加熱，清洗時以特殊之溶劑沖洗，再以水沖洗，然後以殘量級之正己烷沖洗，乾燥後，倒置並用鋁箔封口方式置於不受污染之環境中。

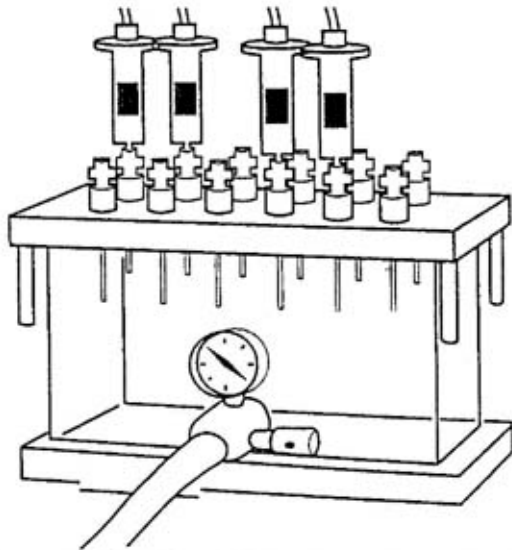
註二：本方法所產生之廢液為含氯有機溶劑請依各實驗室之相關規定處理。



圖一 五氯硝苯之氣相層析 (層析條件：同管柱 1)



圖二：固相萃取膜萃取濃縮裝置



圖三：固相萃取管柱萃取濃縮裝置