

水中二、四-地檢測方法—氣相層析儀／電子捕捉偵測器法

中華民國 105 年 12 月 12 日環署檢字第 1050099393 號公告
自中華民國 106 年 3 月 15 日生效
NIEA W642.51A

一、方法概要

水樣以濃硫酸調整 pH 值再以二氯甲烷萃取，萃取液經去水後濃縮至近乾，加入甲醇及濃硫酸反應形成酯類衍生物，再經過矽酸鎂淨化除去雜質，收集流洗液後濃縮並定容至一定體積，注入氣相層析儀，使用電子捕捉偵測器測定水樣中二、四-地（2,4-二氯苯氧乙酸，2,4-Dichlorophenoxyacetic acid，簡稱 2,4-D）之濃度。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、地面水、地下水及放流水中二、四-地之檢測。

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，故試藥及溶劑宜使用殘量級為原則。為確保試藥或溶劑之適用性，必須執行試劑空白樣品分析。
- （二）鄰苯二甲酸酯會引起分析上嚴重之干擾，此類污染常源自塑膠器皿，故在採樣及分析過程中，避免使用塑膠器皿。
- （三）水樣中其他油溶性雜質亦可能一併萃出，雜質之種類及數量依個別之水樣而異，通常可以矽酸鎂淨化移除，亦可依需要特別處理之。

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，並以丙酮淋洗後晾乾，以避免污染。
- （二）分液漏斗：500 mL 以上，硼矽玻璃材質，附鐵氟龍活栓。
- （三）圓底燒瓶：300 mL，硼矽玻璃材質。
- （四）減壓濃縮裝置或其它濃縮裝置。
- （五）水浴裝置：可加熱至 90°C，溫度控制在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以內者。

- (六) 玻璃管柱：淨化及脫水用，300 mm × 20 mm（內徑），或其他性質相當者。若使用玻璃活栓，不得使用潤滑油脂。
- (七) 定量瓶：棕色，硼矽玻璃材質。
- (八) 刻度試管：硼矽玻璃材質。
- (九) 天平：可精秤至 0.1 mg。
- (十) 微量注射器或自動注射器。
- (十一) 氮氣：純度為 99.999% 以上。
- (十二) 氮氣吹乾裝置。
- (十三) pH 計。
- (十四) 氣相層析儀，附電子捕捉偵測器及數據處理功能。
- (十五) 氣相層析管柱：管柱 DB-608 (或同級品)，長度 30 m，內徑 0.53 mm，膜厚 0.83 μm。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測物之去離子水，或符合前述規格之市售純水。
- (二) 濃硫酸：試藥級或同級品。
- (三) 正己烷、二氯甲烷、甲醇、丙酮：殘量級或同等級品。
- (四) 無水硫酸鈉：純度大於 99% 者。若含干擾分析之物質，使用前以二氯甲烷預洗或以 400°C 加熱約 3 小時，以除去干擾物質。
- (五) 矽酸鎂 (Florisil)：60 至 100 mesh，經 680°C 活化且貯存於棕色玻璃瓶或避光玻璃瓶者。使用前以 130°C 活化至少 16 小時，其內若含干擾分析之物質，則可於使用前直接以 400°C 加熱約 3 小時，以除去干擾物質並活化之，或購置已經過處理之商業品。
- (六) 儲備標準溶液：可由高純度二、四-地標準品配製或購置經確認濃度之標準品。
 1. 精確秤取約 10.0 mg（精秤至 0.1 mg）已知純度之標準品，置於 10 mL 之定量瓶中，以丙酮溶解後，稀釋至標示的刻度，貯存於棕色之試藥瓶（瓶蓋需有鐵氟龍內襯），於 4 ± 2°C 冷藏。

2. 在計算儲備標準溶液之濃度時，若標準品的純度為 96% 或更高時，則所秤的重量可直接使用而不須再校正。本儲備標準溶液可保存 6 個月。
3. 亦可直接購買市售備有濃度追溯證明文件之標準溶液。

六、採樣與保存

- (一) 以乾淨之玻璃採樣瓶收集水樣約 1 L，採集完之水樣須在 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 暗處冷藏。
- (二) 水樣須於 72 小時內完成萃取，萃取後 40 天內完成分析。
- (三) 如水樣無法在 72 小時內完成萃取，應調整水樣之 pH 值介於 5.0 至 9.0，並於 7 天內完成萃取。

