

水中有機氯農藥分析方法

—固相萃取/氣相層析儀/電子捕捉偵測器法

中華民國 96 年 1 月 22 日環署檢字第 0960005778A 號公告

自中華民國 96 年 4 月 15 日起實施

NIEA W658.51B

一、方法概要

水樣以蠕動馬達帶動流經已活化之 C₁₈ 固相萃取管後，再以幫浦將管柱內水份抽乾，加入適當溶劑沖提，乾燥及定容，取適當體積注入氣相層析儀，使用電子捕捉偵測器(Electron capture detector) 分析之。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水水源及飲用水水質中如下列有機氯農藥之檢測，其方法偵測極限如表一所示。

化合物中文名稱	CAS No.*	化合物英文名稱
大克爛	99-30-9	Dichloran
靈丹	58-89-9	Lindane
四氯異苯腈	1897-45-6	Chlorothalonil
三泰芬	43121-43-3	Triadimefon
克氣得	84332-86-5	Chlozolate
平克座	66246-88-6	Penconazole
丁基拉草	23184-66-9	Butachlor
撲滅寧	32809-16-8	Procymidone
α -安殺番	959-98-8	α -Endosulfan
菲克利	79983-71-4	Hexaconazole
螞離丹	2439-01-2	Oxythioquinox
佈飛松	41198-08-7	Profenofos
克氣蟎	5836-10-2	Chloropropylate
布瑞莫	41483-43-6	Bupirimate
β -安殺番	33213-65-9	β -Endosulfan
普克利	60207-90-1	Propiconazole
畢芬寧	82657-04-3	Bifenthrin
芬普寧	39515-41-8	Fenpropathrin
大克蟎	115-32-2	Dicofol
得脫蟎	116-29-0	Tetradifon
百滅寧	52645-53-1	Permethrin
賽扶寧	68359-37-5	Cyfluthrin
賽滅寧	52315-07-8	Cypermethrin
芬化利	51630-58-1	Fenvalerate

*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、不含有機物之試劑水淋洗，晾乾玻璃器皿後，在 130°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二倍方法偵測極限值，可以 400°C 烘 15 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、設備

- (一) 採樣瓶：1L，棕色玻璃材質，附螺旋瓶蓋，瓶蓋內襯為鐵氟龍襯片。若使用無色玻璃瓶，可以鋁箔紙包於瓶外，以避免光照。
- (二) 量瓶：棕色硼矽玻璃材質，10 mL。
- (三) 分析天平：可精秤至 0.1 mg。
- (四) 冷藏箱(或櫃)
- (五) 固相濃縮萃取管柱裝置：參考圖三。
- (六) 蠕動馬達：Gilson Minipuls 3 型或其他類似之蠕動馬達，可調整流速。
- (七) 幫浦：Yamato WP-15 型或其他類似之幫浦。
- (八) 微量注射器：10.0 μ L。
- (九) 氣相層析儀附電子捕捉偵測器。儀器操作條件如下（供參考用，可視實際需要適當變化之）：

注射埠溫度：280°C，不分流。

管柱溫度：50°C，維持 1 分鐘，以 20°C/分 速率昇溫至 170°C 後，以 4°C/分 速率昇溫至 230°C，維持 5 分鐘後，以 8°C/分 速率昇溫至 280°C，維持 40.5 分鐘。

