



水中滅必蝨、加保扶、安丹、丁基滅必蝨檢測方法 —氣相層析儀／電子捕捉偵測器法

中華民國83年3月9日(83)環署檢字第00540號公告
NIEA W631.50A



一、方法概要

水樣以三氯甲烷(Chloroform)萃取，萃取液去水濃縮後，將濃縮液溶於5mL之二氯甲烷，然後經過矽酸鎂(Florisil)淨化管除去雜質，收集洗液並濃縮至近乾，然後與三氟醋酸酐(Trifluoroacetic anhydride，簡稱TFA)反應，反應完成後，注入氣相色層分析儀(Gas chromatograph)，利用電子捕捉檢知器(Electron capture detector)偵測其中之滅必蝨(MIPC)、加保扶(Carbofuran)、安丹(Propoxur)、丁基滅必蝨(BPMC)之含量。

二、適用範圍

本方法適用於水及廢污水中滅必蝨、加保扶、安丹、丁基滅必蝨之檢驗，其偵測極限見表一。

三、干擾

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，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，再以丙酮淋洗，晾乾後以鋁箔紙封口，放置於乾淨地點，避免污染。

四、安全

本方法所使用之部份試劑具有毒性，對人體健康有害，故應儘可能曝露於最低之濃度。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。

五、設備

- (一) 採樣瓶：1L，棕色玻璃製，附螺旋瓶蓋，瓶蓋內襯為鐵氟龍片；若使用無色玻璃瓶，可以鋁箔紙包於瓶外，以避免陽光。
- (二) 分液漏斗：500mL，125mL，硼矽玻璃製，活栓不得使用潤滑油脂。
- (三) 去水玻璃管柱：200mm×20mm（內徑），活栓不得使用潤滑油脂。
- (四) K.-D.(Kuderna-Danish)濃縮及廢液回收裝置：如附圖一。包括刻度濃縮管（10.0mL，容量應加以校正），蒸發瓶（500mL），毛細玻璃管（內徑1.0~1.5mm），史耐德管（Snyder column，3球），冷凝管，廢液收集瓶。
- (五) 減壓濃縮裝置（Rotary evaporator）。
- (六) 水浴：可加熱至溫度控制在±2°C以內者。
- (七) 淨化玻璃管柱：200mm×20mm（內徑），活栓不得使用潤滑油脂。
- (八) 量瓶：25.0mL，硼矽玻璃製。

(九) 天平：可精確秤至0.1mg。

(十) 微量注射器：10.00 μ L。

(十一) 氮氣(N₂)：純度為99.99%以上，並需使用去水及去氧裝置淨化之。

(十二) 氣相色層分析儀，附電子捕捉檢知器，儀器操作條件如下（供參考用，可視實際需要適量變化之）

注射部溫度 240°C

管柱溫度 130°C（加保扶、安丹之分析）

170°C（滅必蝨、丁基滅必蝨之分析）

檢知器溫度 280°C

載行氣體 N₂，流速30mL／分。

(十三) 層析管：

1. 分析加保扶、安丹之層析管：1.8m×2mm（內徑）玻璃管柱，充填物為3%OV-1覆於ChromosorbW-HP(80-100mesh)或其他相當之固體支持物。
2. 分析滅必蝨、丁基滅必蝨之層析管：1.8m×4mm（內徑）玻璃管柱，充填物為10%DC-200覆於ChromosorbW-HP(80-100mesh)或其他相當之固體支持物。
3. 其他性質相似之層析管。

六、試劑

(一)蒸餾水：去離子蒸餾水。

(二)三氯甲烷、二氯甲烷、正己烷、苯、乙酸乙酯：分析級。

(三)無水硫酸鈉(Anhydrous Na₂SO₄)：殘量級。

(四)矽酸鎂：殘量級，60-100mesh，購置在680°C(1250°F)活化且貯存於褐色玻璃瓶者（切勿購買貯存於塑膠瓶者）：使用前在130°C活化至少16小時。