七、步驟

包含樣品前處理(萃取、衍生及淨化)、儀器分析方法設定、檢量線製備以及樣品分析，可依下述方式或參考附錄進行之。

(一) 樣品前處理

1. 萃取：參考本署公告「分液漏斗液相－液相萃取法 NIEA R106」。

- (1) 水樣搖盪混合均勻，量取至少 300 mL 並以濃硫酸調整 pH 值約為 1，將其完全倒入適當容積的分液漏斗中，以適量二氯甲烷進行液液萃取，並經由無水硫酸鈉進行去水，收集所有萃取液進行濃縮。
- (2) 將萃液放置在濃縮裝置中濃縮至近乾，以甲醇將殘留物洗入刻度試管中，定容至 5 mL，隨後加入 1 滴濃硫酸，置於 60°C 水浴中衍生化反應 1 小時。反應後將甲醇以氮氣吹乾，加入 5 mL 之二氯甲烷待淨化用。

2. 淨化：參考本署公告「矽酸鎂管柱淨化法 NIEA M182」。

- (1) 先以適量之二氯甲烷預洗矽酸鎂管柱，丟棄此預洗液，待二氯甲烷液面降至矽酸鎂充填頂端時，將濃縮萃液移入矽酸鎂管柱，再重複兩次以少量二氯甲烷充分淋洗濃縮萃液之樣品瓶試管後，併入矽酸鎂管柱。待濃縮萃液液面降至矽酸鎂充填頂端時，加入適量二氯甲烷，收集流洗液於濃縮裝置中濃縮至近乾，再以氮氣吹乾以正己烷定容至適當體積。

(2) 淨化不限於前述方法，如有其它可達到同樣效果之淨化步驟也可使用，例如使用膠滲透（GPC）分離等淨化方式，惟品管上須符合本方法之規範。

（二）儀器分析方法設定

儀器分析條件參考如下，可視實際需要適當調整之：

1. 層析管溫度：180°C。
2. 注射口溫度：240°C。
3. 偵測器溫度：280°C。
4. 載流氣體（氮氣）流速：7.5 mL/min。

（三）檢量線製備

1. 分別精取適當體積之二、四-地儲備標準溶液，置於刻度試管中，以氮氣吹乾後，加入甲醇並定容至 5 mL，隨後添加 1 滴濃硫酸，置於 60°C 水浴中衍生化反應 1 小時。
2. 反應後將溶液中的甲醇以氮氣吹乾，僅剩下二、四-地酯類衍生物還留存在刻度試管中，再以適當體積之正己烷溶解之。
3. 須配製至少 5 種不同濃度檢量線標準溶液，建立起始檢量線，最低一點濃度宜與方法定量極限之濃度相當，其餘的濃度，須涵蓋實際樣品的預測濃度，或在偵測器之線性範圍內。飲用水、地面水及地下水之檢量線，其二、四-地酯類衍生物含量範圍約為 0 至 100 pg；放流水之檢量線，其二、四-地酯類衍生物含量範圍約為 0 至 1,000 pg，實際檢量線建立範圍視真實樣品情況而定。
4. 以線性回歸用於定量計算時，其線性相關係數應大於或等於 0.995。

（四）樣品分析

前述經淨化後之樣品注入 1.0 至 2.0 μL ，比較其與標準品之滯留時間，通常以標準品平均滯留時間 ± 3 倍標準偏差或 ± 0.03 分鐘來界定滯留時間，以定性試樣是否含有待測之化合物，並計算濃度。

八、結果與處理

由檢量線求得待測化合物之檢出量 A (pg)，依下式計算水樣中二、四-地之濃度：

$$\text{水樣中二、四-地濃度(ng/mL)} = A \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{1}{V} \times 10^3$$

