

...

水中蓋普丹、福爾培及四氯丹檢測方法—氣相層析儀／電子捕捉偵測器法

中華民國85年1月9日(85)環署檢字第69821號公告
NIEA W640.50B

...

一、方法概要

水樣以二氯甲烷萃取後，萃取液經去水濃縮，將濃縮之二氯甲烷以正己烷溶劑置換，然後經矽酸鎂淨化管除去雜質，收集洗液並濃縮至定體積後，注入氣相層析儀中，利用電子捕捉偵測器測定其中蓋普丹、福爾培及四氯丹之含量。

二、適用範圍

本方法適用於自來水、飲用水、礦泉水、地下水、河川水及廢污水中蓋普丹、福爾培及四氯丹之檢驗。自來水、飲用水及礦泉水中蓋普丹之偵測極限為 $0.057 \mu\text{g/L}$ 、福爾培為 $0.091 \mu\text{g/L}$ 及四氯丹為 $0.073 \mu\text{g/L}$ ；地下水、河川水及廢污水中蓋普丹之偵測極限為 $0.099 \mu\text{g/L}$ 、福爾培為 $0.099 \mu\text{g/L}$ 及四氯丹為 $0.090 \mu\text{g/L}$ 。

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，故試藥及溶劑以使用殘量級為原則，否則亦應使用純度最高級者，並依需要使用蒸餾、結晶等方法純化之。為確保試藥或溶劑之適用性，必須執行空白試驗。玻璃器皿使用完畢，應立即以方才使用之溶劑淋洗，然後以清潔劑清洗，以水沖洗，繼之以去離子蒸餾水淋洗、晾乾，再以丙酮及殘量級正己烷淋洗，晾乾後以鋁箔紙封口，放置於乾淨地點，避免污染。
- (二) 鄰苯二甲酸酯會造成分析上之嚴重干擾，此類污染常源自塑膠器皿，故在採樣及分析過程中，不得使用塑膠器皿。
- (三) 水樣中其他油性雜質亦可能一併萃出；雜質之種類及數量依不同之水樣而異，通常可用矽酸鎂淨化管移除。
- (四) 若有干擾，可用氣相層析質譜儀確認。

四、設備

- (一) 採樣瓶：1 L，棕色玻璃製，附螺旋瓶蓋，瓶蓋內襯為鐵氟龍墊片，若使用無色玻璃瓶，可用鋁箔紙包於瓶外，以避免陽光。
- (二) 分液漏斗：500 mL，玻璃製，活栓不得使用潤滑油脂。
- (三) 去水玻璃管柱：200 mm × 20 mm（內徑），活栓不得使用潤滑油脂。
- (四) 減壓濃縮裝置：40°C 下可達 560 mmHg 及 260 mmHg 者。
- (五) 水浴：可加熱至 90°C，溫度控制在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以內者。
- (六) 淨化玻璃管柱：300 mm × 20 mm（內徑），活栓不得使用潤滑油脂。
- (七) 量瓶：10 mL，硼矽玻璃製。
- (八) 天平：可精秤至 0.1 mg。
- (九) 微量注射器：10.00 μL 。
- (十) 氬氣：純度為 99.99% 以上，並須使用去水及去氧裝置淨化之。

- (十一) 氫氣/甲烷：比例為 95：5，並須使用去水及去氧裝置淨化之。
- (十二) 氣相層析分析儀，附電子捕捉偵測器及手動或自動注入裝置。儀器操作條件如下 (供參考用，可視實際需要適當調整之)：
- 注射溫度：270℃
- 管柱升溫條件：最初溫度設定在 170℃ 保持 1 分鐘，再以每分鐘 8℃ 升溫至 280℃ 保持 1 分鐘。
- 偵測器溫度：320℃
- 載送氣體：He，流速 8 mL/min
- 補充氣體：Ar/CH₄，比例為 95：5，流速 30 mL/min
- 層析管柱：DB-1，30 m × 0.53 mm × 1.5 μm
- (十三) 氣相層析質譜儀操作條件 (供參考用，可視實際需要適當調整之)：
- 注入器溫度：250℃
- 管柱升溫條件：最初溫度設定在 70℃ 保持 4 分鐘，先以每分鐘 10℃ 升溫至 160℃，再以每分鐘 4℃ 升溫至 255℃
- 偵測器溫度：320℃
- 載送氣體：He，流速 1 mL/min
- 層析管：HP - 5MS，30 m × 0.25 mm × 1.0 μm

