

...

有機氯系除草劑檢測方法－甲基酯化／溴化五氟苄基衍生化／ 氣相層析法

中華民國86年5月22日(86)環署檢字第24559號公告

NIEA R607.20C

中華民國91年3月5日環署檢字第0910014627號公告

修正為NIEA R607.21C

...

一、方法概要

- (一) 本方法提供水、土壤及廢棄物樣品中有機氯酸性除草劑分析之萃取、衍生物製備及氣相層析的條件。對於每一種新型態的樣品，使用添加樣品來確定所選用萃取技術的適當性。本方法亦同時敘述酯類水解的方法，酯化有機氯酸性除草劑利用氫氧化鉀水解後，用溶劑清洗去除其他的有機物質。經酸化後用溶劑將酸態有機氯酸性除草劑萃取出，並利用重氮甲烷(diazomethane)做為衍生劑將其轉變為甲基酯，或以五氟苄甲溴(PFBBr, pentafluorobenzyl bromide)酯化。將多餘的試劑去除後，利用附有電子捕捉偵測器(GC/ECD)、微電量偵測器或電解導電感應偵測器的氣相層析偵測，結果以酸之當量表示之。
- (二) 水樣以乙醚萃取，然後以重氮甲烷或五氟苄甲溴酯化，衍生物以附有電子捕捉偵測器的氣相層析偵測，結果以酸之當量表示。
- (三) 土壤及廢棄物樣品經萃取後，以重氮甲烷或五氟苄甲溴酯化，衍生物以附有電子捕捉偵測器的氣相層析偵測，結果以酸之當量表示之。
- (四) 本方法可用於測定酯態除草劑，並敘述其在水中及土壤萃取液中之水解條件。
- (五) 本方法的靈敏度取決於干擾的程度以及儀器本身之限制。表一之一列出，在沒有干擾的水及土壤基質中，毛細管柱GC/ECD和GC/MS所可獲得的偵測極限，而典型的廢棄物樣品的偵測極限應該會比表中所列之數值更高一些。

二、適用範圍

- (一) 本方法是一種氣相層析法，適用於水、土壤及廢棄物等基質中的某些有機氯酸性除草劑及相關化合物之檢測。以下所列舉的化合物可用此方法分析：

化合物名稱	CAS編號 ^a
2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D)	94-75-7
2,4-二氯苯氧基丁酸(2,4-DB)	94-82-6
2,4,5-三氯酚氧丙酸(2,4,5-TP, Silvex)	93-72-1
2,4,5-三氯酚氧乙酸(2,4,5-T)	93-76-5
得拉本(Dalapon)	75-99-0
2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸(Dicamba)	1918-00-9
2-(2,4-二氯苯甲氧基)丙酸 (Dichloroprop)	120-36-5
達諾殺(Dinoseb)	88-85-7
2-甲基-4-氯苯氧基乙酸(MCPA)	94-74-6
2-(4-氯-2-甲基酚氧基)丙酸(MCPP)	93-65-2
4-硝基酚(4-Nitrophenol)	100-02-1
五氯酚(Pentachlorophenol)	87-86-5

a 化學藥品摘要服務註冊編號(Chemical Abstract Services Registry Number)

- (二) 因為這些化合物被以各種的形態製造及使用(例如:酸、鹽、酯等),所以本方法敘述一水解步驟,可用於在進行分析之前先將酯態除草劑轉化成酸的形態。如此做是因為酯態除草劑在土壤中的半生期通常短於一週。
- (三) 當本方法用於分析不熟悉的樣品時,至少須有另一種額外的定性技術以支持化合物的鑑別結果。本方法描述了第二種層析管柱的分析條件用以確定第一種層析管柱的測量結果。九(四)節提供氣相層析/質譜儀對於化合物鑑別之定性確認的適當準則。
- (四) 表一列出當使用填充管柱氣相層析法時,各種化合物在不含有機物之試劑水中的方法偵測極限,表二為在其他基質中的定量極限估計值(EQL)。
- (五) 表一之一列出當使用毛細管柱氣相層析法時,各種化合物在水及土壤基質中的預估偵測極限。特定廢棄物樣品的偵測極限,可能不同於表中之所列,因其隨著干擾物的性質和樣品基質種類而變化。
- (六) 下列化合物亦可以本方法測定。

化合物名稱	CAS編號 ^a
亞喜芬 (Acifluorfen)	50594-66-6
本達隆 (Bentazon)	25057-89-0
克攔本 (Chloramben)	133-90-4
2,3,5,6-四氯-對-苯二甲酸二甲酯 (DCPA diacid) ^b	2136-79-0
3,5-二氯苯甲酸 (3,5-Dichlorobenzoic acid)	51-36-5
5-Hydroxydicamba	7600-50-2
畢克攔 (Picloram)	1918-02-1

a 化學藥品摘要服務註冊編號 b 2,3,5,6-四氯-對-苯二甲酸二甲酯之單酸及偶酸代謝物包含在方法範圍內; 單酸代謝物用於確認研究。2,3,5,6-四氯-對-苯二甲酸二甲酯是一種二甲酯。

