

物料中蓋普丹、福爾培及四氯丹毒性物質之檢測方法 —氣相層析儀／電子捕捉偵測器法

中華民國86年8月20日(86)環署檢字第41718號公告
NIEA T602.10C

一、方法概要

物料樣品以二氯甲烷萃取後，萃取液經去水濃縮，將濃縮液二氯甲烷以正己烷溶劑置換，然後經矽酸鎂淨化管去除雜質，收集沖提液並濃縮，最後以正己烷稀釋此濃縮液至 100 mL，再取 1 mL 此稀釋濃縮液並添加內標準品後，利用注射針取 1 至 2 μ L 稀釋濃縮液注入毛細管柱氣相層析儀（GC）中，利用電子捕捉偵測器（ECD）測定其中蓋普丹、福爾培及四氯丹之含量。

二、適用範圍

本方法適用於物料中蓋普丹、福爾培及四氯丹之檢驗。

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，故試藥及溶劑以使用殘量級為原則，若有需要可使用蒸餾、結晶等方法純化之。為確保試藥或溶劑之適用性，必須執行空白試驗。玻璃器皿使用完畢，應立即以方才使用之溶劑淋洗，然後以清潔劑清洗，以水沖洗，繼之以去離子蒸餾水淋洗、晾乾，再以丙酮及殘量級正己烷淋洗，晾乾後以鋁箔紙封口，放置於乾淨地點，避免污染。
- （二）鄰苯二甲酸酯會造成分析上之嚴重干擾，此類污染常源自塑膠器皿，故在採樣及分析過程中，不得使用塑膠器皿。
- （三）樣品中其他油溶性雜質亦可能一併萃出；雜質之種類及數量依不同之樣品而異，通常可用矽酸鎂淨化管移除。
- （四）若有干擾，可用氣相層析質譜儀確認。

四、設備

- （一）採樣瓶：250 mL，直口棕色玻璃瓶，附螺旋瓶蓋，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，以避免陽光。
- （二）去水玻璃管柱：200 mm × 20 mm（內徑），活栓不得使用潤滑油脂。
- （三）減壓濃縮裝置：40°C 下可達 560 mmHg 及 260 mmHg 者。
- （四）水浴：可加熱至 90°C，溫度控制在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以內者。
- （五）淨化玻璃管柱：300 mm × 20 mm（內徑），活栓不得使用潤滑油脂。
- （六）量瓶：10 mL、100 mL 及 250 mL，硼矽玻璃製。
- （七）移液管：巴斯德移液管。
- （八）天平：可精秤至 0.1 mg。

- (九) 樣品瓶(Vial)：2 mL，氣相層析儀自動取樣裝置用樣品瓶。
- (十) 微量注射器：10.00 μ L。
- (十一) 氦氣：純度為 99.99%以上，並須使用去水及去氧裝置淨化之。
- (十二) 氬氣/甲烷：比例為 95：5，並須使用去水及去氧裝置淨化之。
- (十三) 氣相層析分析儀，附電子捕捉偵測器及手動或自動注入裝置。儀器操作條件如下(供參考用，可視實際需要適當調整之)：