(五)三氟醋酸酐：分析級。

(六)吡啶(Pyridine)：GR級。

(七)儲備標準溶液：分別秤取約25mg（精準秤至0.1mg）之試藥級滅必蝨、加保扶、安丹、丁基滅必蝨，置於25.0mL之量瓶，以正己烷溶解後，稀釋至刻度，儲存於棕色之試藥瓶（蓋需有鐵氟籠內襯），4°C冷藏。計算其濃度。

七、校正

(一)分別精取適量之上述欲測化合物之儲備標準溶液，混合置於量瓶中，以正己烷配製至少五種不同濃度範圍之標準溶液，其中之一應接近但稍高於化合物之偵測極限，其餘濃度應與試樣

濃縮液濃度相近或與儀器適操作濃度之上限相近。

- (二)將上述之標準溶液，以氮氣緩緩吹乾，依步驟九、進行TFA反應。
- (三)調整適當之儀器條件，以微量注射器，使用溶劑沖洗法(Solvent-flushtechnique) (註1) 注射一定體積(2.00~5.00 μ L)標準溶液之TFA反應完成之溶液，所得之層析譜應與圖二、三相似(註2)。
- (四)製備檢量線如下：分別注射一定體積(2.00~5.00 μ L)之標準溶液之TFA反應完成之溶液，記錄各化合物衍生物之滯留時間(Retentiontime)及尖峰面積(或高度)，然後繪製尖峰面積(或高度)一化合物注入量之檢量線。
- (五)於每一工作天時，必須檢核檢量線之適用性，其方法如下：

注射一種濃度以上之標準溶液之TFA反應完成之溶液，如所得之尖峰面積(或高度)與檢量線上對應之尖峰面積差異在15%以上，則需配製新鮮之標準溶液，重新製備檢量線。

八、品質管制

(一)實驗室能力評鑑

1. 使用與七、校正時相同之儀器條件，分別注射一定體積之三氯甲烷(濃度20倍以上)，檢查層析譜有無雜質干擾，以確定溶劑之適用性。
2. 從事水樣分析前，必須以300mL之蒸餾水作空白試驗，確定試劑及玻璃器皿均無污染之虞後方可進行分析。
3. 為確保分析結果之可信度，必須以標準品及蒸餾水配製具有代表性濃度之水樣，依九、步驟檢驗，並計算結果，其方法如下：選擇一具代表性之濃度(參考表二)，將儲備標準溶液以丙酮稀釋至代表性濃度之300倍，精取此溶液1.00mL，置於300mL之蒸餾水中，同時配置至少四瓶，依九、步驟檢驗之。計算回收率R及標準偏差S，比較表二之平均回收率 \bar{X} ，標準偏差P與R、S之差異，若 $S > 2P$ ，或 $|\bar{X}-R| > 2P$ ，則需重複上述之操作，以建立分析之能力。
4. 計算品質管制上限(Uppercontrollimit,UCL)=R+3S及品質管制下限(Lowercontrollimit,LCL)=R-3S。實驗室應經常保持其UCL及LCL，並利用UCL及LCL建立品質管制圖表(Controlchart)，以檢核經常操作之可信度。

(二)水樣之分析

1. 重覆步驟八、(一)1.八、(一)2.以確定溶劑、試劑及玻璃器皿均無污染；若使用同一批號之溶劑，可不必重複步驟八、(一)1。
2. 從事水樣檢驗時，應添加適當濃度之丙酮稀釋液標準品，以檢核回收率，其頻率至少為水樣數目之10%，若每月分析水樣之數目不超過10個，則至少每月需檢核一個計算回收率。
3. 標準品添加至樣品中之濃度可以下列方式判斷：
 - (1) 若需檢查樣品中某一成分之濃度是否合於管制標準時，則其添加量應為此化合物之管制標準或樣品中該化合物背景濃度值之2到6倍量，以二者較高值為準。
 - (2) 若不需檢查待測物之濃度是否合於管制標準，則需添加與品管檢核樣品濃度相同之量或背景值2-6倍之濃度，而以較高者為準。

- (3) 若無法在進行添加試驗前，先決定背景濃度值，添加量應為待測物之管制濃度，若無管制濃度，則選擇下述二者之較高值：(a) 背景濃度預測值之6倍；(b) 品管檢核樣品之濃度。

