

水中毒殺芬檢測方法—氣相層析儀／電子捕捉偵測器法

中華民國91年11月29日環署檢字第0910083944號公告

自中華民國92年3月1日起實施

NIEA W653.51A

一、方法概要

水樣中毒殺芬 (Toxaphene) 經二氯甲烷萃取後，萃取液脫水濃縮，再以正己烷置換濃縮液中殘存之二氯甲烷，然後經過矽酸鎂淨化管除去雜質，收集洗液後，濃縮並定容，注入氣相層析儀，使用電子捕捉偵測器測定水樣中毒殺芬之濃度。

二、適用範圍

本方法適用於放流水、地面水體、**地下水及海域水質**中毒殺芬之檢測。以填充式層析管及毛細層析管分析放流水中毒殺芬之方法偵測限分別約為 0.24 及 0.39ng/mL。

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，故試藥及溶劑宜使用殘量分析級或高純度者，必要時應使用蒸餾及再結晶等方法純化之。
- (二) 於分析一高濃度樣品後緊接著分析一低濃度樣品時，可能會造成干擾，因此，於前後樣品分析之間應以正己烷清洗針頭。必要時可於分析高濃度樣品後，注射一針或數針正己烷加以分析，以確定殘餘物是否仍存在。
- (三) 鄰苯二甲酸酯會引起分析上之嚴重干擾，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。

四、設備

- (一) 採樣瓶：1-1L，棕色玻璃材質，附螺旋1瓶蓋，瓶蓋內襯為鐵氟龍墊片。若使用無色玻璃瓶，可用鋁箔紙包於瓶外，以避免光照。
- (二) 樣品瓶：1L，棕色硼矽玻璃材質，附螺旋1瓶蓋，瓶蓋內襯為鐵氟龍墊片，若使用無色玻璃瓶，可用鋁箔紙包於瓶外，以避免光照。
- (三) 微量注射器：1.0、10.0、25.0 及 100.0 μ L。
- (四) 量瓶：棕色硼矽玻璃材質，10、50、100 及 11,000mL。

- (五) 標準品保存瓶：15.0mL，棕色硼矽玻璃材質，1 附螺旋瓶蓋，內襯為鐵氟龍墊片。
- (六) 天平：可精稱至 0.1mg。
- (七) 氮氣：純度為 99.999%以上，使用時須以脫水及脫氧裝置淨化之。
- (八) 烘箱：使用溫度 400°C。
- (九) 減壓濃縮裝置。
- (十) 排煙櫃。
- (十一) 氣相層析儀。
1. 須附電子捕捉偵測器，並具可程式控溫之氣相層析儀。層析用積分儀、記錄器或電腦。
 2. 層析管及建議操作條件：
 - (1) 毛細層析管：DB-608，30m×0.53mm，0.83 μm (膜厚)或其他性質相當者。

層析管初溫	: 160°C
層析管初溫保持時間	: 0.5min
層析管升溫速率	: 4°C/min
層析管末溫	: 260°C
層析管末溫保持時間	: 20min
注入器溫度	: 250°C
偵測器溫度	: 320°C
載送氣體(N ₂)流率	: 4 mL/min
輔助氣體(N ₂)流率	: 30 mL/min
 - (2) 填充式管柱：SE-30，2m x 3.175mm 或其他性質相當者。

層析管溫度	: 210°C
層析管溫度保持時間	: 25min
注入器溫度	: 250°C
偵測器溫度	: 330°C
載送氣體(N ₂)流率	: 35 mL/min