五、試劑

- (一) 試劑水：蒸餾水視需要以正己烷洗過，使不含有干擾檢驗之物質。
- (二) 甲苯、丙酮、二氯甲烷及正己烷：殘量級或同等級品，視需要以玻璃器皿蒸餾保存之。
- (三) 無水硫酸鈉：粒狀，試藥級。
- (四) 氫氧化鈉溶液，10 M：溶解 40 g 氫氧化鈉於少量試劑水中，定量至 100 mL。
- (五) 硫酸溶液 (1+1)：緩慢將 50 mL 濃硫酸 (比重 1.84) 加入於 50 mL 試劑水中。
- (六) 矽酸鎂：試藥級，60 至 100 mesh，購置在 680℃ (1250°F) 活化且貯存於褐色玻璃瓶者 (切勿購買貯於塑膠瓶者)；使用前在 130℃ 活化至少 16 小時。
- (七) 蓋普丹【(Cis -N-((Trichloromethyl) thio) - 4 - cyclohexene -1,2- dicarboximide)，簡稱蓋普丹 (Captan)】：分析級試藥，純度應大於 96%。
- (八) 福爾培【(N-((Trichloromethyl) thio) phthalimide)，簡稱福爾培 (Folpet)】：分析級試藥，純度至少大於 96%。
- (九) 四氯丹【Cis - N - (1,1,2,2-Tetrachloroethylthio) - 4 - Cyclohexene - 1,2 - dicarboximide，簡稱四氯丹 (Captafol)，又名大富丹】：分析級試藥，純度至少大於 96%。
- (十) 儲備標準溶液：分別秤取約 10 mg (精確秤至 0.1 mg) 之分析級蓋普丹、福爾培及四氯丹分別置於 10 mL 之量瓶，以甲苯溶解後，定量至標線，貯存於棕色之試藥瓶 (瓶蓋需有鐵氟龍內襯)，4℃ 冷藏，計算其濃度。本儲備標準溶液可保存六個月。
- (十一) 內標準品溶液：秤取約 10 mg (精確至 0.1 mg) 之分析試藥級二丁基氫丹【Bicyclo (2,2,1) hept-5-ene-2,3-dicarboxylic Acid, 1,4,5,6,7,7 - hexachloro -, dibutyl ester】，置於 10 mL 之量瓶，以甲苯溶解後，定量至刻度，貯存於棕色之試藥瓶 (瓶蓋須有鐵氟龍內襯)，4℃ 冷藏，計算其濃度。本內標準品溶液可保存六個月。

六、採樣與保存

以乾淨之玻璃採樣瓶收集水樣約 1 L，但採樣瓶不得以擬採之水樣預洗，樣品須當場以硫酸調整 pH 值至小於 2.0 (記錄使用酸的體積)，採集之水樣冷藏在 4℃，並於 7 天內完成萃取，萃取後 40 天內完成分析。

七、步驟

(一) 檢量線製備

- 1.分別精取適量之儲備標準溶液，混合置於量瓶中，以正己烷配製適當的濃度範圍（如 0.01，0.02，0.05，0.10，0.50 及 1.00 mg/L）之標準溶液，其中之一應接近化合物之偵測極限，另一濃度應與試樣濃縮液濃度相近或與儀器適當操作濃度之上限相近。在此五種不同濃度的標準溶液中，加入相同濃度（0.05 mg/L）的內標準品（二丁基氯丹）做為定量計算基準。
- 2.調整適當之儀器條件，注射 1.0 μ L 之標準溶液，所得之層析圖應與圖一相似。
- 3.製備檢量線如下：分別注射一定體積（如 1.0 μ L）之標準溶液，記錄化合物之滯留時間及尖峰面積，然後以欲測化合物相對於內標準品之尖峰面積的比值為縱座標，以標準品相對於內標準品濃度的比值為橫座標，繪製檢量線。
- 4.檢量線確認：欲瞭解所建立檢量線的準確性，可注射 1.0 μ L 不同於檢量線標準品來源之其他標準溶液於氣相層析儀，若所得化合物之感應因子偏差值在 $\pm 20\%$ 以內，則此檢量線為適用之檢量線。
- 5.每一工作天，必須檢核檢量線之適用性，其方法如下：用 1.0 μ L 不同於檢量線標準品之其他標準溶液注射於氣相層析儀，如所得化合物之感應因子偏差值大於 $\pm 20\%$ 以上，則須配製新鮮之標準溶液，並重新製備檢量線。

