

# 水中鹵乙酸與得拉本檢測方法

## —液相-液相微萃取/氣相層析儀/電子捕捉偵測器法

中華民國99年11月16日環署檢字第0990103569號公告

自中華民國99年11月25日起實施

NIEA W538.51B

### 一、方法概要

水樣先調整 pH 值至等於或小於 0.5，以甲基第三丁基醚 (Methyl tert-butyl ether, MTBE) 或第三戊甲基醚 (Tert-amyl methyl ether, TAME) 進行萃取後，加入硫酸甲醇將鹵乙酸與得拉本等待測物衍生成甲基酯類化合物，再將含有甲基酯類化合物之有機溶劑層分離，最後再經中和後，以氣相層析儀 (Gas chromatograph) / 電子捕捉偵測器 (Electron capture detector) 檢測。

### 二、適用範圍

本方法適用於飲用水、飲用水水源、地面水體及地下水中一氯乙酸 (Monochloroacetic acid, MCAA)、二氯乙酸 (Dichloroacetic acid, DCAA)、三氯乙酸 (Trichloroacetic acid, TCAA)、一溴乙酸 (Monobromoacetic acid, MBAA)、二溴乙酸 (Dibromoacetic acid, DBAA)、一溴一氯乙酸 (Bromochloroacetic acid, BCAA)、一溴二氯乙酸 (Bromodichloroacetic acid, BDCAA)、一氯二溴乙酸 (Chlorodibromoacetic acid, CDBAA)、三溴乙酸 (Tribromoacetic acid, TBAA) 等鹵乙酸及得拉本 (Dalapon, 2,2-dichloropropanoic acid) 之檢測。單一實驗室所測得之精密度與準確度如表一。

### 三、干擾

- (一) 當使用的溶劑、試藥、玻璃器皿及其他樣品處理過程中的硬體設備含有污染物時，將會造成方法的干擾，其結果可能為單一的污染物或導致總離子圖譜的基線上升；檢驗室必要時可進行試劑空白分析，以確認其干擾來源。
- (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，不可使用塑膠器皿。
- (三) 玻璃器皿必須清洗以避免干擾；玻璃器皿使用完畢，應以溶劑淋洗，然後以清潔劑清洗，再以自來水、試劑水或有機溶劑淋洗。玻璃器皿晾乾或烘乾（僅限於非定容器皿）後，適當貯放，避免污染。
- (四) 採用殘量分析級或高純度的試藥及溶劑，有助於減少干擾的問題，必要時，可將溶劑以玻璃蒸餾裝置予以純化。
- (五) 一溴一氯乙酸之酯類會與氣相層析管柱的微量干擾物同時沖提。

此類干擾物會在空白樣品分析中出現，應該是硫酸鈉經有機化後所產生的二甲基硫化物。由於一溴一氯乙酸之酯類會與干擾物重疊導致層析峯形狀改變而影響準確的定量，若一溴一氯乙酸之濃度小於 2 µg/L，則可能需改以人工方式積分。

#### 四、設備及材料

- (一) 樣品瓶：至少 50 mL，附有鐵氟龍墊片之螺旋蓋的褐色玻璃瓶。
- (二) 樣品萃取瓶：60 mL 或 40 mL，附有鐵氟龍墊片之螺旋蓋的透明玻璃瓶。
- (三) 自動進樣器樣品瓶：2.0 mL，附有鐵氟龍密封墊片之螺旋蓋或壓蓋式的褐色玻璃瓶。
- (四) 標準溶液儲存容器：10 至 20 mL，附有鐵氟龍墊片之螺旋蓋的褐色玻璃瓶。
- (五) 試管：10 至 15 mL，附有鐵氟龍墊片之螺旋蓋的試管。
- (六) 巴斯德移液管：可丟棄式玻璃滴管。
- (七) 移液管：2.0、3.0、4.0、7.0 mL 或其他適當之玻璃移液管，或是可調整體積之分注器。
- (八) 定量瓶：包括 5、10、100 mL 或其他適當之玻璃定量瓶。
- (九) 微量注射針：視需要挑選不同體積之微量注射針。
- (十) 加熱器：附固定含螺旋蓋離心管之夾具，可維持、調整溫度。
- (十一) pH 試紙：可量測 pH 值範圍 0~1.5。
- (十二) 天平：可精確秤重至 0.1 mg 分析天平。
- (十三) 震盪器：用以混合樣品萃取液。
- (十四) 氣相層析管柱
  1. 管柱 DB-1701 (或同級品)：長度 30 m，內徑 0.25 mm，膜厚 0.25 µm 管柱。
  2. 管柱 Rtx-CL (或同級品)：長度 30 m，內徑 0.53 mm，膜厚 0.50 µm 管柱。
- (十五) 氣相層析儀，附電子捕捉偵測器。

