



## 有機氯農藥檢測方法－氣相層析儀／毛細管柱分析法

中華民國82年1月28日（82）環署檢字第50557號公告

NIEA T206.20T

中華民國100年12月15日環署檢字第1000110041號公告修正為NIEA T206.21C



### 一、方法概要：

已知重量或體積之樣品（液體接近1升或固體約2~30g）經由特定的方法萃取。液體樣品在中性pH值狀態下，使用分液漏斗或連續液體－液體萃取器，以二氯甲烷萃取。固體樣品則使用索氏萃取器、自動索氏萃取器或超音波振盪，以正己烷－丙酮（1：1）或二氯甲烷－丙酮（1：1）溶劑萃取。萃取液再依共萃物基質干擾之特性與待測物之特性，而經不同的淨化程序。淨化萃取液之後，注射1 $\mu$ L之樣品至氣相層析儀中，使用毛細管柱及電子捕捉偵測器測定阿特靈等二十種有機氯農藥的含量。

### 二、適用範圍：

- （一）本方法適用於分析固態和液態基質萃取液中，阿特靈(Aldrin)、蟲必死（ $\alpha$ -、 $\beta$ -和 $\delta$ -BHC）、靈丹（Lindane， $\gamma$ -BHC）、可氯丹（ $\alpha$ -和 $\gamma$ -Chlordane）、滴滴滴（4,4'-DDD）、滴滴依（4,4'-DDE）、滴滴涕（4,4'-DDT）、地特靈（Dieldrin）、安殺番 I（Endosulfan I）、安殺番II（EndosulfanII）、安殺番硫酸鹽（Endosulfan sulfate）、安特靈（Endrin）、安特靈醛（Endrin Aldehyde）、飛佈達（Heptachlor）、環氧飛佈達（HeptachlorEpoxide）、甲氧基達（4,4'-methoxychlor）及毒殺芬（Toxaphene）等二十種有機氯農藥。如需要較高的層析解析度或者待測水樣相當乾淨，或者已參照本方法進行一次或多次淨化步驟所得之萃取液時，建議使用窄口管柱（0.25~0.32mm）進行分析。寬口管柱（0.53mm）則適於含有較複雜的環境或廢棄物基質之分析。本方法的偵測極限如表一（用窄口管柱）及表二（用寬口管柱），所列的偵測極限並非一成不變，會隨樣品中基質之不同而有所差異。表三則列舉不同基質之評估定量極限值。
- （二）使用本方法分析任一或所有待測成分，均應使用不同的兩支管柱加以確認，或至少有其他另一種定性方式加以確認結果。本方法中同時提供第二種氣相層析管柱之分析條件，可作為確認分析結果之用。
- （三）本方法在操作時，嚴格規定必須在對氣相層析儀分析具有經驗之主管或人員的指導下進行，並能對圖譜加以說明。同時每一位分析人員必須具有合於本方法操作結果之能力證明。

### 三、干擾：

- （一）本方法之干擾來源可歸納為三大類：1.受污染之溶劑、試劑或樣品處理用具；2.受污染之氣相層析使用之載流氣體、零件、管柱表面或偵測器表面；3.電子捕捉偵測器能偵測到來自樣品基質之共萃物。遵循一般優良實驗室操作規範，例如分析的各项步驟，包括溶劑的淨化、試劑與樣品處理器具之清洗及儀器之維修保養，可大致避免第一類的干擾。本節所討論的干擾，主要係集中來自於樣品基質所帶來的干擾，及一般的干擾物，尤其是指鄰苯二甲酸酯、有機硫化物、液體及蠟質。來自共萃所產生的干擾，隨樣品的不同，其變異性相當大。本方法提供一般的淨化步驟，某些特定的樣品則需另外淨化步驟處理樣品，以達到確認及定量分析所要求的純度。
- （二）由鄰苯二甲酸酯所產生干擾，是分析有機氯農藥樣品最大的干擾來源。此一成分可利用膠透析淨化法或矽膠淨化法，在樣品分析前加以去除。一般可彈性塑膠器具含有不等量的鄰苯二甲酸酯，在實驗室操作過程中容易被萃取或溶出。如在萃取過程中使用塑膠器具，有可能造成玻璃器具互相污染，尤其是處理沾濕的容器表面。來自鄰苯二甲酸酯的

干擾，可藉由避免使用塑膠器具及檢查各種溶劑及試藥是否含有鄰苯二甲酸酯的存在而減少。因此必要時應進行溶劑、試藥之純化及玻璃器皿之清洗以減少干擾。

- (三) 硫元素之存在會造成大尖峰 (peak)，干擾其後有機氯農藥成分之偵測。可用利用清除硫元素的方法加以去除。由於安特靈醛之回收率會因硫去除步驟而顯著降低，因此該成分必須在硫去除前先定量。
- (四) 蠟質、脂肪及其他高分子量之共萃取物，可經由膠透析淨化法去除。
- (五) 其他種農藥可能是本方法的干擾物，如表三所列的有機磷農藥，可能會與有機氯農藥在使用寬口毛細管柱分離時同時流出。有機磷農藥可以膠滲透析法去除。

#### 四、設備：

- (一) 玻璃器皿：請參見分液漏斗液相－液相萃取法、連續液相－液相萃取法、索氏萃取法、自動索氏萃取法、超音波震盪萃取法、矽膠管柱淨化法、膠滲透淨化法及去硫淨化法中之相關規格。
- (二) K-D (Kuderna-Danish) 裝置
  1. 濃縮管－10mL附有刻度 (KontesK-570050-1025或相似之器皿)。若萃取液貯於濃縮管中，則必須使用玻璃瓶塞以避免濃縮液蒸發。
  2. 蒸發瓶－500mL (KontesK-570001-500或相似之器皿)，可使用彈簧連接至濃縮器上。
  3. 史耐德管柱－三球濃縮管 (KontesK-503000-0121或相似之玻璃器皿)。
  4. 彈簧、連接夾－0.5英吋彈簧 (KontesK-662750或相似物)，或任何其他相似之固定器具，例如：標準型連接夾 (Kontes673500或相似物)。
  5. 沸石－10/40網孔 (mesh) (矽膠石或相似物)。使用前，先以烘箱400°C烘烤30分鐘或使用索氏萃取器以二氯甲烷萃取之。
- (三) 氣相層析儀－氣相層析分析系統必須兼具管端 (on-column)，分流－非分流式注射系統及其他相關附件，包括注射針、分析管柱、氣體、電子捕捉偵測器、記錄／積分器或數據處理系統。
  1. 窄口式管柱
    - (1) 管柱1－30m×0.25或0.32mm內徑之熔矽毛細管柱，內覆SE-54 (DB-5或相似管柱)，膜厚度為1µm。
    - (2) 管柱2－30m×0.25mm內徑之熔矽毛細管柱，內覆35%酚甲基聚矽 (Phenylmethylpolysiloxane) (DB-608, SPB-608或相似管柱)，包覆厚度為25µm，膜厚度為1µm。
    - (3) 窄口式管柱應裝置於分流－非分流式注射系統。
  2. 寬口式管柱
    - (1) 管柱1－30m×0.53mm內徑之熔矽毛細管柱，內覆35%酚甲基聚矽 (DB-608, SPB-608, RTx-35或相似管柱)，膜厚度為0.5µm或0.83µm。
    - (2) 管柱2－30m×0.53mm內徑之熔矽毛細管柱，內覆50%酚甲基聚矽 (DB-1701或相似管柱)，膜厚度為1.0µm。
    - (3) 管柱3－30m×0.53mm內徑之熔矽毛細管柱，內覆SE-54 (DB-5, SPB-5, RTx-5或相似管柱)，膜厚度為1.5µm。
    - (4) 寬口式管柱應可裝置於1/4英吋注射系統，並具有特別為上述管柱設計之去活性襯墊。
- (四) 氣相層析儀注射系統為重要部分，尤其在分析滴滴涕及安特靈時，受到污染或具化學活性或過高溫之注射器均可能導致待測物裂解 (degradation)，安特靈及滴滴涕會裂解成安特靈醛、安特靈酮、滴滴涕或滴滴依。如有此情形發生，必需清洗注射部並去活性，

