

水中五氯硝苯檢測方法—氣相層析儀／電子捕捉偵測器法

中華民國 107 年 12 月 4 日環署授檢字第 1070007649 號公告
自中華民國 108 年 3 月 15 日生效
NIEA W783.51B

一、方法概要

水樣以乙醚/正己烷或二氯甲烷/正己烷混合溶液萃取，萃取液經去水後，並將流洗液濃縮再定容，必要時用適當方法淨化，注入氣相層析儀/電子捕捉偵測器檢測。

二、適用範圍

本方法適用於地面水體、地下水體、放流水及廢（污）水中五氯硝苯之檢測。

三、干擾

- (一) 某些化合物（如含氯化合物）會對電子捕捉偵測器有反應，有時植物或動物之萃取物會隱蔽五氯硝苯之尖峰，這些干擾物通常可經由通過矽酸鎂管柱方式予以淨化去除。
- (二) 多氯聯苯是分析五氯硝苯時常見之干擾；若圖譜上出現許多分離不完全之尖峰時，表示可能受到多氯聯苯的干擾，可採用特別之分離程序去除之。
- (三) 塑膠製品可能會產生鄰苯二甲酸酯之干擾，此干擾通常可經由通過矽酸鎂管柱方式予以淨化去除。
- (四) 採樣及分析所用之玻璃器皿用後須儘快清洗，使用前，以殘量級正己烷沖洗（亦可以萃取用溶劑沖洗）。若使用之玻璃器皿有受污染之虞者，則將之置入 430°C 高溫爐中約 30 分鐘；定容器皿不可加熱。

四、設備與材料

- (一) 樣品瓶：1 L，附內襯螺旋蓋之棕色玻璃瓶，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光。
- (二) 除水裝置：無水硫酸鈉去水玻璃管柱、除水膜；或其他相似具除水功能之材料或裝置。
- (三) 濃縮裝置：可使用減壓濃縮裝置、加熱減壓吹氮濃縮定量裝置、振盪減壓濃縮裝置、離心減壓濃縮裝置；或其他相似功能之裝置。
- (四) 分液漏斗：2 L，附鐵氟龍蓋。
- (五) 量筒：1 L。

- (六) 漏斗：125 mL。
- (七) 淨化管柱：300 mm x 20 mm (內徑)，底部附有玻璃棉並配有鐵氟龍栓。
- (八) 移液管。
- (九) 微量注射針：1 μ L 至 5 μ L。
- (十) 水浴：可加熱至 90°C，溫度控制在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以內。
- (十一) 烘箱：使用溫度 400°C。
- (十二) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。
- (十三) 氣相層析儀：附電子捕捉偵測器及內襯玻璃之注射器。
- (十四) 層析管柱：(或其他可分離待測物之層析管柱)
 - 1. DB - 608，30 m(長) \times 0.53 mm (內徑) \times 1.5 μm (膜厚)。
 - 2. DB - 5，30 m(長) \times 0.53 mm (內徑) \times 0.83 或 1.5 μm (膜厚)。
 - 3. DB - 1701，30 m(長) \times 0.53 mm (內徑) \times 1.0 μm (膜厚)。

五、試劑

- (一) 正己烷：殘量級。
- (二) 乙醚：可用條狀試紙測試乙醚中是否含有過氧化物，若含有過氧化物時則可參考條狀試紙說明去除过氧化物的步驟去除之；亦可於玻璃製之系統中，加入鈉鉛合金迴流 8 小時後加以蒸餾，然後於每 1 L 的乙醚中加入 20 mL 乙醇並立即使用，若經貯存則須於使用前測試過氧化物是否存在。
- (三) 石油醚：殘量級，沸點在 30°C 至 60°C。
- (四) 甲醇：殘量級。
- (五) 二氯甲烷：殘量級。
- (六) 矽酸鎂：農藥殘量分析級，60 mesh 至 100 mesh，購買已經活化且存於棕色玻璃容器 (玻璃蓋或內襯鋁箔之螺旋蓋) 者。使用前置於玻璃容器中並以鋁箔封口，再於 130°C 活化至少 6 小時。
- (七) 無水硫酸鈉顆粒：試藥級。
- (八) 載流氣體：氮氣或氬氣，純度為 99.999% 以上。
- (九) 輔助氣體：氮氣，純度為 99.999% 以上。
- (十) 五氯硝苯標準品：殘量級，純度至少需 96% 以上。

(十一) 儲備標準溶液：溶解 100 mg 五氯硝苯標準品於甲醇中，並定容至 100 mL，或使用經濃度確認之市售標準溶液。

(十二) 中間標準溶液：精取 1.0 mL 儲備標準溶液以甲醇定容至 100 mL。

六、採樣與保存

以乾淨之褐色玻璃採樣瓶採集水樣至少 1 L，樣品至萃取前須保存於 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下。樣品應在 7 天內完成萃取，萃取液應保存於 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下，並於 40 天內完成分析。

