

水中有機磷農藥檢測方法—固相萃取／氣相層析儀／火焰光度偵測器或氮磷偵測器法

中華民國108年1月2日環署授檢字第1070008226號公告
自中華民國108年4月15日生效
NIEA W656.53B

一、方法概要

水樣經固相萃取管或固相萃取膜萃取並以沖提液流洗定容後，取適當體積注入氣相層析儀，使用火焰光度偵測器（Flame photometric detector, 簡稱FPD）或氮磷偵測器（Nitrogen phosphorus detector, 簡稱NPD）測定有機磷農藥之含量。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、地面水體、地下水體及放流水中表一所列有機磷農藥之檢測，未列於表一之有機磷農藥，若經驗證且符合品保品管者，亦可適用。

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。
- （二）玻璃器皿必須清洗以避免干擾。先以清潔劑清洗，再以自來水、試劑水或有機溶劑沖洗。玻璃器皿晾乾或烘乾（僅限於非定容器皿）後，以鋁箔紙封口，避免污染。

四、設備與材料

- （一）採樣瓶：1 L，棕色玻璃材質，附螺旋瓶蓋，瓶蓋內襯為鐵氟龍襯片。若使用無色玻璃瓶，可以鋁箔紙包於瓶外，以避免光照。
- （二）過濾膜：孔徑 1.0 μm ，玻璃纖維材質，美國 Millipore AP 40 type 或同材質之過濾膜。
- （三）C₁₈ 固相萃取管（cartridge）：內含 500 mg C₁₈，德國 Chromabond 或同材質之固相萃取管。
- （四）石墨碳（graphitized carbon）固相萃取管：內含 500 mg 石墨碳，美國 Supelco 或同材質之固相萃取管。

(五) 固相萃取膜：

1. 苯乙烯二乙烯苯逆相磺酸鹽 (Styrene divinylbenzene – Reversed Phase Sulfonate, SDB-RPS) 靜相材質或同級品，膜直徑47 mm。
2. 親水親脂平衡逆相 (Hydrophilic-Lipophilic Balance – Reversed Phase, HLB-H) 或 N- 乙烯基吡咯烷酮-二乙烯苯共聚合物 (N-Vinyl pyrrolidone – DVB copolymer) 靜相材質或同級品，膜直徑47 mm。

(六) 活性碳材質管柱：Carbon Cartridge 或同級品。

(七) 固相萃取裝置：包括溶劑儲放瓶、樣品架 (支撐樣品瓶)、膜架組件 (安裝固相萃取膜) 及連接樣品萃液收集瓶裝置；或具相同功能之萃取裝置。

(八) 量瓶：棕色硼矽玻璃材質，10 mL。

(九) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。

(十) 冰箱：溫度可調整至 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

(十一) 低溫冰箱：溫度可調整至 $-10^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

(十二) 蠕動馬達：Gilson Minipuls 3 型或其他類似之蠕動馬達，可調整流速。

(十三) 抽氣幫浦：可調整真空度。

(十四) 微量注射器：10.0 μL 或其他適當體積。

(十五) 氦氣：純度 99.999% 以上。使用時須以去水及去氧裝置淨化之。

(十六) 空氣及氦氣：使用時須以去水裝置淨化之。

(十七) 烘箱：可控溫至 200°C ，誤差為 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。供玻璃器皿清洗後烘乾用。

(十八) 氣相層析儀：具備管端注射及分流/非分流式注射口之完整配備的氣相層析儀分析系統及所有附件配備，包括注射針、分析管柱、氣體、火焰光度偵測器或氮磷偵測器，記錄儀/積分儀或