- (七) 本方法只限熟練於使用氣相層析儀和氣相層析圖判圖技巧的分析員使用,或在其監督指導下操作。每一個分析員皆必須具有產生可接受之結果的能力。
- (八) 僅限有經驗的分析員被允許使用重氮甲烷,因其在使用時可能具有潛在的危害性(此化合物具爆炸性,且為致癌物)。

三、干擾

- (一) 參考方法「氣相層析法 NIEA M102.00T」。
- (二) 溶劑、試劑、玻璃器皿及樣品處理用設備可能會產生污染物，導致結果偏誤或氣相層析圖中的基線升高，因此必須使用相同的條件和步驟分析試劑空白，以確定上述的材料不會造成干擾。
 1. 玻璃器皿必須仔細清洗乾淨，使用過的玻璃器皿應儘速以先前使用的溶劑淋洗乾淨，然後用清潔劑及熱水清洗，再用水及不含有機物的試劑水淋洗，最後以丙酮及殘量級己烷淋洗。晾乾後以鋁箔紙封口放置於乾淨地點，避免污染，使用前再以將要使用的溶劑淋洗容器。
 2. 使用高純度的試劑及溶劑，若需要經全玻璃系統蒸餾以純化溶劑。
- (三) 與樣品一併萃取出的污染物可能形成基質干擾，而此基質干擾的程度隨著廢棄物種類之不同而有相當的差異，完全取決於所採之廢棄物樣品的性質及變異性。
- (四) 有機酸，尤其是含氯的有機酸會對甲基化後之分析造成最直接的干擾。酚類，包含氯酚亦可能會對此程序造成干擾。採用五氟苯甲溴酯化之測定較為靈敏，但也比甲基化更易受有機酸或酚類存在之干擾。
- (五) 鹼性水解及其後鹼性溶液的萃取可移除許多氯化碳氫化合物及鄰苯二甲酸酯類，否則其將會干擾電子捕捉偵測器的偵測。然而，水解可能造成達諾殺 (dinoseb) 的損失。而且如果固體萃取之丙酮仍有任何殘留的話，則會形成醇醛縮合作用 (aldol condensation) 產物。
- (六) 強有機酸除草劑很容易與鹼性物質作用而在分析過程損失，因此玻璃器皿及玻璃棉必須先以酸淋洗，然後以不含有機物之試劑水淋洗至固定 pH 值。硫酸鈉在使用前亦須先以硫酸酸化以避免此種可能性。
- (七) 萃取後的樣品在甲基化前須先乾燥，否則會得到較差的回收率。

四、設備

(一) 氣相層析儀

1. 氣相層析儀，整個分析系統由適合於管端注射 (on-column injections) 或使用毛細管柱時適合於 Grob-type 注射的氣相層析儀，以及所有需要的附屬配備組成，包括偵測器、分析管柱、記錄器、氣體及注射埠。此外建議使用可測量尖峰高度及/或尖峰面積的數據系統。
2. 管柱
 - (1) 填充式管柱
 - (a) 管柱 1a 及 1b：玻璃製，1.8m×4mm (內徑)，填充物為 1.5% SP-2250/1.95% SP-2401 覆於 Supelcoport (100/120 mesh) 或同級品。
 - (b) 管柱 2：玻璃製，1.8 m×4 mm (內徑)，填充物為 5% OV-210 覆於 Gas Chrom Q (100/120 mesh) 或同級品。
 - (c) 管柱 3：玻璃製，1.98 m×2 mm (內徑)，填充物為 0.1% SP-1000 覆於 80/100 mesh Carbopack C 或同級品。
 - (2) 毛細管柱：窄口管柱
 - (a) 基本管柱 1：30 m×0.25 mm，5% phenyl / 95% methyl silicon (DB-5, J&W Scientific，或同級品)，薄膜厚度 0.25 μm。
 - (b) 基本管柱 1a (GC/MS)：30 m×0.32 mm，5% phenyl/95% methyl silicon (DB-5, J&W Scientific，或同級品)，薄膜厚度 1 μm。
 - (c) 管柱 2：30 m×0.25 mm，35% phenyl methyl polysiloxane (DB-608, J&W Scientific，或同級品)，薄膜厚度 1 μm。

(d)確認管柱：30 m × 0.25 mm，14% cyanopropyl phenyl silicone (DB-1701, J&W Scientific，或同級品)，薄膜厚度 0.25 μm 。

(3)毛細管柱：寬口管柱

(a)基本管柱：30 m×0.53 mm DB-608 (J&W Scientific或同級品)，薄膜厚度 0.83 μm 。

(b)確認管柱：30 m × 0.53 mm，14% cyanopropyl phenyl silicone (DB-1701, J&W Scientific 或同級品)，薄膜厚度 1.0 μm 。

