水中有機磷農藥檢測方法－氣相層析儀/火焰光度偵測器法

中華民國97年7月25日環署檢字第0970056376B號公告
自中華民國97年11月15日起實施
NIEA W610.52B

一、方法概要

水樣經調整 pH 值至約 4.5 之後，以氯甲烷及二氯甲烷萃取，萃取液去水濃縮後，以丙酮定容，再注入氣相層析儀，利用火焰光度偵測器(Flame photometric detector，FPD)測定各種有機磷農藥之濃度。若不偵測其中達馬松（Methamidophos）之含量，則水樣亦可選擇以二氯甲烷萃取，萃取液經去水濃縮定容後，使用 GC/FPD 測定。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、地面水（不含海水）、地下水及放流水中如表一所列有機磷農藥之檢測。

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分析級或高純度者，並依需要，使用蒸餾及再結晶等方法純化之。

(二)鄰苯二甲酸酯會引起分析嚴重之干擾，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。

四、設備

(一)採樣瓶： 1 L，棕色玻璃材質，附螺旋瓶蓋，瓶蓋內襯為鐵氟龍墊片。若使用無色玻璃瓶，可使用鋁箔紙包於瓶外，以避免光照。

(二)分液漏斗： 500 mL，玻璃材質，附鐵氟龍活栓。

(三)減壓濃縮裝置。（註1）

(四)水浴裝置：可加熱至 90℃，溫度控制在 ± 2℃以內者。

(五) K.-D.(Kuderna-Danish) 濃縮及廢液回收裝置：如附圖一。包括刻度濃縮管(10.0 mL，容量應加以校正)、蒸發瓶(500 mL)、毛細玻璃管(內徑 1.0 至 1.5 mm)、史耐德管(Snyder column，3 球)、冷凝管及

廢液收集瓶。

(六)脫水用玻璃管柱：300 mm × 20 mm (內徑)；或大小類似之玻璃管柱。若使用玻璃管柱，不得使用潤滑油脂。

(七)淨化用玻璃管柱：300 mm × 20 mm (內徑)，附鐵氟龍活栓；或大小類似之玻璃管柱。若使用玻璃管柱，不得使用潤滑油脂。

(八)量瓶：棕色硼矽玻璃材質，10 mL。

(九)天平：可精稱至 0.1 mg。

(十)微量注射器(10.0 μL)或自動注射器。

(十一)氮氣：純度 99.999% 以上。使用時須以脫水及脫氧裝置淨化之。

(十二)空氣及氫氣：使用時須以脫水裝置淨化之。

(十三)烘箱及高溫爐：可控溫至 400℃。

(十四)氣相層析儀附火焰光度偵測器。儀器分析條件及層析管詳如下述(可視實際需要適當調整之)：

層析管：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。

注入器溫度：250℃

層析管溫度：

起始溫度：50℃，保持 0.5 min

第一階以 25℃/min 速率升溫至 220℃，保持 9.5 min

第二階以30℃/min速率升溫至300℃，保持3 min

偵測器溫度：250℃

載送氣體與流率：He，2 mL/min

輔助氣體與流率：N_2，45 mL/min

注射體積：1~2 μL

其他氣體與流率：H_2，40 mL/min。Air，450 mL/min

五、試劑

(一)試劑水

(二)二氯甲烷、氰甲烷、丙酮及正己烷：殘量分析級或同級品。

(三)無水硫酸鈉：純度大於 99% 者。若含干擾分析之物質，則應於使用前以 400℃加熱約三小時，以除去干擾物質。

(四)矽酸鎂（Florisil）：60-100 mesh，經 680℃活化且貯存於棕色玻璃瓶者。使用前以 130℃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℃加熱約三小時，以除去干擾物質並活化之。

(五)氯化鈉：殘量分析級或同級品。

(六)儲備標準溶液：分別稱取約 10 mg（精稱至 0.1 mg）之試藥級達馬松、美文松、普伏松、亞素靈、福瑞松、大滅松、托福松、大力松、大福松、二硫松、甲基巴拉松、亞特松、撲滅松、馬拉松、陶斯松、巴拉松、賽達松、滅大松、普硫松、愛殺松、加芬松及一品松，各別置於 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℃以下冷凍。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。

