

水中有機氯農藥檢測方法—液相-液相萃取／氣相層析儀／電子捕捉偵測器法草案

NIEA W605.54B

一、方法概要

水樣以二氯甲烷萃取，萃取液去水濃縮後，以正己烷置換，必要時以矽酸鎂淨化除去雜質，收集洗液並濃縮定量，注入氣相層析儀，以電子捕捉偵測器分析之。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水水源、飲用水水質、地面水體、地下水體及廢(污)水中如下列有機氯農藥之檢測。未列之有機氯農藥，經確認後亦可使用本方法檢測。

化合物中文名稱	CAS No. ^{註1}	化合物英文名稱
安特靈	72-20-8	Endrin
靈丹	58-89-9	Lindane
α -安殺番	959-98-8	α -Endosulfan
β -安殺番	33213-65-9	β -Endosulfan
飛佈達	76-44-8	Heptachlor
環氧飛佈達	1024-57-36	Heptachlor epoxide
4,4'-滴滴涕	50-29-3	4,4'-DDT
2,4'-滴滴涕	78-90-2	2,4'-DDT
4,4'-滴滴滴	72-54-8	4,4'-DDD
2,4'-滴滴滴	53-19-0	2,4'-DDD
4,4'-滴滴依	72-55-9	4,4'-DDE
阿特靈	309-00-2	Aldrin
地特靈	60-57-1	Dieldrin
可氯丹	57-74-9	Chlordane
六氯苯	118-74-1	Hexachlorobenzene

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，應執行方法空白樣品分析，以確認系統未遭受任何污染。

- (二) 使用玻璃器皿後，儘速以最後使用的溶劑淋洗，再依序以清潔劑、自來水、不含待測物之試劑水淋洗，晾乾玻璃器皿後，在 105°C 烘箱乾燥數小時（僅限於非定容器皿），若空白樣品分析值無法達到小於 2 倍方法偵測極限值，可以 400°C 烘 15 分鐘至 30 分鐘以去除干擾物質，或用丙酮淋洗後晾乾，再以鋁箔紙封口，放置於乾淨地點，避免污染。
- (三) 使用塑膠容器可能會產生鄰苯二甲酸酯之干擾，故在採樣、分析過程中，不得使用塑膠器皿。
- (四) 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管移去，但亦可能需特別之處理。

四、設備與材料

- (一) 樣品瓶：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，可以鋁箔紙包於瓶外，以避免光照。
- (二) 分液漏斗：2 L，玻璃製，活栓材質為鐵氟龍，不得使用潤滑油脂。
- (三) 去水用玻璃管或其他功能相同之材料。
- (四) 濃縮裝置：（依需要選用）
 - 1.K.-D. (Kuderna-Danish) 濃縮裝置。
 - 2.減壓濃縮裝置 (Rotary evaporator) 。
 - 3.吹氮濃縮裝置。
- (五) 淨化用玻璃管或其他功能相同之材料。
- (六) 量瓶：硼矽玻璃製。
- (七) 天平：可精確稱至 0.1 mg。
- (八) 微量注射器：10.0 μ L 或其他適當體積。
- (九) 氣相層析儀附電子捕捉偵測器。

(十) 氣相層析管柱：

- 1.SPB-608，30 m (長) × 0.25 mm (內徑) × 0.25 μm (膜厚)之毛細管柱。
- 2.DB-608，30 m (長) × 0.53 mm (內徑) × 0.83 μm (膜厚)之毛細管柱。
- 3.DB-1701，30 m (長) × 0.25 mm (內徑) × 0.25 μm (膜厚)之毛細管柱。
- 4.其他性質相似可有效分離待測物之層析管柱。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測物之試劑水。
- (二) 正己烷：殘量級。
- (三) 異辛烷 (Isooctane)：殘量級。
- (四) 丙酮：殘量級。
- (五) 二氯甲烷：殘量級。
- (六) 乙醚 (Diethyl ether)：殘量級。
- (七) 無水硫酸鈉 (Anhydrous Na₂SO₄)：粒狀，純度大於 99%者。
- (八) 氮氣：純度為 99.99% 以上。
- (九) 氬氣：純度為 99.999% 以上。
- (十) 10 N 氫氧化鈉 (NaOH) 溶液：溶解 40 g 氫氧化鈉於少量試劑水，稀釋至 100 mL。
- (十一) 硫酸 (H₂SO₄) 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。
- (十二) 硫代硫酸鈉 (Na₂S₂O₃)：粒狀，試藥級。
- (十三) 矽酸鎂 (Florisil, Magnesium silicate, activated)：殘量級，60 mesh 至 100 mesh，購置經 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。