同時將管柱前端之至少0.5m段折斷。如有必要應檢查注射器溫度並降溫至205°C。若使用包覆式(ambient)管端注射器，則上述情形不易發生。

## (五) 氣相層析儀之分析條件

### 1. 窄口管柱

#### (1) 管柱1：

載流氣體(氦氣)：16psi

注射部溫度：255°C

偵測器溫度：300°C

最初溫度：100°C，保持2分鐘

升溫設定：100°C至160°C，以每分鐘15°C升溫；160°C至270°C以每分鐘5°C升溫。

最後溫度：270°C

#### (2) 管柱2：

載流氣體(氦氣)：20psi

注射部溫度：255°C

偵測器溫度：300°C

最初溫度：160°C，保持2分鐘

升溫設定：160°C至290°C，以每分鐘5°C升溫。

最後溫度：290°C，保持1分鐘

(3) 表一列舉使用本方法分有機氯農藥所得到之滯留時間及方法偵測極限值。圖一至圖五則為使用DB-5窄口毛細管柱分離上述化合物典型的層析圖譜。

### 2. 寬口管柱

#### (1) 管柱1及管柱2

載流氣體(氦氣)：5-7mL/min

輔助氣體〔氫氣／甲烷(95：5或90：10)或氦氣〕：30mL/min

注射部溫度：255°C

偵測器溫度：290°C

最初溫度：150°C，保持0.5分鐘

升溫設定：150°C至270°C，以每分鐘5°C升溫。

最後溫度：270°C，保持10分鐘

#### (2) 管柱3：

載流氣體(氦氣)：6mL/min

輔助氣體〔氫氣／甲烷(95：5或90：10)或氦氣〕：30mL/min

注射部溫度：205°C

偵測器溫度：290°C

最初溫度：140°C，保持2分鐘

升溫設定：140°C至240°C，以每分鐘10°C升溫，至240°C保持5分鐘；240°C至265°C，以每分鐘5°C升溫。

最後溫度：265°C，保持18分鐘。

(3) 表二列舉使用本方法分析有機氯農藥所得到之滯留時間及方法偵測極限值。

- 3.其他管柱—本節所列舉之管柱均為發展本方法相關數據所使用之管柱，上述管柱均可分析有機氯農藥。但此規格並非限制各實驗室不得使用其他類似之管柱。實驗室可使用其他類似之毛細管柱，只要有完整的書面資料證明其適用性（例如：層析圖譜的解析度，待測成分之裂解狀況及方法偵測極限等）可相等於或優於本方法所推薦之毛細管柱。

## 五、試劑

- (一) 所有測試分析過程均必須使用試藥級或殘量級之化學試藥，除非有特別聲明。主要目的在確保所有試藥均符合美國化學會分析試劑委員會所訂之規範。其他級次的試藥亦可使用，只要能提出證明，該等試藥純度夠高且不會影響定量之準確性即可。
- (二) 不含有機物之試劑水。
- (三) 溶劑與試藥：請參閱分液漏斗液相—液相萃取法、連續液相—液相萃取法、索氏萃取法、自動索氏萃取法、超音波震盪萃取法、矽膠管柱淨化法、膠滲透淨化法、和去硫淨化法中所述：正己烷、乙醚、二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯及異辛烷（2，2，4—三甲基戊烷）。所有溶劑均應為殘量級或相等級次之試劑，每一批次溶劑均應分析確定不含有鄰苯二甲酸酯之干擾。
- (四) 矽膠PR級（100—120網孔）—使用前，以130°C至140°C活化至少16小時。加水（3.3%重量比）去除活性並平衡至少1小時。可棄式矽膠吸附管（LC-Silica或相似物），每支1g重，可用以取代去活性之矽膠。
- (五) 儲備標準溶液：
- 1.以天平秤取0.1000±0.0010g之已知參考物質溶於異辛烷或正己烷溶劑，並稀釋於100mL之量瓶中，以製備1000mg/L之儲備標準溶液。如參考物質之純度證實大於96%以上時，其重量可不校正而直接計算儲備標準溶液之濃度。一般市售之儲備標準溶液如經廠商或另一來源之標準品予以確認亦可使用。
  - 2.β-BHC及地特靈無法完全溶於異辛烷中，可使用丙酮或甲苯溶劑製備上述化合物之儲備標準溶液。
  - 3.將上述儲備標準溶液移至有鐵氟龍內襯螺旋蓋之瓶中，以4°C冷藏避光貯存之。此儲備標準溶液必須經常檢核是否有裂解或揮發情形發生，尤其是欲由此溶液來製備標準溶液。
  - 4.儲備標準溶液經6個月後必須更換，如確認濃度有問題時亦同。
- (六) 標準溶液：
- 1.每一待測物至少需製備成三種不同濃度之標準溶液，可從儲備標準溶液加異辛烷稀釋而製備。其中一種濃度應接近但高於方法偵測極限。其他濃度可依真實樣品之濃度或氣相層析儀之操作範圍加以選擇。
  - 2.標準溶液經兩個月或經確認濃度有誤時即應更換。
  - 3.使用新的35%酚甲基聚矽管柱可同時分離各種待測物，但如使用其他管柱或使用過的35%酚甲基聚矽管柱，某些待測物會同時被分離出（即尖峰重疊）。此時必需對此類待測物，以單一組成配置成兩種標準混合溶液，消除可能存在之解析度或定量上的困擾。表九列舉本方法所建議的兩種標準混合溶液和其最低濃度。
- (七) 內標準品（如使用內標檢量）：
- 1.使用本方法時，分析人員必須選擇一種或多種內標準品，且其化學性質必須類似待測物成分。分析人員必須同時證明該內標準品不受方法或基質干擾。本方法建議五氯硝基苯（Pentachloronitrobenzene）作為內標準品。
  - 2.參見（五）、（六）節所述，製備各待測物至少三種不同濃度之標準溶液。
  - 3.在每一標準溶液中，添加已知量之一種或多種內標準品。
- (八) 擬似標準品（Surrogate standards）：分析人員為監測萃取系統、淨化系統即本方法對不同基質之效率時，可在每一樣品、標準品及不含有機物之空白試劑水中添加有機氯擬似