#### 五、試劑

- (一) 試劑水：不含任何可量測到目標待測物或干擾物質之純水。

- (二) 甲基第三丁基醚 (MTBE): HPLC 級或更高等級。
- (三) 第三戊甲基醚 (TAME): 純度大於 97% 以上。
- (四) 硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ): 殘量級, 顆粒狀, 無水。
- (五) 碳酸氫鈉 ( $\text{NaHCO}_3$ ): 試藥級。
- (六) 氯化銨 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ): 試藥級。
- (七) 甲醇: 殘量級。
- (八) 硫酸: 試藥級。
- (九) 氮氣: 純度 99.999 % 以上, GC 之載行氣體。
- (十) 硫酸鈉溶液: 於試劑水中配製濃度為 150 g/L 之硫酸鈉水溶液。
- (十一) 飽和碳酸氫鈉溶液: 於適量水中加入碳酸氫鈉, 不斷攪拌至溶液中仍有少量未溶解的碳酸氫鈉粉末, 且繼續攪拌溶液至粉末無法再溶解為止。
- (十二) 10% 硫酸甲醇溶液: 100 mL 之定量瓶置於冷水浴中, 瓶中置入 50~60 mL 之甲醇後, 逐滴加入 10 mL 之硫酸 (因其會放熱), 混合均勻放置待冷卻, 再以甲醇稀釋至定量瓶刻度。
- (十三) 1,2,3-三氯丙烷 (1,2,3-trichloropropane): 純度 99.9% 以上, 作為內標準品。
- (十四) 2-溴丁酸 (2-bromobutanoic acid): 純度 99.9% 以上, 作為擬似標準品。
- (十五) 儲備標準溶液: (自配或經確認濃度之市售品) (註 1)
1. 鹵乙酸與得拉本等儲備標準溶液(約 2.0 mg/mL): 分別秤取約 0.0200 g 鹵乙酸與得拉本等, 置入含 MTBE 或甲醇之 10 mL 定量瓶中, 以 MTBE 或甲醇稀釋定量至刻度 (TBAA 宜各別配製在 MTBE 中)。
  2. 內標準品儲備標準溶液(約 2.0 mg/mL): 秤取約 0.0200 g 之純 1,2,3-三氯丙烷, 置入含有甲醇的 10 mL 定量瓶中, 以甲醇定量至刻度。
  3. 擬似標準品儲備標準溶液(約 10 mg/mL): 秤取約 0.100 g 之 2-溴丁酸, 置入含有甲醇的 10 mL 定量瓶中, 以甲醇定量至刻度。
- (十六) 中間標準溶液
1. 鹵乙酸與得拉本等混合中間標準溶液(100  $\mu\text{g/mL}$ ): 取鹵乙酸與得

拉本等混合儲備標準溶液( 2.0 mg/mL) 500  $\mu$ L 至含甲醇之 10 mL 定量瓶中，以甲醇稀釋定量至刻度。

2.內標準品中間標準溶液( 100  $\mu$ g/mL)：取內標準品儲備溶液( 2.0 mg/mL) 500  $\mu$ L 至含 MTBE 之 10 mL 定量瓶中，以 MTBE 稀釋定量至刻度。

3.擬似標準品中間標準溶液( 20  $\mu$ g/mL)：取擬似標準品儲備溶液( 10 mg/mL) 50  $\mu$ L 至含 MTBE 之 25 mL 定量瓶中，以 MTBE 稀釋定量至刻度。添加 20  $\mu$ L 此擬似標準品中間標準溶液至 40 mL 水樣中，樣品中擬似標準品之濃度為 10 ng/mL。

(十七)含內標準品( 1.00  $\mu$ g/mL)之 MTBE (或 TAME) 萃取溶液：取內標準品中間標準溶液( 100  $\mu$ g/mL) 1 mL 至含 MTBE (或 TAME) 之 100 mL 定量瓶中，以 MTBE (或 TAME) 稀釋定量至刻度。