偵測器溫度：300°C。

載送氣體：N₂, 1.0 mL/min。

輔助氣體：N₂, 33.4 mL/min。

注射體積：1.0 μL。

- (十) 層析管柱：DB-608,30 m(長)×0.25 mm(內徑)×0.25 μm (膜厚)，或其他極性類似之毛細管柱。

五、試劑

- (一) 試劑水：本方法需使用不含有機物之試劑水，即試劑水中干擾物之濃度需低於方法中待測物之偵測極限。其製法請參照本署公告之「事業廢棄物檢測方法總則」相關規定。
- (二) 二氯甲烷、丙酮、甲醇、乙醚及正己烷：殘量分析級或同級品。
- (三) 過濾膜：孔徑 1.0 μm，玻璃纖維材質，美國 Millipore AP 40 type 或同級品。
- (四) C₁₈ 固相萃取管 (cartridge)：內含 500 mg，美國 Waters 或同級品。
- (五) 儲備標準溶液：稱取約 10 mg (精稱至 0.1 mg) 之試藥級大克爛、靈丹、四氯異苯腈、三泰芬、克氯得、平克座、丁基拉草、撲滅寧、α-安殺番、菲克利、螞離丹、佈飛松、克氯蟎、布瑞莫、β-安殺番、普克利、畢芬寧、芬普寧、大克蟎、得脫蟎、百滅寧、賽扶寧、賽滅寧、芬化利、第滅寧，分別置於 10 mL 量瓶中，以異辛烷溶解後，稀釋至刻度，貯存於棕色之試藥瓶(瓶蓋須有鐵氟龍內襯)內，0°C 以下冷凍保存。亦可使用經確認濃度之市售標準溶液。在計算儲備標準溶液之濃度時，若該化合物的純度為 96% 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。

(六) 氮氣：純度為 99.99% 以上，並需使用去水及去氧裝置淨化之。

六、採樣及保存

(一) 採樣：參考本署公告之各相關檢測方法。

(二) 保存：採集之水樣須冷藏在 4°C，並於 72 小時內完成萃取，萃取後保存於 -10°C 以下，於 40 天內完成分析。如水樣無法在 72 小時內完成萃取，則採樣時應以硫酸或氫氧化鈉調整其 PH 值為 5.0 至 7.0 (記錄酸或鹼之使用體積，用以校正實際分析水樣之體積)，在 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. 分別精取適當體積有機氯儲備標準溶液，混合置於量瓶中，以正己烷配製至少五種不同濃度之檢量線標準溶液，最低一點濃度應宜與方法定量極限(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 ± 15% 以內，確認不過時，應追查原因。

(二) 萃取步驟：(分析流程見圖二)

1. 依圖三之裝置，組合固相萃接管柱裝置。先將 C₁₈ 固相萃取柱以下列步驟活化：加入 5 mL 甲醇以 5 mL/分鐘之速率流洗，待管柱內之甲醇即將抽乾時，再加入 5 mL 試劑水以 5 mL/分鐘之速率流洗之，不要使吸附劑乾掉，否則重新執行上述步驟。
2. 樣品先經回溫至室溫，將水樣搖盪混合均勻後，視需要以玻璃纖維材料過濾膜過濾之，收集過濾水樣，於樣品瓶上註記水樣之液面高度(俾以試劑水推算分析水樣之體積)，以蠕動馬達在約 400 mL/hr 流速下帶動水樣流經 C₁₈ 固相萃接管柱。
3. 萃取完畢後，將其抽氣約 10 分鐘，儘可能令管柱內之水分抽乾，解除真空。

4. 於固相萃取管柱裝置內置入適當之試管以收集流洗液，重新組合固相萃取管柱裝置。依序加入甲醇/二氯甲烷(1:1) 5 mL、二氯甲烷 5 mL、及 6% 乙醚之正己烷 5 mL，沖提管柱吸附之有機氯農藥，並收集沖提液於試管中。

(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(60~65°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 2~3 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 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，以做為氣相層析分析上機用。

3. 使用吹氮濃縮方式濃縮收集液體

以吹氮濃縮方式濃縮萃出液至快乾，然後加入約 10 mL 正己烷，繼續濃縮至近乾，再定容至 1.0 mL。

(四) 氣相層析

1. 先建立有機氯氣相層析儀附電子捕捉偵測器(GC/ECD)最佳分離操作條件。注入 1.0 μ L 之樣品濃縮液，比較其與標準品之滯留時間，以定性分析是否含有有機氯農藥。定性時使用滯留時窗，即通常以標準品之尖峰平均滯留時間 $\pm 3 \times$ (標準偏差)來界定滯留時間，如有認定之困難，可另換一層析管分析或經由氣相層析質譜法確認。