數據處理系統。

(十九) 氣相層析管柱：DB-5MS，30 m (長) × 0.32 mm (內徑) × 1.0 μm (膜厚)，或其他極性類似之毛細管柱。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含有機物之試劑水。
- (二) 二氯甲烷、丙酮、甲醇、氫甲烷、異丙醇、甲基第三丁基醚、正己烷及甲苯：殘量級或同級品。
- (三) 無水硫酸鈉：純度大於 99% 者。若含干擾分析之物質，則須於使用前以 400°C 加熱約 3 小時或適當溶劑流洗，以除去干擾物質
- (四) 氯化鈉、鹽酸：殘量級或同級品。
- (五) 儲備標準溶液：稱取約 10 mg (精稱至 0.1 mg) 之試藥級欲分析有機磷農藥，個別置於 10 mL 量瓶中，以丙酮溶解後，稀釋至刻度，貯存於棕色之試藥瓶 (瓶蓋須有鐵氟龍內襯) 內，置於 -10°C 以下冷凍保存。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計算儲備標準溶液之濃度，而不需考慮因標準品純度不足 100% 所造成之誤差。若能購得市售有機磷農藥混合標準儲備液且具備藥品追溯證明文件亦可使用。
- (六) 擬似標準品 (選用)：為了監測整個萃取、淨化、分析系統之效果並評估整個分析方法對不同基質樣品之效率，可在萃取前於每一樣品、查核樣品及檢量線製備標準溶液添加磷酸三苯酯作為擬似標準品。擬似標準品之添加濃度與查核樣品分析濃度相當。

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)，若採集之水樣來源為自來水，須於採樣前添加 80 mg 至 100 mg 硫代硫酸鈉於採樣瓶中，以去除水中餘氯之干擾。採集之水樣須在暗處 4°C ± 2°C 冷藏，並於 72 小時內完成萃取，萃取後保存於 -10°C 低溫冰箱，於 40 天內完成分析。如水樣無法在 72 小時內完成萃取，則採樣時應以硫酸或氫氧化鈉調整其 pH 為 5.0 至 7.0 (記錄酸或鹼之使用體積)，在 7 天內完成萃取，並於萃取後 40 天內完成分析。

七、步驟

(一) 檢量線製備

- 1.分別精取適當體積有機磷儲備標準溶液，混合置於量瓶中，以丙酮配製至少5種不同濃度之標準溶液，最低一點濃度須接近或稍高於3倍方法偵測極限。
- 2.以微量注射針或自動注射器注入適量標準溶液。記錄各化合物之滯留時間與波峰面積，製作待測物注入量對應波峰面積之檢量線圖。

(二) 水樣處理

- 1.以固相萃取管萃取，萃取流程於圖二（萃取條件可適當調整）（註1）
 - (1)萃取系統活化：將C₁₈固相萃取管依序以5 mL 甲醇流洗後，再以5 mL 試劑水流洗活化。
 - (2)樣品萃取：將水樣搖盪混合均勻後，視需要以玻璃纖維材料過濾膜過濾之，收集過濾水樣，以蠕動馬達在約7 mL/min 流速下帶動水樣流經C₁₈固相萃取管柱。萃取完畢後，量測紀錄水樣體積，並以水壓幫浦將管柱內之水分儘量抽乾。
 - (3)沖提收集：加入4 mL 之二氯甲烷，沖提管柱吸附之有機磷農藥，收集沖提液於20 mL 棕色小試管中，使用吹氮裝置乾燥，吹氮過程中，注意勿使沖提液體積小於0.5 mL，以丙酮定容至1.0 mL，完成水樣萃取。
 - (4)若樣品含有極性高之亞素靈、大滅松等有機磷農藥時，則以石墨碳萃取管柱萃取樣品，圖三為其萃取流程圖，其沖提溶劑改為以20 mL 氟甲烷/甲苯(3:1, v/v)沖提，其餘步驟相同於C₁₈固相萃取管之萃取。
- 2.以固相萃取膜萃取：不包括達馬松，萃取流程於圖四（萃取條件可適當調整）（註1）
 - (1)將SDB-RPS固相萃取膜固定於固相萃取裝置。
 - (2)萃取系統活化：依序以20 mL 甲醇浸泡1分鐘後流洗，40

mL 試劑水浸泡 1 分鐘後流洗，活化過程萃取膜均應保持濕潤。

(3) 樣品萃取：將 1 L 或適當體積水樣置入樣品儲存槽，抽取樣品，待水樣全部通過固相萃取膜，維持真空抽氣，使萃取膜乾燥。

(4) 沖提待測物：依序以 2 mL 丙酮浸泡萃取膜 1 分鐘後流洗，5 mL 甲基第三丁基醚浸泡萃取膜 30 秒後流洗，10 mL 正己烷:丙酮 (1:1, v/v) 浸泡萃取膜 30 秒後流洗，加入 10 mL 正己烷:丙酮 (9:1, v/v) 浸泡萃取膜 30 秒後流洗，將膜抽乾，所有流洗液合併收集。