(二) 樣品分析

- 1.將 250 mL 水樣倒入分液漏斗，量取 60 mL 二氯甲烷，倒入分液漏斗，搖動一分鐘，靜置，俟水樣分層後，收集有機層於三角瓶，重覆二氯甲烷萃取步驟二次，有機層合併收集於三角瓶中。
- 2.置少許玻璃棉於去水玻璃管柱底部，然後加入 5 至 10 cm 之無水硫酸鈉，將有機萃取液通過此去水玻璃管，收集於圓底燒瓶；再以 20 至 30 mL 之二氯甲烷沖洗三角瓶及玻璃管，合併洗液於圓底燒瓶。

(三) 濃縮收集液

以減壓濃縮裝置（40°C，560 mmHg）濃縮收集液至近乾，然後加入約 10 mL 正己烷，繼續濃縮（40°C，260 mmHg）至近乾，以 2 至 3 mL 正己烷洗出殘留物，置於小試管中。

(四) 淨化

- 1.置少許玻璃棉於淨化管柱之底部，閉栓，加入 10 mL 正己烷，另秤取 10 g 矽酸鎂，再加入 1 mL 之去離子水，使去離子水均勻分佈於矽酸鎂中，加入約 30 mL 正己烷，攪拌成泥狀，迅速倒入裝有 10 mL 正己烷之淨化管，輕敲淨化管，待矽酸鎂沉降後，開栓；加入約 2 cm 高之無水硫酸鈉層，待表面齊平，閉栓，棄置洗液。
- 2.將正己烷濃縮液慢慢加入淨化管上，開栓，使液面下降至硫酸鈉層表面後，閉栓，以 2 至 3 mL 正己烷分數次淋洗試管，加洗液入淨化管，並開栓使液面下降至硫酸鈉層表面。
- 3.以 60 mL 含 6 % 二氯甲烷/正己烷溶液沖洗淨化管，調整流速為 5 mL /分，捨棄此部份之收集液。
- 4.繼續以 60 mL 含 15 % 二氯甲烷 / 正己烷溶液沖洗淨化管，捨棄此部份之收集液。
- 5.繼續以 60 mL 含 66 % 二氯甲烷/正己烷溶液沖洗淨化管，收集此洗液於圓底燒瓶。
- 6.以減壓濃縮裝置，濃縮收集液至近乾，再以正己烷定量至適當體積並記錄之。
- 7.加入與配製檢量線相同濃度之內標準品（0.05 mg/L）於此濃縮液中。

註：若水樣為自來水，飲用水，或礦泉水，則可以不經淨化過程。

(五) 氣相層析分析

- 1.使用與四（十二）相同之儀器操作條件，注入一定體積（如 1.0 μ L）之試樣濃縮液，比較其與標準品之滯留時間，以定性是否含有欲測之化合物。定性時所使用滯留時間的範圍，係根據不同天操作時間內，標準品尖峰滯留時間之變化來決定，通常以標準品之尖峰平均滯留時間 $\pm 3\times$ (標準偏差) 來界定滯留時間。如有認定之困難，可用氣相層析質譜儀確認。
- 2.試樣若含有欲測之化合物，讀取並記錄該化合物在層析圖譜中之尖峰面積。

3.於分析高濃度樣品後，須立即進行試劑空白分析，確定無跨次污染（Cross - Contamination），才可繼續進行樣品分析。

八、結果處理

利用建立檢量線時得到的 RF_X 值，可以計算樣品中該化合物之濃度，其計算式如下：

$$\text{濃度}(\mu\text{g/L}) = (A_x \times C_{is} \times V) / (A_{is} \times RF_X \times V_o)$$

其中： A_x = 樣品中該化合物之尖峰面積

C_{is} = 內標準品濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）

V = 注射體積（ μL ）

A_{is} = 內標準品之尖峰面積

RF_X = 感應因子

V_o = 樣品的體積（L）

九、品質管制

- (一) 每 10 個樣品或每一批次（當每批次樣品少於 10 個時）之樣品至少應執行一試劑空白分析。
- (二) 每 10 個樣品或每一批次樣品至少應執行一個重覆分析，並求其差異值。差異值應在其管制圖表之接受極限範圍內。
- (三) 每 10 個樣品或每一批次樣品至少應執行一個添加標準品分析，並求回收率，其範圍限值為 75 至 145 %。
- (四) 每 10 個樣品或每一批次樣品至少應執行一個查核樣品分析。