A：由檢量線求得之化合物檢出量（ pg ）

V₁：定量之試樣總體積（ mL ）

V₂：注入氣相層析儀之試樣體積（ μL ）

V：水樣之體積（ L ）

九、品質管制

- （一） 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進行確認（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），其相對誤差值應在 ± 15% 以內。
- （二） 檢量線查核：每日進行樣品分析前，須以配製近檢量線中點濃度標準溶液，做檢量線之查核。分析過程中，每 12 小時亦須作一次檢量線查核。若相對誤差值大於 ± 15%，則須重新配製檢量線標準溶液。
- （三） 空白樣品分析：於進行樣品分析之前，檢測人員必須執行不含有機物試劑水的方法空白分析，以確認所有玻璃器皿和試劑無干擾。每批次樣品（樣品少於 10 個時）或每 10 個樣品至少執行 1 個空白樣品分析，空白樣品分析結果需小於 2 倍方法偵測極限。
- （四） 查核樣品分析：以試劑水添加適量標準溶液或市售確認標準品濃度進行查核樣品分析，計算其回收率應介於 75 至 125%。每一批次或每 10 個樣品執行 1 個查核樣品分析。
- （五） 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品執行 1 個重複樣品分析。
- （六） 添加樣品分析：添加適量標準溶液或市售確認標準品濃度到真實水樣後進行分析，計算其回收率。每批次或每 10 個樣品中應做 1 個樣品添加。

十、精密度與準確度

國內單一實驗室添加樣品分析結果如表一、查核樣品分析結果如表二所示，飲用水中二、四-地之參考方法偵測極限為 0.213 ng/mL；地面水中二、四-地之參考方法偵測極限為 0.272 ng/mL。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，水中殘留農藥檢驗方法研究（三）-殺草劑（巴拉刈、二.四-地、全滅草、嘉磷塞）之檢驗方法EPA-78-008-05-059，中華民國78年。
- (二) U.S. EPA. Determinative Chromatographic Separations, Method 8000D, 2014.

註 1：檢驗中所產生含二氯甲烷之樣品廢液，須依規定處理。

表一 添加樣品分析結果

水樣類別	添加標準品 濃度 (ng/mL)	測定濃度 (ng/mL)	回收率 ± 標準偏差 (%)	分析次數
地面水	8.30	7.80	94.3 ± 2.8	6
地面水	25.0	23.5	94.1 ± 9.9	6

表二 查核樣品分析結果

水樣類別	添加標準品 濃度 (ng/mL)	測定濃度 (ng/mL)	回收率 ± 標準偏差 (%)	分析次數
查核樣品	1.00	0.92	92.0 ± 6.0	4
試劑水	0.50	0.41	81.4 ± 5.5	6

附錄：前處理參考操作條件

1. 水樣 300 mL
2. 二氯甲烷萃取 3 次，依序約為 100 mL、50 mL 及 50 mL。
3. 淨化管製備：
 - (1) 將少許玻璃棉放入淨化管柱之底部，閉栓，倒入 10 mL 正己烷，加入約 2 g 無水硫酸鈉，輕敲使無水硫酸鈉沈降。
 - (2) 取含 8% 蒸餾水之去活化矽酸鎂 6 g 至燒杯中（註），倒入 30 mL 正己烷並攪拌以除去氣泡，隨後迅速倒入前述裝有 10 mL 正己烷之淨化管後，再加入約 2 g 無水硫酸鈉於其上。開栓，讓正己烷流出，直至液面與無水硫酸鈉層表面平齊後閉栓，棄置流洗液並輕敲淨化管柱使填充物達適當緊密度。
4. 沖提淨化及濃縮
 - (1) 以 50 mL 二氯甲烷預先淋洗淨化管並棄置流洗液，再將前述濃縮液徐徐倒入淨化管，開栓，使液面下降至無水硫酸鈉層表面後閉栓，隨後以 2 至 3 mL 二氯甲烷分數次洗圓底燒瓶，洗液加入淨化管並再度開栓使液面下降至無水硫酸鈉層表面。
 - (2) 以 100 mL 二氯甲烷淋洗淨化管，將流洗液收集於減壓濃縮用之圓底燒瓶。
 - (3) 將收集液以減壓濃縮裝置濃縮至近乾，再以氮氣吹乾後，最後以正己烷定容至適當體積。

註：必要時可調整矽酸鎂去活化時添加之蒸餾水百分比，以因應廢水基質之差異。