五、試劑

- (一) 試劑水。
- (二) 正己烷：殘量分析級或同級品。
- (三) 無水硫酸鈉：純度大於 99%者，若含干擾分析之物質，使用前

應以 400°C 加熱約 3 小時，以除去干擾物質。

- (四) 二氯甲烷：殘量分析級或同級品。
- (五) 乙醚：乙醇含量低於 2% 之殘量分析級乙醚或同級品。
- (六) 矽酸鎂 (Florisil)：60-100mesh，經 680°C 活化且貯存於棕色玻璃瓶者。使用前以 130°C 活化至少 16 小時，其內若含干擾分析之物質，則可於使用前直接以 400°C 加熱約 3 小時，以除去干擾物質並活化之。
- (七) 儲備標準溶液：可使用已認證標準溶液或標準品配製之。
 - 1. 稱取 200.0mg (精稱至 0.1mg) 已知純度之毒殺芬標準品，置於 100mL 量瓶中，以正己烷溶解後，稀釋至刻度。若為市售之已認證標準溶液，則以其已認證之濃度使用。
 - 2. 分別將儲備標準溶液倒入附螺旋瓶蓋且其內襯為鐵氟龍墊片的棕色玻璃瓶內，置於暗處 4°C 冷藏之。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，則所稱之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。
 - 3. 儲備標準溶液之有效保存期限約為 6 個月。此期間若其與品管樣品 (QC sample) 之比較結果顯示有問題或遭受污染時，即應重新配製。
- (八) 中間標準溶液：取儲備標準溶液 0.5mL 或市售已認證之毒殺芬標準溶液 (約 1000 μ g/mL) 1mL，置於 100mL 量瓶中，以正己烷溶解後，稀釋至刻度，貯存於棕色玻璃瓶內，置於 4°C 冷藏，瓶內儘量充滿標準溶液不要留空間。保存期限約為 3 個月，此期間若其與品管樣品 (QC sample) 之比較結果顯示有問題或遭受污染時，即應重新配製。

注意事項：本方法所使用之部份試劑〔如毒殺芬〕具有毒性，可能為致癌物，故應於排煙櫃內進行實驗。

六、採樣與保存

- (一) 以乾淨之玻璃採樣瓶收集水樣約 5 L。
- (二) 取 1,000mL [設為 V mL] 水樣，置於棕色樣品瓶中，蓋緊瓶蓋，密封瓶口。
- (三) 採集之水樣須冷藏於 4°C [運送途中亦須冷藏]，並在 72 小時內完成萃取，萃取後 40 天內完成分析。如水樣無法在 72 小時內完成萃取，則應以硫酸或氫氧化鈉調整其 pH 為 5.0

-9.0〔記錄酸或鹼之使用體積〕，並於7天內完成萃取。

七、步驟

(一) 檢量線製備

1. 分別精取適當體積之毒殺芬中間標準溶液，置於量瓶中，使用正己烷配製一系列不同濃度之標準溶液，以製備檢量線。製備檢量線時毒殺芬含量約為0.2、0.4、1.0、1.5及2.0ng。
2. 依設備四、〔十一〕所述儀器分析條件，以微量注射針或自動注射器注入前述標準溶液1.0~3.0 μ L，所得之層析圖應與圖一或圖二相。選擇四根再現性及靈敏度較高之波峰為代表性波峰〔如圖一、二〕，記錄四根代表性波峰之滯留時間與波峰面積，繪製毒殺芬注入量對應波峰面積之檢量線圖。
3. 每一工作日均須查核檢量線之適用性，其方法如下：注射至少一種已知濃度之標準溶液〔其來源須異於製備檢量線所用之標準溶液〕，如所得化合物之波峰面積與檢量線相對應之波峰面積差異在25%以上時，則須重新配製標準溶液及製備檢量線。

