

⋮

水中全滅草檢測方法－氣相層析儀／電子捕捉 偵測器法

中華民國 83 年 3 月 9 日(83)環署檢字第 00540 號公告

NIEA W643.50A

⋮

一、方法概要

水樣以二氯甲烷萃取，萃取液脫水濃縮後，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全滅草(CNP)之含量。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、地表水、地下水及放流水中全滅草之檢驗。

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，故試藥及溶劑宜使用殘量分析級或高純度者，並依需要使用蒸餾、再結晶等方法純化之。為確保試藥或溶劑之適用性，必須執行空白試驗。
- (二) 鄰苯二甲酸酯會引起分析上嚴重之干擾，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。
- (三) 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去除，但亦可依需要特別處理之。

四、設備

- (一) 採樣瓶： 1L ，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： 500mL ，玻璃製，附鐵氟龍活栓。
- (三) 減壓濃縮裝置。
- (四) 水浴：可加熱至 90 °C ，溫度控制在± 2 °C 以內者。
- (五) 脫水用玻璃管柱： 300mm × 20mm (內徑)， 附鐵氟龍活栓。
若使用玻璃活栓，不得使用潤滑油脂。
- (六) 淨化用玻璃管柱： 300mm × 20mm (內徑)， 附鐵氟龍活栓。
若使用玻璃活栓，不得使用潤滑油脂。
- (七) 量瓶：棕色，硼矽玻璃材質， 10.0mL 。
- (八) 天平：可精秤至 0.1mg 。
- (九) 微量注射器(10.0 μ L)或自動注射器。
- (十) 氦氣：純度為 99.999 %以上，並需使用去水及去氧裝置淨化之。
- (十一) 烘箱：使用溫度 400 °C 。
- (十二) 氣相層析儀，附電子捕捉偵測器。儀器分析條件如下(僅供參考用，可視實際需要 適當調整之)：
 - 溫度(°C)：
 - 注入器 250
 - 層析管 230
 - 偵測器 280
 - 載送氣體：
 - N₂
 - 流速(mL / min) 7.5
- (十三) 層析管
 - 1.30 × 0.53mm (內徑)之 DB-5 毛細管柱(或同級品)。
 - 2.其他極性類似之層析管。

五、試劑

- (一) 試劑水
- (二) 正己烷、二氯甲烷：殘量分析級或同等級品，視需要以玻璃器皿蒸餾保存之。
- (三) 無水硫酸鈉：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) 矽酸鎂(Florisil)： 60-100mesh ，經 680 °C 活化且儲存於棕色玻璃瓶者。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。
- (五) 儲備標準溶液：分別秤取約 10mg (精秤至 0.1mg)已知純度之全滅草標準品，置於 10mL 之量瓶，以正己烷溶解後，稀釋至刻度，儲存於棕色之試藥瓶(瓶蓋需有鐵氟龍內襯)， 4 °C 冷藏。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，則所秤的重量可直接使用而不需再校正。本儲備標準溶液可保存六個月。

六、採樣與保存

以乾淨之玻璃採樣瓶收集水樣約 1L (採樣瓶不得以擬採之水預洗)。採集之水樣須在暗處 4 °C 冷藏，並於 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，則應以氫氧化鈉或硫酸調整 pH 至 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.分別精取適量之前述欲測化合物儲備標準溶液，混合置於量瓶中，以正己烷配製不同含量範圍之標準溶液，依適用範圍製備檢量線。適用於飲用水、地表水及地下水之檢量線，其全滅草含量約為 0 ， 10 ， 20 ， 40 ， 80 及 100pg ；適用於放流水之檢量線，其全滅草含量約為 100 ， 200 ， 400 ， 800 及 1,000pg 。

2. 依設備四、(十二)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 ~ 2.0 μ L，所得之層析圖應與圖一相似。記錄各化合物之滯留時間與波峰面積，以化合物注入量 (ng) 為 X 軸，波峰面積為 Y 軸，繪製檢量線圖。

