

丁基加保扶檢測方法－高效液相層析儀/紫外光偵測器法

中華民國 101 年 12 月 20 日環署檢字第 1010115698 號公告
自中華民國 102 年 3 月 31 日生效

NIEA M626.01B

一、方法概要

固態樣品以氰甲烷 (Acetonitrile) 萃取，液態廢棄物樣品以氰甲烷或二氯甲烷稀釋，水樣則以二氯甲烷萃取，經溶劑置換、淨化、過濾後，注入高效液相層析儀，利用紫外光偵測器 (波長 280 nm) 偵測其中丁基加保扶 (Carbosulfan) 之含量。

二、適用範圍

本方法適用於土壤、底泥、事業廢棄物、飲用水水源、飲用水、地面水、地下水及放流水中丁基加保扶 (CAS No.: 55285-14-8) 之檢測。

三、干擾

- (一) 本方法之干擾可能來自於溶劑、玻璃器皿及其他處理過程所接觸器具之污染。這些干擾可能會產生假峰或基線偏高，因此必須進行空白分析，以確定在此分析條件下，所用的材料及器皿均未受污染。
- (二) 玻璃器皿必須先以清潔劑清洗，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。
- (三) 試藥及溶劑宜使用殘量級或高純度者，以減少干擾程度。
- (四) 樣品中污染物之極性若與待測物類似，則可能造成干擾，必要時須使用其他方法，如質譜儀或不同靜相的層析管柱等，對分析結果予以再確認。
- (五) 為避免樣品間之交互污染，在分析高濃度的樣品後，須分析一個或多個實驗室空白。

四、設備及材料

- (一)採樣瓶：採集固態及液態廢棄物樣品可使用 125 或 250 mL 褐色直口玻璃瓶；採集水樣可用 500 mL 褐色玻璃瓶附螺旋瓶蓋，瓶蓋內襯為鐵氟龍墊片。若使用無色玻璃瓶，須以鋁箔紙包於瓶外，以避免光照。
- (二)分液漏斗：玻璃材質，附鐵氟龍活栓。
- (三)減壓濃縮裝置或具相同功能之濃縮裝置。
- (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)拋棄式過濾匣：孔徑 0.45 μm 。
- (六)去水用玻璃管柱：300 mm \times 20 mm (內徑)；或尺寸相近之玻璃管柱。若使用玻璃管柱，不得使用潤滑油脂。
- (七)刻度試管：硼矽玻璃材質。
- (八)量瓶：褐色硼矽玻璃材質，10 mL。
- (九)分析天平：可精秤至 0.1 mg。
- (十)固相萃取裝置：設備參考如圖一。
- (十一) C₁₈ 固相萃接管柱 (Cartridge)：內含 1000 mg C₁₈ 之固相萃接管。
- (十二)錐形瓶，配備鐵氟龍內襯之螺旋蓋：250 mL。
- (十三)離心機。
- (十四)往復式平板振盪器 (Platform shaker)，至少可調至每分鐘振盪 200 次。
- (十五)幫浦。
- (十六)烘箱：自動控溫，附排氣設備，可維持溫度 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 者。
- (十七)高效液相層析儀：可注射 10 μL 液體，並能在定流速下操作的 HPLC 系統。此系統須配備紫外光偵測器 (偵測波長 280 nm) 及數據處理系統須具量測尖峰面積、高度、滯留時間之功能。