標準品。由於GC/ECD分析較GC/MS分析所受之干擾為多，故當有干擾產生時，有必要使用第二種擬似標準品，十氯聯苯（Decachlorobiphenyl）可為第一種擬似標準品，如有可能儘量採用。不過回收率過低或十氯聯苯受到干擾，則四氯間二甲基苯（2,4,5,6-tetrachloro-m-xylene）可被評估作為第二種選擇。如兩種擬似標準品之回收率均超過管制標準則必須採取修正步驟〔參閱九、（三）節〕

## 六、採樣及保存：

- （一）採樣容器先以清潔劑清洗及水沖洗後，再以甲醇（或異丙醇）潤濕。樣品容器材質需為玻璃或鐵氟龍，附有鐵氟龍襯墊之螺旋蓋。
- （二）萃取液必須冷藏並於40天內完成分析。

## 七、步驟

流程圖見附錄，各步驟詳述如下：

### （一）萃取：

1. 一般而言水樣萃取是在中性pH值下，以二氯甲烷為溶劑，使用分液漏斗液相—液相萃取法或以連續式液相—液相萃取法萃取之。固體樣品之萃取則以正己烷—丙酮（1：1）（註1）利用索氏萃取法、自動索氏萃取法或超音波震盪萃取法萃取之。
2. 添加樣品分析係針對任一種不同來源之樣品，為確認其所選擇萃取方法是否適當之步驟。每一個樣品必須添加待測成分以決定該樣品之回收率及偵測極限。
  - （1）水樣之添加必須在萃取前才添加適量溶於甲醇之農藥成分。添加後充分混合樣品1至2分鐘。如樣品中未偵測到農藥或偵測到其濃度為背景濃度之2~5倍，則一般的添加濃度為1~10µg/L。
  - （2）土壤樣品之添加必須添加適量溶於甲醇之農藥至固體樣品中。添加前固體樣品要先溼潤到至少含20%水分，再用玻璃棒混合均勻。萃取前必須讓固體在室溫下與添加物平衡至少一小時後，再將添加後的整個樣品轉移至濾筒（thimble）中，以索氏萃取法、自動索氏萃取法或超音波震盪法萃取之。

### （二）淨化／分離：

1. 對相當純淨之樣品，基質淨化過程可能不需要，但大多數環境及廢棄物樣品之萃取法，在分析前均需先行處理。至於選擇何種淨化步驟，則視樣品的特性及對分析數據要求的程度而定。本節將對一般樣品萃取液之淨化步驟加以說明。
2. 如果樣品含生物基質，或含有高分子量成分，則建議使用膠滲透淨化法。
3. 如樣品中同時含有多氯聯苯及農藥成分，建議使用矽膠管柱淨化法分離多氯聯苯成分。
4. 如僅需測定農藥成分，則建議以矽酸鎂管柱淨化法或矽膠管柱淨化法淨化之。
5. 硫元素可能出現於某些底泥及工業廢棄物中，會干擾電子捕捉偵測器對部分農藥之偵測，可遵照去硫淨化法所述作硫淨化處理。

### （三）檢量線建立：

1. 參考氣相層析法選擇適當的檢量方法。使用表一及表二之資料作為指引，選擇檢量線中之最低點。
2. 檢量方法可以使用內標法或外標法。詳細檢量程序請參見氣相層析法之說明。
3. 由於某些農藥可能在任一管柱分離時，同時被沖提（elute），為減少此種困擾，必須使用兩種標準混合溶液（見表九）。表九中同時列舉了每一待測成分之最低濃度值。本方法所使用之GC/ECD裝置均能偵測到表九中所列之最低濃度。
4. 由於注入GC/ECD分析之農藥標準溶液濃度均相當低，如氣相層析儀未使用達一天時，管柱吸附問題可能造成困擾。因此該氣相層析儀管柱在使用前，必須先注入較中

濃度高約20倍之有機氯農藥標準品，以堵蓋管柱中之活性位置而達去活性之目的。此一步驟必須在開始分析前或每日校正前先行操作（註2）。

#### （四）儀器測定

- 1.參照氣相層析法，如使用內標法時，在注射樣品前先行加入10 $\mu$ L之內標準品至待測樣品液中。
- 2.按照氣相層析法之分析程序操作：適當的稀釋、建立每日滯留時間容許偏差範圍及確認條件。本方法建議每分析20個樣品應分析1個中濃度之標準品（請參見九、（三）、4節）。
- 3.圖一至圖五為本方法使用D B-5窄口分離管柱所得到的典型層析圖譜。
- 4.記錄樣品注入體積及分析結果（可使用尖峰面積或高度）。
- 5.如尖峰訊號小於基線雜訊之2.5倍，此時定量結果的適用性令人存疑。分析人員應查詢樣品之來源及分析結果之用途，決定樣品是否要再進一步濃縮。
- 6.如尖峰訊號超過檢量之範圍，則必須稀釋待測物溶液並重新分析。

### 八、結果處理：

- （一）確認混合物（例如毒殺芬）係以其特定之滯留時間或圖形加以辨識；而定量方式則係以該待測物特性尖峰下之面積，與使用內標或外標檢量程序中相關標準溶液在相同滯留時間及圖形下的面積，互作比較而得。
- （二）由比較樣品分析圖譜尖峰之滯留時間，確認樣品中之待測物成分。滯留時間容許範圍，係以測定7~10次連續注射所得到之滯留時間變動求得（見表五及表六）。本方法建議之容許範圍，係以多次測定所得之滯留時間的標準偏差乘以3計算而得。
- （三）待測物之定量係基於下列原則：1.在樣品萃取液及標準溶液中，待測物均在電子捕捉偵測器的線性濃度範圍中；2.在樣品萃取液及標準溶液中，待測物在電子捕捉偵測器所產生的訊號與滯留時間容許範圍之信號寬度（即各成分特定尖峰面積）呈線性關係。必須慎重選擇基線，使各成分特性尖峰下的面積，均可經由計算而得到。
- （四）如各成分之確認或定量工作，由於受到干擾影響（例如，尖峰過寬，尖峰呈圓胖型或基線不穩），此時需將萃取液予以淨化或更換毛細管柱或更換偵測器。以另一同類型的儀器重新分析樣品，以判別問題是否來自儀器或樣品本身。樣品淨化步驟可參見七、（二）節說明。
- （五）多成分之分析之定量：
  - 1.目標：殘餘物如為兩種或多種成分的混合物，通常對分析會造成困擾。如發現此種成分的存在，例如，毒殺芬及滴滴涕，會使定量工作變得相當困難。以下各節即針對毒殺芬、可氯丹、滴滴涕及BHC各成分之處理方式提供建議。
  - 2.毒殺芬：毒殺芬或史哲苯（Strobane）之定量工作相當困難，但仍可得到合理的準確度。計算GC/ECD中毒殺芬的濃度有以下方式：
    - （a）調整樣品的體積大小使得毒殺芬之主要尖峰為全信號（Full-Scaledetection）的10~70%；
    - （b）注射毒殺芬標準品，其濃度預估在樣品的 $\pm 10$ ng以內；（c）利用毒殺芬圖譜的五支主要尖峰或全部尖峰的面積予以定量。
      - （1）要測量全面積，必須要描繪毒殺芬標準品及樣品圖譜各尖峰末端的基線。此時可利用標準品圖譜中尖峰凹處作為參考。事實上，此一操作方式在真正使用上會相當困難，因為樣品與標準品圖譜中，各尖峰的相對高度及寬度有時無法很明確的辨認。
      - （2）一系列的毒殺芬殘餘物利用樣品總尖峰面積與標準品總面積相對比，另外也有只利用最後四支尖峰相比對的作法。由兩種做法所得結果的一致性，可證明第