3.偵測器：電子捕捉偵測器。

(二)濃縮裝置

1.Kuderna-Danish (K-D)裝置

(1)濃縮管：10 mL，具刻度 (Kontes K-570050-1025或同級品)。採用磨砂玻璃塞防止萃液蒸發。

(2)蒸發瓶：500 mL (Kontes K-570001-500 或同級品)，用彈簧或卡夾接合到濃縮管上。

(3)史耐得管 (Snyder column)：大型三球 (Kontes K-503000-0121 或同級品)。

(4)史耐得管 (Snyder column)：小型二球 (Kontes K-569001-0219 或同級品)。

(5)彈簧：1/2 吋 (Kontes K-662750 或同級品)。

(6)溶劑蒸氣回收系統 (Kontes K-545000-1006或 K-547300-0000 或 Ace Glass 6614-30 或同級品)：冷凝管及廢液收集瓶。(註1)

2.減壓濃縮裝置 (Rotary Evaporator)。

(三)重氮甲烷產生器：參考七、(五)節以決定對於某特定應用須採用何種產生重氮甲烷之方法。

1.Diazald 裝備 (Diazald kit)：推薦用於七、(五)1(2)節之程序以產生重氮甲烷 (Aldrich Chemical Co., Cat. No. 210, 025-2 或同級品)。

2.組合兩根 20×150 mm 試管、兩個聚氯丁二烯橡膠 (Neoprene) 塞及一個氮氣源，將橡膠塞鑽孔以容玻璃遞送管穿過，出口端的管子需導入至樣品萃液中以使重氮甲烷形成氣泡穿過樣品萃液。產生器的組合示於圖一，此型式之產生器之使用步驟可參考七 (五)1(1)節。

(四)燒杯：500 mL，厚壁。

(五)漏斗：75 mm 直徑。

(六)分液漏斗：2000、500、125 及 60 mL，具鐵氟龍活栓。

(七)離心瓶：500 mL，Pyrex 1260 或同級品。

(八)錐形燒瓶：250 及 500 mL Pyrex 玻璃製，24/40 的玻璃磨砂接口。

(九)移液管：可丟棄式巴斯德玻璃離移液管 (140 mm × 5 mm 內徑)。

(十)玻璃瓶：10 到 15 mL，琥珀色玻璃，附鐵氟龍墊片的螺旋蓋或有夾壓式密封蓋。

(十一)量瓶：A級，10 mL 至 1000 mL。

(十二)濾紙：直徑 15 cm (Whatman 1 號或同級品)。

(十三)玻璃棉：Pyrex，酸洗過。

(十四)沸石：以二氯甲烷溶劑萃取清洗過，約10/40網目 (碳化矽或同級品)。

(十五)水浴：附環狀同心圓蓋子，能控溫精確至 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以內者。需在抽風櫃中使用。

(十六)天平：分析級，可精確至 0.0001 g。

(十七)離心機。

- (十八) 超音波萃取系統：應使用具鈦尖端之角狀裝置，或可提供相同功能之裝置。擾亂器 (disrupter) 之功率最小須有 300 瓦，而且具有脈衝性能。推薦使用一設計用以減少空泡現象聲音 (cavitation sound) 的裝置。遵照製造商之操作說明，準備擾亂器進行樣品萃取。使用 3/4 英寸的角於樣品中萃取。
- (十九) 聲響盒 (Sonabox)：推薦與上述擾亂器一併使用，以減少空泡現象聲音 (加熱系統：Ultrasonics, Inc., Model 432B 或同級品)。
- (二十) pH 試紙：廣用試紙。
- (二十一) 矽膠淨化管：(Bond Elut™ 或同級品)。
- (二十二) 微量注射針：10 μ L。
- (二十三) 振盪器：Burrell Model 75 或同級品。
- (二十四) 注射器：5 mL。
- (二十五) 乾燥管柱：400 mm \times 20 mm (內徑) 之 Pyrex 玻璃層析管柱，底部填充 Pyrex 玻璃綿及鐵氟龍活栓。(註2)