注射溫度：270°C

管柱升溫條件：最初溫度設定在 170°C 保持 1 分鐘，再以每分鐘 8°C 升溫至 280°C 保持 1 分鐘。

偵測器溫度：320 °C

載送氣體：He，流速 8 mL/min

補充氣體：Ar/CH₄，比例為 95：5，流量 30 mL/min

層析管柱：DB-1，30 m × 0.53 mm × 1.5 μ m

- (十四) 氣相層析質譜儀操作條件(供參考用，可視實際需要適當調整之)：

注入器溫度：250°C

管柱升溫條件：最初溫度設定在 70°C 保持 4 分鐘，先以每分鐘 10°C 升溫至 160°C，再以每分鐘 4°C 升溫至 255°C

偵測器溫度：320°C

載送氣體：He，流量 1 mL/min

層析管：HP-5MS，30 m × 0.25 mm × 1.0 μ m

五、試劑

- (一) 不含有機物試劑水：方法中所用的不含有機物之試劑水，是指試劑水中干擾物之濃度低於方法中待測物之偵測極限，此類試劑水可將自來水經由約450g活性碳之吸附床去除水中有機物而得，或亦可由純水製造系統製造不含有機物之去離子水。
- (二) 甲苯、丙酮、二氯甲烷及正己烷：殘量級或同等級品，視需要以玻璃器皿蒸餾保存之。
- (三) 無水硫酸鈉：粒狀，試藥級。
- (四) 矽酸鎂：試藥級，60 至 100 mesh，購置在 680°C 活化且貯存於褐色玻璃瓶者（切勿購買貯於塑膠瓶者）；使用前在 130°C 活化至少 16 小時。
- (五) 蓋普丹【(Cis-N((Trichloromethyl)thio)-4-cyclo-hexene-1,2-dicarboximide)，簡稱蓋普丹(Captan)】：分析級試藥，純度應大於 96%。
- (六) 福爾培【(N-((Trichloromethyl)thio)phthalimide)，簡稱福爾培(Folpet)】：分析級試藥，純度至少大於 96%。
- (七) 四氯丹【Cis-N-(1,1,2,2-Tetrachloroethylthio)-4-Cyclohexene-1,2-dicarboximide，簡稱四氯丹(Captafol)，又名大富丹】：分析級試藥，純度至少大於 96%。
- (八) 儲備標準溶液：分別秤取約 10 mg（精確秤至 0.1 mg）之分析級蓋普丹、福爾培及四氯丹分別置於 10 mL 之量瓶，以甲苯溶解後，定容至標線，貯存於棕色之試藥瓶（瓶蓋需有鐵氟龍內襯），4°C 冷藏，計算其濃度。本儲備標準溶液可保存六個月。
- (九) 內標準品溶液：秤取約 10 mg（精確至 0.1 mg）之分析試藥級二丁基氯丹【Bicyclo(2,2,1)hept-5-ene-2,3-di-carboxylic Acid,1,4,5,6,7,7-hexachloro-, di-butyl ester】，置於 10 mL 之量瓶，以甲苯溶解後，定容至標線，貯存於棕色之試藥瓶(瓶蓋須有鐵氟龍內襯)，4°C 冷藏，計算其濃度。本內標準品溶液可保存六個月。

六、採樣與保存

以 250 mL 棕色玻璃瓶儲存樣品，採集之樣品須冷藏在 4°C 下，並於 7 天內完成前處理，萃取後 40 天內完成分析。

七、步驟

(一) 檢量線製備

- 1.分別精取適量之儲備標準溶液，混合置於量瓶中，以正己烷配製適當的濃度範圍（如：0.02，0.05，0.10，0.50 及 1.00 mg/L）之標準溶液，其中之一應接近化合物之偵測極限，另一濃度應與試樣濃縮液濃度相近或與儀器適當操作濃度之上限相近。在此五種不同濃度的標準溶液中，加入相同濃度（0.05 mg/L）的內標準品（二丁基氯丹）做為定量計算基準。
- 2.調整適當之儀器條件，注射 1.0 μ L 之標準溶液，所得之層析圖應與圖一相似。
- 3.製備檢量線：分別注射一定體積（如 1.0 μ L）之標準溶液，記錄化合物之滯留時間及尖峰面積，然後以欲測化合物相對於內標準品之尖峰面積的比值為縱座標，以標準品相對於內標準品濃度的比值為橫座標，繪製檢量線，並以下式計算感應因子（RF）：

$$RF = (AsCis) / (AisCs)$$

其中

As：待測物之感應

Ais：內標準品之感應

Cs：待測物之濃度

Cis：內標準品濃度

- 4.檢量線確認：欲瞭解所建立檢量線的準確性，可注射 1.0 μ L 不同於檢量線標準品來源之其他標準溶液於氣相層析儀，若所得化合物之感應因子偏差值在 $\pm 20\%$ 以內，則此檢量線為適用之檢量線。
- 5.每一工作天，必須檢核檢量線之適用性，可注射 1.0 μ L 不同於檢量線標準品之其他標準溶液於氣相層析儀，如所得化合物之感應因子偏差值大於 20%以上，則須配製新鮮之標準溶液，並重新製備檢量線。

(二) 樣品前處理

- 1.稱取 1.0 mg（精稱至 0.1 mg）物料樣品於 250 mL 量瓶中，加入 100 mL 二氯甲烷於量瓶內，以機械振盪 15 分鐘後並離心之。
- 2.置少許玻璃棉於去水玻璃管柱底部，然後加入 5 cm 之無水硫酸鈉，將上述有機萃取液通過此去水玻璃管，收集於圓底燒瓶；再以 20 至 30 mL 之二氯甲烷沖洗玻璃瓶及玻璃管，合併沖提液於圓底燒瓶。