九、步驟

(一)採樣與保存

以乾淨之玻璃採樣瓶收集水樣約1L，但採樣瓶不得以擬採之水預洗。採集之水樣需冷藏於4°C，並於72小時內完成萃取，儘速分析之。

(二)萃取

1. 將水樣搖盪混和均勻後，取300mL水樣放入500mL之分液漏斗中，即以三氯甲烷萃取三次，每次使用量分別為100mL、50mL及50mL，每次搖動一分鐘，合併收集有機層萃取液於三角燒瓶。
2. 將少許玻璃棉放入去水玻璃管柱底部，然後加入約5cm之無水硫酸鈉，將有機萃取液通過此去水玻璃管，收集於K.-D.濃縮裝置或圓底燒瓶，再以10~20mL之三氯甲烷沖洗三角瓶及玻璃管，合併洗液於K.-D.濃縮裝置或圓底燒瓶。

(三)濃縮（使用K.-D.濃縮裝置或減壓濃縮裝置濃縮收集液體）

1. 使用K.-D.濃縮裝置濃縮收集液體：
 - (1) 將連接管、冷凝管、收集瓶連接於蒸發瓶，置K.-D.濃縮裝置於熱水浴，使濃縮管大部份浸於水浴，且蒸發瓶之下部浸於熱蒸氣中，蒸餾直至剩餘液體約為1mL，冷卻約10分鐘，使蒸氣冷凝迴流。
 - (2) 移去冷凝管，以2~3mL三氯甲烷淋洗蒸發瓶及毛細管，洗液收集於濃縮試管，再以氮氣緩慢吹至近乾，加入5mL二氯甲烷。
2. 使用減壓濃縮裝置濃縮收集液體：以減壓濃縮裝置（40°C）濃縮收集液至近乾，以5mL二氯甲烷洗出殘留物，置於小試管中。

(四)淨化

1. 將少許玻璃棉放入淨化管柱之底部，秤取6 g 矽酸鎂（含8% H_2O ），加入淨化管，再於其上加入約2cm高之無水硫酸鈉，以50mL含20%苯之三氯甲烷沖洗淨化管，棄置洗液。
2. 將萃取濃縮液加入淨化管，以100mL含20%苯之三氯甲烷沖洗，收集洗液，濃縮至近乾，以三氯甲烷洗出殘留物，轉移入10mL濃縮管，以氮氣緩緩吹乾溶劑，然後進行TFA反應。

(五)TFA反應

1. 在小試管中，將上述殘留物溶於0.2mL乙酸乙酯，加入0.1mL吡啶及0.3mL三氟醋酸酐，塞緊管口，震盪混和後，靜置30分，待反應完成。
2. 在生成物中，加入0.3mL乙醚，4.5mL正己烷，5mL蒸餾水，震盪混和後，移入125mL之分液漏斗中。用20mL蒸餾水沖洗試管，洗液一併倒入分液漏斗中，搖動30秒，靜置分層後，棄置水層，將正己烷層以少量無水硫酸鈉脫水。

(六)氣相色層分析：

1. 使用與七、校正時相同之儀器操作條件，以溶劑沖洗法注入一定體積（2.00~5.00 μ L）之試樣濃縮液之TFA反應完成之溶液，比較其與標準品之TFA反應完成之溶液之滯留時間，以定性試樣是否含有欲測之化合物。定性時應使用滯留時間寬度（Widthoftheretentiontimewindow）。如有認定之困難，可另換一層析管分析。
2. 經決定試樣含有欲測之化合物，讀取並記錄該化合物在層析譜中之尖峰面積（或高度）。

十、計算

由檢量線求得欲測化合物之檢出量A（mg），依下式計算式樣之濃度：

$$\text{濃度 (mg/L)} = A \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{1}{V} \times 10^{-6}$$