二種的定量方法，可使用在樣品中，如其毒殺芬層析圖譜中較早分離出來的成分，有其他物質的干擾，比如說滴滴涕。

3. 可氯丹是一種由至少11種主要成分及30種以上之次要成分所組成的化合物。順式—及反式—可氯丹（ $\alpha$ 及 $\gamma$ ）為可氯丹的主要成分，但其組成的確實百分率，目前尚未定論，其組成亦隨批次而不同。
  - (1) 殘餘之可氯丹在氣相層析儀中的圖譜，可能與標準品的圖譜大不相同，這完全取決於樣品基質及其來源，殘餘之可氯丹幾乎可為下列化合物之混合物：如工業用可氯丹，植物及／和動物之代謝物，或與因暴露於自然環境如水或日照所導致的裂解產物。
  - (2) 當殘餘的可氯丹與工業級可氯丹不太類似，且具有可供確認之尖峰圖形時，可個別參照適當的標準樣品如 $\alpha$ -可氯丹， $\gamma$ -可氯丹及飛佈達，以定量其殘餘量，並報告各個可氯丹之殘餘量。
  - (3) 當殘餘可氯丹的氣相層析圖譜與工業級可氯丹的氣相層析圖譜不類似時，分析人員可利用可氯丹圖譜五支主要尖峰面積或總面積加以比較定量。如果環氧飛佈達尖峰面積相當小，則可併入可氯丹中一起計算定量。如果飛佈達及／或環氧飛佈達超出比例，則分別計算個別的面積並自總面積中扣除個別面積，以修正可氯丹面積。〔注意：環氧十達（octachlorepoxyde）成分是可氯丹的代謝產物，在非極性的氣相層析儀管柱中，很容易被誤認為環氧飛佈達成分。〕
  - (4) 計算可氯丹圖譜總面積的方式如八、（五）、2.節計算毒殺芬之方式。注射定量之工業級可氯丹標準品，其所產生氣相層析圖譜中，主要尖峰會與樣品層析圖譜中的主要尖峰大小相同。
4. 六氯環己烷（BHC）：工業級的BHC是一種具有奶油色，非晶型的固體，並帶有特殊的泥土味。主要係由六種化學性質相異之同分異構物構成的混合物，及一種或多種七氯環己烷（heptachlorocyclohexanes）與十氯環己烷（octachlorocyclohexanes）。商業級BHC中各個同分異構物的成分比例變化非常大。其定量方式係以個別之同分異構物（ $\alpha$ ， $\beta$ ， $\gamma$ 與 $\delta$ ）與其標準品比對之。

## 九、品質管制：

- （一）樣品萃取之品質管制步驟，請參考有機物的萃取與樣品製備法及各萃取方法中品質管制說明；如有進行樣品淨化步驟，則請參照各特定淨化方法中品質管制說明。
- （二）如注射部或管柱前端受到樣品注射所殘餘之高沸點成分的污染，則滴滴涕及安特靈在注射部很容易裂解。此時可藉由注射一個中濃度僅含有4,4'-DDT及安特靈成份之標準溶液來檢查，視4,4'-DDT之裂解產物（為4,4'-DDE及4,4'-DDD）與安特靈之裂解產物（為安特靈酮及安特靈醛）。如任一種成份裂解程度超超過20%，則在檢查步驟前必須採行修正措施（請參見氣相層析法及四、四節），計算裂解百分率公式如下：

$$4,4' - \text{DDT 裂解} \% = \frac{\text{總DDT裂解尖峰面積 (DDE + DDD)}}{\text{尖峰面積 (DDT + DDE + DDD)}} \times 100$$

$$\text{安特靈裂解} \% = \frac{\text{總安特靈裂解尖峰面積 (安特靈醛 + 安特靈酮)}}{\text{尖峰面積 (安特靈 + 安特靈醛 + 安特靈酮)}} \times 100$$

- （三）有關進行氣相層析系統操作時之強制性品質管制步驟，請參考氣相層析法，以下各步驟係建議採行之額外的品質管制步驟。

1. 品質管制參考樣品的濃度（氣相層析法），應包含所有待測有機氯農藥且濃度為10 $\mu\text{g/L}$ 。如本方法僅用於測定可氯丹或毒殺芬，則該品質管制參考樣品應包含最具代表性多成分之混合物，其濃度為50mg/L丙酮溶液。品質管制參考樣品的分析頻率為每20個樣品須操作1個，或每批次如少於20個樣品則應分析1個。如任何品質管制樣品中的化合物其回收率低於80%或高於120%確認值時，可判斷該實驗室在操作上有缺失。此缺失必須立即改進，同時必須再行製備新的標準溶液並重新分析之。