五、試劑

- (一) 所有檢測時使用的無機化合物必需是試藥級，除非另有說明，否則所有無機試藥，必須符合美國化學會分析試藥委員會所訂定的規格。若需使用其他等級試藥，則在使用前必須確認該試藥的純度足夠高，使檢測結果的準確度不致降低。
- (二) 不含有機物試劑水：方法中所用的不含有機物之試劑水，是指試劑水中干擾物之濃度低於方法中待檢測物之偵測極限，此類試劑水可將自來水經由約450 g 活性碳吸附床去除水中有機物而得，或亦可由純水製造系統製造而得到不含有機物之去離子水。
- (三) 硫酸溶液
 - 1. 硫酸((1:1)(v/v))：將 50 mL 硫酸 (比重1.84) 緩慢加入 50 mL 不含有機物試劑水中。
 - 2. 硫酸((1:3)(v/v))：將 25 mL 硫酸 (比重1.84) 緩慢加入 75 mL 不含有機物試劑水中。
- (四) 鹽酸((1:9)(v/v))：將 1 體積的濃鹽酸加入至 9 倍體積的不含有機物試劑水中。
- (五) 氫氧化鈉溶液，0.1 M：溶解 4 g 氫氧化鈉於不含有機物試劑水中，並定量至 1.0 L。
- (六) 氫氧化鉀溶液，37% 水溶液(w/v)：溶解 37 g 氫氧化鉀顆粒於不含有機物試劑水中，並定量至 100 mL。
- (七) 磷酸緩衝液，0.1 M，pH = 2.5：溶解 12 g 磷酸鈉 (NaH₂PO₄) 於不含有機物試劑水中，並定量至 1.0 L，加磷酸調整 pH 值至 2.5。
- (八) 碳酸鉀，K₂CO₃。
- (九) 五氟苄基溴 (2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl bromide, PFBBr)，C₆F₅CH₂Br：殘量級或同級品。
- (十) 溶劑：所有溶劑必須為殘量級或同級品。
 - 1. 丙酮：殘量級或同級品。
 - 2. 甲醇：殘量級或同級品。
 - 3. 異辛烷：殘量級或同級品。
 - 4. 己烷：殘量級或同級品。
 - 5. 乙醚：殘量級或同級品。須經試紙 (EM Quant 或同級品) 試驗不含過氧化物，試紙上附有去除過氧化物之方法。
 - 6. 二氯甲烷：殘量級或同級品。
 - 7. 甲苯：殘量級或同級品。

8. 卡必醇 (Carbitol, Diethylene glycol monoethyl ether) $C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$: 選用, 用以製造不含酒精之重氮甲烷, 可由 Aldrich Chemical Co. 購得。
- (十一) 硫酸鈉 (粒狀、酸化、無水) : 硫酸鈉置於淺盤中以 $400^\circ C$ 加熱純化4小時, 或用二氯甲烷預洗。若以二氯甲烷預洗硫酸鈉, 則必須同時進行方法空白分析以證明沒有來自硫酸鈉之干擾。硫酸鈉之酸化, 乃是以足量之乙醚混合 100 g 硫酸鈉使成稀泥狀, 且使乙醚恰能蓋過硫酸鈉固體。加入 0.1 mL 濃硫酸並充分混合後, 利用真空除去乙醚。取 1 g 固體與 5 mL 不含有機物之試劑水混和, 測量 pH 值, 其 pH 值須在 4 以下, 然後保存於 $130^\circ C$ 。
- (十二) N-甲基-N-亞硝基-對甲苯磺胺 (N-Methyl-N-nitroso-p-toluenesulfonamide, Diazald) $CH_3C_6H_4SO_2N(CH_3)NO$: 高純度, 可由 Aldrich Chemical Co. 購得或同級品。
- (十三) 矽酸 (Silicic acid), H_2SiO_5 : 層析級, 100 mesh 粉末, 保存於 $130^\circ C$ 。
- (十四) 儲備標準溶液 (1000 mg/L), 可由標準品製備, 或購買經驗證之標準液。
- 儲備標準溶液之製備, 精秤約 0.0100 g 純酸, 以殘量級之丙酮溶解於 10 mL 之量瓶中, 並稀釋定體積至刻度。若以純甲基酯配製儲備標準溶液, 則以 10% 之丙酮/異辛烷 (v/v) 溶解稀釋定體積。為方便分析, 亦可使用較大體積。假如化合物的純度證明在 96% 以上, 則該儲備標準溶液之濃度可直接用其重量計算而不需再經修正。商品化之儲備標準溶液如經其製造商證明, 或經另一獨立不同來源之標準品確認後, 可於任何濃度下使用。
 - 將儲備標準溶液移入有鐵氟龍襯墊片之螺旋蓋或夾壓式密封之玻璃瓶, 保存於 $4^\circ C$ 並避免光照。由於有分解及蒸發之可能, 儲備標準溶液必須經常進行標定, 尤其是在製備檢量線標準液之前。
 - 酸經製成衍生物後所製備之儲備標準溶液必須一年更新一次, 或在經查核標準品檢查發現有問題時即須立即更換。自由酸形態之儲備標準溶液由於其分解較快, 需二個月更新一次, 或在經查核標準品檢查發現有問題時立即更換。
- (十五) 校正標準品: 對於每一個待測物, 以乙醚或己烷稀釋儲備標準溶液製備至少五個濃度之校正標準液。其中一個濃度應接近但稍高於方法偵測極限, 其他的濃度則對應於真實樣品的預期濃度範圍內, 或界定 GC 的工作濃度範圍。校正標準品必須每六個月更新一次, 或在與查核標準品比較發現有問題時立即更新。
- 依七、(五)之步驟, 將每一個自由酸形態之校正標準品, 於 10 mL K-D 濃縮管中製成衍生物。
 - 於每一個製成衍生物之校正標準品中, 加入一或多個已知固定量之內標準品, 並依選用之衍生化方法所指示之溶劑稀釋至定體積。
- (十六) 內標準品添加溶液(若使用內標準法校正): 使用此方法, 分析員需選擇一或多種與待測物相同或類似的內標準品, 且確定內標準品之測量不會受方法或基質干擾。
- 1,4-二溴八氟聯苯 (4,4-dibromooctafluoro - biphenyl, DBOB) 為一有效的內標準品。如果有 DBOB 之干擾存在時, 可採用他種化合物, 例如 1,4-二氯苯 (1,4-dichlorobenzene)。
 - 配製內標準品添加溶液時, 精秤約 0.0025g 之純 DBOB, 以殘量級之丙酮溶解於 10 mL 之量瓶中, 並定體積至刻度。將內標準品添加溶液移入有鐵氟龍襯墊片之螺旋蓋或夾壓式密封蓋之玻璃瓶, 於室溫下保存。於 10 mL 樣品萃液中加入 $10 \mu L$ 之內標準品添加溶液, 使最終內標準品濃度為 $0.25 \mu g/L$ 。如果內標準品之儀器反應與最原始之儀器反應記錄比較, 其變化率超過 20% 時, 則必須更新替換內標準品添加溶液。
 - 對於每一個待測物, 依五、(十五)節所述, 製備至少五個濃度的校正標準溶液。
 - 於每一個標定標準液中加入一已知量之內標準品, 並用己烷稀釋至定體積。
 - 每次進行七、之步驟時, 須分析每一個校正標準液。
- (十七) 擬似標準品: 在每一個樣品、標準品及不含有機物的試劑空白水中添加一至二種的除草劑擬似標準品 (樣品中預期不會出現的除草劑), 以監視萃取、淨化、分析系統的績效及每一種樣品基質之方法有效性。所選的擬似標準品應在本方法之升溫設定的溫