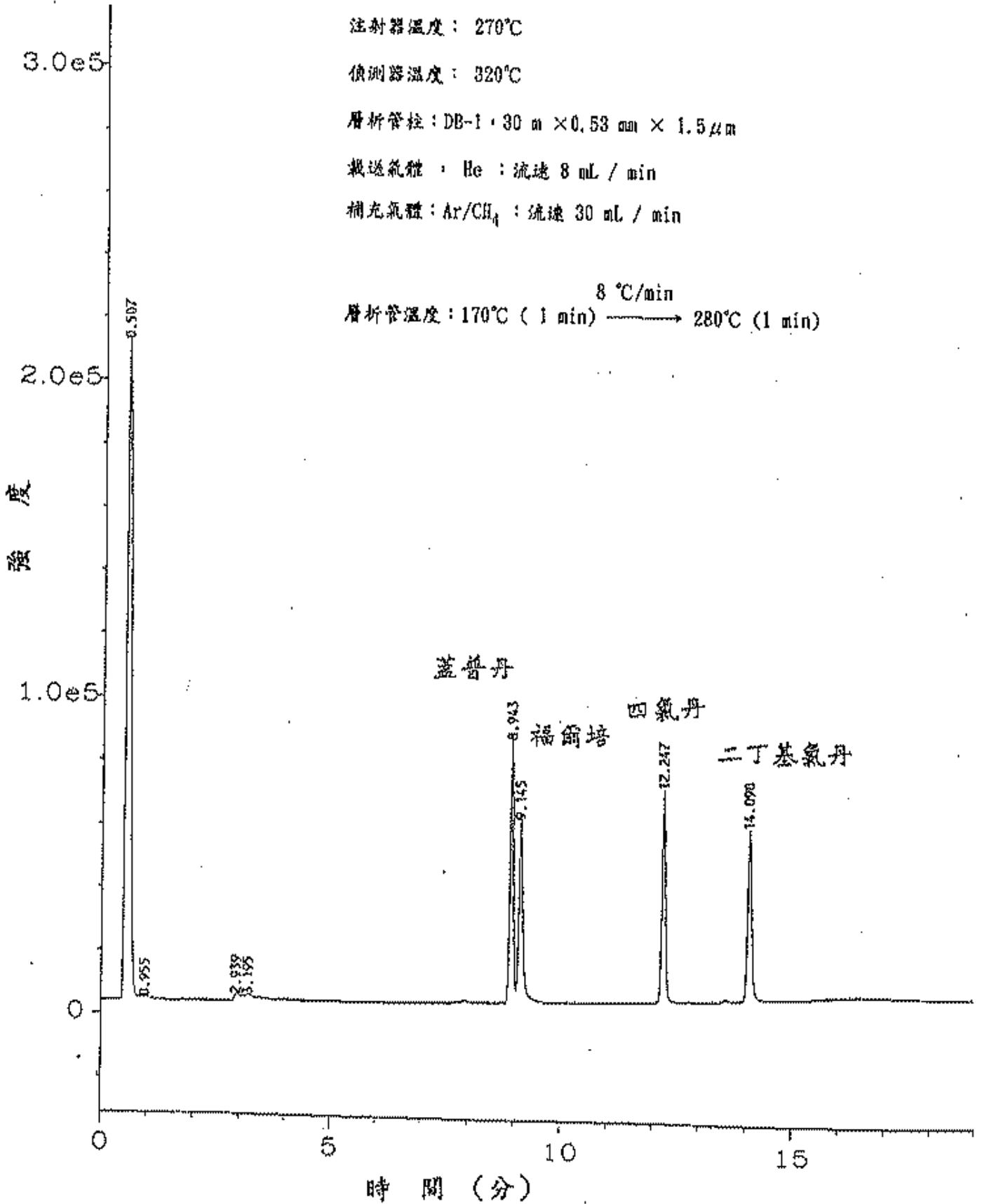
十、精密度與準確度

某實驗室分析添加標準品於試劑水、地下水、河川水及農藥廠放流水之結果如下表所示：

水樣	化合物	水樣中添加 標準品之濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回收濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 \pm 標準偏差 (%)	分析 次數
試劑水	蓋普丹	0.640	0.583	91.1 \pm 5.0	7
	福爾培	0.640	0.579	85.9 \pm 5.5	7
	四氯丹	1.280	1.193	93.2 \pm 10.9	7
地下水	蓋普丹	0.640	0.607	94.9 \pm 4.4	7
	福爾培	0.640	0.581	90.8 \pm 3.9	7
	四氯丹	1.280	1.308	102.2 \pm 3.7	7
河川水	蓋普丹	0.640	0.657	102.7 \pm 4.4	7
	福爾培	0.640	0.607	94.9 \pm 4.2	7
	四氯丹	1.280	1.252	97.8 \pm 8.4	7
農藥廠 放流水	蓋普丹	0.640	0.626	97.8 \pm 6.9	7
	福爾培	0.640	0.683	106.7 \pm 11.1	7
	四氯丹	1.280	1.315	102.7 \pm 9.3	7