2. 計算所有樣品、空白及添加樣品中擬似標準品之回收率，視其回收率是否在限制範圍中（此限制範圍係指氣相層析法中所說明之品質管制步驟所建立者）。如回收率不在範圍內，則須進行下列步驟：
    - (1) 首先檢核計算過程中是否有錯誤，不論是計算擬似標準品或內標準品，同時檢查儀器之功能。
    - (2) 如果問題來自上述錯誤，則重新計算數據及／或重新分析該萃取液。
    - (3) 如重新分析重新萃取過的樣品，證實錯誤均不是來自上述問題中，則註明該數據為估計濃度。
  3. 滴滴涕及安特靈成分是否裂解，應在樣品分析前先測定。如任一成分之裂解情形超過15%時，均應立即進行注射部的維修及重做檢量工作。（請參見九、（二）節）
  4. 每20個樣品分析後，必須分析1個中濃度之標準溶液，作為檢量線檢核之用。對於多濃度的檢量曲線，該中濃度檢量溶液測得之感應因子，應在平均值±30%之內。如該感應因子值在±30%之外時，實驗室應立即停止分析，清理注射部，更換橡皮墊片並重新校正整個系統。
  5. 不論何時如使用內標準品定量法，該內標準品必須經過確認至可以接受的範圍。內標準品尖峰的面積，應不大於製作檢量線時內，標準品之平均面積的±50%。如內標準品尖峰面積超出此範圍，則所有不符合品質管制規定之樣品均應重新分析。
- (四) GC/MS確認程序：任何經過兩支不同管柱確認過之化合物，如其濃度達到該實驗室GC/MS之一般偵測極限，均應同時以GC/MS作進一步的確認。
1. 通常GC/MS測定均要求的最後萃取液中，任一單獨成份之濃度至少在10ng/μL以上。
  2. 農藥萃取液及相關的空白分析，應按照半揮發性有機物檢驗方法第7.節所述以GC/MS測定之。
  3. 由鹼／中性- 酸萃取液（真實樣品或空白樣品）之GC/MS分析來確認結果。然而如各化合物濃度已相當高，但仍無法自鹼／中性- 酸萃取液中偵測到，則必須利用GC/MS分析農藥萃取液。
  4. 品質管制參考標準樣品必須利用GC/MS分析。品質管制參考標準樣品之濃度，需足以讓GC/MS來確認GC/ECD所偵測到的各種農藥。
- (五) 任何分析凡是應用到矽膠管柱淨化步驟者，必須注意各分離部分之再現性。每批樣品之變異性可能導致有機氯農藥在矽膠中分佈比例之不同。如某一成分出現在不同的分離部分時，則必須將不同部分中之濃度相加，並將不同部分最終體積加以修正。至於各成分在預期出現的分離部分中何時終止，使其偏差小於總濃度的5%，則完全由分析人員來決定。

## 十、精密度與準確度：

- (一) 表一及表二所列舉之方法偵測極限（MDL）值，是以不含有機成分之試劑水及沙質土壤分析所得之結果。實際從事方法偵測極限之測定時，會與偵測器之特性、來自儀器中之電子雜訊及基質干擾有關。
- (二) 本方法曾經單一實驗室測試，使用淨化過之正己烷、液體及土壤廢棄物萃取液，添加三種不同濃度之待測化合物成分，結果發現單一分析人員的精密度、整體的精密度及準確度，與添加之濃度及基質形式有關，表七及表八列舉單一實驗室方法確認之結果。
- (三) 按照本方法操作所得之準確度及精密度，取決於樣品之基質、前處理技術、淨化步驟及採用的檢量程序。

註1：正己烷-丙酮（1：1）對有機氯農藥及廢棄物基質之分析為相當有效的萃取溶劑。現行超音波震盪萃取法中所建議使用之溶劑為二氯甲烷-丙酮（1：1）溶劑。

註2：某些待測物（包括阿特靈在內）按照本節指示操作時會發現其存在，因此在分析任何標準品或樣品前均必須先行分析空白樣品以驗證之。

## 十一、參考文獻

- (一) U.S EPA, Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls by Gas Chromatography: Capillary Column Technique, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8081, Nov. 1990.
- (二) U.S EPA, Organic Extraction and Sample Preparation., Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3500, Nov. 1990.
- (三) U.S EPA, Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3510, Nov. 1990.
- (四) U.S EPA, Continuous Liquid-Liquid Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3520, Nov. 1990.
- (五) U.S EPA, Soxhlet Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3540, Nov. 1990.
- (六) U.S EPA, Automated Soxhlet Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3541, Nov. 1990.
- (七) U.S EPA, Ultrasonic Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3550, Nov. 1990.
- (八) U.S EPA, Waste Dilution, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3580, Nov. 1990.
- (九) U.S EPA, Cleanup, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3600, Nov. 1990.
- (十) U.S EPA, Florisil Column Cleanup, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3620, Nov. 1990.
- (十一) U.S EPA, Silica Gel Cleanup, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3630, Nov. 1990.
- (十二) U.S EPA, Gel-Permeation Cleanup, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3640, Nov. 1990.
- (十三) U.S EPA, Sulfur Cleanup, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3660, Nov. 1990.
- (十四) U.S EPA, Gas Chromatography, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8000, Nov. 1990.
- (十五) U.S. EPA, Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS): Capillary Column Technique, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8270, Nov. 1990.

資料來源：U.S EPA, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8081, Nov. 1990.

表一 使用窄口式毛細管柱分析有機氯農藥之氣相層析滯留時間及方法偵測極限

化合物名稱	滯留時間 (分鐘)		液體(註1) 方法偵測極限(註2) (µg/L)	土壤(註1) 方法偵測極限 (µg/kg)
	管柱1 (註3)	管柱1 (註4)		
<b>Aldrin</b>	14.51	14.70	0.034	2.2
<b>α-BHC</b>	11.43	10.94	0.035	1.9
<b>β-BHC</b>	12.59	11.51	0.023	3.3
<b>δ-BHC</b>	13.69	12.20	0.024	1.1
<b>γ-BHC (Lindane)</b>	12.46	11.71	0.025	2.0
<b>α-Chlordane</b>				
<b>γ-Chlordane</b>	17.34	17.02	0.037	1.5
<b>4,4'-DDD</b>	21.67	20.11	0.050	4.2
<b>4,4'-DDE</b>	19.09	18.30	0.058	2.5
<b>4,4'-DDT</b>	23.13	21.84	0.081	3.6
<b>Dieldrin</b>	19.67	18.74	0.044	NA

<b>EndosulfanI</b>	18.27	17.62	0.030	2.1
<b>EndosulfanII</b>	22.17	20.11	0.040	2.4
<b>Endosulfansulfate</b>	24.45	21.84	0.035	3.6
<b>Endrin</b>	21.37	19.73	0.039	3.6
<b>Endrinaldehyde</b>	23.78	20.85	0.050	1.6
<b>Heptachlor</b>	13.41	13.59	0.040	2.0
<b>Heptachlorepoide</b>	16.62	16.05	0.032	2.1
<b>4,4'-Methoxychlor</b>	28.65	24.43	NA	NA
<b>Toxaphene</b>	MR	MR	0.086	5.7

註1：液體＝不含有機物之試劑水  
 土壤＝沙質土壤  
 MR＝多尖峰訊號  
 NA＝數據無法使用

註2：方法偵測極限是每一種基質經重複分析7次，且經過完整的分析過程（萃取矽膠淨化及GC/ECD分析）而得，其值＝ $t(n-1,0.99) \times SD$ ，其中 $t(n-1,0.99)$ 取自在99%可信賴度區間時之t值及當自由度等於n-1時之標準偏差值，而SD則為7次重覆分析之標準偏差。