六、採樣及保存

以乾淨之玻璃採樣瓶收集水樣約 2~3 L(採樣瓶不得以擬採之水預洗)。採集之水樣須在暗處 4℃冷藏，並於 72小時內完成萃取，若以硫酸或氫氧化鈉調整其 pH 為 5.0~9.0（記錄酸或鹼之使用體積），則可延長至七天內完成萃取，萃取後須於 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，以丙酮配製至少五種不同濃度之標準溶液，檢量線製備完成應即以第

二來源之標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品（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），進行分析作確認，其分析結果之相對誤差值應在 ± 15% 以內，確認不過時，應追查原因。

2.依設備四、（十四）所述儀器分析條件，以微量注射針或自動注射器注入前述標準溶液 1.0~2.0 μL，所得之層析圖與滯留時間應分別與圖二及表一相似。記錄各化合物之滯留時間與波峰面積，繪製待測物注入量對應波峰面積之檢量線圖。

(二)水樣分析

1.包括達馬松等有機磷農藥之萃取

(1)將水樣搖盪混合均勻後，取 100 mL 或適當體積水樣（註 2），放入分液漏斗中，以 3 N HCl 調整水樣之 pH 值至約 4.5，然後加入 10~25 g氯化鈉，搖至完全溶解。

(2)加入 50 mL 氯甲烷搖動 1 分鐘後排氣，靜置待分層後，收集氯甲烷於圓底燒瓶，再加入 100 mL 二氯甲烷，搖動 2 分鐘，靜置待分層後，收集二氯甲烷於圓底燒瓶。

(3)重覆步驟(二)(2)二次，合併有機層萃液於圓底燒瓶。

(4)將少許玻璃棉放入去水玻璃管柱底部，然後加入約 5 cm 之無水硫酸鈉，將有機萃取液通過此去水玻璃管，收集於圓底燒瓶，再以適量二氯甲烷沖洗去水玻璃管，合併洗液於圓底燒瓶。

(5)以減壓濃縮裝置濃縮收集液至近乾，以少量丙酮洗出殘留物，置於小試管中，吹氮濃縮後，以丙酮定容至適當體積(設為V_1 mL)。

2.不包括達馬松有機磷農藥之萃取

(1)將水樣搖盪混合均勻後，取 250 mL 或適當體積水樣放入分液漏斗中，加入 10~25 g 氯化鈉，搖至完全溶解，即以二氯甲烷萃取三次，使用之二氯甲烷體積分別為 80、80 及 50 mL，每次搖盪至少一分鐘，合併收集二氯甲烷萃取液於錐形瓶中。

(2)將少許玻璃棉置於脫水玻璃管柱底部，然後加入約 5 g 之無

水硫酸鈉，將萃取液通過此脫水玻璃管柱，收集於減壓濃縮用之圓底燒瓶中，再以 10~20 mL 之二氯甲烷沖洗錐形瓶及玻璃管柱，合併洗液於前述減壓濃縮用圓底燒瓶。

(3)以減壓濃縮裝置(40℃，560 mmHg)濃縮收集液至近乾，以少量丙酮洗出殘留物，置於小試管中，吹氮濃縮後，以丙酮定容至適當體積(設為V_1 mL)。

3.依設備四、(十四)所述儀器分析條件，注入試樣 1.0~2.0 μL(設為V_2 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。定性時所使用滯留時間的範圍，係根據同一天操作時間內，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)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；樣品波峰面積若超過檢量線範圍，應適當稀釋之。

4.分析水樣時若有嚴重之干擾，可依下續步驟進行淨化。 (註3、4)

(1)上述步驟 3. 之收集液減壓濃縮至近乾後，加入 2~3 mL 正己烷以溶解殘留物。

(2)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，輕敲使無水硫酸鈉沈降。

(3)取小燒杯，內裝約 30 mL 正己烷，加入 10 g 含 8% 蒸餾水之矽酸鎂，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。

(4)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 2~3 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。