度範圍內沖提出。含氘的類似分析物（Deuterated analogs of analyte）不可用作擬似標準品，因其在氣相層析分析中有同時析出（Coelution）的問題。

1.2,4-二氯苯乙酸（DCAA）為所推薦的擬似標準品。

2.配製擬似標準品添加溶液時，精秤約 0.001 g 之純 DCAA，以殘量級之丙酮溶解於 10 mL 之量瓶中，並定體積至刻度。將擬似標準品添加溶液移入有鐵氟龍襯墊片之螺旋蓋或夾壓式密封蓋之玻璃瓶，保存於室溫下。

在萃取之前，每 1 L 樣品中加入 50 μ L 之擬似標準品添加溶液，使萃液最終擬似標準品濃度為 0.5 mg/L。

（十八）pH 調整溶液

- 1.氫氧化鈉，6M。
- 2.硫酸，6M。

六、採樣與保存

- （一）參考「廢棄物採樣檢驗方法總則 NIEA R101.00T」，採集 1 L 之樣品。
- （二）樣品一經採集必須貯存保護以保持其於採樣當時之所具之理化性質。樣品型態、容器型態及其準備、可能之污染形式及保存方法皆是必須充分考慮之項目，以維持樣品之完整性。
- （三）樣品容器須先經肥皂及水清洗，繼之以甲醇（或異丙醇）淋洗。樣品容器須為玻璃或鐵氟龍製品，並具鐵氟龍內墊之螺旋蓋。
- （四）樣品必須於 4°C 冷藏保存並避免光照，並在 14 天內進行萃取處理，萃液必須在 40 天內進行分析。

七、步驟

（一）高濃度廢棄物樣品之萃取與水解

1.萃取

- (1)參照「廢棄物樣品稀釋法 NIEA R111.00C」：秤取 1 g 樣品於有蓋之量瓶中，以乙醚稀釋至 10 mL。使用酸化的硫酸鈉及酸化的玻璃綿乾燥及過濾。
- (2)樣品依照五、(十七)2 節方法添加擬似標準品。

2.如果酯態和酸態除草劑兩者皆欲分析，則樣品萃液必須水解。將 1.0 mL（當除草劑濃度太高時使用較小體積，或先稀釋）的樣品移入

250 mL 的具有磨砂玻璃塞的錐形燒瓶中，進行七(二)3節的水解步驟。如果只分析酸態除草劑，則進行七(五)1節以重氮甲烷製備衍生物（如果選用 PFBBR 以製備衍生物，則依照七(四)節之所述者減少乙醚體積至 0.1 至 0.5 mL，然後以丙酮稀釋至 4 mL）。