註3：30mX0.25 $\mu$ mDB608熔矽毛細管柱（1 $\mu$ m厚度）。

註4：30mX0.25 $\mu$ mDB5熔矽毛細管柱（1 $\mu$ m厚度）。

表二 使用寬口式毛細管柱分析有機氯農藥之氣相層析滯留時間及方法偵測極限

化合物名稱	滯留時間（分鐘）		水中(註1) 方法偵測極限(註2) ( $\mu$ g/L)	土壤中(註1) 方法偵測極限 ( $\mu$ g/kg)
	DB608 管柱1 (註3)	DB1701 管柱1 (註3)		
<b>Aldrin</b>	11.84	12.50	0.034	2.2
<b><math>\alpha</math>-BHC</b>	8.14	9.46	0.035	1.9
<b><math>\beta</math>-BHC</b>	9.86	13.58	0.023	3.3
<b><math>\delta</math>-BHC</b>	11.20	14.39	0.024	1.1
<b><math>\gamma</math>-BHC (Lindane)</b>	9.52	10.84	0.025	2.0
<b><math>\alpha</math>-Chlordane</b>	15.24	16.48	0.008	
<b><math>\gamma</math>-Chlordane</b>	14.63	16.20	0.037	1.5
<b>4,4'-DDD</b>	18.43	19.56	0.050	4.2
<b>4,4'-DDE</b>	16.34	16.76	0.058	2.5
<b>4,4'-DDT</b>	19.48	20.10	0.081	3.6
<b>Dieldrin</b>	16.41	17.32	0.044	NA
<b>EndosulfanI</b>	15.25	15.96	0.030	2.1
<b>EndosulfanII</b>	18.45	19.72	0.040	2.4
<b>Endosulfansulfate</b>	20.21	22.36	0.035	3.6
<b>Endrin</b>	17.80	18.06	0.039	3.6
<b>Endrinaldehyde</b>	19.72	21.18	0.050	1.6
<b>Heptachlor</b>	10.66	11.56	0.040	2.0
<b>Heptachlorepoide</b>	13.97	15.03	0.032	2.1
<b>4,4'-Methoxychlor</b>	22.80	22.34	0.086	5.7
<b>Toxaphene</b>	MR	MR	NA	NA

註1：液體＝不含有機物之試劑水  
 土壤＝沙質土壤  
 MR＝多尖峰訊號  
 NA＝數據無法使用

註2：方法偵測極限是每一種基質經重複分析7次，且經過完整的分析過程（萃取矽膠淨化及GC/ECD分析）而得，其值= $t(n-1,0.99) \times SD$ ，其中 $t(n-1,0.99)$ 取自在99%可信賴度區間時之t值及當自由度等於n-1時之標準偏差值，而SD則為7次重覆分析之標準偏差。

註3：升溫設定：150°C（保持0.5min）至270°C，升溫速率5°C/min，氦氣初壓為10psi。

表三 不同基質中定量極限評估值（EQL）（註1）

基質	因子（註2）
地下水	10
超音波震盪後以膠滲透層析淨化之低濃度土壤	670
超音波震盪之高濃度土壤與污泥	10,000
非水溶性廢棄物	100,000

註1：樣品之定量極限評估值與基質有關，本表所列舉的EQL值僅供參考，並非一定可以適用。

註2：EQL=[水中方法偵測極限（表一）或（表二）中窄口或寬口管柱值]×[因子(表三)]。對於非水溶液樣品，該因子則是基於濕重。

表四 利用本方法所偵測到之其他農藥滯留時間（min）

待測物	DB-608 管柱	DB1701 管柱
Trifluralin	5.16	8.58
Diallate (isomer1)	7.15	8.05
Diallate (isomer2)	7.42	8.58
PCNB	9.03	9.91
Dichlone	10.80	decomp.
Isodrin	13.47	13.93
Dichlorvos		
Naled		
Prometon		
Propazine		
Atrazine		
Terbuthylazine		
Simazine		
Dichlorofenthion		
Methylchlorphosphos		
Ronnel		

Captan	16.83	17.32
Chlorobenzilate	17.58	18.97
Prometryn		
Ametryn		
Metribuzin		
Terbutryn		
Chlorpyrophos		
Trichlorinate		
Chlorfenvinphos		
Tetrachlorovinphos		
Anilazine		
Cynazine		
Hexazinone		
Captafol	22.51	23.11
Mirex	22.75	23.11
Leptophos		
Coumaphos		

升溫設定：150°C（保持0.5min）至270°C，升溫速率5°C/min，氮氣初壓為10psi。

表五 利用窄口毛細管柱連續10次注射分析有機氯農藥所得到滯留時間的再現性

化合物名稱	滯留時間之再現性 標準偏差 (min) (註1)
$\alpha$ -BHC	0.010
$\beta$ -BHC	0.009
$\gamma$ -BHC	0.011
$\delta$ -BHC	0.011
Heptachlor	0.008
Aldrin	0.009
Heptachlorepoxyde	0.009
$\alpha$ -Chlordane	
$\gamma$ -Chlordane	0.012
EndosulfanI	0.010
4,4'-DDE	0.008
Dieldrin	0.008
Endrin	0.007
EndosulfanII	0.006
4,4'-DDD	0.008
Endrinaldehyde	0.007
Endosulfansulfate	0.008
4,4'-DDT	0.008
4,4'-Methoxychlor	0.007
Toxaphene	0.004-0.006 (註2)

註1：測定次數為10次

註2：以混合成分之3個主要尖峰為計算標準

表六 使用寬口毛細管柱連續10次注射分析有機氯農藥所得滯留時間的再現性

化合物名稱	滯留時間之再現性 標準偏差 (min) (註)	
	DB5	DB608
$\alpha$ -BHC	0.006	0.007
$\beta$ -BHC	0.007	0.008
$\gamma$ -BHC	0.007	0.008
$\delta$ -BHC	0.005	0.006
Heptachlor	0.007	0.008
Aldrin	0.007	0.008
Heptachlorepoide	0.007	0.008
$\alpha$ -Chlordane		
$\gamma$ -Chlordane	0.007	0.009
EndosulfanI	0.007	0.009
4,4'-DDE	0.008	0.007
Dieldrin	0.007	0.009
Endrin	0.008	0.007
EndosulfanII	0.013	0.010
4,4'-DDD	0.013	0.010
Endrinaldehide	0.010	0.010
Endosulfansulfate	0.007	0.010
4,4'-DDT	0.007	0.007
4,4'-Methoxychlor	0.007	0.007

