

# 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 107 年 12 月 12 日環署授檢字第 1070007827 號公告  
自中華民國 108 年 3 月 15 日生效  
NIEA W643.51A

## 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(Chlornitrofen, CNP)之含量。

## 二、適用範圍

本方法適用於飲用水水質、地面水體、地下水體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，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、設備與材料

- (一) 採樣瓶：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：500 mL，玻璃製，附鐵氟龍活栓。
- (三) 減壓濃縮裝置。
- (四) 脫水用玻璃管或其他功能相同之材料。
- (五) 淨化用玻璃管柱：300 mm × 20 mm (內徑)，附鐵氟龍活栓。若使用玻璃活栓，不得使用潤滑油脂。
- (六) 量瓶：棕色，硼矽玻璃材質，10.0 mL。

- (七) 天平：可精稱至 0.1 mg。
- (八) 微量注射器( 10.0  $\mu$ L)或自動注射器。
- (九) 氮氣：純度為 99.999%以上，視需要使用去水及去氧裝置淨化之。
- (十) 烘箱：使用溫度 400°C。
- (十一) 氣相層析儀，附電子捕捉偵測器。
- (十二) 氣相層析管柱：DB-5，30 m(長)  $\times$  0.53 mm(內徑)  $\times$  1.5  $\mu$ m(膜厚)，或其他性質相同之毛細管柱。

## 五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測物之去離子水，或符合前述規格之市售純水。
- (二) 正己烷、二氯甲烷：殘量分析級或同等級品。
- (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) 矽酸鎂 (Florisil)：60 mesh 至 100 mesh，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：分別稱取約 10 mg (精稱至 0.1 mg) 已知純度之全滅草標準品，置於 10 mL 之量瓶，以正己烷溶解後，定容至刻度，儲存於棕色之試藥瓶 (瓶蓋需有鐵氟龍內襯)，4°C  $\pm$  2°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，則所稱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。亦可使用市售有濃度追溯證明文件之標準溶液。

## 六、採樣與保存

以乾淨之玻璃採樣瓶收集水樣約 1 L (採樣瓶不得以擬採之水預洗)。採集之水樣須在暗處 4°C  $\pm$  2°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 至 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. 分別精取適量之儲備標準溶液，混合置於量瓶中，以正己烷配製至少 5 種不同濃度之標準溶液，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，其全滅草每  $\mu\text{L}$  含量約為 0，10，20，40，80 及 100 pg；適用於放流水之檢量線，其全滅草每  $\mu\text{L}$  含量約為 100，200，400，800 及 1,000 pg；或依實際需要調整其他適當範圍。
2. 以微量注射針或自動注射器注入標準溶液 1.0  $\mu\text{L}$  至 2.0  $\mu\text{L}$ 。

## (二) 樣品分析

1. 將水樣搖盪混合均勻後，取出 300 mL (設為 V mL) 水樣置於 500 mL 之分液漏斗中，以二氯甲烷萃取 3 次，每次使用量分別為 100 mL、70 mL 及 50 mL，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 20 mL 正己烷，加入約 5 g 無水硫酸鈉，輕敲脫水管柱使無水硫酸鈉沉降。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，560 mmHg) 將收集液濃縮至近乾，加入 2 mL 至 3 mL 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 10 mL 正己烷，加入約 2 g 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 6 g，加入 8% 試劑水去活化，輕輕搖盪，使試劑水均勻吸附於矽酸鎂，再倒入 30 mL 正己烷，攪拌之，以除去氣泡。迅速倒入前述裝有 10 mL 正己烷之淨化管柱後，再加入約 2 g 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 mL 至 3 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。
6. 以 30 mL 正己烷溶液淋洗淨化管，棄置洗液。
7. 繼續以 60 mL 正己烷:二氯甲烷 (7:3，v/v) 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  $V_1$  mL)。

9. 依儀器分析條件，注入試樣 1.0  $\mu\text{L}$  至 2.0  $\mu\text{L}$  (設為  $V_2 \mu\text{L}$ )，比較其與標準品之滯留時間，通常以標準品平均滯留時間  $\pm 3$  倍標準偏差或  $\pm 0.03$  分鐘來界定滯留時間，以定性試樣是否含有欲測之化合物。

### (三) 儀器分析

1. 氣相層析儀分析條件設定 (操作條件可視實際需要適當調整)  
注入口：不分流， $250^\circ\text{C}$ 。  
層析管柱溫度：  
    起始溫度： $230^\circ\text{C}$ ，維持 15 分鐘。  
    升溫設定：以每分鐘  $10^\circ\text{C}$  升溫至  $260^\circ\text{C}$ ，維持 5 分鐘。  
偵測器溫度： $280^\circ\text{C}$ 。  
載送氣體與流率： $\text{N}_2$ ，7.5 mL/min。  
2. 注入試樣體積 1.0  $\mu\text{L}$  至 2.0  $\mu\text{L}$ 。

## 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 ( $\mu\text{L}$ )

$V$ ：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  $r$  應大於或等於 0.995。

1. 檢量線確認：以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度進行確認 (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)，其相對誤差值應在  $\pm 15\%$  以內。
2. 檢量線查核：每 12 小時或每批次樣品須執行檢量線查核，若相對誤差大於  $\pm 15\%$ ，則須重新製備檢量線。

- (二) 試劑空白分析：注入一定體積之正己烷（濃縮 20 倍），檢查層析圖譜有無雜質干擾，以確定溶劑之適用性。
- (三) 空白樣品分析：每 10 個或每批樣品（當該批樣品少於 10 個時）至少執行一次空白樣品分析，空白樣品分析值應小於方法偵測極限之二倍。
- (四) 重複樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行 1 次重複樣品分析。
- (五) 查核樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行 1 次查核樣品分，回收率應於 75%至 125%範圍內。
- (六) 添加樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行 1 次基質添加樣品分析。

#### 十、精密度與準確度

單一實驗室添加全滅草標準品之不同類別水樣分析結果如表一所示：飲用水中全滅草之方法偵測極限為 0.027 ng/mL；放流水中全滅草之方法偵測極限為 0.051 ng/mL。

#### 十一、參考資料

行政院環境保護署，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，中華民國 78 年。

表一 單一實驗室添加全滅草標準品之不同類別水樣分析結果

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