A：由檢量線求得之化合物檢出量（mg）

V_1 ：試樣濃縮液之體積（mL）

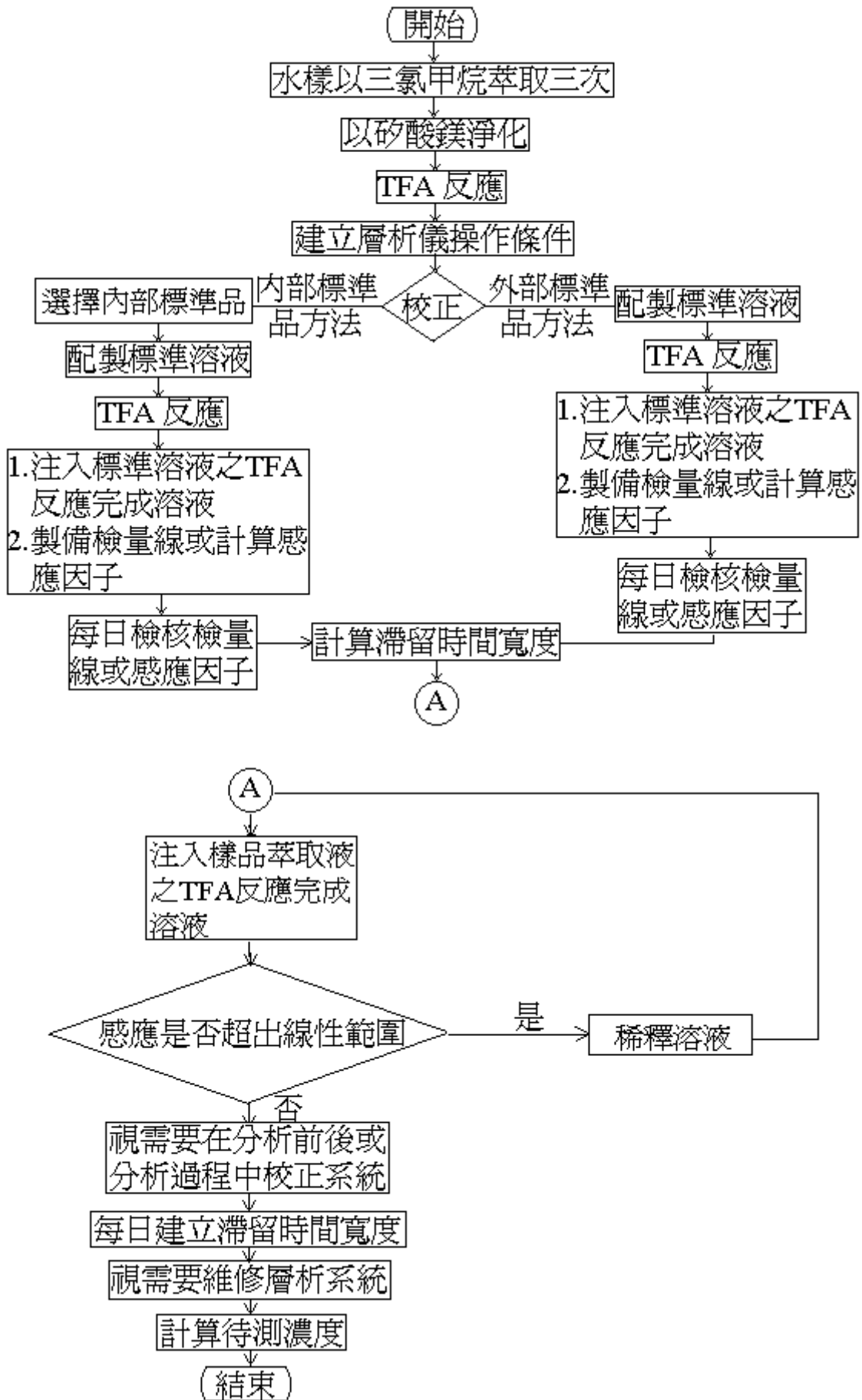
V_2 ：試樣濃縮液注入量（ μ L）

V：萃取水樣之體積（mL）

註1：溶劑沖洗法：微量注射器以正己烷洗淨後，先抽取0.5~1.0 μ L之正己烷，然後抽空氣1 μ L，再抽取精確體積2.00~5.00 μ L之標準品或待測樣品，最後再抽取1 μ L左右之空氣，迅速注入儀器之注射部中。