## 六、採樣與保存

(一) 為去除水中餘氯，每 10 mL 須添加 1 mg 之氯化銨。(註 2)

(二) 採集至少 50 mL 之水樣於樣品瓶中，旋上瓶蓋並輕搖 1 分鐘。

(三) 樣品應保存在  $4\pm 2^{\circ}\text{C}$  之環境中，並於 14 天內進行萃取，萃取液應置於附有鐵氟龍蓋之玻璃瓶中，保存在  $-10^{\circ}\text{C}$  以下，且避免照光；MTBE 萃取液應於萃取後 21 天內進行分析，TAME 萃取液則應於萃取後 28 天內進行分析。

## 七、步驟

(一) 氣相層析儀附電子捕捉偵測器。儀器操作條件如下(僅供參考，可視實際需要適當調整之)

1. 層析管：30 m  $\times$  0.25 mm (內徑)  $\times$  0.25  $\mu$ m (膜厚) 之 DB-1701 毛細管柱

注入器溫度： $210^{\circ}\text{C}$  (非分流，注入 1  $\mu$ L)。

偵測器 (ECD) 溫度： $300^{\circ}\text{C}$ 。

層析管溫度： $40^{\circ}\text{C}$  (保持 10 分鐘)，以每分鐘  $2.5^{\circ}\text{C}$  升溫至  $65^{\circ}\text{C}$ ，再以每分鐘  $10^{\circ}\text{C}$  升溫至  $85^{\circ}\text{C}$ ，再以每分鐘  $20^{\circ}\text{C}$  升溫至  $205^{\circ}\text{C}$  (保持 7 分鐘)，再以每分鐘  $20^{\circ}\text{C}$  升溫至  $260^{\circ}\text{C}$  (保持 15 分鐘)

載行氣體（氮氣）流速：2.7 mL/分鐘

- 層析管：30 m × 0.53 mm（內徑）× 0.50 μm（膜厚）之 Rtx-CL 毛細管柱

注入器溫度：210°C（非分流，注入 1 μL）。

偵測器（ECD）溫度：300°C。

層析管溫度：40°C（保持 10 分鐘），以每分鐘 2.5°C 升溫至 65°C，再以每分鐘 10°C 升溫至 85°C，再以每分鐘 20°C 升溫至 205°C（保持 7 分鐘），再以每分鐘 20°C 升溫至 280°C（保持 15 分鐘）

載行氣體（氮氣）流速：2.7 mL/分鐘

- 依前述條件進行分析，所得之層析圖譜如圖一及圖二。

## （二）檢量線製備

- 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。以微量注射針量取適量系列體積之鹵乙酸與得拉本等混合標準溶液，加入與待測樣品相同體積之試劑水中，依步驟七、（三）與樣品同時進行萃取及甲基化反應，上機製備檢量線。
- 檢量線製備之同時，應以第二來源之標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品，依上述相同步驟分析，執行檢量線確認，檢量線確認之相對誤差值應在 ±30% 以內，確認不過時，應追查原因。

## （三）樣品分析（檢測流程如圖三）

### 1. 水樣萃取

- （1）樣品分析前須回溫。
- （2）量取 40 mL 樣品，置於 60 mL 附鐵氟龍墊片之樣品萃取瓶。  
（供參考用，可視各實驗室實際需要適當變化之，惟需注意添加藥品須配合樣品體積調整）
- （3）添加疑似標準品中間標準溶液（20 μg/mL，2-溴丁酸之 MTBE 溶液）20 μL 於樣品中，將瓶蓋蓋緊倒置一次，以確保標準溶液與樣品充份混合。
- （4）加入約 2 mL 濃硫酸調整 pH 值至 0.5 以下，蓋緊瓶蓋並混合後，以 pH 試紙確認 pH 值等於或小於 0.5。

- (5) 立即加入約 18 g 的硫酸鈉，並立即搖動直到大部分溶解。
- (6) 精確添加 4.0 mL 含內標準品之 MTBE 或 TAME 萃取溶液（五、(十六)節），並用手劇烈搖晃三分鐘。
- (7) 靜置約 5 分鐘，使水層和有機層分離。
- (8) 以玻璃滴管將上層的 MTBE 或 TAME 萃取液取出並移入 15 mL 圓錐離心管中，如未及時分析，應保存在  $-10^{\circ}\text{C}$  以下，且避免照光；萃取液應於萃取後 21 天內完成分析，