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)，依尖峰面積之總和相對於檢量線之濃度計算其含量。圖一為 25 種有機氯標準品之層析圖。

八、結果處理

$$\text{濃度 (mg/L)} = A \times \frac{V1}{(V2)(V)}$$

A = 由檢量線計算求得之化合物含量 (ng)。

V1 = 濃縮萃液之總體積 (mL)。

V2 = 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) 檢量線：檢量線之線性相關係數應大於或等於 0.995。
- (二) 每批次或每十二小時分析時，應查核檢量線之續用性，其分析結果之相對誤差值應在 ±15% 間。
- (三) 每 10 個樣品或每批次樣品 (小於 10 個樣品)，應執行空白樣品分析、重複樣品分析、查核樣品分析及添加樣品分析。空白樣品分析值應小於方法偵測極限值之二倍；重複樣品分析其相對差異百分比應在 ± 30% 範圍內；添加樣品分析，除克氯得，其回收率應在 70% 至 120%；查核樣品分析，除克氯得，回收率應在 70% 至 120%。

十、精密度及準確度

單一實驗室分析試劑水、飲用水原水，添加標準品後分析水中各有機氯農藥之精密度及準確度如表二及表三所示。

十一、參考資料

- (一) 張勝祺、陳建輝、張坤田、駱國欽、陳能志，自來水水源中殘留農藥檢驗方法之建立及水質安全之調查與評估 (EPA-88-E3S3-03-01) 期末報告。行政院環境保護署環境檢驗

所，台北。1999。

(二) U.S.EPA, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry, Method 525.2, 1995.

註 1：普克利、大克蟎、百滅寧、賽扶寧、賽滅寧及芬化利之檢量線製作及結果處理部分，應分別加總各待測物於不同滯留時間之波峰面積（高度），以總面積（高度）定量。

註 2：本方法所使用部分試劑具有毒性，對人體健康有害，故應儘量可能暴露於最低之濃度，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，配置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。

註 4：使用 ECD，應符合原子能法之相關規定。

表一 二十五種有機氯農藥標準品以 DB-608 層析管柱及 ECD 偵測器
分析之滯留時間及方法偵測極限

農藥名稱	英文名稱	CAS No.	滯留時間(min)	方法偵測極限 ($\mu\text{g/L}$)
1.大克爛	Dichloran	99-30-9	16.99 \pm 0.02	0.006
2.靈丹	Lindane	58-89-9	17.37 \pm 0.00	0.007
3.四氯異苯腈	Chlorothalonil	1897-45-6	18.93 \pm 0.02	0.007
4.三泰芬	Triadimefon	43121-43-3	21.32 \pm 0.02	0.008
5.克氯得	Chlozolate	84332-86-5	22.92 \pm 0.02	0.010
6.平克座	Penconazole	66246-88-6	23.34 \pm 0.02	0.012
7.丁基拉草	Butachlor	23184-66-9	23.92 \pm 0.02	0.008
8.撲滅寧	Procymidone	32809-16-8	24.48 \pm 0.02	0.005
9. α -安殺番	α -Endosulfan	959-98-8	24.94 \pm 0.02	0.005
10.菲克利	Hexaconazole	79983-71-4	25.94 \pm 0.03	0.009
11.蟎離丹	Oxythioquinox	2439-01-2	26.37 \pm 0.03	0.009
12.佈飛松	Profenofos	41198-08-7	27.46 \pm 0.03	0.005
13.克氣蟎	Chloropropylate	5836-10-2	27.92 \pm 0.03	0.005
14.布瑞莫	Bupirimate	41483-43-6	28.70 \pm 0.03	0.007
15. β -安殺番	β -Endosulfan	33213-65-9	30.25 \pm 0.02	0.007
16.普克利	Propiconazole	60207-90-1	31.61 \pm 0.02	0.006
普克利			31.76 \pm 0.02	
17.畢芬寧	Bifenthrin	82657-04-3	32.17 \pm 0.02	0.006
18.芬普寧	Fenpropathrin	39515-41-8	33.65 \pm 0.03	0.006
19.大克蟎	Dicofol	115-32-2	22.27 \pm 0.03	0.009
大克蟎			34.50 \pm 0.02	
20.得脫蟎	Tetradifon	116-29-0	36.06 \pm 0.02	0.009
21.百滅寧	Permethrin	52645-53-1	38.56 \pm 0.03	0.006
百滅寧			38.99 \pm 0.03	
22.賽扶寧	Cyfluthrin	68359-37-5	40.06 \pm 0.03	0.005
賽扶寧			40.32 \pm 0.03	
賽扶寧			40.66 \pm 0.03	
23.賽滅寧	Cypermethrin	52315-07-8	42.02 \pm 0.03	0.008
賽滅寧			42.36 \pm 0.05	
賽滅寧			42.77 \pm 0.05	
24.芬化利	Fenvalerate	51630-58-1	47.37 \pm 0.05	0.008
芬化利			48.81 \pm 0.05	
25.第滅寧	Deltamethrin	52918-63-5	54.38 \pm 0.06	0.006