(二) 水樣分析

1. 將水樣搖盪混合均勻後，全部倒出置於2,000mL之分液漏斗中，以二氯甲烷萃取三次，每次使用體積皆為60mL，每次搖動至少1分鐘。萃取液收集於錐型瓶中，加入20克無水硫酸鈉脫水過濾之，收集濾液於減壓濃縮用之圓底燒瓶中。
2. 以減量濃縮裝置〔40 $^{\circ}$ C 水浴〕將收集液濃縮至近乾，然後加入約10mL正己烷，繼續濃縮至近乾，加入6-10mL正己烷溶解殘留物。
3. 將少許玻璃棉置於淨化管柱之底部，稱取21克矽酸鎂，加入約30mL正己烷，攪拌成泥狀，迅速倒入裝有10mL正己烷之淨化管，輕敲淨化管靜待矽酸鎂沉降後，添加約2g之無水硫酸鈉於其上，輕敲使無水硫酸鈉沉降。開栓，讓正己烷流出，直至液面與無水硫酸鈉層表面平齊後閉栓，棄置洗液。輕敲淨化管柱使填充物達適當緊密度。
4. 將上述七、〔二〕2.之正己烷濃縮液徐徐加入淨化管，

開栓，使液面下降至無水硫酸鈉層表面後閉栓，以 4—5 mL 正己烷分數次洗圓底燒瓶，洗液加入淨化管並開栓使液面下降至無水硫酸鈉層表面。

5. 以 30 mL 正己烷溶液淋洗淨化管，棄置洗液。
6. 繼續以 200 mL 含 6% 乙醚之正己烷溶液淋洗淨化管，調整流速為 5 mL/min.，收集洗液於減壓濃縮用之圓底燒瓶。
7. 將收集液以減壓濃縮裝置濃縮至近乾，再以正己烷定容為 5 mL (設為 V_1 mL)。
8. 依設備四、〔十一〕所述儀器分析條件，以溶劑沖洗法注入試樣 1.0—3.0 μ L (設為 V_2 μ L)，比較其與標準品之層析圖譜，以七、〔一〕2. 所述再現性及靈敏度較高之波峰為代表性波峰，記錄代表性波峰之滯留時間與波峰面積，以定性試樣是否含有毒殺芬，並由檢量線求得試樣中毒殺芬之含量。
9. 若水樣中之干擾物質無法以淨化處理去除，尚須借助氣相層析質譜儀 (GC/MS) 配合電子撞擊源 (Electron Impact)，選擇 SIM (Selected Ion Monitoring) 模式，比較 $m/z = 159, 231$ 之層析圖譜，以定性試樣是否含有毒殺芬。

八、結果處理

由檢量線求得毒殺芬之含量 A (ng)，依下式計算水樣中毒殺芬之濃度：

$$\text{水樣中毒殺芬濃度 (ng/mL)} = A \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{1}{V} \times 10^3$$

A : 由檢量線求得之毒殺芬檢出量 (ng)

V_1 : 水樣經前處理後之最終定容體積，5 mL。

V_2 : 注入氣相層析儀之試樣體積，1.0—3.0 μ L。

V : 水樣體積，1.000 mL。

九、品質管制

(一) 檢量線：檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。

(二) 空白分析：每 10 個或每批樣品〔當該批樣品少於 10 個時〕至少執行一次空白分析，空白分析值應小於方法偵測極限之二倍。

- (三) 重覆分析：每 10 個或每批樣品至少執行一次重覆分析，其差異百分比應在管制圖之可接受範圍。
- (四) 查核樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行一次查核樣品分析，其回收率應於 75—125% 範圍內。
- (五) 添加標準品分析：每 10 個或每批樣品至少執行一次添加標準品分析，其回收率應於 60—140% 範圍內。

十、精密度與準確度

單一實驗室分析不同類別水樣添加毒殺芬標準品之結果詳如下表：

水樣類別	添加濃度(註 1) (ng/mL)	回收濃度 (ng/mL)	標準偏差 (ng/mL)	回收率±標準 偏差(%)	分析次數
試劑水(註 2)	1.50	1.64	0.080	110±6	8
放流水(註 2)	5.00	5.15	0.18	103±4	8
試劑水(註 3)	2.01	2.13	0.13	106±7	8
放流水(註 3)	4.03	4.11	0.37	102±9	8

註 1·原水樣中均未偵測到毒殺芬。

註 2·使用填充式層析管柱分析

註 3·使用毛細管層析管柱分析。

資料來源：同本文參考資料 3。

十一、參考資料

1

U.S.EnvironmentalProtectionAgency,EnvironmentalMonitoringandSupportLaboratory.1983.MethodsforOrganicChemicalAnalysisofMunicipal andIndustrialwastewater,Method608.Cincinnati,Ohio,USA.