註2：若不能確定個別化合物之尖峰，可配置個別化合物之標準溶液，經TFA反應後，注入層析儀，檢視波峰出現之位置以確認之。

十一、流程



十二、參考資料

- (一)李國欽，翁愷慎，殺蟲劑加保扶在水稻模擬生態系中之分布與累積，植保會刊22,337-345(1980)。

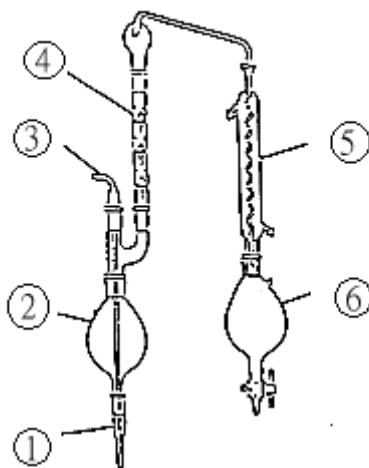
(二) Deuel, L. E. J. D. Price, F. T. Turner and K. W. Brown, Persistence of carbofuran and its metabolites, 3-keto and 3-hydroxycarbofuran, under flooded rice culture, J. Environ. Qual. 8, 23-26 (1979)。

表一 氨基甲酸鹽類之偵測極限

藥劑名稱	偵測極限(ng)
滅必蟲	0.008
加保扶	0.035
安丹	0.005
丁基滅必蟲	0.010

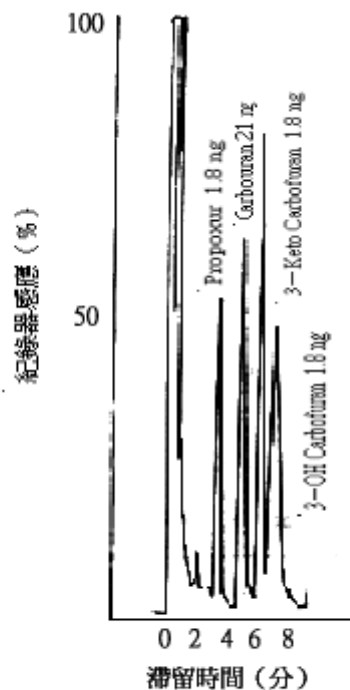
表二 氨基甲酸鹽檢驗之準確度及精密度

藥劑名稱	添加標準品後水樣濃度($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 X(%)	標準偏差 P(%)	分析次數
滅必蟲	4.0	54.6	1.8	5
	6.7	83.3	9.1	5
加保扶	26.7	89.0	7.9	5
	46.7	97.2	2.8	5
安丹	4.0	92.4	10.8	5
	6.7	91.6	7.8	5
丁基滅必蟲	4.0	66.0	4.5	5
	6.7	83.3	9.1	5

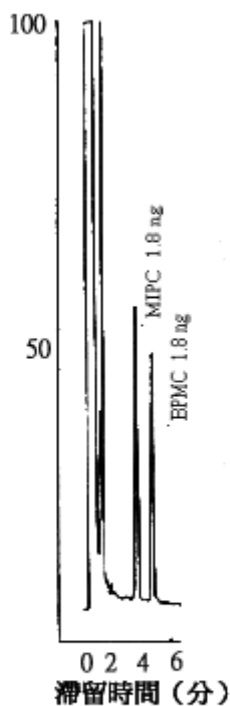


- ① 濃縮管
- ② 蒸發瓶
- ③ 毛細玻璃管
- ④ 史耐德管
- ⑤ 冷凝管
- ⑥ 廢液收集瓶

圖一、K-D.濃縮裝置圖。



圖二 安丹及加保扶之層析譜。3%OV-1覆於Chromosorb W-HP (80-100 mesh) 玻璃管柱，1.8m×2mm (內徑)；N₂: 30mL/分；注射部溫度240℃；管柱溫度130℃；檢知部溫度2820℃。



圖三 丁基滅必蟲及滅必蟲之層析譜。10% DC-200覆於Chromosorb W-HP (80-100mesh) 玻璃管柱，1.8m×2mm (內徑)；N₂: 30mL/分；注射部溫度200℃；管柱溫度210℃；檢知部溫度220℃。