七、步驟

(一) 樣品萃取：搖晃樣品瓶，以量筒量取 1 L 樣品，置於 2 L 分液漏斗中，以 60 mL 15% 乙醚/正己烷或二氯甲烷/正己烷混合溶液淋洗量筒，再將之倒入分液漏斗中，振搖約 2 分鐘後，靜置約 10 分鐘使液相層分離。將水層導入一新的樣品瓶，而有機層經內徑 2 cm 含 8 cm 至 10 cm 高無水硫酸鈉之管柱，收集於 500 mL 圓底燒瓶中。將水層樣品再倒回分液漏斗。以 60 mL 15% 乙醚/正己烷或二氯甲烷/正己烷混合溶液淋洗樣品瓶重覆上述步驟，最後再以 60 mL 15% 乙醚/正己烷或二氯甲烷/正己烷混合溶液進行第三次萃取。以少量正己烷或二氯甲烷沖洗硫酸鈉管柱，並收集於 500 mL 圓底燒瓶中。將萃取液使用減壓濃縮裝置濃縮至體積為 2 mL 至 3 mL，冷卻後，取下濃縮管以正己烷沖洗接頭，將萃取液移至 10 mL 定容濃縮管中，以氮氣吹除方式，減容至約 1 mL，以此溶液進行淨化步驟。

(二) 樣品淨化：可使用適當方式進行淨化或參考以下淨化方式，取約 10 g 活化之矽酸鎂置入淨化管柱，使其均勻，在矽酸鎂上充填約 1.3 cm 高之無水硫酸鈉。先以 50 mL 至 60 mL 石油醚流洗管柱，丟棄此流洗液待液面降至硫酸鈉表面時，將定容之萃取液移入淨化管中，並以至多約 5 mL 石油醚流洗，再以 200 mL 6% 乙醚/石油醚流洗。以 500 mL 圓底瓶承接流洗液，流洗速度宜控制在約 5 mL/min，最後以 50 mL 至 100 mL 石油醚流洗。

(三) 氣相層析儀分析條件如下；亦可視實際需要適當調整：

使用管柱 1 之分析條件：

注射溫度： 200°C

管柱升溫條件：最初溫度設定在 100°C ，再以每分鐘 6°C 升溫至 260°C 保持 1 分鐘。

偵測器溫度：300°C

載流氣體：N₂，流量 4 mL/min

輔助氣體：N₂，流量 30 mL/min

(四) 檢量線製備：配製至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液，最低一點濃度宜與方法定量極限之濃度相當，並依七(三)所述分析條件製備檢量線。

(五) 樣品分析：注射適量樣品於氣相層析儀/電子捕捉偵測器中檢測之。若樣品濃度超出檢量線時，須重新稀釋萃液再重新上機分析。

1. 使用七、步驟(三)之儀器操作條件，注入一定體積(1.0 μL 至 2.0 μL)之樣品濃縮萃液，選取單一個特徵尖峰與標準品之層析圖譜比對，以定性分析是否含有五氯硝苯。
2. 特徵尖峰之滯留時間的範圍，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。
3. 記錄特徵尖峰之滯留時間及面積，依特徵尖峰面積之總和計算其含量。

八、結果處理

$$\text{濃度 } (\mu\text{g/L}) = A \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{1}{V}$$

A = 由檢量線計算求得之化合物含量，ng。

V₁ = 萃取液體積，μL。

V₂ = 樣品注入氣相層析儀之體積，μL。

V = 萃取水樣之體積，mL。

九、品質管制

- (一) 檢量線之線性：其相關係數需大於或等於 0.995。
- (二) 檢量線確認：完成檢量線分析後，必須以第二來源之標準品確認，其百分偏差應在 ± 20% 間。若無法達到，則需重新製作檢量線。
- (三) 檢量線查核：每批次或每 12 小時樣品分析時，其與檢量線相對應之尖峰面積差異應在 15% 內。

- (四) 空白樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行 1 次空白樣品分析。
- (五) 查核樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行 1 次查核樣品分析，其回收率應在 80%至 120%之間。
- (六) 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。
- (七) 添加樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行 1 次添加樣品分析，其回收率應在 75%至 125%之間。

十、精密度與準確度

單一實驗室分析添加標準品於水樣之統計結果如下：

添加標準品類別	添加標準品濃度(ppb)	精密度 (相對標準偏差) (RSD)	準確度 (平均回收率) (%)	分析次數
五氯硝苯	0.50	7.78	88.48	32

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，水中污染物檢驗方法之驗證與開發-水體中五氯硝苯、揮發性有機物、總有機碳檢驗方法之建立，中華民國 84 年。
- (二) APHA, Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, Method 6630, 2017.