

# 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

中華民國 109 年 4 月 7 日環署授檢字第 1091001507 號公告  
自中華民國 109 年 7 月 15 日生效  
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、放流水及廢(污)水中如下列有機氯農藥之檢測。

化合物中文名稱	CAS No.*	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

\*化學摘要註冊號碼(Cheical Abstract Services Registry Number).

## 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：
  - 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  $\mu\text{L}$  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)  $\times$  0.25 mm (內徑)  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$  (膜厚) 之毛細管柱。
  - 2.DB-608，30 m (長)  $\times$  0.53 mm (內徑)  $\times$  0.83  $\mu\text{m}$  (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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)：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 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 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 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)：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 (1256°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，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，再稀釋至 1000 mL，可視需要調整配製體積，保存期限 7 天。

## 六、採樣與保存

（一）採樣：以樣品瓶收集水樣約 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。）。

（二）保存：採集之水樣需冷藏在  $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ，並於 72 小時內完成萃取，萃取後保存於  $-10^\circ\text{C}$  低溫冰箱，於 40 天內完成分析；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 天內完成萃取，並於萃取後 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。檢量線之線性相關係數  $r$  應達 0.995 以上。

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。

3. 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）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（ $60^{\circ}\text{C}$  至  $65^{\circ}\text{C}$ ），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  $85^{\circ}\text{C}$ ，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。(有機氣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：N<sub>2</sub>，2.37 mL/min。

偵測器溫度：300°C

輔助氣體：N<sub>2</sub>，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：N<sub>2</sub>，7.5 mL/min。

偵測器溫度：300°C

輔助氣體：N<sub>2</sub>，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：N<sub>2</sub>，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  $\pm 3 \times SD$ （標準偏差）或平均滯留時間  $\pm 0.03$  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<sub>1</sub> = 濃縮萃液之總體積 (mL)。

V<sub>2</sub> = 樣品注入氣相層析儀之體積 (μL)。

V = 萃取水樣之體積 (mL)。



## 九、品質管制

- (一) 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。
- (二) 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。
- (三) 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。
- (四) 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：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2：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。

註3：使用 ECD，應符合原子能法之相關規定。

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)
靈丹	0.009
飛佈達	0.051
阿特靈	0.036
環氧飛佈達	0.024
α-安殺番	0.018
4,4'-DDE	0.015
地特靈	0.027
2,4'-DDD	0.007
安特靈	0.033
2,4'-DDT	-
4,4'-DDD	0.012
β-安殺番	0.021
4,4'-DDT	0.009

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
靈丹	○		
飛佈達	○		
阿特靈	○		
環氧飛佈達	○		
$\alpha$ -安殺番	○	○	
4,4'-DDE	○		
地特靈		○	
2,4'-DDD	○		
安特靈	○		
2,4'-DDT	○		
4,4'-DDD	○		
$\beta$ -安殺番		○	○
4,4'-DDT	○		

洗出液之成分：

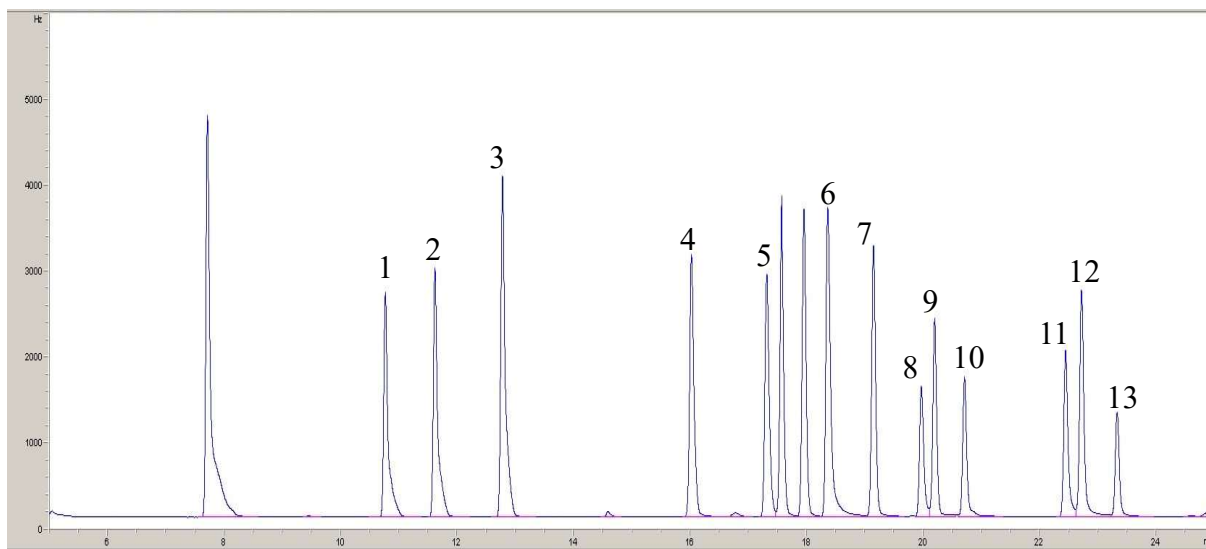
第一部分收集液：含 6%乙醚之正己烷溶液

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
$\alpha$ -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
$\beta$ -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/ECD) 之層析圖：1. 靈丹、2. 飛佈達、3. 阿特靈、4. 環氧飛佈達、5.  $\alpha$ -安殺番、6. 4,4'-滴滴依、7. 地特靈、8. 2,4'-滴滴滴、9. 安特靈、10. 2,4'-滴滴涕、11. 4,4'-滴滴滴、12.  $\beta$ -安殺番、13. 4,4'-滴滴涕，層析管柱：DB-1701，30 m (長)  $\times$  0.25 mm (內徑)  $\times$  0.25  $\mu$ m (膜厚) 之毛細管柱