(5) 合併之流洗液以無水硫酸鈉除水，吹氮濃縮，以丙酮定容至 1 mL 或適當體積(設為 V_1 mL)。

3. 以固相萃取膜萃取：包括達馬松，萃取流程於圖五（萃取條件可適當調整）（註 1）

(1) 將 HLB 固相萃取膜及活性碳管柱串聯並固定於固相萃取裝置。

(2) 萃取系統活化：依序以 5 mL 二氯甲烷浸泡 30 秒後流洗，5 mL 丙酮浸泡 30 秒後流洗，5 mL 試劑水浸泡 10 秒後流洗，最後加入 5 mL 試劑水浸泡 10 秒後流洗，活化過程萃取膜均應保持濕潤。

(3) 樣品萃取：將 1 L 或適當體積水樣以鹽酸調整 pH 至 2 左右加入 100 g 氯化鈉搖晃溶解於水樣中，置入樣品儲存槽，抽取樣品，待全部水樣依序通過固相萃取膜及活性碳管柱後，維持真空抽氣，使萃取膜乾燥。

(4) 萃取膜沖提收集：依序以 5 mL 丙酮浸泡萃取膜 3 分鐘後流洗收集，5 mL 二氯甲烷浸泡萃取膜 3 分鐘後流洗收集，5 次 5 mL 二氯甲烷浸泡萃取膜 1 分鐘後流洗收集，將膜抽乾，所有流洗液合併收集。

(5) 活性碳管柱沖提收集：依序以 2 次 5 mL 丙酮浸泡萃取管柱 1 分鐘後流洗收集，4 次 10 mL 二氯甲烷浸泡萃取管柱 1 分鐘後流洗收集，所有流洗液合併收集。

(6)將(4)及(5)之流洗液合併，待流洗液中有機溶液及水分層後，將流洗液中水層取出再萃取。

(7)水層再萃取步驟：加入約 2 g 氯化鈉於水中，搖晃 1 分鐘，以二氯甲烷:丙酮 (4:1, v/v) 萃取 3 次，使用之體積分別為 20 mL、20 mL 及 10 mL，每次搖盪至少 1 分鐘，合併收集二氯甲烷:丙酮 (4:1, v/v) 萃取液。

(8)將(6)之有機溶液萃取液及(7)之二氯甲烷:丙酮 (4:1, v/v) 萃取液合併，以無水硫酸鈉除水，吹氮濃縮，以丙酮定容至 1 mL 或適當體積(設為 V_1 mL)。

(三) 儀器分析

1. 氣相層析儀分析條件設定 (可視實際需要適當調整)

注入口：不分流，260°C。

層析管柱溫度：

起始溫度：50°C，0.5 min

第一階升溫速率及終溫：

以每分鐘 20°C 升溫至 120°C。

第二階升溫速率、終溫及維持時間：

以每分鐘 11°C 升溫至 230°C，維持 12 分鐘。

第三階升溫速率、終溫及維持時間：

以每分鐘 20°C 升溫至 285°C，維持 12 分鐘。

火焰光度偵測器溫度：265°C。

氮磷偵測器溫度：325°C。

載送氣體與流率：He，1.0 mL/min。

火焰光度偵測器輔助氣體與流率：N₂，60.0 mL/min。

氮磷偵測器輔助氣體與流率：N₂，10.0 mL/min。

火焰光度偵測器氣體與流率：H₂，75.0 mL/min；Air，100.0 mL/min。

氮磷偵測器氣體與流率：H₂，3.0 mL/min；Air，60.0 mL/min。

2. 注入試樣體積 1.0 μL 至 2.0 μL（設為 V₂ μL），比較其與標準品之滯留時間，以定性試樣是否含待測化合物。樣品波峰面積若超過檢量線範圍，應適當稀釋之。

八、結果處理

（一）定性分析：定性時所使用滯留時間的範圍，係根據同批次操作時間內，標準品波峰滯留時間之變化來決定，以標準品之各波峰平均滯留時間 ± 3 × SD（標準偏差）或平均滯留時間 ± 0.03 分鐘來界定滯留時間。如認定困難，可另換極性不同之層析管分析；若波峰被干擾則可使用其他分析條件分析。

