

水中拉草及丁基拉草檢測方法—氣相層析儀／電子捕捉偵測器法

中華民國 105 年 12 月 14 日環署檢字第 1050101057 號公告

自中華民國 106 年 3 月 15 日生效

NIEA W645.51A

一、方法概要

水樣以二氯甲烷萃取，萃取液經去水濃縮後，將濃縮液中殘存之二氯甲烷以正己烷置換，再經過矽酸鎂（Florisil）淨化除去雜質，收集流洗液再濃縮並定容至一定體積，將萃液注入氣相層析儀，使用電子捕捉偵測器測定水樣中拉草（Alachlor）與丁基拉草（Butachlor）之含量。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、地表水、地下水及放流水中拉草與丁基拉草之檢測。

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級為原則，為確保試藥或溶劑之適用性，必須執行試劑空白樣品分析。
- （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移除，亦可能需特別處理之。

四、設備與材料

- （一）採樣瓶：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。使用前，玻璃瓶及瓶蓋內襯應事先清洗乾淨，並以丙酮淋洗後晾乾，以避免污染。
- （二）分液漏斗：500 mL 以上，玻璃製，附鐵氟龍活栓。
- （三）減壓濃縮裝置或其它濃縮裝置。
- （四）水浴裝置：可加熱至 90°C，溫度控制在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以內者。
- （五）玻璃管柱：淨化及脫水用，300 mm \times 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) 定量瓶：棕色，硼矽玻璃材質。
- (七) 天平：可精秤至 0.1 mg。
- (八) 微量注射器或自動注射器。
- (九) 氮氣：純度為 99.999% 以上。
- (十) 氣相層析儀，附電子捕捉偵測器及數據處理功能。
- (十一) 氣相層析管柱
 - 1. 管柱 DB-5 (或同級品)：長度 30 m，內徑 0.53 mm。
 - 2. 類似其他極性之層析管柱，分離解析度優於上述之管柱亦可適用。

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、異辛烷 (Isooctane)、丙酮、二氯甲烷：殘量級或同等級品。
- (三) 無水硫酸鈉：純度大於 99% 者。若含干擾分析之物質，使用前以二氯甲烷預洗或以 400°C 加熱約 3 小時，以除去干擾物質。
- (四) 矽酸鎂 (Florisil)：60 至 100 mesh，經 680°C 活化且貯存於棕色玻璃瓶或避光玻璃瓶者。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，或購置已經過處理之商業品。
- (五) 儲備標準溶液：可由高純度拉草與丁基拉草標準品配製或購置經確認濃度之標準品。
 - 1. 精確秤取約 10 mg (精秤至 0.1 mg) 已知純度之拉草與丁基拉草標準品置於 10 mL 之定量瓶中，以異辛烷溶解後，並稀釋至標示的刻度，貯存於棕色之試藥瓶 (瓶蓋需有鐵氟龍內襯)，於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 冷藏。
 - 2. 計算儲備標準溶液之濃度時，若標準品的純度為 96% 或更高時，則所秤的重量可直接使用而不需再校正。儲備標準溶液可保存六個月。
 - 3. 亦可直接購買市售備有濃度追溯證明文件之標準溶液。

六、採樣與保存

- (一) 以乾淨之玻璃採樣瓶收集水樣約 1 L。採集之水樣須在暗處 $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 冷藏。
- (二) 水樣須於 72 小時內完成萃取，萃取後 40 天內完成分析。
- (三) 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 值介於 5.0 至 9.0，並於 7 天內完成萃取。

七、步驟

包含樣品前處理(萃取及淨化)、儀器分析方法設定、檢量線製備以及樣品分析，可依下述方式或參考附錄進行之。

(一) 樣品前處理：

1. 萃取：參考本署公告「分液漏斗液相-液相萃取法 NIEA R106」。

水樣搖盪混合均勻，量取至少 300 mL 完全倒入適當容積的分液漏斗中，以適量二氯甲烷進行液液萃取，並經由無水硫酸鈉進行去水，收集所有萃取液進行濃縮至近乾，再以適量正己烷置換後濃縮至近乾。

2. 淨化：參考本署公告「矽酸鎂管柱淨化法 NIEA M182」。

(1) 先以適量之正己烷預洗矽酸鎂管柱，丟棄此預洗液，待正己烷液面降至矽酸鎂充填頂端時，將濃縮萃液移入矽酸鎂管柱，再重複兩次以少量正己烷充分淋洗濃縮萃液之樣品瓶試管後，併入矽酸鎂管柱。待濃縮萃液液面降至矽酸鎂充填頂端時，加入適量含 2% 丙酮之正己烷溶液並棄置流洗液，加入適量含 10% 丙酮之正己烷溶液，收集流洗液於濃縮裝置中濃縮至近乾，再以正己烷定容至適當體積。