註： 測定次數為9次

表七 使用矽膠管柱淨化有機氯農藥之流洗方式與平均回收率（液體廢棄物No.1萃取液）

化合物名稱	平均回數率±標準偏差（相對標準偏差）（註1，2）			
	第一部份 正己烷 (80mL)	第二部份 正己烷 (50mL)	第三部份 二氯甲烷 (15mL)	總回收率 (%)
$\alpha$ -BHC		57±2.5(4.4)	22±9.2(42)	79±10(13)
$\beta$ -BHC			90±3.1(3.4)	90±3.1(3.4)
$\gamma$ -BHC			90±4.0(4.4)	90±4.0(4.4)
$\delta$ -BHC			90±11(12)	90±11(12)
Heptachlor	90±11(12)			90±11(12)
Aldrin	92±9.2(10)			92±9.2(10)
Heptachlorepoide			89±4.1(4.6)	89±4.1(4.6)
$\alpha$ -Chlordane				
$\gamma$ -Chlordane	85±7.2(8.5)	10±9.2(92)		95±8.0(8.4)
EndosulfanI			88±3.8(4.3)	88±3.8(4.3)
4,4'-DDE	95±16(17)			95±16(17)
Dieldrin			82±4.3(5.3)	82±4.3(5.3)
Endrin			65±3.1(4.7)	65±3.1(4.7)

EndosulfanII			79±7.1(9.0)	79±7.1(9.0)
4,4'-DDD		33±4.0(15)	43±16(37)	76±16(21)
Endrinaldehyde			(註3)	(註3)
Endosulfansulfate			83±4.0(4.8)	84±4.0(4.8)
4,4'-DDT	88±18(21)			88±18(21)
4,4'-Methoxychlor			75±4.6(6.1)	75±4.6(6.1)

註1：上表所列舉之各項數據表示三次重覆分析值±標準偏差，括號內數據表示相對標準偏差

註2：上述之添加量為每淨化管柱2mL萃取液中，添加15,000、30,000及150,000ng之有機氯農藥

註3：表由於干擾無法計算回收率

表八 使用矽膠管柱淨化有機氯農藥之流洗方式與平均回收率

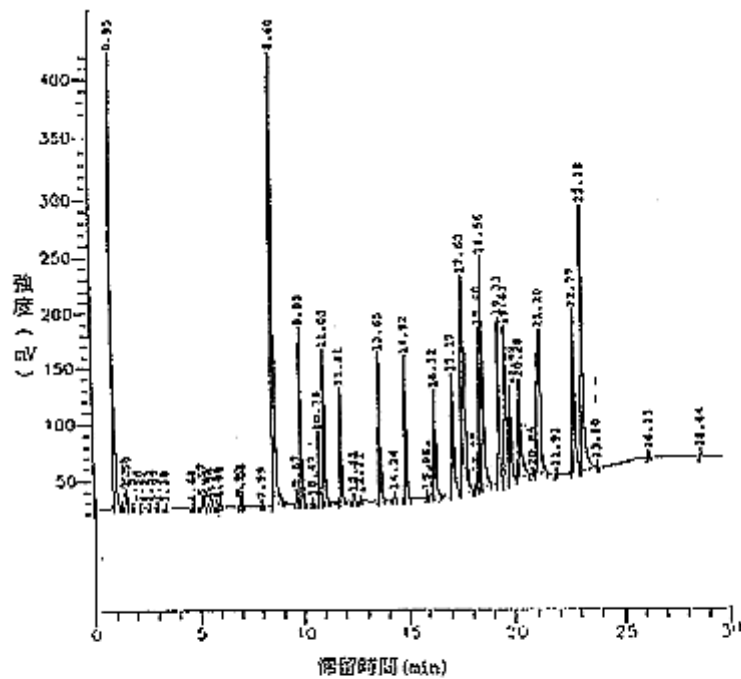
化合物名稱	平均回收率±標準偏差（相對標準偏差）（註1，2）			
	第一部份 正己烷 (80mL)	第二部份 正己烷 (50mL)	第三部份 二氯甲烷 (15mL)	總回收率(%)
$\alpha$ -BHC		55±6.1(11)	20±1.7(8.7)	75±6.0(8.0)
$\beta$ -BHC			94±3.0(3.2)	94±3.0(3.2)
$\gamma$ -BHC			89±4.1(4.6)	89±4.1(4.6)
$\delta$ -BHC			92±5.2(5.6)	92±5.2(5.6)
Heptachlor	70±7.7(11)			70±7.7(11)
Aldrin	65±4.6(7.1)			65±4.6(7.1)
Heptachlorepoxide			91±5.7(6.3)	91±5.7(6.3)
$\alpha$ -Chlordane				
$\gamma$ -Chlordane	71±3.2(4.5)	10±2.0(20)		81±4.9(6.1)
Endosulfan I			88±5.1(5.8)	88±5.1(5.8)
4,4'-DDE	76±7.1(9.3)			76±7.1(9.3)
Dieldrin			85±9.4(11)	85±9.4(11)
Endrin			87±6.4(7.3)	87±6.4(7.3)
EndosulfanII			81±4.5(5.5)	81±4.5(5.5)
4,4'-DDD		36±2.0(5.6)	49±1.2(2.4)	85±3.1(3.6)
Endrinaldehyde			71±9.2(13)	71±9.2(13)
Endosulfansulfate			86±5.0(5.8)	86±5.0(5.8)
4,4'-DDT	61±7.9(13)			61±7.9(13)
4,4'-Methoxychlor			99±17(17)	99±17(17)

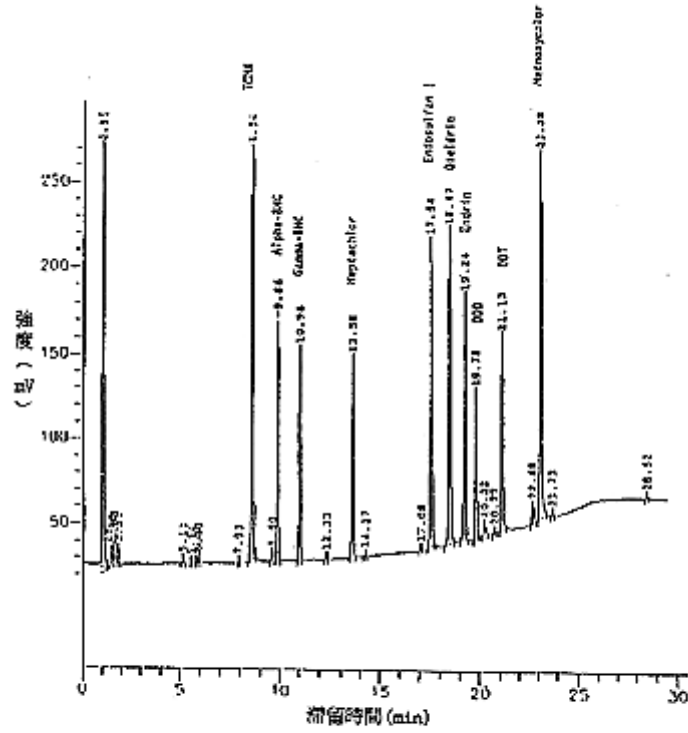
註1：上表所列舉之各項數據表示三次重覆分析值±標準偏差，括號內數據表示相對標準偏差