表二 單一實驗室於試劑水中以C18管柱萃取分析添加標準品之結果

農藥名稱	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回收濃度 ($\mu\text{g/L}$)	\pm 標準偏差	回收率	\pm 標準偏差 (%)
1.大克爛	1.0	0.85	\pm 0.06	85	\pm 6
2.靈丹	1.0	0.80	\pm 0.07	80	\pm 7
3.四氯異苯腈	1.0	0.93	\pm 0.07	93	\pm 7
4.三泰芬	1.0	1.00	\pm 0.06	100	\pm 6
5.克氣得	1.0	0.51	\pm 0.06	51	\pm 6
6.平克座	1.0	0.84	\pm 0.04	84	\pm 4
7.丁基拉草	1.0	0.96	\pm 0.09	96	\pm 9
8.撲滅寧	1.0	0.95	\pm 0.12	95	\pm 12
9. α -安殺番	1.0	0.78	\pm 0.05	78	\pm 5
10.菲克利	1.0	0.90	\pm 0.03	90	\pm 3
11.蟎離丹	1.0	0.84	\pm 0.01	84	\pm 1
12.佈飛松	1.0	0.94	\pm 0.15	94	\pm 15
13.克氣蟎	1.0	0.90	\pm 0.07	90	\pm 7
14.布瑞莫	1.0	0.85	\pm 0.04	85	\pm 4
15. β -安殺番	1.0	0.90	\pm 0.03	90	\pm 3
16.普克利	1.0	0.95	\pm 0.04	95	\pm 4
17.畢芬寧	1.0	0.76	\pm 0.04	76	\pm 4
18.芬普寧	1.0	0.92	\pm 0.06	92	\pm 6
19.大克蟎	1.0	0.82	\pm 0.07	82	\pm 7
20.得脫蟎	1.0	0.95	\pm 0.10	95	\pm 10
21.百滅寧	1.0	0.89	\pm 0.06	89	\pm 6
22.賽扶寧	1.0	0.84	\pm 0.05	84	\pm 5
23.賽滅寧	1.0	0.85	\pm 0.06	85	\pm 6
24.芬化利	1.0	0.82	\pm 0.06	82	\pm 6
25.第滅寧	1.0	0.77	\pm 0.06	77	\pm 6