## 2. 以酸性甲醇進行樣品甲基化反應

- (1) 將七、(三) 1. (8) 節之離心管中各加入 3 mL 的 10% 硫酸甲醇溶液，並旋緊管蓋，進行甲基化反應。
- (2) 將前述離心管置於加熱器中以  $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$  (對 MTBE 而言)或是  $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$  (對 TAME 而言)加熱兩個小時( $\pm 10$  分鐘)。為了準確地測量溫度，需將溫度計放入含水之離心管內進行測量。(註 3)
- (3) 取出離心管，俟其冷卻後再打開管蓋。
- (4) 在離心管中加入 7 mL 之 150 g/L 的硫酸鈉溶液，震盪離心管以確保不同相間之完全平衡，待溶液分層完全。(註 4)
- (5) 使用長玻璃滴管移除離心管下層之酸性甲醇水層，不可留下超過 0.3 mL 之水相以確保下一步的中和反應完全。
- (6) 在離心管中加入 1 mL 飽和碳酸氫鈉溶液，震盪每個離心管數秒，並至少震盪 4 次以上，使中和反應完全。在第 1 次震盪後須鬆開管蓋使產生的二氧化碳溢出。
- (7) 將上層有機層取出 1 mL 並移入自動進樣器樣品瓶。

## 3. 以氣相層析儀/電子捕捉偵測器檢測。

## 八、結果處理

本方法待測物濃度計算方式如下：

### (一) 內標準法

$$\text{濃度}(\mu\text{g/L}) = \frac{(A_x)(C_{is})(V_i)(D)}{(A_{is})(V_s)(RF)}$$

$A_x$ ：樣品溶液中待測物尖峰面積或高度。

$C_{is}$ ：內標準品添加於樣品之濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ )。

$V_i$ ：內標準品添加體積 (mL)。

$D$ ：樣品溶液之稀釋倍數。

$A_{is}$ ：內標準品之尖峰面積或高度。

$V_S$ ：萃取水樣體積 (L)。

$\overline{RF}$ ：待測物之平均感應因子，其計算方式如下：

$$\overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n}$$

$$RF = \frac{(Ax)(C_{is})}{(A_{is})(C_s)}$$

其中： $C_s$  = 化合物之濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ )

## (二) 線性回歸定量法

1. 檢量線製作：繪製待測物與內標準品面積比值對待測物與內標準品濃度比值作圖。
2. 將樣品之代測物與內標準品面積之比值，代入檢量線後可求得待測化合物與內標準品濃度比值  $R$ ，依下式計算水樣中待測物濃度：

$$\text{水樣中待測物濃度}(\mu\text{g/L}) = R \times C \times (V_1/V_2) \times D \times 10^3$$

其中

$R$ ：由檢量線求得之化合物對內標準品之比值

$C$ ：內標準品濃度 (mg/L)

$V_1$ ：濃縮萃液之總體積(mL)

$V_2$ ：萃取之水樣體積，單位為 mL。

$D$ ：稀釋因子，若樣品在分析前稀釋。若未經稀釋， $D = 1$ 。稀釋因子沒有單位。

## 九、品質管制

- (一) 檢量線：至少五點不同濃度，其平均感應因子之相對標準偏差應  $\leq 20\%$ ，或線性相關係數需大於或等於 0.995。
- (二) 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  $\pm 30\%$ 。

- (三) 空白樣品分析：每 10 個或每批次樣品至少執行一次空白樣品分析。
- (四) 查核樣品分析：每 10 個或每批次樣品至少執行一次查核樣品分析，其回收率應在 70% 至 130% 之間。
- (五) 重複樣品分析：每 10 個或每批次樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 30% 內。
- (六) 添加樣品分析：每 10 個或每批次樣品至少執行一次添加樣品分析，其回收率應在 70% 至 130% 之間。
- (七) 擬似標準品回收率：進行樣品分析時，必須同時評估擬似標準品之回收率，應在 70% 至 130% 範圍之間。

#### 十、精密度與準確度

單一實驗室鹵乙酸與得拉本分析之精密度與準確度如表一。

#### 十一、參考資料

U.S.EPA, Determination of Haloacetic Acid and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Microextraction, Derivatization, and Gas

Chromatography with Electron Capture Detector, Method 552.3, 2003.

