

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 97 年 7 月 25 日環署檢字第 0970056376C 號公告
自中華民國 97 年 11 月 15 日起實施
NIEA W605.53B

一、方法概要

水樣以二氯甲烷萃取，萃取液去水濃縮後，將濃縮液中殘存之二氯甲烷以正己烷置換，然後經過矽酸鎂淨化除去雜質，收集洗液並濃縮及定量後，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、地下水、廢(污)水及海水中如下列有機氯農藥之檢測。在試劑水及海水中之方法偵測極限如表一。

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、不含有機物之試劑水淋洗，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) 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

- (一) 樣品瓶：1 L，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) 去水玻璃管柱：200 mm × 20 mm（內徑），活栓材質為鐵氟龍，不得使用潤滑油脂。
- (四) 濃縮裝置：
 - 1. K.-D. (Kuderna-Danish) 濃縮及廢液回收裝置：如附圖一。包括刻度濃縮管（10.0 mL，容量應加以校正），蒸發瓶（500 mL），毛細玻璃管（內徑 1.0 ~ 1.5 mm），史耐德管（Snyder column，3 球），冷凝管，廢液收集瓶。
 - 2. 減壓濃縮裝置（Rotary evaporator）。
- (五) 水浴：可加熱至 90°C，溫度控制在 2°C 以內者。
- (六) 淨化玻璃管柱：300 mm × 20 mm（內徑），活栓不得使用潤滑油脂。
- (七) 量瓶：10.0 mL，硼矽玻璃製。

(八) 天平：可精確秤至 0.1 mg。

(九) 微量注射器：10.0 μ L。

(十) 冷藏箱(或櫃)

(十一) 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）：

1.SPB-608 30 m \times 0.25 mm (內徑) \times 0.25 μ m (膜厚)之毛細管柱：

注射埠溫度：225 $^{\circ}$ C

分流比(split)：10：1

管柱溫度：160 $^{\circ}$ C，維持 1 分鐘，以 10 $^{\circ}$ C/分 速率升溫至 250 $^{\circ}$ C,維持 2 分鐘後，以 15 $^{\circ}$ C/分 速率升溫至 290 $^{\circ}$ C，維持 1 分鐘後。

偵測器溫度：300 $^{\circ}$ C

載行氣體：N₂，2.37 mL/分。

輔助氣體：N₂，30 mL/分。

2.DB-608 30 m \times 0.53 mm (內徑) \times 0.83 μ m (膜厚)之毛細管柱：

注射埠溫度：240 $^{\circ}$ C

管柱溫度：以 5 $^{\circ}$ C/分 速率自 180 $^{\circ}$ C 升溫至 200 $^{\circ}$ C，次以 12 $^{\circ}$ C/分 速率升溫至 230 $^{\circ}$ C，再以 7 $^{\circ}$ C/分 速率升溫至 270 $^{\circ}$ C，維持 5 分鐘。

偵測器溫度：300 $^{\circ}$ C

載行氣體：N₂，0.6 mL/分。

輔助氣體：N₂，30 mL/分。

(十二) 層析管柱：

- 1.SPB-608 30 m × 0.25 mm (內徑) × 0.25 μ m (膜厚)之毛細管柱或同級品。
- 2.DB-608 30 m × 0.53 mm (內徑) × 0.83 μ m (膜厚)之毛細管柱或同級品。
- 3.其他性質相似之層析管柱。

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) 正己烷、異辛烷 (Isooctane)、丙酮、二氯甲烷、乙醚 (Diethyl ether)：殘量級。
- (三) 無水硫酸鈉 (Anhydrous Na_2SO_4)：粒狀，殘量級。
- (四) 氮氣：純度為 99.99% 以上，並需使用去水及去氧裝置淨化之。
- (五) 氫氧化鈉 (NaOH) 溶液，10 N：溶解 40 g 氫氧化鈉於少量試劑水，稀釋至 100 mL。
- (六) 硫酸 (H_2SO_4) 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。
- (七) 硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)：粒狀。
- (八) 矽酸鎂 (Florisil, Magnesium silicate, activated)：殘量級，60~100 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。
- (九) 有機氯標準品
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、滴滴涕及其衍生物 (4,4'-DDT、2,4'-DDT、4,4'-DDD、2,4'-DDD、4,4'-DDE) 純度為 99% 以上；阿特靈及地特靈純度為 98% 以上。
- (十) 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、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，計算其濃度，本儲備標準溶液可保存六個月；亦可使用經確認濃度之市售標準溶液。