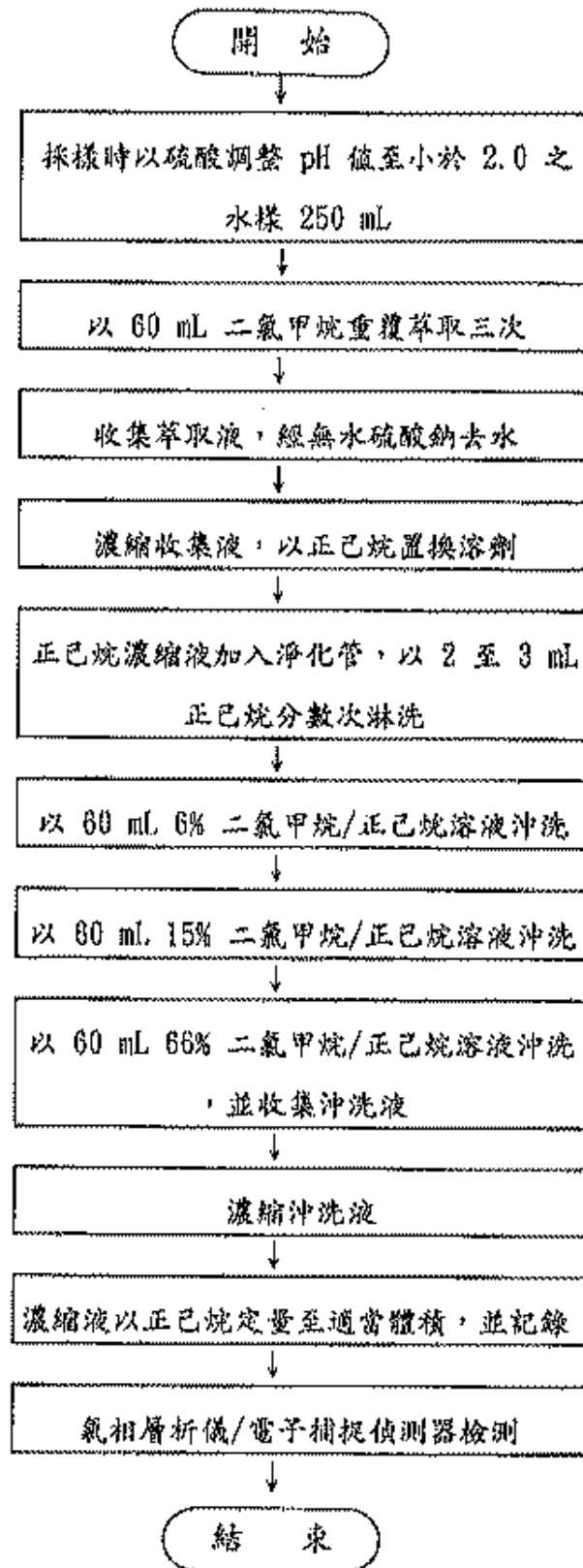
十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署。1994。水中四氯丹、蓋普丹之檢驗方法。EPA-83-1103-09-02-8。
- (二) 行政院環境保護署。1994。水中福爾培檢驗方法之驗證。EAP-84-1103-09-02-3。



圖一 水中蓋普丹、福爾培及四氯丹氣相層析圖

附錄：水中蓋普丹、福爾培及四氣丹檢測流程圖



修訂說明：

- (一) 九、品質管制(三)中「每 10 個樣品或每一批次樣品至少應執行一個添加標準品分析，並求回收率，其範圍限值為 75 至 145 %。」

說明：回收率範圍限值係於 84 年 12 月 15 日第五次方法審議委員會議中，經委員討論所訂之一般實驗室水準可達之限值，並非依既有之分析數據而訂。

(二) 備查稿中十、精密度與準確度「(一) 某甲實驗室分析添加標準品於試劑水、地下水、河川水及農藥廠放流水之結果如下表所示：」取消。

說明：因某甲實驗室分析數據之「回收率±標準偏差 %」欄回收率太差，為避免公告後引起不必要之困擾，於 84 年 12 月 15 日第五次方法審議委員會議中，經委員討論予以刪除。