註 1：本方法中所使用的萃取溶劑可使用 MTBE 或是 TAME，建議標準品的配製與稀釋皆使用 MTBE，因 MTBE 的水溶性比 TAME 好。

註 2：樣品中需添加足夠的氯化銨，使樣品中之自由餘氯轉化成結合餘氯。由銨離子和次氯酸鹽反應形成氯胺，其不會進一步反應形成額外的含鹵乙酸致影響測定濃度，也可避免微生物分解。此氯化銨濃度可轉化 8 mg/L 之自由餘氯為結合餘氯。

註 3：由於 MTBE 的沸點為 55°C，故將 MTBE 反應溫度之最高溫設定於 50°C；同理，TAME 的沸點為 65°C，故將 TAME 的反應溫度設為 60°C。此可避免反應時離心管中溶劑的損失。

註 4：靜置離心管但不宜太久，因硫酸鈉溶液時間過久會導致鹵乙酸酯化物因酸化水解而降低其濃度。

註 5：本方法所產生之廢液均為含氯有機溶劑，應依規定處理。

註 6：使用電子捕捉偵測器應符合原子能法之相關規定。



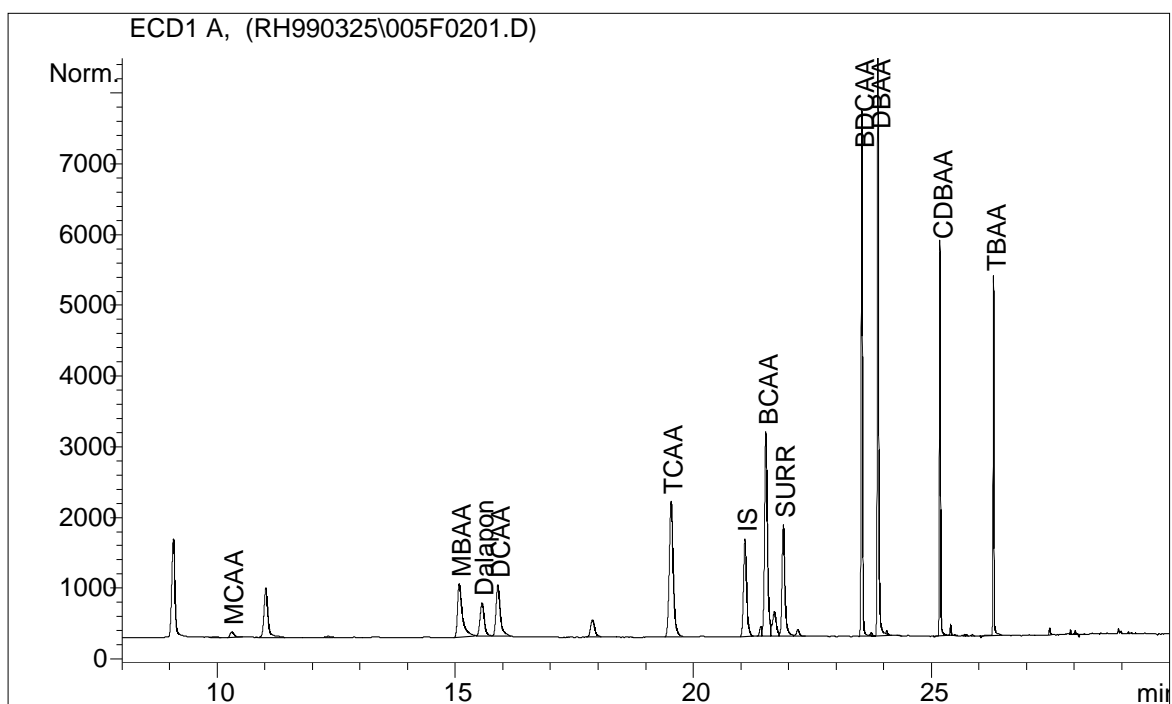
表一 單一實驗室添加 9 種鹵乙酸與得拉本之精密度與準確度<sup>註 a</sup>