(三) 濃縮收集液

以減壓濃縮裝置（40°C，560 mmHg）或 K-D 濃縮裝置濃縮收集液至近乾，然後加入約 10 mL 正己烷，繼續以減壓濃縮裝置（40°C，260 mmHg）或 K-D 濃縮裝置濃縮至近乾，以 2 至 3 mL 正己烷洗出殘留物，置於 10 mL 量瓶中，並以正己烷定容至標線。若純物料有其他干擾物質，則進行七、(四)之淨化步驟；若無干擾物質，則可直接進行七、(五)之氣相層析分析。

(四) 淨化

- 1.置少許玻璃棉於淨化管柱之底部，閉栓，加入 10 mL 正己烷，另秤取 10 g 矽酸鎂，再加入 1 mL 之試劑水，使試劑水均勻分佈於矽酸鎂中，加入約 30 mL 正己烷，攪拌

成泥狀，迅速倒入裝有 10 mL 正己烷之淨化管，輕敲淨化管，待矽酸鎂沉降後，加入約 2 cm 高之無水硫酸鈉層，開栓；待表面齊平，閉栓，棄置沖提液。

- 2.將七、(三)之正己烷濃縮液慢慢加入淨化管上，開栓，使液面下降至硫酸鈉層表面後，閉栓，以 2 至 3 mL 正己烷分數次淋洗試管，加洗液入淨化管，並開栓使液面下降至硫酸鈉層表面。
- 3.以 60 mL 含 6 % 二氯甲烷/正己烷溶液沖洗淨化管，調整流速為 5 mL/分，捨棄此部份之沖提液。
- 4.繼續以 60 mL 含 15 % 二氯甲烷/正己烷溶液沖洗淨化管，捨棄此部份之沖提液。
- 5.繼續以 60 mL 含 66 % 二氯甲烷/正己烷溶液沖洗淨化管，收集此沖提液於圓底燒瓶。
- 6.以減壓濃縮裝置或 K-D 濃縮裝置，濃縮收集液至近乾，再以正己烷洗出殘留物至 10 mL 量瓶中，並以正己烷定容至標線。

(五) 氣相層析分析

- 1.取 1 mL 此萃液於小瓶並加入與配製檢量線相同濃度之內標準品 (0.05 mg/L) 於此萃液中。
- 2.使用與四、(十三)相同之儀器操作條件，注入一定體積 (如 1.0 μ L) 之試樣萃液，比較其與標準品之滯留時間，以定性是否含有欲測之化合物。定性時所使用滯留時間的範圍，係根據不同天操作時間內，標準品尖峰滯留時間之變化來決定，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，可用氣相層析質譜儀確認。
- 3.試樣若含有欲測之化合物，讀取並記錄該化合物在層析圖譜中之尖峰面積。
- 4.若樣品濃度超出檢量線時，可利用儲存於 10 mL 量瓶中之萃液，重新稀釋後再上機分析。
- 5.於分析高濃度樣品後，須立即進行試劑空白分析，確定無交互污染 (Cross-Contamination)，才可繼續進行樣品分析。

八、結果處理

利用建立檢量線時得到的 RF 值，可以計算樣品中該化合物之濃度，其計算式如下：

$$\text{濃度} (\mu\text{g}/\text{mg}) = \frac{A \times C_{is} \times D}{A_{is} \times RF \times W}$$

其中：

A = 樣品中該化合物之尖峰面積

C_{is} = 內標準品添加於樣品萃液之量 (μ g)

D = 樣品萃液之稀釋倍數

A_{is} = 內標準品之尖峰面積

RF = 感應因子

W = 樣品的重量 (mg)