(十一)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，以此溶液配製至少五種不同濃度之檢量線標準溶液。

(十二)矽酸鎂固相萃取吸附管柱。

(十三) 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，須每週配製。

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：

1. 採集之水樣需冷藏在 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，則應以氫氧化鈉或硫酸調整 pH 值至 5.0~9.0（記錄使用酸、鹼的體積，用以校正實際分析水樣之體積），於 7 天內完成萃取，並於萃取後 40 天內完成分析。
2. 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。），去氯可參考本署公告「水中氮氮之流動注入分析法-靛酚法(NIEA W437)」。

七、步驟

(一)檢量線製備：

1. 分別精取適當體積有機氯中間標準溶液，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 $\pm 15\%$ 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,搖動一分鐘,靜置,俟水樣分層後,收集有機層於三角燒瓶,另外再以 60 mL 二氯甲烷重複萃取二次,合併收集有機層於三角燒瓶。
2. 將少許玻璃棉放入去水玻璃管柱底部,然後加入 5~10 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. 濃縮裝置或圓底燒瓶;再以 20~30 mL 之二氯甲烷沖洗三角燒瓶及玻璃管柱,合併洗液於 K.-D. 濃縮裝置或圓底燒瓶。

(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($60\sim 65^{\circ}\text{C}$),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°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，以做為淨化或氣相層析分析上機用。

(四) 淨化 (必要時) :

1. 傳統的淨化管柱

- (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 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 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，收集洗液於 K-D 濃縮管 (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，收集洗液於另一支 K-D 濃縮管 (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，收集洗液於另一支 K-D 濃縮管 (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。有機氣殺蟲劑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，必須先經過確認驗證後才能使用。

(五) 氣相層析

1. 先建立有機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)，依尖峰面積相對於檢量線之濃度計算其含量。圖二及圖三為在海水樣品及試劑水中添加有機氯標準品之層析圖。

八、結果處理

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

A=由檢量線計算求得之化合物含量 (ng)。

V_1 =濃縮萃液的總體積 (mL)。

V_2 =樣品注入氣相層析儀之體積 (μL)。

V=萃取水樣之體積 (mL)。

註：安殺番之濃度 = α -安殺番 + β -安殺番

九、品質管制

- (一) 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 $\pm 15\%$ 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；查核樣品分析回收率應在 70% 至 120% (若基質為海水則回收率應在 60% 至 120%)；添加樣品分析回收率應在 60% 至 130%。

十、精密度與準確度

單一實驗室在海水樣品及試劑水中添加標準品之精密度與準確度如表三及表四。

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，民國 86 年。
- (二) U.S.EPA,Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater, Method 608,1984.
- (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, APHA, Washington,D.C.,USA, 1998.
- (四) 行政院環境保護署環境檢驗所，水質檢測方法，水中氨氮之流動注入分析法-靛酚法，NIEA W437.51C。

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殺蟲劑之方法偵測極限

有機氯劑	方法偵測極限 (μg/L)	
	試劑水	海水
安特靈	0.033	0.52
靈丹	0.009	0.35
α-安殺番	0.018	0.42
β-安殺番	0.021	-
飛佈達	0.051	0.62
環氧飛佈達	0.024	0.36
4,4'-DDT	0.009	0.57
2,4'-DDT	-	0.37
4,4'-DDD	0.012	0.35
2,4'-DDD	0.007	0.50
4,4'-DDE	0.015	0.39
阿特靈	0.036	0.45
地特靈	0.027	0.33

表二 有機氯殺蟲劑在矽酸鎂淨化管中不同收集液之分布參考表

液	第一部分收集液	第二部分收集液	第三部分收集液
阿特靈	<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"/>		

洗出液之成份：

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 單一實驗室分析海水樣品添加各種有機氯標準品之精密度與準確度