化合物中文名稱	化合物英文名稱	CAS No.	回收率±標準偏差(%) <sup>註 b</sup>	樣品添加回收率±標準偏差(%) <sup>註 c</sup>
2-溴丁酸	2-Bromobutanoic acid	80-58-0	100.7 ±1.8	98.9±2.1
一氯乙酸 (MCAA)	Monochloroacetic acid	79-11-8	95.5 ±8.0	97.9±13.9
一溴乙酸 (MBAA)	Monobromoacetic acid	79-08-3	93.6±7.9	86.8±8.5
二氯乙酸 (DCAA)	Dichloroacetic acid	79-43-6	93.1±6.6	91.9±9.1
得拉本 (Dalapon)	Dalapon	75-99-0	96.7 ±3.3	93.5±10.3
三氯乙酸 (TCAA)	Trichloroacetic acid	76-03-9	92.8 ±5.8	89.6±9.6
一溴一氯乙酸 (BCAA)	Bromochloroacetic acid	5589-96-8	94.7 ±4.2	89.6±7.8
二溴乙酸 (DBAA)	Dibromoacetic acid	631-64-1	93.9 ±4.5	87.8±10.3
一溴二氯乙酸 (BDCAA)	Bromodichloroacetic acid	71133-14-7	94.0 ±3.2	90.1±13.4
一氯二溴乙酸 (CDBAA)	Chlorodibromoacetic acid	5278-95-5	102.6 ±10.5	94.4±16.0
三溴乙酸 (TBAA)	Tribromoacetic acid	75-96-7	95.1 ±16.4	94.4 ±17.4

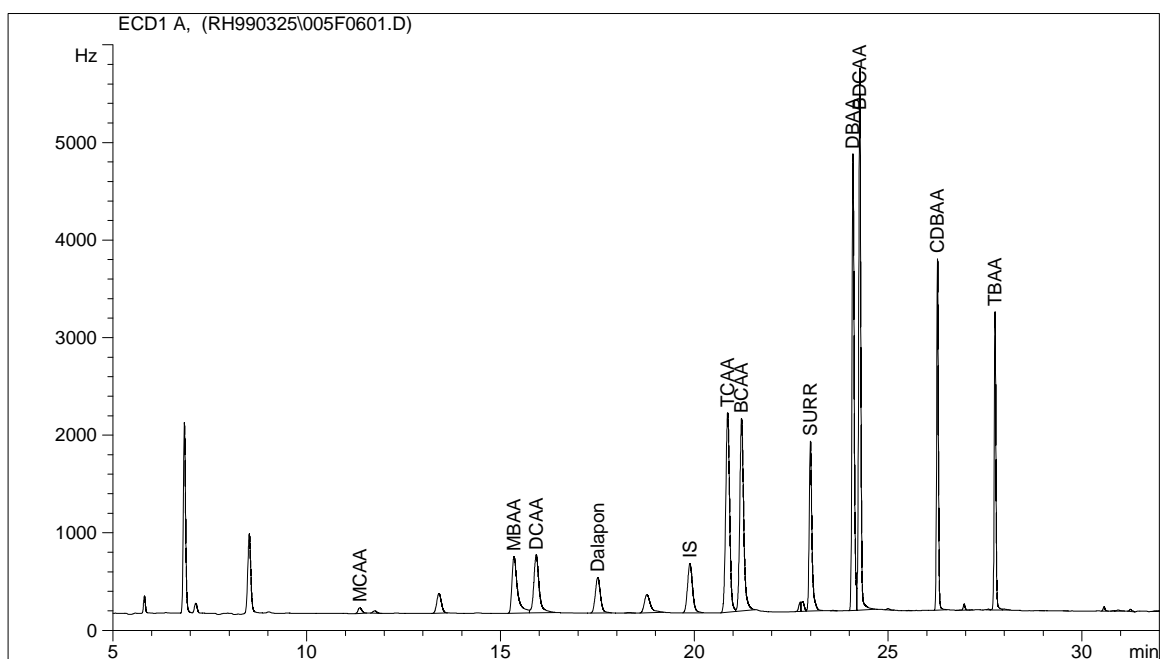
註 a：取樣品（試劑水或自來水）40mL，添加 40 μL，9 種鹵乙酸與得拉本標準溶液 10μg/L，依本方法步驟執行分析後所得之精密度與準確度。(n=7)