（十四）儲備標準溶液：分別稱取約 10.0 mg（精確稱至 0.1 mg）之試藥級安特靈、靈丹、安殺番（ α 及 β 型異構物純度需經標定）、飛佈達、環氧飛佈達、4,4'-DDT、2,4'-DDT、4,4'-DDD、2,4'-DDD、4,4'-DDE、阿特靈、地特靈、可氣丹、六氯苯，置於 10.0 mL 之量瓶，以異辛烷溶解後，稀釋至刻度，貯存於棕色之試藥瓶（瓶蓋需有鐵氟龍內襯），0°C 以下冷凍保存，在計算其濃度時，若該化合物的純度為 98% 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。本儲備標準溶液可保存 6 個月；亦可使用經確認濃度且具備藥品追溯證明文件之市售標準溶液。

（十五）中間標準溶液之配製：各取上述各種有機氯儲備標準溶液 1.00 mL 置於 100 mL 之量瓶，以所需之溶劑（正己烷）稀釋至刻度，貯存於棕色之試藥瓶（瓶蓋需有鐵氟龍內襯），0°C 以下冷凍保存，計算其濃度，以此溶液配製至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液。

（十六）矽酸鎂固相萃取吸附管柱。

（十七）去氯試劑：溶解 3.5 g 硫代硫酸鈉（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）於試劑水中，定容至 1000 mL，可視需要調整配製體積，保存期限 7 日。

六、採樣與保存

以玻璃採樣瓶收集水樣約 1 L（採樣瓶不得以擬採之水預洗），如欲測定阿特靈，且水中含有餘氯，則添加適量之硫代硫酸鈉以去氯（在 500 mL 水樣中，使用 1 mL 去氯試劑，可去除 1 mg/L 餘氯。）。採集之水樣需冷藏在 4°C \pm 2°C，並於 72 小時內完成萃取，萃取後保存於 -10°C 低溫冰箱，於 40 日內完成分析；如水樣無法在 72 小時內完成萃取，則應以氫氧化鈉或硫酸調整 pH 值至 5.0 至 9.0，於 7 日內完成萃取，並於萃取後 40 日內完成分析。

七、步驟

（一）檢量線製備：

1. 分別精取適當體積中間標準溶液，混合置於量瓶中，以正己烷配製至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液，最低一點濃度宜與方法定量極限（約為 3 倍方法偵測極限）之濃度相當。
2. 檢量線製備完成應即以第二來源之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，其分析結果之相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內，確認不過時，應追查原因。

（二）萃取步驟：

1. 在水樣瓶上標示水平刻度（俾以試劑水推算分析水樣之體積），然後將全部水樣倒入分液漏斗，量取 60 mL 二氯甲烷，倒入採樣瓶沖洗之，然後將洗液倒入分液漏斗，搖動 1 分鐘，靜置，俟水樣分層後，收集有機層，另外再以 60 mL 二氯甲烷重複萃取 2 次，合併收集有機層。
2. 將少許玻璃棉放入去水用玻璃管底部，然後加入約 5 cm 至 10 cm 高之無水硫酸鈉，將有機萃取液通過此去水玻璃管，收集於 K.-D. 濃縮管或圓底燒瓶；再以 20 mL 至 30 mL 之二氯甲烷沖洗萃液收集瓶及去水玻璃管，合併洗液於 K.-D. 濃縮管或圓底燒瓶。