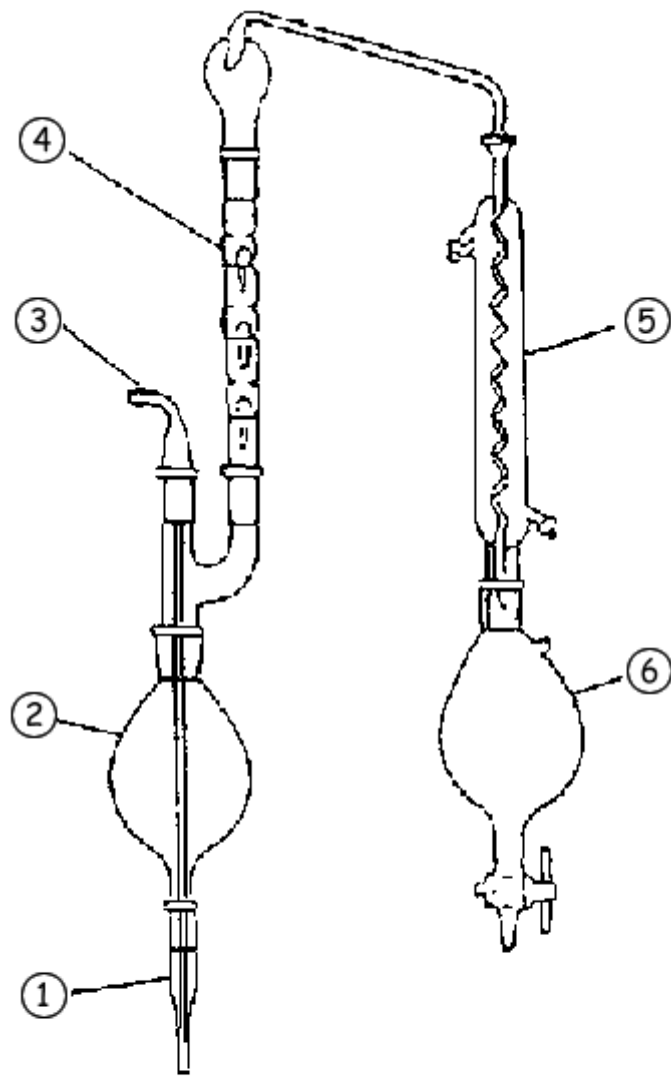
有機氯名稱	水樣 濃度 ($\mu\text{g/L}$)	添加 濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回收 濃度 ($\mu\text{g/L}$)	標準 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 \pm 標準 偏差(%)	精密度 (%)	分析 次數
靈丹	N.D.	5.0	4.26	0.16	85 \pm 3	3.8	3
飛佈達	N.D.	5.0	3.93	0.11	79 \pm 2	2.5	3
阿特靈	N.D.	5.0	4.64	0.16	93 \pm 3	3.4	3
環氧飛佈達	N.D.	5.0	4.10	0.34	82 \pm 7	8.3	3
α -安殺番	N.D.	5.0	3.91	0.04	78 \pm 1	1.0	3
4,4'-DDE	N.D.	5.0	4.02	0.18	80 \pm 4	4.5	3
地特靈	N.D.	5.0	4.82	0.21	96 \pm 4	4.4	3
2,4'-DDD	N.D.	5.0	4.00	0.07	80 \pm 1	1.8	3
安特靈	N.D.	5.0	3.69	0.16	74 \pm 3	4.3	3
2,4'-DDT	N.D.	5.0	3.71	0.07	74 \pm 1	1.9	3
4,4'-DDD	N.D.	5.0	4.06	0.26	81 \pm 5	6.4	3
4,4'-DDT	N.D.	5.0	3.53	0.23	71 \pm 5	6.5	3