（二）定量分析：

由檢量線求得待測化合物之檢出量 A(ng)，依下式計算水樣中各種有機磷農藥濃度：

$$\text{水樣中各種有機磷農藥濃度(mg/L)} = A \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{1}{V_3}$$

A：由檢量線求得之各種有機磷農藥檢出量(ng)。

V₁：水樣經前處理後之最終定容體積(mL)。

V₂：注入氣相層析儀之試樣體積(μL)。

V₃：水樣體積(mL)。

九、品質管制

（一）檢量線：

1. 檢量線之線性相關係數 r 應等於或大於 0.995。

2. 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之標準溶液（若無第二來源標準品時，至少應使用另一獨立配製之標準溶液）進行分析作確認，其分析結

果應合於相對誤差值在 $\pm 20\%$ 以內。

3.檢量線查核：每 12 小時或每批次樣品須查核檢量線之適用性，所測得濃度之相對誤差不得超過 $\pm 20\%$ 。

(二) 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 1 次空白樣品分析，空白樣品分析值應小於方法偵測極限之 2 倍。

(三) 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，其相對差異百分比應在 30% 範圍內。

(四) 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，回收率應於 60% 至 120% 範圍內。

(五) 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，回收率應於 50% 至 130% 範圍內。

(六) 擬似標準品的回收率：若於樣品中添加擬似標準品，個別樣品中擬似標準品之回收率，必須與已建立之容許規範對照。

十、精密度與準確度

單一實驗室以試劑水、飲用水之原水為基質，添加標準品後分析水中各有機磷農藥之精密度及準確度如表二及表三所示。

十一、參考資料

(一) 張勝祺、陳建輝、張坤田、駱國欽、陳能志，行政院環境保護署環境檢驗所，自來水水源中殘留農藥檢驗方法之建立及水質安全之調查與評估期末報告 EPA-88-E3S3-03-01，中華民國 88 年。

(二) 行政院環境保護署，水中有機磷農藥檢測方法一氣相層析儀/火焰光度偵測器法 NIEA W610.52B，中華民國 97 年。

(三) U.S. EPA, Solid-Phase Extraction (SPE). Method 3535A, 2007.

(四) 行政院環境保護署，固相萃取方法 NIEA M188.00C，中華民國 93 年。

註 1：固相萃取步驟中沖提液種類、沖提液體積、浸泡時間及沖提流速，均可依實驗室設備及環境作適當調整。

註2：本檢測方法產生之廢溶劑，依一般含氯及不含氯廢溶劑處理原則處理。

表一 有機磷農藥之中英文名稱及方法偵測極限

農藥名稱	英文名稱	CAS No.	方法偵測極限 (µg/L)	
			固相萃尿管	固相萃取膜
達馬松	Methamidophos	10265-92-6	—	—
美文松	Mevinphos	7786-34-7	0.11	0.08
滅賜松	Demeton-S-Methyl	919-86-8	—	—
普伏松	Ethoprop	13194-48-4	0.12	0.06
亞素靈	Monocrotophos	6923-22-4	0.15	0.04
福瑞松	Phorate	298-02-2	—	0.05
大滅松	Dimethoate	60-51-5	0.09	0.05
托福松	Terbufos	13071-79-9	0.13	0.04
大利松	Diazinon	333-41-5	—	0.06
大福松	Fonofos	944-22-9	0.12	0.05
二硫松	Disulfoton	298-04-4	—	0.06
甲基巴拉松	Methyl parathion	298-00-0	0.16	0.04
亞特松	Pirimiphos methyl	29232-93-7	0.09	0.03
撲滅松	Fenitrothion	122-14-5	0.13	0.04
馬拉松	Malathion	121-75-5	0.12	0.05
陶斯松	Chlorpyrifos	2921-88-2	0.10	0.05
芬殺松	Fenthion	55-38-9	—	—
巴拉松	Parathion	56-38-2	0.10	0.04
甲基溴磷松	Bromophos-methyl	2104-96-3	0.10	—
賽達松	Phenthoate	2597-03-7	0.13	0.03
乙基溴磷松	Bromophos-ethyl	4824-78-6	0.11	—
滅大松	Methidathion	950-37-8	0.13	0.05
普硫松	Prothiophos	34643-46-4	0.10	0.04
愛殺松	Ethion	563-12-2	0.11	0.06
三落松	Triazophos	24017-47-8	0.11	—
加芬松	Carbophenothion	786-19-6	0.15	0.04
磷酸三苯酯*	Triphenyl phosphate	115-86-6	—	—
一品松	EPN	2104-64-5	0.08	0.08
裕必松	Phosalone	2310-17-0	0.16	—
谷速松	Azinphos-methyl	86-50-0	0.19	—