註2：上述之添加量為每淨化管柱2mL萃取液中，添加3,000、6,000及30,000ng之有機氯農藥

表九 單一成分農藥的個別標準品混合物

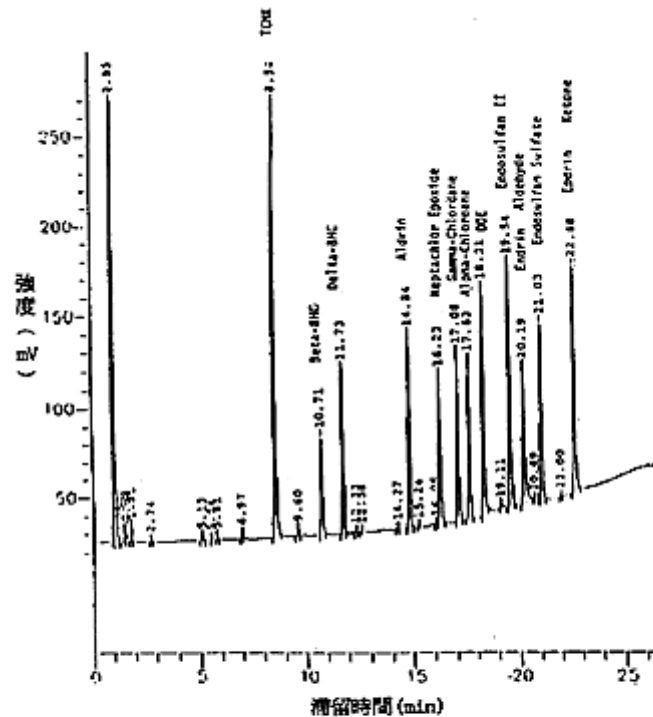
個別標準 混合溶液A	最低濃度 (g/L)	個別標準 混合溶液B	最低濃度 (g/L)
$\alpha$ -BHC	5.0	$\beta$ -BHC	5.0
Heptachlor	5.0	$\delta$ -BHC	5.0
$\gamma$ -BHC	5.0	Aldrin	5.0
EndosulfanI	5.0	Heptachlorepoxide	5.0
Dieldrin	10.0	$\alpha$ -Chlordane	5.0
Endrin	10.0	$\gamma$ -Chlordane	5.0
p,p'-DDD	10.0	p,p'-DDE	10.0
p,p'-DDT	10.0	Endosulfansulfate	10.0
Methoxychlor	50.0	Endrinaldenyde	10.0
Tetrachloro-m-xylene	20.0	Endrinketone	10.0
		EndosulfanII	10.0
		Tetrachloro-m-xylene	20.0





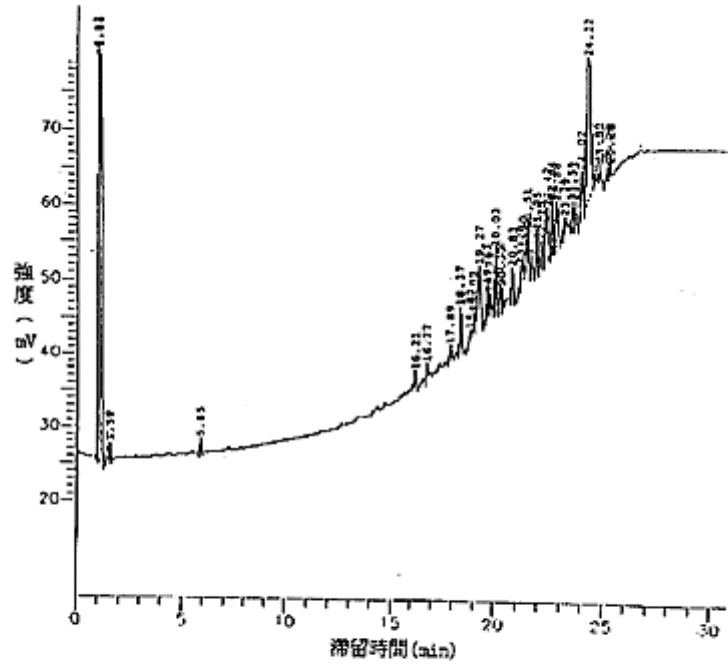
圖二、有機氯農藥個別標準品混合溶液 A 之氣相層析圖譜

分離管柱：30m×0.25mm ID，DB-5  
 升溫設定：100°C (保持 2 分鐘)至 160°C，升溫速率  
 15°C/min，然後以 5°C/min 升溫至 270  
 °C；載流氣體氮氣壓力為 16psi。



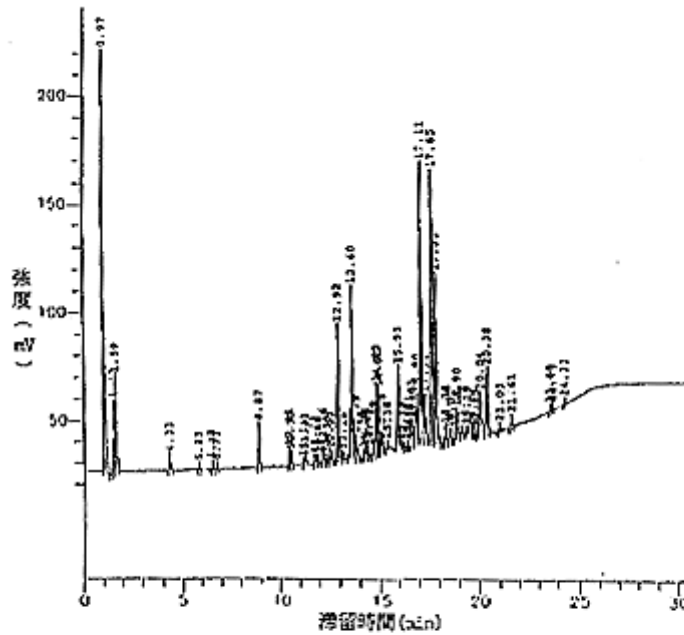
圖三、有機氯農藥個別標準品混合溶液 B 之氣相層析圖譜

分離管柱：30m×0.25mm ID，DB-5  
 升溫設定：100°C (保持 2 分鐘)至 160°C，升溫速率  
 15°C/min，然後以 5°C/min 升溫至 270  
 °C；載流氣體氮氣壓力為 16psi。



圖四、毒殺芬標準品之氣相層析圖譜

分離管柱：30m×0.25mm ID，DB-5  
 升溫設定：100°C (保持 2 分鐘)至 160°C，升溫速率  
 15°C/min，然後以 5°C/min 升溫至 270  
 °C；載流氣體氮氣壓力為 16psi。



圖五、可氣丹標準品之氣相層析圖譜

分離管柱：30m×0.25mm ID，DB-5  
 升溫設定：100°C (保持 2 分鐘)至 160°C，升溫速率  
 15°C/min，然後以 5°C/min 升溫至 270  
 °C；載流氣體氮氣壓力為 16psi。

附錄：使用氣相層析儀／毛細管柱測定有機氯農藥流程圖