（二）土壤、底泥及其他固體樣品之萃取與水解：兩種萃取步驟可用於固體樣品：超音波萃取和振盪萃取。兩種萃液則皆可用同一種水解步驟(七、(二)3節)水解。

1.超音波萃取

- (1)參照「超音波萃取法 NIEA R114.00C」七、步驟（三）：秤取 30 g（乾重）均勻混和之固體樣品置於 400 mL 厚壁燒杯中，以濃鹽酸調整其 pH 值至 2，或者加入 85 mL 濃度 0.1 M 之磷酸緩衝液（pH = 2.5），以玻璃棒充分攪拌混合樣品而酸化之。樣品依照五(十七)2 節方法添加擬似標準品。
- (2)加入 100 mL 之二氯甲烷/丙酮（1:1 v/v）混合溶劑於燒杯中，執行超音波萃取 3 分鐘。

- (3)樣品再以 100 mL 之二氯甲烷/丙酮 (1:1 v/v) 混合溶劑以及相同的超音波條件，重複萃取兩次。
- (4)合併三次萃取之有機萃液於離心瓶中，離心 10 分鐘以沈降細粒子。以 Whatman #1 濾紙 (或同級品) 加 7 至 10 g 酸化無水硫酸鈉，將萃液濾入一 500 mL 24/40 錐形燒瓶中。加入 10 g 之酸化無水硫酸鈉。週期性的激烈搖晃萃液和乾燥劑，令乾燥劑保持與萃液接觸至少兩小時。參見七(三)6 節之注意事項，其強調酯化前萃液乾燥之必要性。
- (5)將錐形燒瓶中之萃液轉移至一附有 10 mL 濃縮管之 500 mL K-D 蒸發瓶中，加入沸石並連接大型球史耐得管。在水浴中蒸發萃液至其體積約餘 5 mL。從水浴中移出蒸發瓶，並令其冷卻。
- (6)如果樣品是乾燥的並且不須再進行水解或淨化，則進行七(四)4 節的氮氣吹乾步驟。否則進行七(二)3 節的水解步驟，或七(二)4 節的淨化步驟。

2. 振盪萃取

- (1)在 500 mL 的廣口錐形燒瓶中加入乾重 50 g (可稱取 5 至 10 g 樣品置於稱量瓶中，於 105°C 烘乾過夜，以計算其乾重) 均勻混和之潮濕固體樣品，用濃鹽酸調整 pH 值至 2 (參考土壤中酸鹼值測定方法 NIEA S410.60T)，偶而攪拌之並監視 15 分鐘，假如需要，可再加濃鹽酸使 pH 值保持在 2。樣品依照五(十七)2 節方法添加擬似標準品。
- (2)加入 20 mL 丙酮至濃縮管中，利用振盪器振盪搖晃 20 分鐘使內含物混和均勻，再加入 80 mL 乙醚繼續振盪搖晃 20 分鐘，倒出萃液並測量回收的溶劑體積。
- (3)續用 20 mL 丙酮繼之以 80 mL 乙醚再萃取二次，在每次加入溶劑後皆以振盪器振盪搖晃 10 分鐘、然後將丙酮-乙醚的萃液倒出至其他容器。
- (4)在經三次的萃取後，萃液回收的體積至少需為所加入之溶劑體積的 75%。如果不然，則需再進一步萃取。將所有萃液合併放入盛有 250 mL 試劑水的 2 L 分液漏斗中。若有乳化液形成，則慢慢加入 5 g 的酸化無水流酸鈉，直至溶劑與水分離，視需要，所加入之酸化硫酸鈉可與樣品等量。
- (5)檢查萃液的 pH 值，如果未低於 2，則再加入濃鹽酸直至達到所要之穩定 pH 值。緩緩的混合分液漏斗中的內含物 1 分鐘，並令其分層，收集水層於乾淨的燒杯中，有機層(上層)則收集於 500 mL 具磨砂玻璃塞的錐形燒瓶中。將水層的部份再倒回分液漏斗中，用 25 mL 乙醚再萃取一次，靜置分層後丟棄水層，合併乙醚萃液於 500 mL K-D 瓶中。將錐形燒瓶中之萃液轉移至一附有 10 mL 濃縮管之 500 mL K-D 蒸發瓶中，加入沸石並連接大型球史耐得管。在水浴中蒸發萃液至其體積約餘 5 mL。從水浴中移出蒸發瓶，並令其冷卻。
- (6)如果樣品是乾燥的並且不須再進行水解或淨化，則進行七(四)4 節的氮氣吹乾步驟。否則進行七(二)3 節的水解步驟，或七(二)4 節的淨化步驟。