（三）濃縮：（依實際需要選用）

1. 使用 K.-D. 濃縮裝置濃縮收集液體

- (1) 將連接管、冷凝管、收集瓶連接於蒸發器，置 K.-D. 濃縮裝置於熱水浴（ 60°C 至 65°C ），使濃縮管大部分浸於水浴，且蒸發瓶之下部浸於熱蒸氣中，蒸餾直至剩餘液體約為 1 mL，冷卻約 10 分鐘，使蒸氣冷凝迴流。
- (2) 溶劑置換：加入 50 mL 正己烷至濃縮裝置，水浴加溫至約 85°C ，蒸餾至剩餘液體至約 1 mL，冷卻，使蒸氣冷凝迴流。
- (3) 移去冷凝管，以 2 mL 至 3 mL 正己烷淋洗蒸發瓶及毛細管，洗液收集於濃縮試管，再以氮氣緩慢吹至約 3 mL。

2. 使用減壓濃縮裝置濃縮收集液體

以減壓濃縮裝置濃縮萃出液至快乾，然後加入約 10 mL 正己烷，繼續濃縮至近乾，以 2 mL 至 3 mL 正己烷洗出殘留物，收集於小試管中，再吹氮濃縮定容至 1.0 mL。

(四) 淨化 (必要時)：

1. 淨化管柱

(1) 將少許玻璃棉放入淨化管柱之底部，加入約 20 g 矽酸鎂，閉栓。再加入約 1 公分至 2 公分高之無水硫酸鈉於其上，使用 60 mL 正己烷清洗矽酸鎂，直至正己烷之液面與無水硫酸鈉層表面平齊，閉栓，棄置流洗液。

(2) 將樣品濃縮萃出液以約 10 mL 正己烷轉換至淨化管，開栓，使液面下降至無水硫酸鈉層表面後閉栓，以 2 mL 至 3 mL 正己烷分數次洗試管後加入淨化管，開栓使液面下降至無水硫酸鈉層表面，再加入沖提液一 200 mL 含有 6% 乙醚 (v/v) 正己烷沖洗，調整流速約為 5 mL/分鐘，收集洗液 (第一部分收集液)；沖提液二 200 mL 含有 15% 乙醚 (v/v) 正己烷沖洗，調整流速約為 5 mL/分鐘，收集洗液 (第二部分收集液)；沖提液三 200 mL 含有 50% 乙醚 (v/v) 正己烷沖洗，調整流速約為 5 mL/分鐘，收集洗液 (第三部分收集液)，再以 K.-D. 濃縮裝置或減壓濃縮裝置濃縮，以正己烷定容至適當體積。(有機氯農藥在矽酸鎂淨化管柱各段沖提液之回收率如表二)

2. 固相萃取吸附管柱

亦可使用市售矽酸鎂固相萃取吸附管執行淨化步驟，但對於固相萃取吸附管柱規格之選擇及沖提溶劑之使用等淨化條件，必須先經過確認後才能使用。

(五) 儀器分析

1. 氣相層析儀分析條件設定 (可視實際需要適當調整)