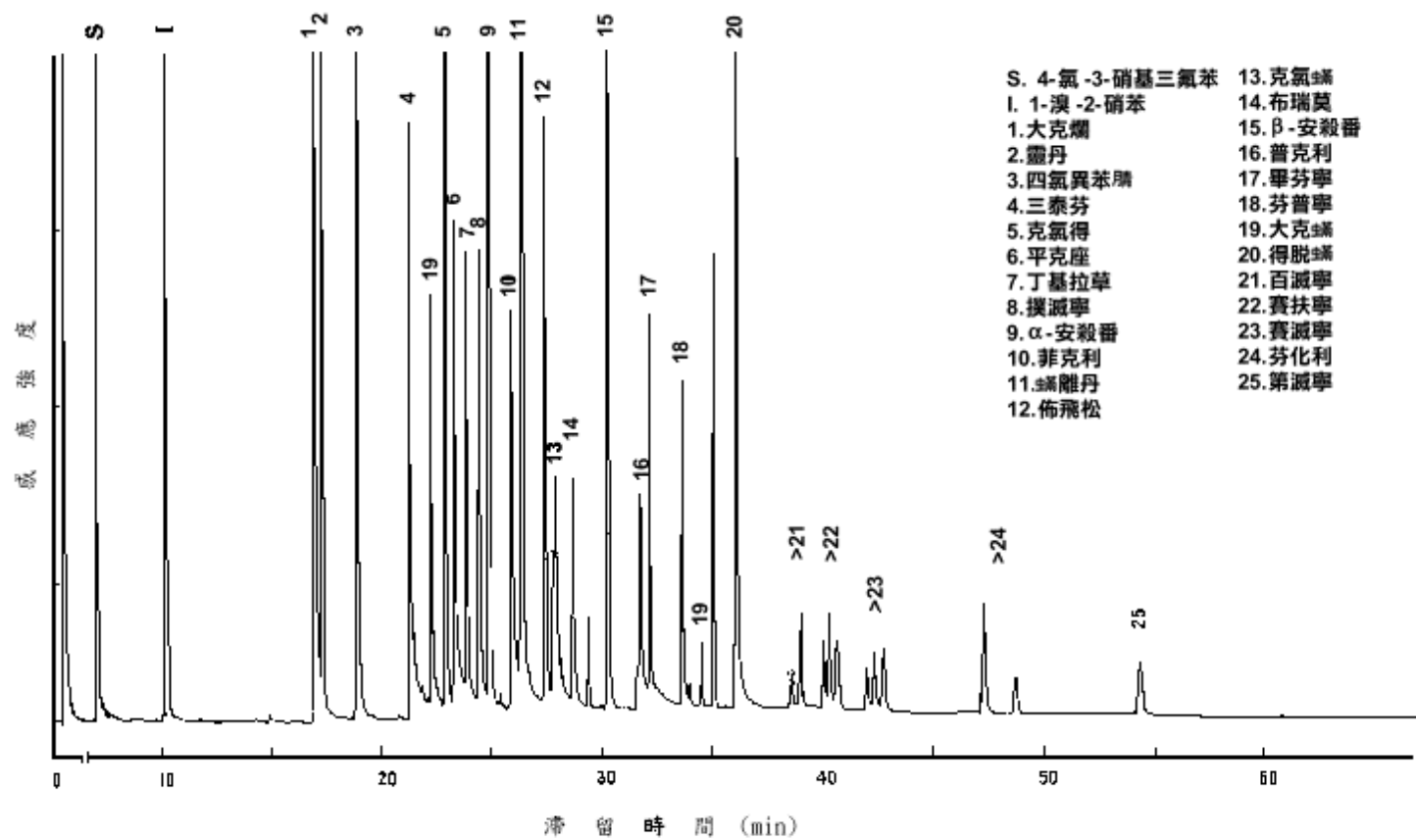
※分析次數=3

表三 單一實驗室於原水中以C18管柱萃取分析添加標準品之結果

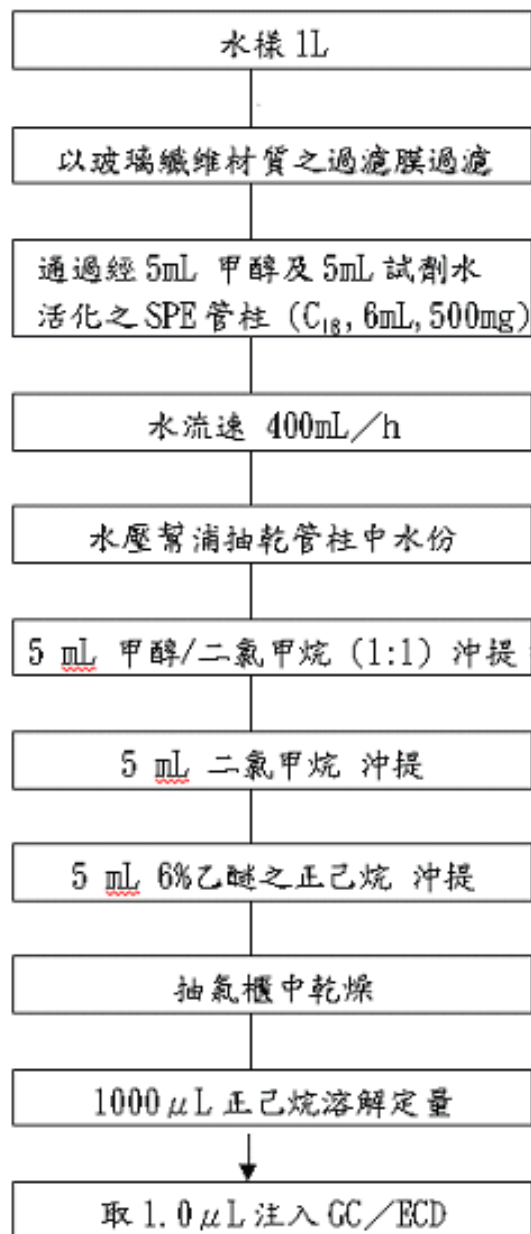
農藥名稱	水樣濃度 ($\mu\text{g/L}$)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回收濃度 ($\mu\text{g/L}$)	\pm 標準偏差	回收率	\pm 標準偏差 (%)
1.大克爛	ND	1.0	0.81	± 0.05	81	± 5
2.靈丹	ND	1.0	0.74	± 0.02	74	± 2
3.四氯異苯腈	ND	1.0	0.88	± 0.03	88	± 3
4.三泰芬	ND	1.0	0.94	± 0.02	94	± 2
5.克氣得	ND	1.0	0.52	± 0.02	52	± 2
6.平克座	ND	1.0	0.90	± 0.02	90	± 2
7.丁基拉草	ND	1.0	0.95	± 0.01	95	± 1
8.撲滅寧	ND	1.0	0.91	± 0.03	91	± 3
9. α -安殺番	ND	1.0	0.76	± 0.04	76	± 4
10.菲克利	ND	1.0	0.92	± 0.05	92	± 5
11.蟎離丹	ND	1.0	0.84	± 0.06	84	± 6