3. 土壤、底泥或其他固體樣品萃液之水解只有在酯態和酸態除草劑兩者皆欲分析之情況下，才須進行樣品萃液水解步驟。

- (1)盛放萃液之 K-D 瓶中加入 30 mL 不含有機物的試劑水，5 mL 37% 之 KOH 溶液及一、二粒乾淨的沸石，連接一個大型三球史耐得管於 K-D 瓶上，在 60 至 65°C 水浴中使混合物蒸發回餾直至水解步驟完成 (通常需要 1 至 2 小時) 後，從水浴中移出 K-D 瓶並令其冷卻至室溫。
- (2)將水解水溶液移入 500 mL 分液漏斗中，分別以 100 mL 二氯甲烷萃取 3 次。棄卻二氯甲烷有機層。此時除草劑仍以鉀鹽的型式溶解於鹼性水層中。(註 4)
- (3)以冷的 (4°C) 硫酸 (1:3) 調整 pH 值使其 <2，務必要確查其 pH 值。先用 40 mL 乙醚萃取除草劑一次，繼之再以 20 mL 乙醚各別萃取 2 次，然後棄卻水層。合併乙醚萃液倒入一裝有 7 至 10 cm 高經乙醚預先潤溼之酸化無水硫酸鈉的乾燥管柱並令其通過。收集經乾燥之萃液於一內含 10 g 酸化無水硫酸鈉之 24/40 500 mL 錐形燒瓶中。週期性的激烈搖晃萃液和乾燥劑，令乾燥劑保持與萃液接觸至

少兩小時。參見七(三)6節之註5，其強調酯化前萃液乾燥之必要性。當萃液已乾燥後，定量轉移錐形燒瓶中萃液至一附有10 mL濃縮管之500mLK-D蒸發瓶中。

(4)逕行七(四)節以濃縮萃液。如果須額外的淨化步驟，則進行七(二)4節以淨化之。

4.非水解除草劑之淨化

如果非水解之除草劑需要額外之淨化時，則採取此步驟。

- (1)小心地將30 mL不含有機物的試劑水混入15 mL 37%之KOH溶液中配製成鹼性水溶液。以三份15 mL之鹼性水溶液萃取七(二)1(7)節之二氯甲烷萃液(或七(二)2(6)節之乙醚萃液)三次，以使除草劑分配至水層。棄卻二氯甲烷或乙醚層。此時鹼性水層中含有鉀鹽型式的除草劑。
- (2)以冷的(4°C)硫酸(1:3)調整pH值使其 <2 ，務必要確查其pH值。先用40 mL乙醚萃取除草劑一次，繼之再以20 mL乙醚各別萃取2次，然後棄卻水層。合併乙醚萃液倒入一裝有7至10 cm高經乙醚預先潤溼之酸化無水硫酸鈉的乾燥管柱並令其通過。收集經乾燥之萃液於一內含10 g酸化無水硫酸鈉之24/40 500 mL錐形燒瓶中。週期性的激烈搖晃萃液和乾燥劑，令乾燥劑保持與萃液接觸至少兩小時。參見七(三)6節之註5，其強調酯化前萃液乾燥之必要性。當萃液已乾燥後，定量轉移錐形燒瓶中萃液至一附有10 mL濃縮管之500 mL K-D蒸發瓶中。

(3)逕行七(四)節以濃縮萃液。

(三)水樣處理

- 1.用1 L有刻度的量筒量取1 L的樣品倒入一2 L之分液漏斗中。樣品依照五(十七)2節方法添加擬似標準品。
- 2.樣品中加入250 g氯化鈉，蓋緊並搖晃使鹽溶解。
- 3.只有在酯態和酸態除草劑兩者皆欲分析之情況下，才須進行樣品萃液水解步驟。
 - (1)樣品中加入17 mL之6 M氫氧化鈉，蓋緊並搖晃。以pH試紙檢查樣品之pH值。如果樣品pH值並不大於或等於12，則續以6M之氫氧化鈉調整之。置樣品於室溫下，並週期性地搖晃樣品，直至水解步驟完成(通常需要1至2小時)。
 - (2)加60 mL之二氯甲烷於樣品瓶中並潤溼樣品瓶及刻度量筒。將二氯甲烷移入分液漏斗中，振盪漏斗2分鐘以萃取樣品，並間歇排氣以釋放過多的壓力，靜置至少10分鐘使有機層與水層分離。若層間乳狀液超過溶劑體積的三分之一，則分析員需使用機械的方法使有機層與水層完全分離，最佳的方法取決於樣品本身，可能包括攪拌、利用玻璃棉過濾乳狀液、離心或其他的物理方法。棄卻二氯甲烷層。
 - (3)再加入第二份60 mL之二氯甲烷於分液漏斗中，重複萃取步驟，棄卻二氯甲烷層。以相同之方法萃取第三次。
- 4.樣品(或水解樣品)中加入17mL冷的(4°C)12N硫酸，蓋緊並搖晃使混合。用pH試紙測試樣品之pH值。如果樣品pH值並不小於或等於2，則續以硫酸調整之。
- 5.加120 mL乙醚於樣品中，蓋緊，振盪漏斗2分鐘以萃取樣品，並間歇排氣以釋放過多的壓力，靜置至少10分鐘使有機層與水層分離。若層間乳狀液超過溶劑體積的三分之一，則分析員需使用機械的方法使有機層與水層完全分離，最佳的方法取決於樣品本身，可能包括攪拌、利用玻璃棉過濾乳狀液、離心或其他的物理方法。將水層移至一2L錐形燒瓶中，並收集乙醚層於一含有10g酸化無水硫酸鈉的500 mL錐形燒瓶中。週期性地激烈搖晃萃液與乾燥劑。
- 6.水層倒回分液漏斗中，加入60mL乙醚，重複萃取步驟以萃取第二次，並合併萃液於500 mL錐形燒瓶中。以60 mL乙醚，相同的方法，重複萃取第三次。令萃液與硫酸鈉保持接觸約2小時。(註5)