(1) SPB-608, 30 m (長) × 0.25 mm (內徑) × 0.25 μm (膜厚) 之毛細管柱

注入口：分流或不分流，225°C。

層析管柱溫度：

起始溫度：160°C，1 min。

第一階升溫速率及終溫：

以每分鐘 10°C 升溫至 250°C，維持 2 分鐘。

第二階升溫速率、終溫及維持時間：

以每分鐘 15°C 升溫至 290°C，維持 1 分鐘。

載流氣體及流速：N₂，2.37 mL/min。

偵測器溫度：300°C。

輔助氣體：N₂，30 mL/min。

(2) DB-608，30 m (長) × 0.53 mm (內徑) × 0.83 μm (膜厚)
之毛細管柱

注入口：分流或不分流，240°C。

層析管柱溫度：

起始溫度：180°C。

第一階升溫速率及終溫：

以每分鐘 5°C 升溫至 200°C。

第二階升溫速率、終溫及維持時間：

以每分鐘 12°C 升溫至 230°C。

第三階升溫速率、終溫及維持時間：

以每分鐘 7°C 升溫至 270°C，維持 5 分鐘。

載流氣體及流速：N₂，7.5 mL/min。

偵測器溫度：300°C。

輔助氣體：N₂，30 mL/min。

(3) DB-1701，30 m (長) × 0.25 mm (內徑) × 0.25 μm (膜厚)之毛細管柱

注入口：分流或不分流，220°C。

層析管柱溫度：

起始溫度：150°C，0.5 min。

第一階升溫速率、終溫及維持時間：

以每分鐘 12°C 升溫至 190°C，維持 2 分鐘。

第二階升溫速率、終溫及維持時間：

以每分鐘 3°C 升溫至 265°C，維持 6 分鐘。

載流氣體及流速：He，1.0 mL/min。

偵測器溫度：300°C。

輔助氣體：N₂，60 mL/min。

2.經決定樣品含有有機氯農藥後，讀取並記錄該化合物在層析圖譜中之尖峰面積（或高度），依尖峰面積相對於檢量線之濃度計算其含量。

八、結果處理

(一) 定性分析：定性時所使用滯留時間的範圍，係根據同批次操作時間內，標準溶液波峰滯留時間之變化來決定，以標準溶液之各波峰平均滯留時間 ± 3 × SD（標準偏差）或平均滯留時間 ± 0.03 分鐘來界定滯留時間。可使用極性不同之層析管分析確認，或使用氣相層析質譜儀確認。

(二) 定量分析：

由檢量線求得待測化合物之檢出量 A(ng)，依下式計算水樣中各種有機氯農藥濃度：

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

A = 由檢量線計算求得之化合物含量 (ng)。

V_1 = 濃縮萃液之總體積 (mL)。

V_2 = 樣品注入氣相層析儀之體積 (μ L)。

V = 萃取水樣之體積 (mL)。

九、品質管制

(一) 檢量線：

1. 檢量線之線性相關係數 r 應大於或等於 0.995。

2. 檢量線查核：每 12 小時或每批次樣品須查核檢量線之適用性，所測得濃度之相對誤差不得超過 $\pm 15\%$ 。

(二) 空白樣品分析：每 10 個或每批樣品（當該批樣品少於 10 個時）至少執行 1 次空白樣品分析，空白樣品分析值應小於方法偵測極限之 2 倍。

(三) 重複樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行 1 次重複樣品分析。

(四) 查核樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行 1 次查核樣品分析，回收率應於 70% 至 120% 範圍內。

(五) 添加樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行 1 次基質添加樣品分析，回收率應於 60% 至 130% 範圍內。

十、精密度與準確度

單一實驗室在試劑水中添加標準溶液之精密度與準確度如表三。

十一、參考資料

(一) 謝嘉峰、吳健銘、翁明祥、賴明芬、沈美慧，海水中農藥檢測方法之研究與建立 EPA-86-E3S3-09-01，行政院環境保護署環境檢驗所，中華民國 86 年。

- (二) U.S.EPA, Organochlorine Pesticides and PCBs by GC/HSD. Method 608.3, 2014.
- (三) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation . Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition, Method 6630, 1998.

註1：化學摘要註冊號碼(Chemical Abstract Services Registry Number)。

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。又為安全起見，配製各種有機氯標準溶液時，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 單一實驗室測得各種有機氯農藥之方法偵測極限

有機氯名稱	方法偵測極限 (μg/L)
安特靈	0.033
靈丹	0.009
α-安殺番	0.018
β-安殺番	0.021
飛佈達	0.051
環氧飛佈達	0.024
4,4'-DDT	0.009
2,4'-DDT	-
4,4'-DDD	0.012
2,4'-DDD	0.007
4,4'-DDE	0.015
阿特靈	0.036
地特靈	0.027

表二 有機氯農藥在矽酸鎂淨化管中不同收集液之分布參考表

有機氯名稱	第一部分收集液	第二部分收集液	第三部分收集液
地特靈	<input type="radio"/>		
靈丹	<input type="radio"/>		
2,4'-DDD	<input type="radio"/>		
4,4'-DDE	<input type="radio"/>		
4,4'-DDT	<input type="radio"/>		
2,4'-DDT	<input type="radio"/>		
4,4'-DDD	<input type="radio"/>		
地特靈		<input type="radio"/>	
α -安殺番	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
β -安殺番		<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
安特靈	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
飛佈達	<input type="radio"/>		
環氧飛佈達	<input type="radio"/>		