12.佈飛松	ND	1.0	0.91	± 0.08	91	± 8
13.克氣蟎	ND	1.0	0.93	± 0.05	93	± 5
14.布瑞莫	ND	1.0	0.88	± 0.05	88	± 5
15. β -安殺番	ND	1.0	0.89	± 0.03	89	± 3
16.普克利	ND	1.0	0.94	± 0.03	94	± 3
17.畢芬寧	ND	1.0	0.83	± 0.05	83	± 5
18.芬普寧	ND	1.0	0.90	± 0.05	90	± 5
19.大克蟎	ND	1.0	0.86	± 0.02	86	± 2
20.得脫蟎	ND	1.0	0.87	± 0.04	87	± 4
21.百滅寧	ND	1.0	0.83	± 0.04	83	± 4
22.賽扶寧	ND	1.0	0.83	± 0.03	83	± 3
23.賽滅寧	ND	1.0	0.83	± 0.06	83	± 6
24.芬化利	ND	1.0	0.81	± 0.02	81	± 2
25.第滅寧	ND	1.0	0.76	± 0.02	76	± 2

※ ND：表示藥品濃度低於表一所列方法偵測極限。

※分析次數=3



圖一 以 GC/ECD 分析二十五種有機氯農藥標準品之氣相層析圖譜



圖二 固相萃取 (SPE) 分析水樣有機氯農藥之分析流程圖



圖三：固相萃取管柱萃取裝置(範例)