(5)以 30 mL 正己烷淋洗淨化管，棄置洗液。

(6)繼續以 100 mL 二氯甲烷與正己烷混合液(2：1)淋洗淨化管，

收集淋洗液於減壓濃縮用之圓底燒瓶。

(7)收集液以減壓濃縮裝置濃縮至近乾，再以丙酮定容至適當體積(設為 V_1 mL)。

(8)依設備四、(十四)所述儀器分析條件，注入試樣 1.0~2.0 μL(設為 V_2 μL)，比較其與標準品之滯留時間，以定性試樣是否含有待測之化合物。

八、結果處理

由檢量線求得待測化合物之檢出量 A，依下式計算水樣中各種有機磷農藥濃度：

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

A:由檢量線求得之各種有機磷農藥檢出量(ng)。

V_1:水樣經前處理後之最終定容體積(mL)。

V_2:注入氣相層析儀之試樣體積，1.0~2.0 μL。

V:水樣體積(mL)。

九、品質管制

(一)檢量線：檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。

(二)空白樣品分析：每十個或每批樣品(當該批樣品少於十個時)至少執行一次空白分析，空白樣品分析值應小於方法偵測極限之兩倍。

(三)重複樣品分析：每十個或每批樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在其管制圖之可接受範圍。

(四)查核樣品分析：每十個或每批樣品至少執行一次查核樣品分析，其回收率應於 70~120% 範圍內。

(五)添加樣品分析：每十個或每批樣品至少執行一次添加樣品分析，其回收率應於 60~130% 範圍內。

註1：水樣前處理時亦可使用 K.-D. 濃縮裝置以替代減壓濃縮裝置。

註2：如增加樣品體積，則水樣與氯甲烷之體積比例宜為2：1，以利分層。

註3：分析飲用水及地面水體時通常不必淨化。

註4：淨化步驟所使用之矽酸鎂含水量、矽酸鎂用量及淋洗液(二氯甲烷與正己烷混合液)之比例，均可依干擾情形作適當調整，亦可參考其他公告方法淨化。

十、精密度與準確度

單一實驗室有機磷農藥分析之精密度與準確度如表一、二。

十一、參考資料

1.行政院環境保護署。1989。水中巴拉松、大利松、亞素靈、一品松檢驗方法。行政院環境保護署公報-4:23-29。

2.李國欽、李泰林。1983。台灣常用農藥對水源污染之實況調查研究結果總報告。水污染防治所報告。

表一、各種有機磷農藥之方法偵測極限及滯留時間

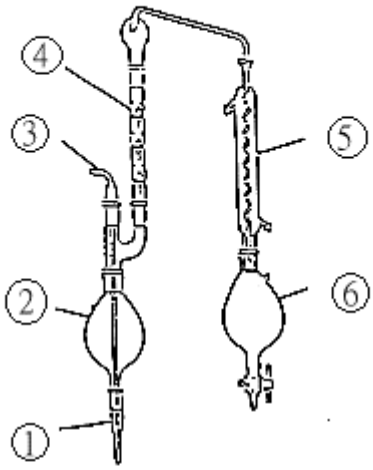
化合物	滯留時間（min）	方法偵測極限(ng/mL)
達馬松 Methamidophos	6.85	0.070
美文松 Mevinphos	8.00	0.08
普伏松 Ethoprop	9.95	0.06
亞素靈 Monocrotophos	10.22	0.19
福瑞松 Phorate	10.71	0.11
大滅松 Dimethoate	11.21	0.05
大利松Diazinon	11.77	0.08
托福松 Terbufos	11.88	0.23
大福松 Fonofos	12.18	0.16
二硫松 Disulfoton	12.45	0.14
甲基巴拉松Methyl parathion	14.21	0.06
亞特松Pirimiphos methyl	14.99	0.14
撲滅松 Fenitrothion	15.34	0.07
馬拉松 Malathion	15.58	0.08
陶斯松 Chlorpyrifos	16.20	0.17
巴拉松 Parathion	16.69	0.06
賽達松 Phenthoate	18.27	0.06
滅大松 Methidathion	18.70	0.05
普硫松 Prothiophos	19.24	0.06
愛殺松 Ethion	20.04	0.07
加芬松 Carbophenothion	20.59	0.18
一品松 EPN	21.77	0.07