九、品質管制

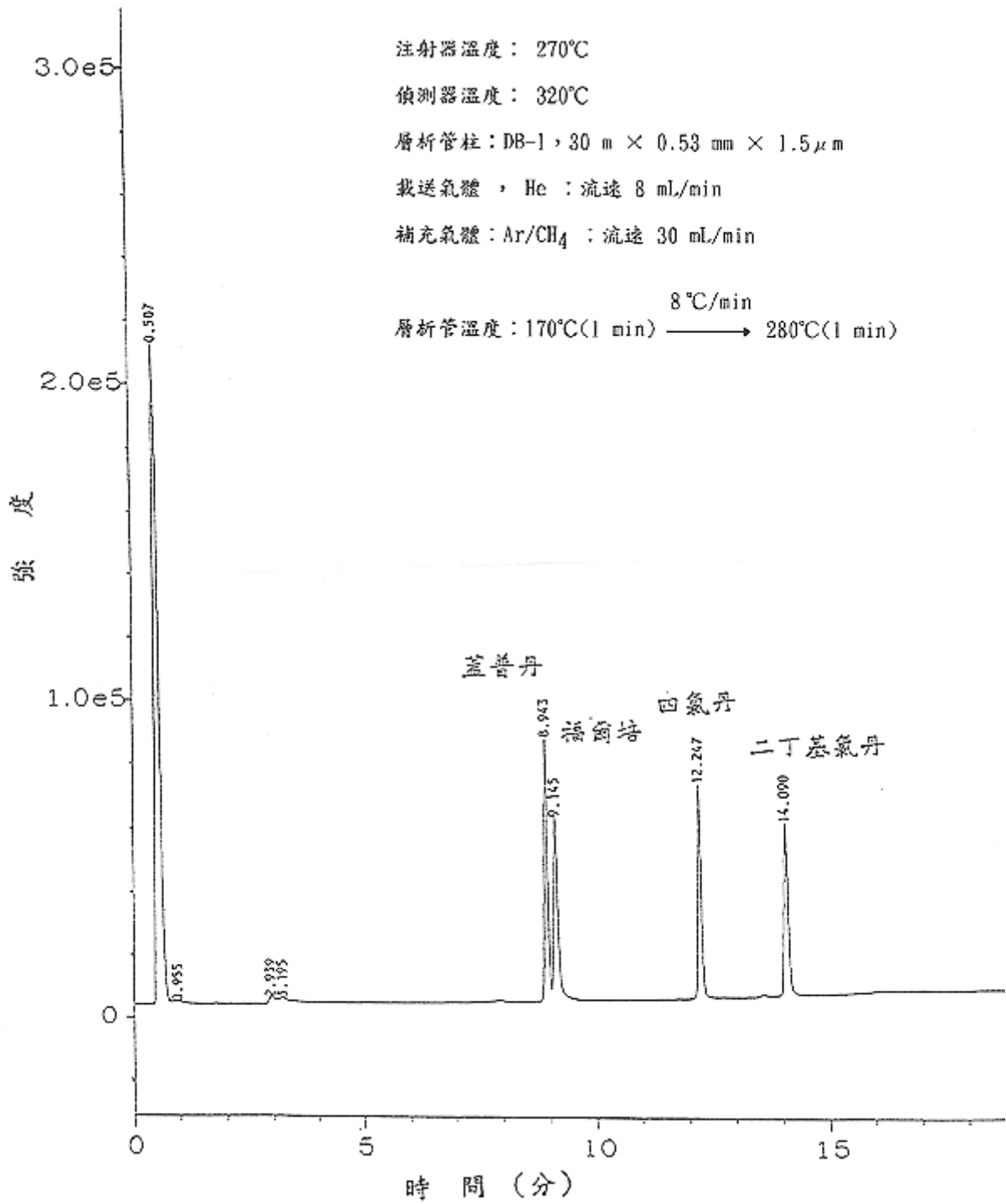
- (一) 每 10 個樣品或每一批次 (當每批次樣品少於 10 個時) 之樣品至少應執行一試劑空白分析。
- (二) 每 10 個樣品或每一批次樣品至少應執行一個重覆分析，並求其差異值。
- (三) 每 10 個樣品或每一批次樣品至少應執行一個添加標準品分析，並求其回收率。

十、精密度與準確度

略

十一、參考資料

- (一) “水中蓋普丹、福爾培及四氯丹檢測方法—氣相層析儀/電子捕捉偵測器法”，NIEA W640.50B，行政院環境保護署環境檢驗所，中華民國八十五年。
- (二) AOAC-CIPAC Method, Captan, vol.63, No.6, p 1231-1237, 1980.
- (三) AOAC-CIPAC Method, Folpet, vol.66, No.3, p 789-792, 1983.
- (四) Manual of Chemical Methods for Pesticides and Devices, US EPA, 1976.
- (五) Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives, vol. v. p 293-299,1967.



圖一蓋普丹、福爾培及四氯丹混合標準品氣相層析圖

物料中蓋普丹、福爾培及四氯丹檢測流程圖