(二) 水樣分析

1. 將水樣搖盪混合均勻後，取出 300mL (設為 VmL) 水樣置於 500mL 之分液漏斗中，以二氯甲烷萃取三次，每次使用量分別為 100mL、70mL 及 50mL，每次搖動 1 分鐘。將少許玻璃棉放入脫水玻璃管柱之底部，閉栓，倒入 20mL 正己烷，加入約 5g 無水硫酸鈉，輕敲脫水管柱使無水硫酸鈉沉降。前述二氯甲烷萃取液分別通過脫水管柱之後，將萃取液合併收集於減壓濃縮用之圓底燒瓶。
2. 以減壓濃縮裝置(40 °C ， 560mmHg)將收集液濃縮至近乾，加入 2 ~ 3mL 正己烷溶解殘餘物。
3. 將少許玻璃棉放入淨化管柱之底部，閉栓，倒入 10mL 正己烷，加入約 2g 無水硫酸鈉，輕敲使無水硫酸鈉沉降。
4. 取小燒杯，內裝已活化之矽酸鎂 6g，加入 8 % 蒸餾水去活化，輕輕搖盪，使蒸餾水均勻吸附於矽酸鎂，再倒入 30mL 正己烷，攪拌之，以除去氣泡。迅速倒入前述裝有 10mL 正己烷之淨化管柱後，再加入約 2g 無水硫酸鈉於其上。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。
5. 將上述七、(二) 2. 之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 2 ~ 3mL 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。
6. 以 30mL 正己烷溶液淋洗淨化管，棄置洗液。
7. 繼續以 60mL 含 30 % 二氯甲烷之正己烷溶液淋洗淨化管，收集洗液於減壓濃縮用之圓底燒瓶。
8. 將收集液以減壓濃縮裝置濃縮至近乾，再以正己烷定容至適當體積(設為 mL)。

- 9.依設備四、(十一)所述儀器分析條件，注入試樣 1.0 ~ 2.0 μL (設為 $V_2\mu\text{L}$)，比較其與標準品之滯留時間，以定性試樣是否含有欲測之化合物。

八、結果處理

由檢量線求得欲測化合物之檢出量 A (ng)，依下式計算水樣中全滅草之濃度：

$$\text{水樣中全滅草濃度}(\text{ng/mL}) = A \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{1}{V} \times 10^3$$

A ：由檢量線求得之化合物檢出量(ng)

V_1 ：定量之試樣總體積(mL)

V_2 ：注入氣相層析儀之試樣體積(μL)

V ：水樣之體積(mL)

九、品質管制

- (一) 飲用水中全滅草之方法偵測極限為 0.027ng/mL；農藥製造工廠廢水中全滅草之方法偵測極限為 0.051ng/mL。
- (二) 使用設備四、(十二)之儀器條件，分別注入一定體積之正己烷(濃縮 20 倍)、異辛烷，檢查層析圖譜有無雜質干擾，以確定溶劑之適用性。丙酮適用性之查核，可分別將 2 ~ 3mL 之丙酮置於小試管中，以氮氣吹至近乾，再以 1mL 之正己烷溶解殘留物，將所得之均勻溶液注入層析儀，檢核其層析圖譜有無雜質干擾。
- (三) 從事水樣分析前，必須以 300mL 之試劑水依七、(二)步驟執行方法空白試驗，確定試劑及玻璃器皿均無污染之虞後方可進行分析。
- (四) 為確保分析結果之可信度，必須以標準品及試劑水配置標準品之檢量線含量範圍內之查核樣品，依七、(二)步驟檢驗，計算其標準偏差。從事水樣檢驗時，應添加適當濃度之標準溶液，以檢核回收率，回收率應涵括於 75-125 %範圍內。其檢核頻率至少為每批基質相同水樣之數目的 10 %，若每批水樣之數目不超過 10 個，則至少每批需檢核 1 個。檢核

回收率時，所添加標準品之濃度應為水樣中待測化合物濃度之 2 倍以上。

- (五) 每一工作天均需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，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 15% 以上時，則須從新配置標準溶液及製備檢量線。

十、精密度與準確度

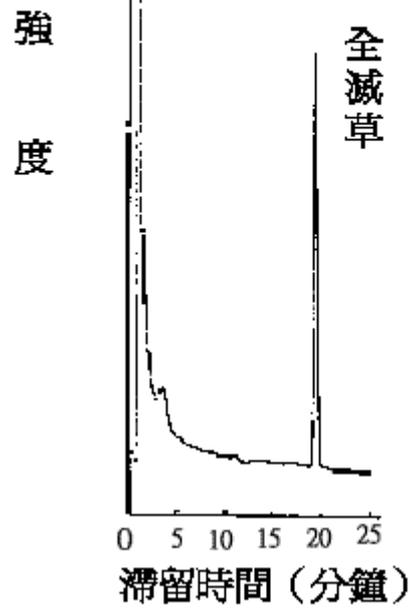
- (一) 單一實驗室分析添加全滅草標準品之不同類別水樣之結果如下表所示：

水樣類別	水樣中添加標準品之濃度(ng/mL)	回收濃度(ng/mL)	標準偏差(ng/mL)	回收率(%)	分析次數
試劑水	0.167	0.189	0.009	113	6
放流水	0.167	0.197	0.015	118	4

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署。 1989 。水中殘留農藥檢驗方法研究(三)—殺草劑(巴拉刈、二．四—地、全滅草、嘉磷塞)之檢驗方法。EPA- 78-008-05 -059 ， 20 頁。

偵測器：電子捕捉偵測器
層析管：30 m 0.53 mm (內徑) DB-5
溫度 (°C)：注入器 250
 層析管 230
 偵測器 280
載送氣體：N₂ 7.5 mL/min。



圖一、全滅草之氣相層析圖。