表二、單一實驗室添加樣品分析有機磷農藥之精密度與準確度

化合物	平均回收率(%)	標準偏差(%)	分析次數
達馬松	76.6	5.2	9
美文松	87.2	10.7	9
普伏松	84.9	8.1	9
亞素靈	100.5	7.9	9
福瑞松	80.2	9.4	9
大滅松	93.4	6.5	9
大利松	88.2	8.0	9
托福松	83.4	8.7	9
大福松	84.8	8.5	9
二硫松	81.3	9.2	9
甲基巴拉松	90.9	6.3	9
亞特松	89.8	6.9	9
撲滅松	92.5	7.0	9
馬拉松	93.3	7.6	9
陶斯松	91.9	7.7	9
巴拉松	93.5	7.2	9
賽達松	91.3	6.9	9
滅大松	93.3	7.5	9
普硫松	94.2	7.5	9
愛殺松	93.6	7.9	9
加芬松	92.9	7.9	9
一品松	92.8	8.1	9

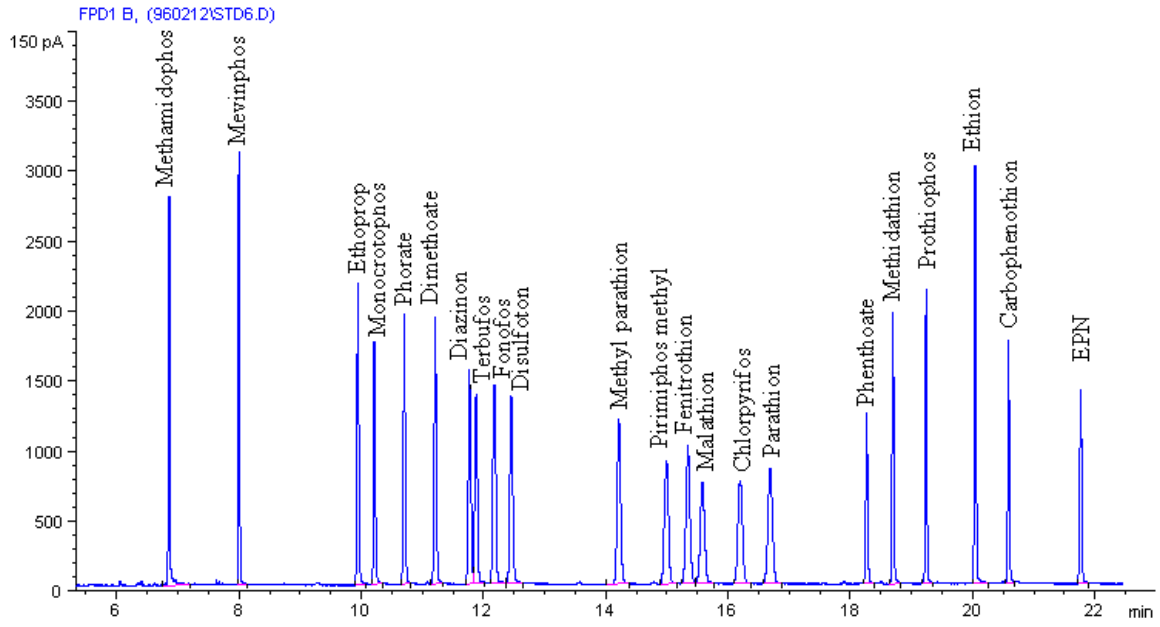
本實驗係以純水 100 mL 添加有機磷農藥標準品 6 μg，以本方法七、(二)1.分析水樣中待測物濃度及計算回收率。

資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所檢測資料。



①濃縮管
②蒸發瓶
③毛細玻璃管
④史耐德管
⑤冷凝管
⑥廢液收集瓶

圖一、K.—D.濃縮裝置圖。



圖二、22 種有機磷農藥在氣相層析儀/火焰光度偵測器之層析圖譜