N.D.表示原海水樣品中待測濃度低於表一所列之方法偵測極限

資料來源：同本文參考資料(一)。

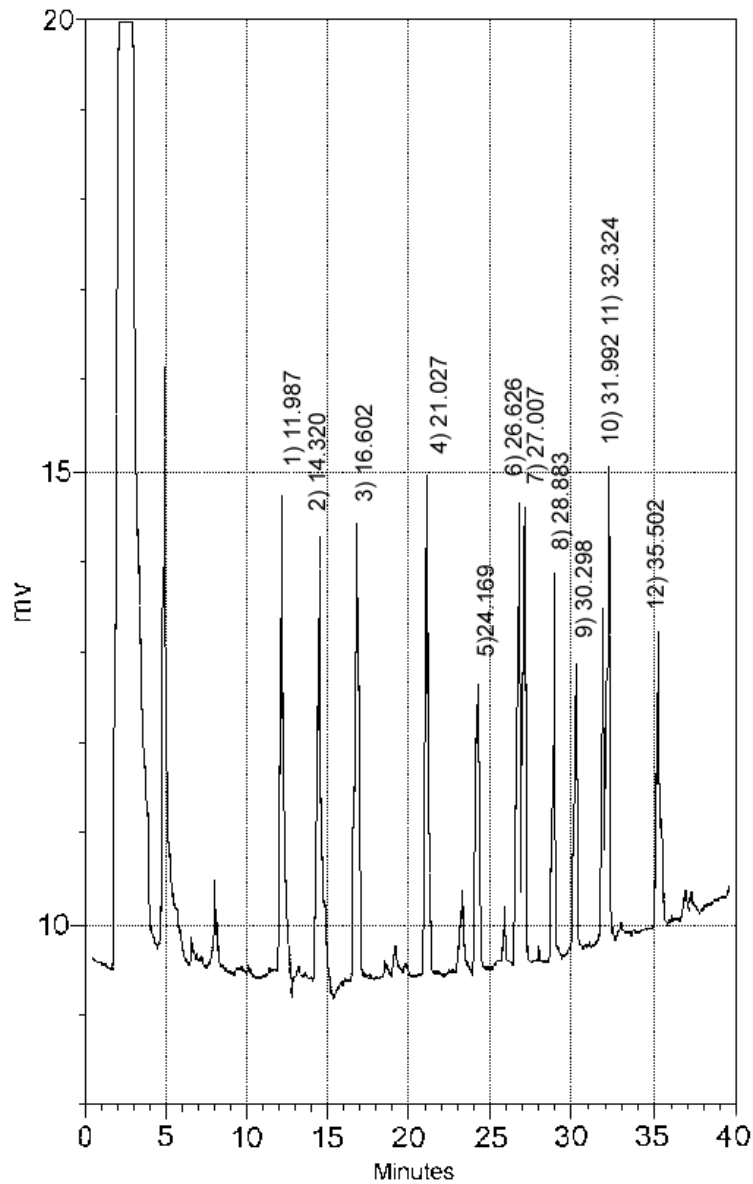
表四 某單一實驗室添加各種有機氯標準品於試劑水之精密度與準確度

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 ± 6	7.2	4
飛佈達	0.2	0.175	0.010	88 ± 5	5.7	4
阿特靈	0.2	0.176	0.009	88 ± 5	5.1	4
環氧飛佈達	0.2	0.202	0.006	101 ± 3	3.0	4
α -安殺番	0.2	0.196	0.006	98 ± 3	3.1	4
4,4'-DDE	0.2	0.216	0.007	108 ± 4	3.2	4
地特靈	0.2	0.185	0.004	93 ± 2	2.2	4
安特靈	0.2	0.214	0.007	107 ± 4	3.3	4
4,4'-DDD	0.2	0.216	0.008	108 ± 4	3.7	4
β -安殺番	0.2	0.176	0.012	88 ± 6	6.8	4
4,4'-DDT	0.2	0.193	0.010	97 ± 5	5.2	4