註：偵測器為火焰光度偵測器

*磷酸三苯酯作為擬似標準品

表二 單一實驗室於試劑水及原水之樣品添加分析結果

農藥名稱	試劑水	原水
	回收率 ± 標準偏差 (%)	回收率 ± 標準偏差 (%)
美文松	85 ± 6	78 ± 4
普伏松	77 ± 5	76 ± 3
亞素靈*	100 ± 5	96 ± 1
福瑞松	29 ± 6	24 ± 3
大滅松*	89 ± 3	88 ± 2
托福松	85 ± 4	82 ± 6
大利松	47 ± 3	41 ± 5
大福松	92 ± 7	85 ± 5
二硫松	6 ± 1	6 ± 1
甲基巴拉松	91 ± 5	88 ± 3
亞特松	89 ± 8	86 ± 5
撲滅松	92 ± 4	90 ± 4
馬拉松	99 ± 9	91 ± 8
陶斯松	89 ± 1	84 ± 4
芬殺松	36 ± 1	39 ± 3
巴拉松	98 ± 5	91 ± 5
甲基溴磷松	94 ± 4	87 ± 11
賽達松	82 ± 2	80 ± 4
乙基溴磷松	75 ± 6	75 ± 3
滅大松	99 ± 7	89 ± 3
普硫松	73 ± 5	73 ± 3
愛殺松	88 ± 4	90 ± 4
三落松	93 ± 6	89 ± 5
加芬松	85 ± 8	90 ± 5
一品松	93 ± 8	88 ± 1
裕必松	89 ± 8	89 ± 5
谷速松	91 ± 7	87 ± 3

註：本實驗係以試劑水 1 L 添加有機磷農藥標準品 1 µg，以本方法七、(二) 1. 固相萃取管分析水樣中待測物濃度及計算回收率 (分析次數 n=3)，偵測器為火焰光度偵測器。

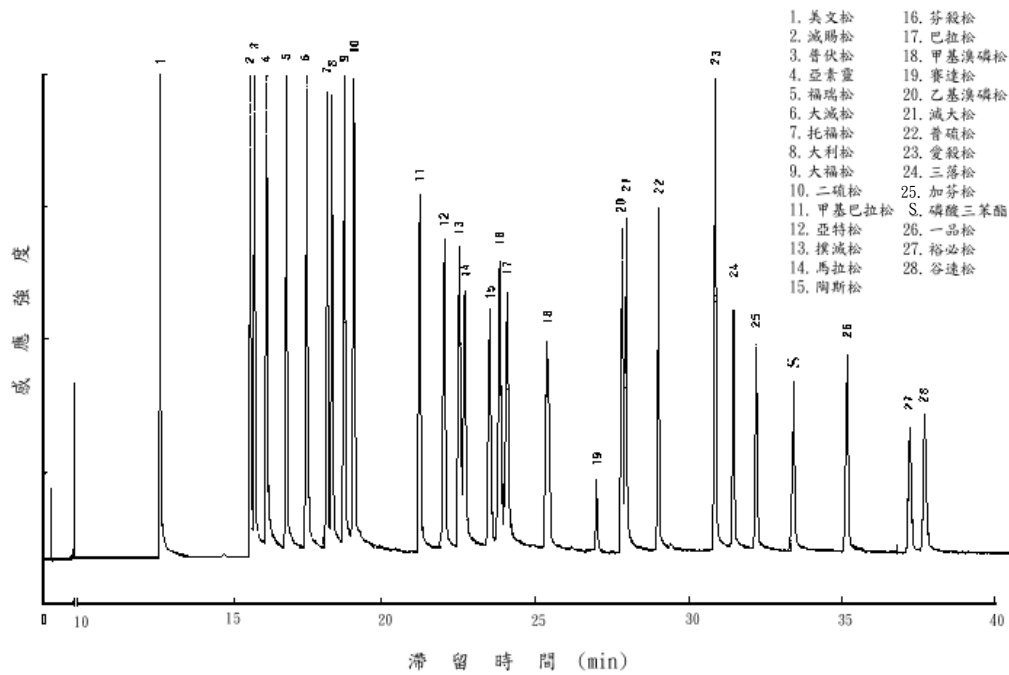
*亞素靈及大滅松之數值係以石墨材質之萃取管柱分析而得，其餘農藥之數值係以 C₁₈ 材質之萃取管柱分析所得。