洗出液之成分：

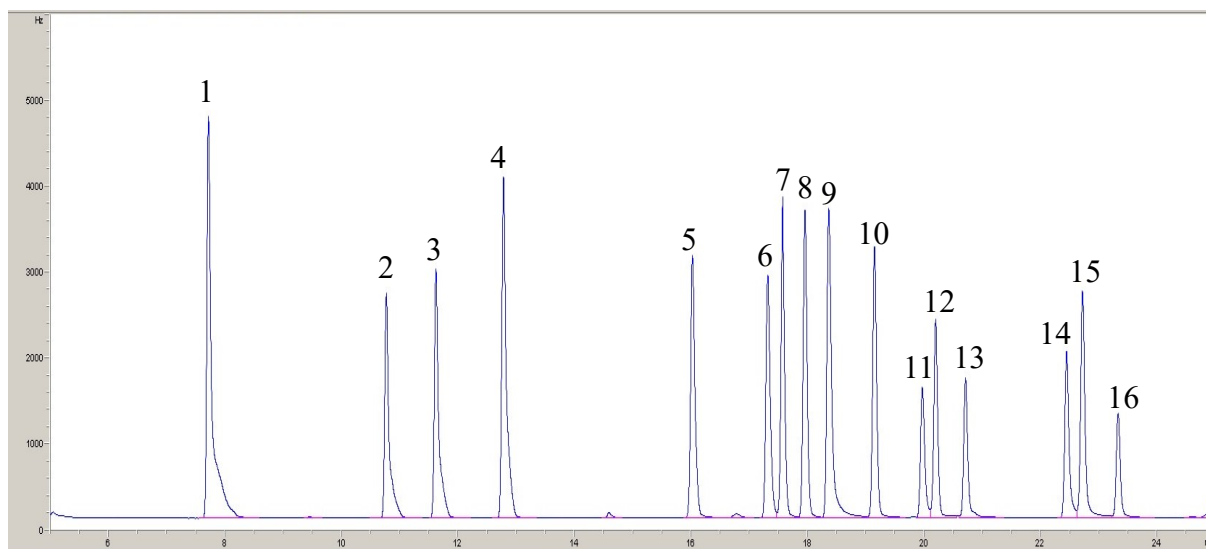
第一部分收集液：含 6%乙醚之正己烷溶液

第二部分收集液：含 15%乙醚之正己烷溶液

第三部分收集液：含 50%乙醚之正己烷溶液

表三 單一實驗室添加有機氯農藥於試劑水之精密度與準確度

有機氯名稱	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回收濃度 ($\mu\text{g/L}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 \pm 標準 偏差(%)	精密度 (%)	分析 次數
靈丹	0.2	0.167	0.012	84 \pm 6	7.2	4
飛佈達	0.2	0.175	0.010	88 \pm 5	5.7	4
阿特靈	0.2	0.176	0.009	88 \pm 5	5.1	4
環氧飛佈達	0.2	0.202	0.006	101 \pm 3	3.0	4
α -安殺番	0.2	0.196	0.006	98 \pm 3	3.1	4
4,4'-DDE	0.2	0.216	0.007	108 \pm 4	3.2	4
地特靈	0.2	0.185	0.004	93 \pm 2	2.2	4
安特靈	0.2	0.214	0.007	107 \pm 4	3.3	4
4,4'-DDD	0.2	0.216	0.008	108 \pm 4	3.7	4
β -安殺番	0.2	0.176	0.012	88 \pm 6	6.8	4
4,4'-DDT	0.2	0.193	0.010	97 \pm 5	5.2	4



圖一 有機氯農藥之氣相層析儀/電子捕捉偵測器 (GC/ μ ECD) 之層析圖：1.六氯苯、2.靈丹、3.飛佈達、4.阿特靈、5.環氧飛佈達、6. α -安殺番、7. γ -可氣丹、8. α -可氣丹、9.4,4'-滴滴依、10.地特靈、11.2,4'-滴滴滴、12.安特靈、13.2,4'-滴滴涕、14.4,4'-滴滴滴、15. β -安殺番、16.4,4'-滴滴涕，層析管柱：DB-1701，30 m (長) \times 0.25 mm (內徑) \times 0.25 μ m (膜厚)之毛細管柱