(2) 淨化不限於前述方法，如有其它可達到同樣效果之淨化步驟也可使用，例如使用膠滲透 (GPC) 分離等淨化方式，惟品管上須符合本方法之規範。

(二) 儀器分析方法設定

儀器分析條件參考如下，可視實際需要適當調整之：

1. 注射口溫度： 240°C 。
2. 層析管溫度： 230°C 。
3. 偵測器溫度： 280°C 。

4. 載流氣體：N₂， 7.5 mL/min。

(三) 檢量線製備

1. 配製至少 5 種不同濃度檢量線標準溶液，建立起始檢量線，最低一點濃度宜與方法定量極限之濃度相當，其餘的濃度，須涵蓋實際樣品的預測濃度，或在偵測器之線性範圍內。飲用水及地表水之檢量線，其拉草及丁基拉草含量範圍約為 0 至 100 pg；放流水之檢量線，其拉草及丁基拉草含量範圍約為 0 至 1,000 pg，實際檢量線建立範圍視真實樣品情況而定。
2. 以線性回歸用於定量計算時，其線性相關係數應大於或等於 0.995。

(四) 樣品分析

前述經淨化後之樣品注入 1.0 至 2.0 μL，比較其與標準品之滯留時間，通常以標準品平均滯留時間 ± 3 倍標準偏差或 ± 0.03 分鐘來界定滯留時間，以定性試樣是否含有待測之化合物，並計算濃度。

八、結果與處理

由檢量線求得待測化合物之檢出量 A (pg)，依下式計算水樣中拉草或丁基拉草之濃度：

$$\text{拉草或丁基拉草之濃度 (ng / mL)} = A \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{1}{V} \times 10^3$$

A：由檢量線求得之化合物檢出量 (pg)

V₁：定量之試樣總體積 (mL)

V₂：注入氣相層析儀之試樣體積 (μL)

V：水樣之體積 (L)

九、品質管制

- (一) 檢量線確認：檢量線製備完成，應即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 ± 15% 以內。
- (二) 檢量線查核：每日進行樣品分析前，須以配製近檢量線中點濃度標準溶液，做檢量線之查核。分析過程中，每 12 小時亦須作

1 次檢量線查核。若相對誤差值大於 $\pm 15\%$ ，則須重新配製檢量線標準溶液。

- (三) 空白樣品分析：於進行樣品分析之前，檢測人員必須執行不含有機物試劑水的方法空白分析，以確認所有玻璃器皿和試劑無干擾。每批次樣品（樣品少於 10 個時）或每 10 個樣品至少執行 1 個空白樣品分析，空白樣品分析結果需小於 2 倍方法偵測極限。
- (四) 查核樣品分析：以試劑水添加適量標準溶液或市售確認標準品濃度進行查核樣品分析，計算其回收率應介於 75 至 125%。每批次或每 10 個樣品執行 1 個查核樣品分析。
- (五) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品執行 1 個重複樣品分析。
- (六) 添加樣品分析：添加適量標準溶液或市售確認標準品濃度到真實水樣後進行分析，計算其回收率。每批次或每 10 個樣品中應做 1 個樣品添加。

十、精密度與準確度

單一實驗室添加樣品分析結果如表一，飲用水中拉草及丁基拉草之參考方法偵測極限分別為 24 ng/L 及 90 ng/L；農藥製造工廠廢水中拉草及丁基拉草之參考方法偵測極限分別為 168 ng/L 及 276 ng/L。

十一、參考資料

- (一) 行政院衛生署環境保護局，水中殘留農藥檢驗方法研究（一），中華民國 76 年。
- (二) 李國欽、李泰林，台灣常用農藥對水源污染之實況調查研究結果總報告，水污染防治所，中華民國 72 年。
- (三) Cessna, A.J. ; Grover, R. ; Kerr, L.A. ; Aldred, M.L. A multiresidue-method for the analysis and verification of several herbicides in water. J. Agric. Food Chem. 1985, (33) 504-507。
- (四) U.S. EPA. Determinative Chromatographic Separations, Method 8000D, 2014.

表一 添加樣品分析結果

添加標準品類別	添加濃度 (ng/mL)	標準偏差 (± ng/mL)	平均回收率 (%)	分析次數
拉草	0.360	0.056	91.5	6
丁基拉草	0.755	0.092	96.9	6

附錄：前處理參考操作條件：

1. 水樣 300 mL。

2. 二氯甲烷萃取 3 次，依序約為 100 mL、50 mL 及 50 mL。

3. 淨化管製備：

- (1) 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。
- (2) 取小燒杯，內裝 30 mL 正己烷，加入 10 g 矽酸鎂，並攪拌以除去氣泡。隨後迅速倒入前述裝有 10 mL 正己烷之淨化管，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，閉栓，棄置流洗液並輕敲淨化管柱使達適當緊密度。

4. 沖提淨化及濃縮：

- (1) 將濃縮液徐徐加入淨化管，開栓，使液面下降至硫酸鈉層表面後閉栓，隨後以 2 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硫酸鈉層表面。
- (2) 以 40 mL 正己烷溶液淋洗淨化管，棄置流洗液。
- (3) 繼續以 40 mL 含 2 % 丙酮之正己烷溶液淋洗淨化管，棄置流洗液。
- (4) 再以 60 mL 含 10 % 丙酮之正己烷溶液淋洗淨化管，收集流洗液於圓底燒瓶。
- (5) 將收集液以減壓濃縮裝置濃縮至近乾，再以正己烷定量至適當體積。