2

U.S.EnvironmentalProtectionAgency,EnvironmentalMonitoringandSupportLaboratory.1982.MethodsforOrganicChemicalAnalysisofMunicipal andIndustrialwastewater,Method625.Cincinnati,Ohio,USA.

3·中國技術服務社觸媒研究中心。1994。水中毒殺芬檢驗方法。全國合約實驗室設置計畫。行政院環境保護署環境檢驗所，台北。37 頁。

氣相層析儀：HP 5890 Series II

偵測器：電子捕捉偵測器 (ECD)

層析管：DB-608, 30m (長) × 0.53mm
(內徑), 0.83 μm (膜厚)

溫度：偵測器 320°C

注入器 250°C

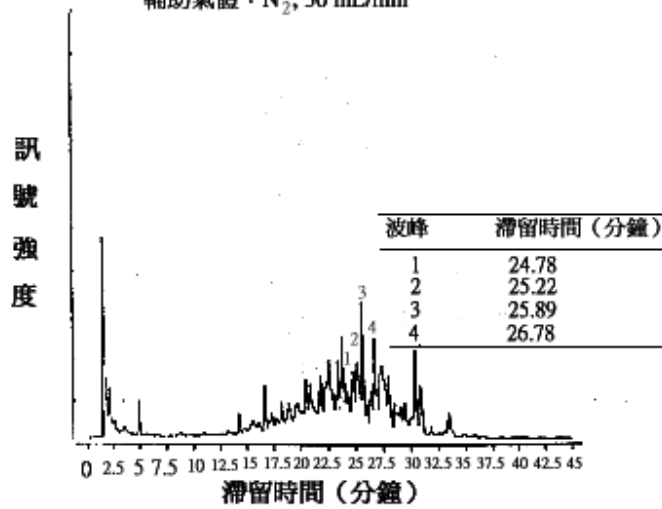
層析管起始溫度及保持時間 160°C, 0.5 min

層析管升起溫度速率 4°C/min

層析管末溫及保持時間 260°C, 20 min

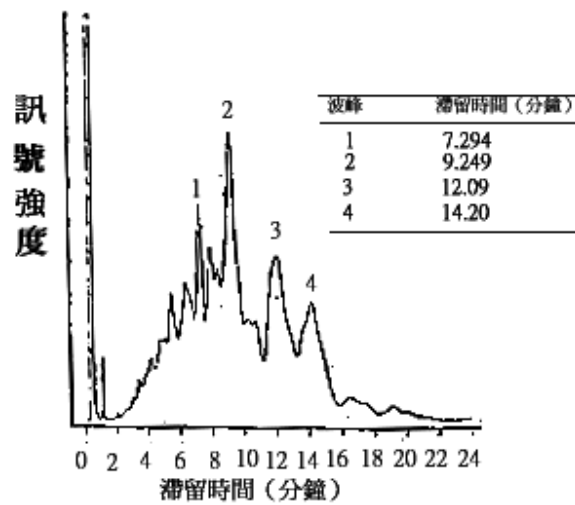
載送氣體：N₂, 4 mL/min

輔助氣體：N₂, 30 mL/min



圖一、毒殺芬之氣相層析圖譜 (毛細管層析管柱)。

氣相層析儀：HP 5890 Series II
偵測器：電子捕捉偵測器 (ECD)
層析管：SE-30, 2 m (長) × 3.175 mm (外徑)
溫度：偵測器 330°C
 注入器 250°C
 層析管起始溫度及保持時間 210°C, 25min
載送氣體：N₂, 35 mL/min



圖二、毒殺芬之氣相層析圖譜 (填充式層析管柱)。