表三 單一實驗室於試劑水之添加樣品分析結果

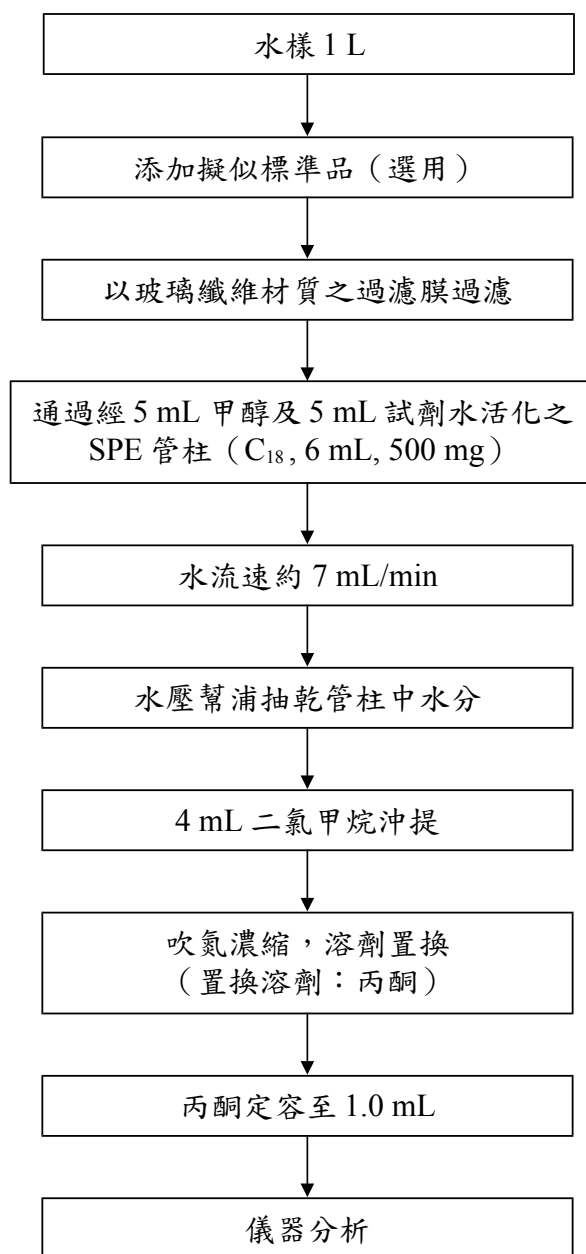
農藥名稱	條件一 (註1)		條件二 (註2)	
	回收率(%)	標準偏差(%)	回收率(%)	標準偏差(%)
達馬松	—	—	98	10.39
美文松	90	3.14	67	6.01
普伏松	96	2.57	110	7.36
亞素靈	—	—	78	15.04
福瑞松	76	3.95	77	4.81
大滅松	89	5.23	100	12.65
托福松	59	2.19	91	5.48
大利松	90	3.57	66	11.76
大福松	91	9.21	76	15.67
二硫松	79	3.41	51	13.31
甲基巴拉松	97	3.65	104	9.46
亞特松	89	2.55	111	4.04
撲滅松	97	2.90	108	6.18
馬拉松	103	4.55	82	6.91
陶斯松	63	3.57	105	16.64
芬殺松	—	—	75	4.65
巴拉松	98	1.83	84	8.17
賽達松	86	2.76	72	8.99
滅大松	101	4.14	99	6.03
普硫松	60	4.64	92	4.65
愛殺松	87	11.54	82	8.04
加芬松	63	12.18	81	6.97
一品松	86	7.82	98	8.08

註1：本實驗係以試劑水 1 L 添加有機磷農藥標準品 2 μg ，以本方法七、(二) 2.固相萃取膜分析水樣中待測物濃度及計算回收率 (分析次數 n=5)，偵測器為火焰光度偵測器。