五、試劑

- (一)試劑水：不含有機物之去離子水，或符合前述規格之市售純水。
- (二)二氯甲烷：殘量級，或同級品。
- (三)甲醇、氘甲烷：HPLC 級，或同級品。
- (四)無水硫酸鈉：純度大於 99% 者。若含干擾分析之物質，則應於使用前於 400°C 加熱約 3 小時，以除去干擾物質。
- (五)氫氧化鈉溶液 (0.1 N)：溶解 0.4 g 氫氧化鈉於少量試劑水中，定容至 100 mL。
- (六)硫酸溶液 (0.1 N)：緩慢將 0.27 mL 濃硫酸(比重 1.84)加入試劑水中，定容至 100 mL。
- (七)氯化鈉、硫代硫酸鈉：分析級。
- (八)乙二醇 (Ethylene glycol)：分析級。
- (九)儲備標準溶液：稱取約 10.0 mg (精秤至 0.1 mg) 已知純度之標準品，置於 10 mL 定量瓶，以氘甲烷溶解後，定容至刻度，濃度為 1000 mg/L，貯存於褐色之玻璃瓶 (瓶蓋需有鐵氟龍內襯)，於 -10°C 以下保存。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。或使用經製造商或一獨立機構確認過之市售標準溶液。
- (十)中間標準溶液 (建議為 50 mg/L)：取儲備標準溶液 0.5 mL，以氘甲烷稀釋至 10.0 mL，貯存於褐色之玻璃瓶 (瓶蓋需有鐵氟龍內襯)；或使用經製造商或一獨立機構確認過之市售標準溶液。

六、採樣及保存

- (一)以 125 或 250 mL 褐色直口玻璃瓶採集土壤或廢棄物樣品；以褐色玻璃瓶，採集水樣 500 mL (採樣瓶不得以擬採之水預洗)。
- (二)水樣於採集後，應立即調整 pH 至 9~10 (記錄酸或鹼之使用體積)。如樣品中含有餘氯，須於採樣瓶裝入水樣後，每公升

水樣加入 80 mg 硫代硫酸鈉，並混合均勻。餘氯可依據 NIEA W408 方法檢測，亦可使用現場量測餘氯套裝設備測定之。

(三) 所有樣品必須冷藏在 $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下，在採集後 7 天之內萃取，並在萃取後 40 天之內完成分析。

七、步驟

(一) 儀器條件設定

建議液相層析條件 (僅供參考，可視實際需要適當調整之)：

- 1.層析管柱：RP-18，粒徑 $5\ \mu\text{m}$ ， $25\ \text{cm}$ (長) \times $4\ \text{mm}$ (內徑)，或同級品。
- 2.移動相：氘甲烷：水 (88:12，v/v)，流速為 $1.0\ \text{mL}/\text{min}$ 。
- 3.注射體積： $10\ \mu\text{L}$ 。
- 4.偵測器紫外線波長： $280\ \text{nm}$ 。
- 5.數據處理系統。

(二) 檢量線製作

- 1.取中間標準溶液，以氘甲烷配製至少 5 種濃度之檢量線標準溶液，其中最低濃度宜與方法定量極限之濃度相當。
- 2.分析前述檢量線標準溶液，所得之層析圖譜如圖二。記錄化合物之滯留時間與波峰面積，繪製注入標準溶液之濃度 (mg/L) 對應波峰面積之檢量線圖，以線性迴歸校正。
- 3.檢量線確認：檢量線製備完成後，應以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準溶液 (若無法取得第二來源標準品時，可使用另一獨立配製之標準溶液) 進行分析確認，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。

(三) 萃取

1.土壤、底泥、固體事業廢棄物樣品

(1) 事業廢棄物水分之測定，可依據 NIEA R203 方法；土壤及底泥

水分含量之測定，可依據 NIEA S280 方法。

- (2)萃取：稱取約 20 g 樣品，置於 250 mL 具鐵氟龍內襯之螺旋蓋的錐形瓶中，加入 50 mL 氘甲烷，以往復式振盪器振盪 2 小時（每分鐘振盪 200 次），靜置 5 至 10 分鐘使之沈降，然後將萃取液倒入離心管中離心，取出上層澄清溶液，置入 100 mL 量瓶中。重複此萃取步驟 2 次，每次加入 20 mL 氘甲烷並振盪 1 小時。合併三次澄清溶液，以氘甲烷定量至標線。取 10 mL 置於具有刻度的試管中，以吹氮濃縮至 1.0 mL，以做為淨化或液相層析分析上機用。