註 b：添加於試劑水。

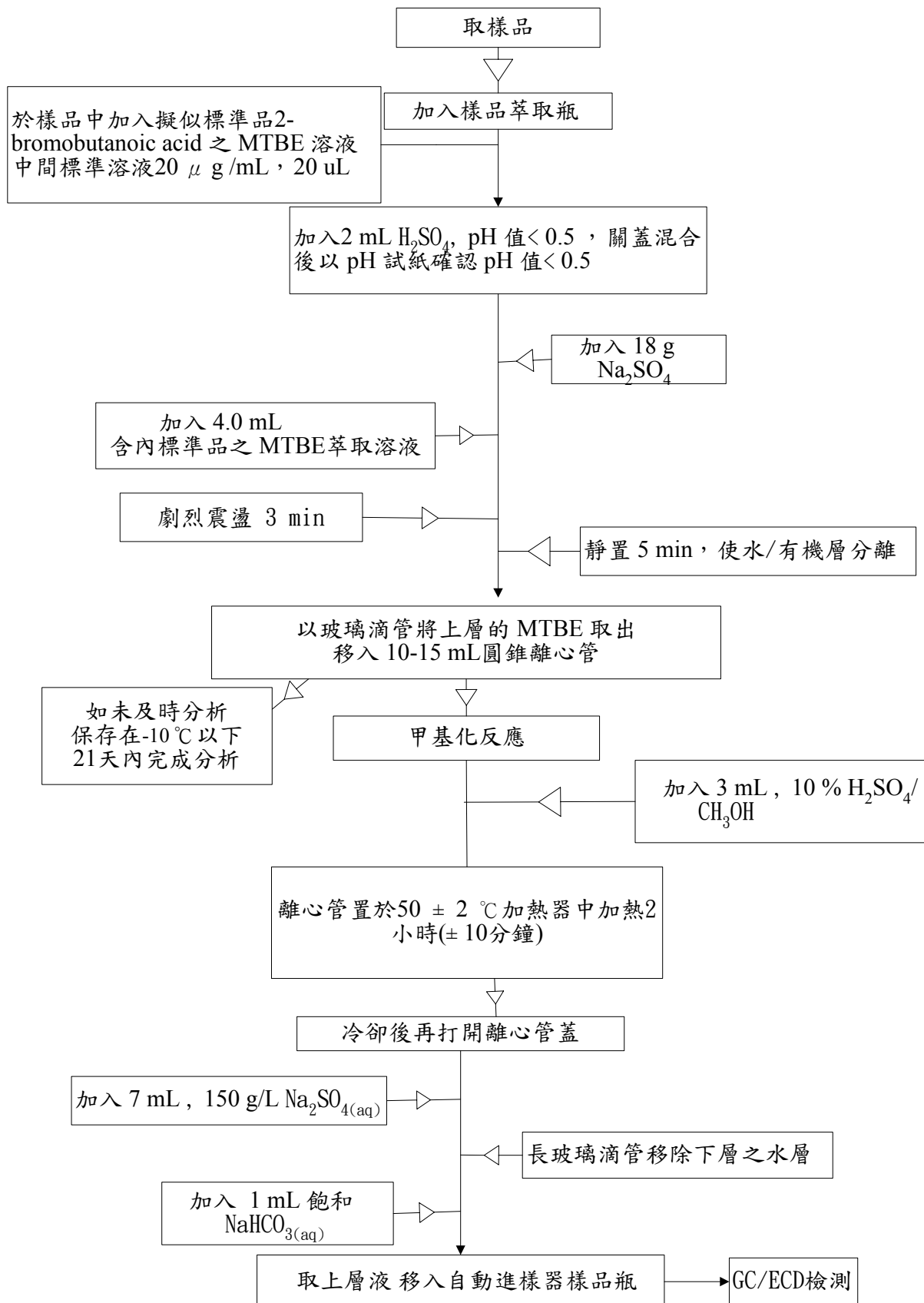
註 c：添加於加氯處理之自來水樣品。



圖一 9種鹵乙酸與得拉本使用 DB-1701 管柱之層析圖譜



圖二 9種鹵乙酸與得拉本使用 Rtx-CL 管柱之層析圖譜



圖三 水中鹵乙酸與得拉本檢測流程圖