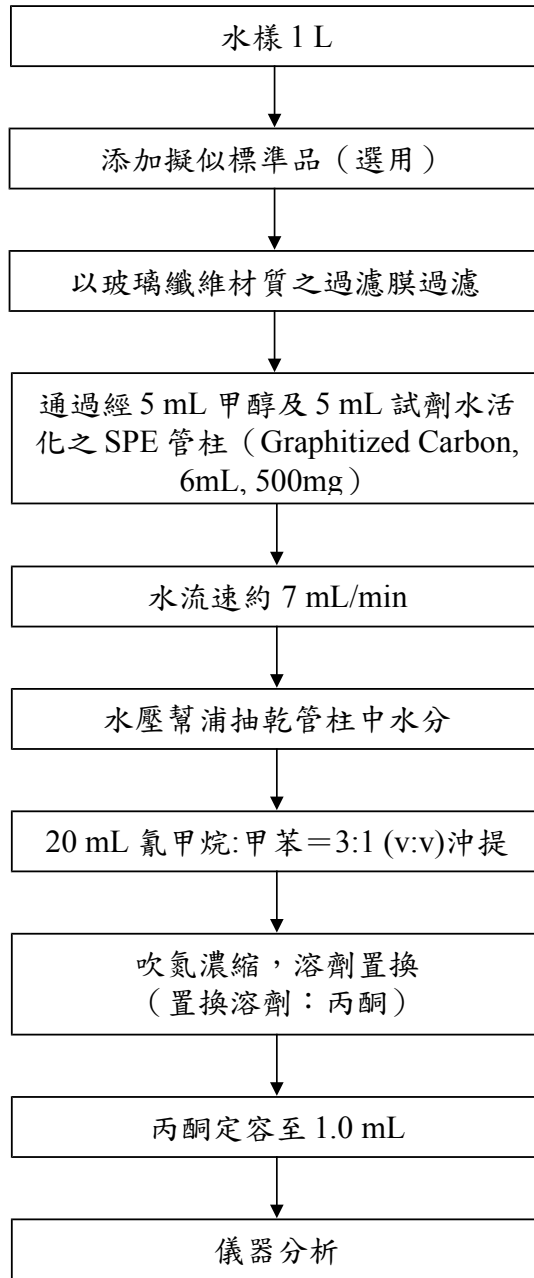
註2：本實驗係以試劑水 1 L 添加有機磷農藥標準品 1 μg 至 2 μg ，以本方法七、(二) 3.固相萃取膜分析水樣中待測物濃度及計算回收率 (分析次數 n=6)，偵測器為火焰光度偵測器。



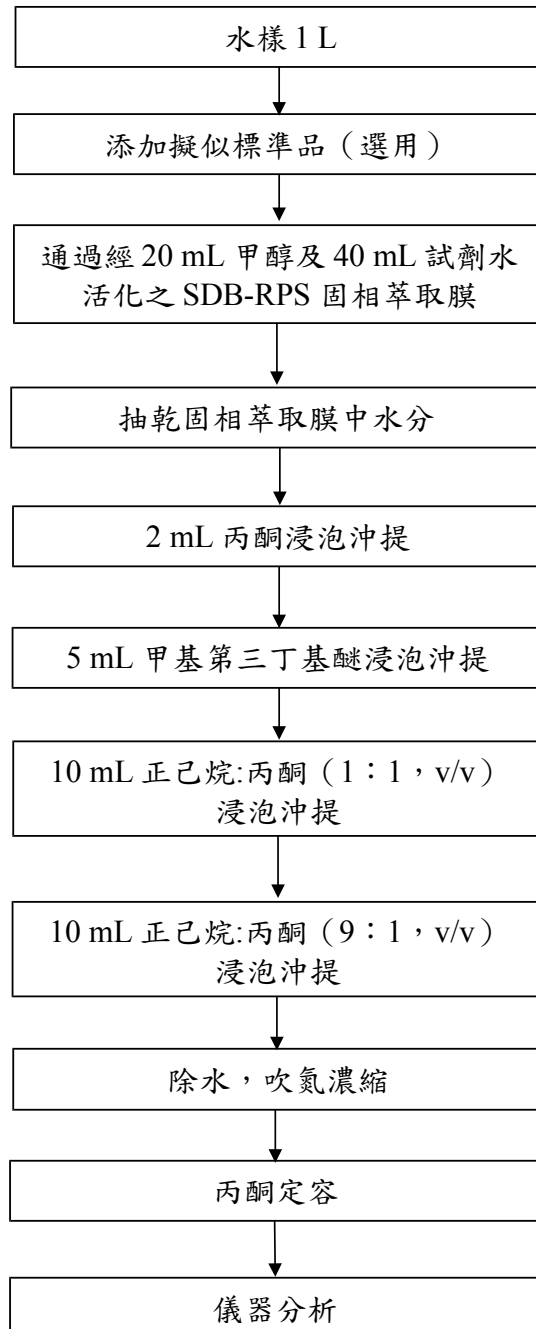
圖一 28種有機磷農藥之氣相層析圖譜 (圖例)