2.液態廢棄物樣品

取適量樣品以氘甲烷或二氯甲烷稀釋後，進行淨化或直接上機分析。（若以二氯甲烷稀釋者，「上機前」須先將溶劑置換為氘甲烷）

3.水樣

(1)萃取

- a.取 100 mL 樣品，置於 250 mL 分液漏斗中，以氫氧化鈉溶液（可用 0.1 N）或硫酸水溶液（可用 0.1 N）調整 pH 約至 9~10，加入約 25 g 食鹽溶解後，量取 50 mL 二氯甲烷倒入分液漏斗中，搖動一分鐘，靜置俟水樣分層，收集有機層，再以 30 mL 二氯甲烷重複萃取 2 次，合併有機層。
- b.將少許玻璃綿放入去水玻璃管柱底部，加入 5~10 cm 高之無水硫酸鈉，將有機萃取液通過此去水玻璃管柱，收集於圓底燒瓶，再以 20~30 mL 之二氯甲烷沖洗玻璃管柱，合併洗液。

(2)濃縮及溶劑置換

濃縮萃取液至約為 1 mL，加入約 10 mL 氘甲烷，繼續濃縮至近乾，以少量氘甲烷洗出殘留物，收集於具有刻度的試管中，吹氮濃縮定容至 1.0 mL，以做為淨化或液相層析分析上機用。

（四）淨化（必要時）：

- 1.將 1.0 mL 之濃縮液加入 100 μ L 乙二醇，以震盪器混合均勻。

- 2.依圖一之裝置，組合固相萃取裝置。
- 3.取 C₁₈ 固相萃取管柱，置於萃取裝置上，加入 10 mL 之甲醇流洗管柱，流洗過程中，管柱均應保持濕潤。
- 4.在甲醇溶液即將流盡時，加入 10 mL 之氘甲烷流洗管柱，流洗過程中管柱均應保持濕潤。
- 5.於萃取裝置內，置入刻度試管以收集流洗液，在氘甲烷溶液即將流盡時，加入萃取濃縮液，在溶液即將流盡時，加入 9 mL 之氘甲烷，待氘甲烷完全流洗後，啟動幫浦抽乾流洗液，流洗液以吹氮濃縮定容至 1.0 mL。

(五) 樣品分析

- 1.樣品分析前，須以 0.45 μm 拋棄式過濾匣過濾。
- 2.使用與檢量線製作相同之液相層析儀分析條件。
- 3.若樣品波峰面積超出校正曲線之線性範圍，則應以氘甲烷稀釋，再重新檢測。
- 4.依八、結果處理中公式，計算樣品中待測物的濃度，必要時可以其他檢測方法，定性確認待測物。

八、結果處理

(一) 固態樣品

$$\text{樣品濃度 (mg/kg)} = \frac{(A)(V)(D)(10)}{W}$$

其中

A：由檢量線計算求得之化合物檢出濃度 (mg/L)

V：濃縮萃液的總體積 (L)

D：稀釋因子。

W：固體樣品以乾重量 (kg) 計。

(二) 液態廢棄物樣品

$$\text{樣品濃度 (mg/kg)} = A \times (V/W) \times D$$

其中

A ：由檢量線求得之化合物檢出濃度 (mg/L)

V ：稀釋液的總體積(L)

W ：液態廢棄物樣品之重量 (kg)。

D ：稀釋因子。

(三) 水樣：

$$\text{樣品濃度(mg/L)} = A \times (V_1/V_2) \times D$$

其中

A ：由檢量線求得之化合物檢出濃度 (mg/L)

V_1 ：濃縮萃液的總體積(L)

V_2 ：萃取之水樣體積 (L)。

D ：稀釋因子。

九、品質管制

(一)檢量線：檢量線之線性相關係數應大於或等於 0.995。

(二)檢量線查核：每批次或每 12 小時為週期執行檢量線查核，所測得濃度之相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。

(三)空白樣品分析：每 20 個或每批次樣品至少執一個空白分析，空白樣品分析值應小於方法偵測極限之 2 倍。

(四)重複樣品分析：每 20 個或每批次樣品至少執行一個重複樣品分析，其相對差異百分比應低於 30%。

(五)查核樣品分析：每 20 個或每批樣品至少執行一個查核樣品分析，其回收率應於 70~120% 範圍內。

(六)添加樣品分析：每 20 個或每批次樣品至少執行一個添加樣品分

析，其回收率應於 60 ~ 130% 範圍內。

十、精密度與準確度

單一實驗室測得在空白土壤及試劑水中方法偵測極限分別為 0.055 mg/kg 及 0.0035 mg/L，精密度與準確度如表一；土壤樣品中添加丁基加保扶之回收率如表二；水質樣品中添加丁基加保扶之回收率如表三。