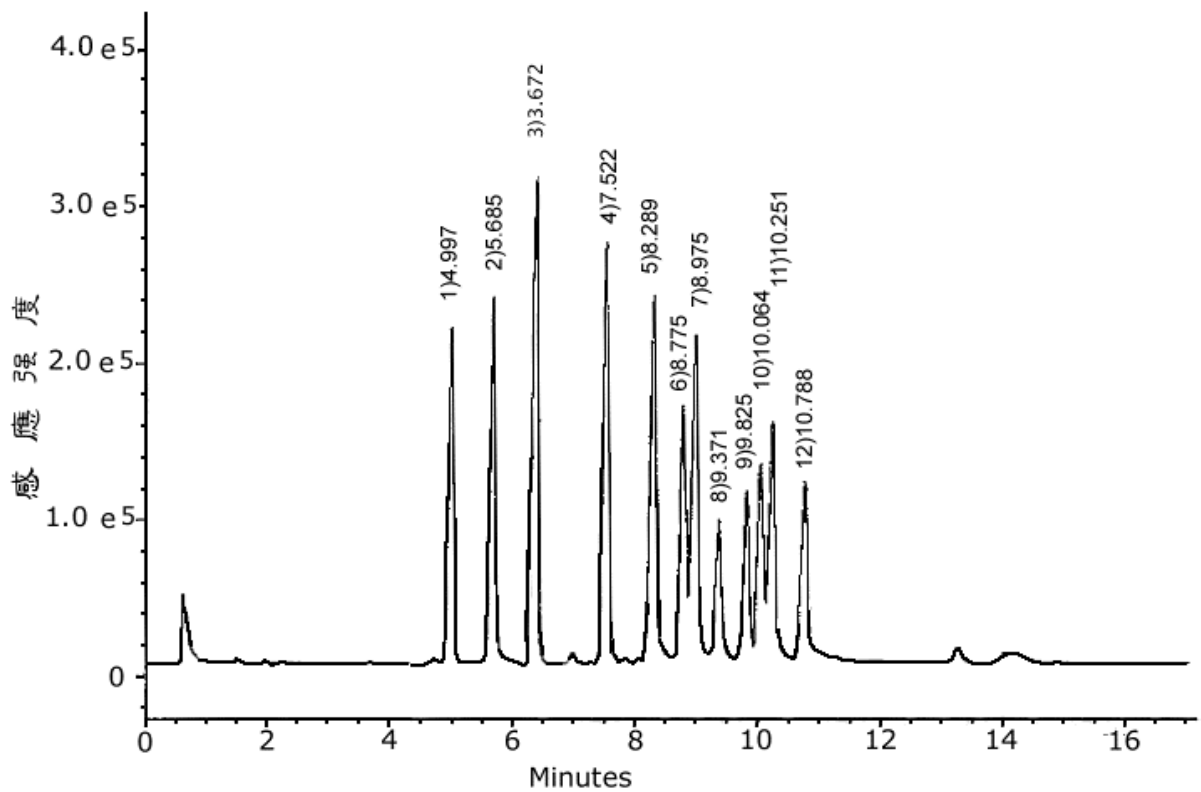


- | | |
|--------|--------|
| ①濃縮管 | ②蒸發瓶 |
| ③毛細玻璃管 | ④史耐德管 |
| ⑤冷凝管 | ⑥廢液收集瓶 |

圖一 K - D濃縮裝置



圖二：海水樣品添加各種有機氯標準品之氣相層析儀附電子捕捉偵測器 (GC/ECD) 之層析圖(編號 1.靈丹，2.飛佈達，3.阿特靈，4.環氧飛佈達，5.安殺番 I，6.p,p'-DDE，7.地特靈，8.o,p'-DDD，9.安特靈，10.o,p'-DDT，11.p,p'-DDD，12.p,p'-DDT)(添加量各為 5 μ g/L，注射量為 2 μ L)
層析管柱：SPB-608 30m \times 0.25 μ m(膜厚)之毛細管柱



圖三：試劑水中添加各種有機氯標準品之氣相層析儀附電子捕捉偵測器 (GC/ECD)之層析圖 (編號 1.靈丹, 2.飛佈達, 3.阿特靈, 4.環氧飛佈達, 5.安殺番 I, 6.p,p'-DDE, 7.地特靈, 8.o,p'-DDD, 9.安特靈, 10. p,p'-DDD, 11. 安殺番 II, 12.p,p'-DDT) (添加量各為 $0.2 \mu\text{g/L}$, 注射量為 $1 \mu\text{L}$)。

層析管柱：DB-608 $30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm}$ (內徑) $\times 0.83 \mu\text{m}$ (膜厚)之毛細管柱。