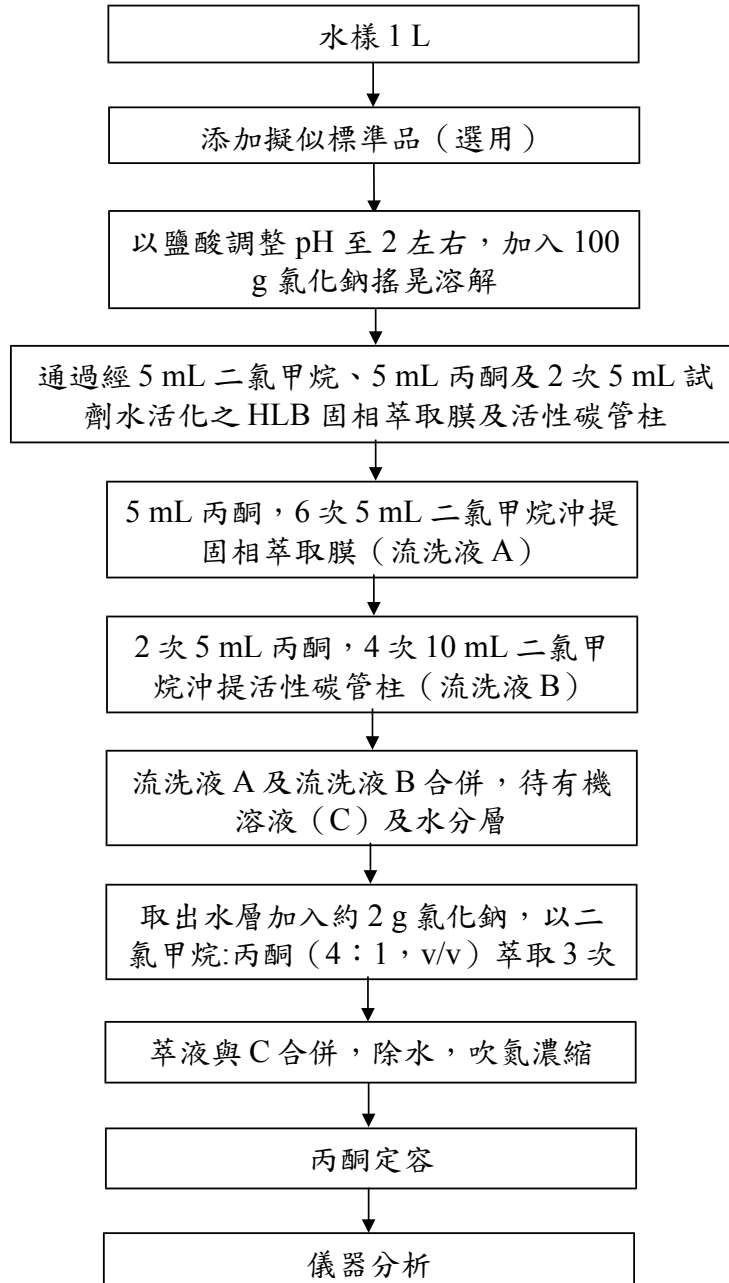
圖二 C₁₈ 固相萃取管柱萃取流程圖



圖三 石墨碳固相萃取管柱萃取流程圖



圖四 不含達馬松之固相萃取膜萃取流程圖



圖五 固相萃取膜萃取流程圖