十一、參考資料

- (一) 陳麗霞、金翁正、王世冠、翁英明，環境基質中丁基加保扶檢測方法之驗證，環境調查研究年報第 17 期，中華民國 99 年。
- (二) 丁基加保扶 (Carbosulfan) 農藥有效成分檢驗方法，行政院農業委員會動植物防疫檢疫局 95 年 9 月 19 日防檢三字第 0951484633 號公告。
- (三) U.S.EPA, N-methylcarbamates by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Method 8318A, 2007.
- (四) Leppert, B.C., Markle, J.C., Helt, R.C., Fujie, G.H., Determination of Carbosulfan and Carbosulfan Residues in Plants, Soil, and Water by Gas Chromatography. J. Agric. Food. Vol.31, No.2, 220-223, 1983.
- (五) U.S.EPA, Solid-Phase Extraction (SPE), Method 3535A, 2007.

註 1：本方法所使用部分試劑具有毒性，對人體健康有害，配製標準溶液時，必須在排煙櫃中進行。

註 2：本檢驗移動相廢液依有機廢液（非含氯有機廢液）處理。其餘相關樣品廢液，依有機鹵素類溶劑（含氯有機溶劑）廢液處理。

表一 單一實驗室添加丁基加保扶於空白土壤及試劑水之精密度與準確度

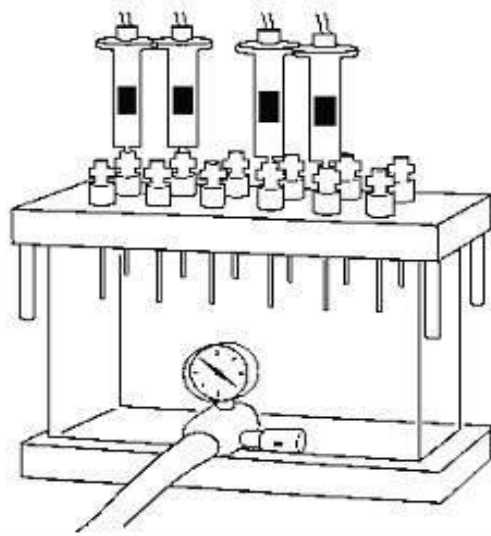
基質	添加濃度	平均回收濃度	回收率±標準 偏差(%)	分析次數
空白土壤	2.50 mg/kg	2.17 mg/kg	86.8 ± 3.6	7
試劑水	30.0 µg/L	28.3 µg/L	94.3 ± 3.2	7

表二 單一實驗室於污染場址土壤樣品中添加丁基加保扶之回收率

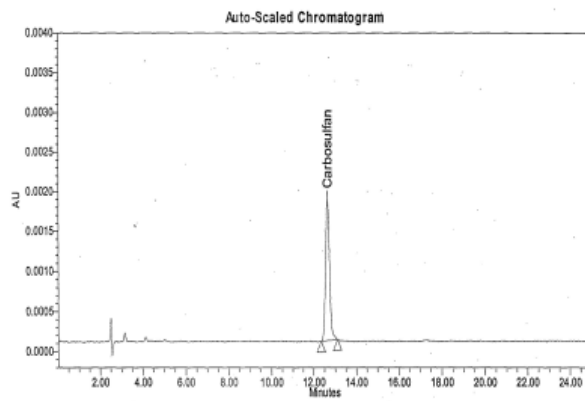
樣品	添加濃度 (mg/kg)	回收濃度 (mg/kg)	回收率 (%)
樣品1	2.50	2.01	80
樣品2	2.50	2.30	92
樣品3	2.50	2.38	95

表三 單一實驗室於水樣中添加丁基加保扶之回收率

基質	添加濃度 (µg/L)	回收濃度 (µg/L)	回收率 (%)
放流水	30.0	24.6	82
地下水	30.0	24.2	81
地面水	30.0	24.1	80
自來水	30.0	23.9	80



圖一：固相萃取裝置



圖二 丁基加保扶之液相層析圖譜