7.利用塞有酸洗過的玻璃棉的漏斗將乾燥乙醚萃液移入K-D濃縮瓶中，在轉移時用玻璃棒將塊狀的硫酸鈉搗碎，再用20至30 mL 乙醚淋洗錐形燒瓶及漏斗使萃液能完全被移入K-D濃縮瓶中。進行七、(四)節以濃縮萃液。

(四) 萃液濃縮

1.使用 K-D 濃縮裝置濃縮萃液：

- (1)加 1 至 2 粒乾淨的沸石至蒸發瓶中，並連接一支大型三球史耐得管，由上端加入 1mL 乙醚潤濕史耐得管。將 K-D裝置之史耐得管接上溶劑蒸氣回收裝置（冷凝管與廢液收集瓶，四(三)節）。將K-D裝置放在熱水浴中（比溶劑沸點高15至20°C）使濃縮管大部份浸在熱水中，且蒸發瓶下部整個圓形部份的表面浸在熱蒸汽中。調整裝置的垂直位置及水溫使濃縮於 10至 20分鐘內完成，在適當的蒸餾速率時管內的玻璃球會不停的振動，但管腔中並不會有溶劑累積。蒸餾直至剩餘液體約為 1mL時，將 K-D 裝置移出水浴冷卻至少 10分鐘使蒸氣冷凝迴流。
- (2)移開史耐得管，以 1 至 2 mL乙醚淋洗蒸發瓶及連接濃縮管之下部接合處。萃液可能需要以小型二球史耐得管技術（七、(四)3節）或氮氣吹乾技術（七、(四)4節）進一步濃縮。
- (3)小型二球史耐得管濃縮技術加入 1 至 2 粒乾淨的沸石於濃縮管中，並連接 1 個小型二球史耐得管至濃縮管，由史耐得管頂端加入 0.5 mL 乙醚預濕。將此 K-D裝置移入水浴中使濃縮管一部份浸在熱水中，調整裝置的垂直位置及水溫使濃縮於 5至 10分鐘內完成，在適當的蒸餾速率時管內的玻璃球會不停的振動，但管腔中並不會有溶劑累積。蒸餾直至剩餘液體約為 0.5 mL，將此 K-D 裝置移出水浴，冷卻至少 10分鐘使蒸氣冷凝迴流。移開小型二球史耐得管，用約 0.2 mL 乙醚淋洗蒸發瓶及連接濃縮管之下部接合處並加入到濃縮管中。進行七、(四)5節的步驟。

2.氮氣吹除技術

- (1)將濃縮管置於溫水浴中（約 35°C），用一乾淨、乾燥之氮氣（以活性炭管柱過濾）。
- (2)在操作期間濃縮管內壁必須以乙醚淋洗數次。在蒸發期間，管中溶劑液面位置必須擺置妥當，以防止水分凝結進入管中（亦即溶劑液面必須低於水浴液面）。在正常操作情況下，萃液不應該令其變乾。進行七、(四)5節的步驟。

3.減壓濃縮(Rotary Evaporator)：須視待測物的性質，設定適當的溫度與壓力於此裝置，若待測物具揮發性則不適用此裝置。

4.以 1 mL 異辛烷及 0.5 mL 甲醇稀釋萃液，再以乙醚稀釋至 4 mL。此時樣品已準備好以重氮甲烷甲基化。如果將製備PFBBr 衍生物，則改以丙酮稀釋至 4 mL。

(五) 酯化：以重氮甲烷製備衍生物者，進行七、(五)1節步驟；以PFB 製備衍生物者，進行七、(五)2節步驟。

1.重氮甲烷製備衍生物

有兩種方法可用來產生重氮甲烷：七、(五)1(1)之氣泡法（bubbler method，裝置見圖一）及七、(五)1(2)之 Diazald kit 法。（註7）

氣泡法適用於小批次樣品（10 至 15）需要酯化時，當樣品中的除草劑濃度低時（例如水樣），氣泡法的效果很好，且使用上較 Diazald kit 程序安全。Diazald kit 方法則較適用於大量樣品需進行酯化，且 Diazald kit 方法用於土壤或含有高濃度除草劑的樣品時比氣泡法更有效率（此類樣品如土壤，其形成黃色萃液，對隨後的水解時使用氣泡法可能會有困難）。

如下所述的重氮甲烷衍生程序，將會很有效的與本方法中所提及之有機氯除草劑作用，且僅能由有經驗的分析員使用，原因是其使用時可能伴隨潛在性的危害。

以下為應注意的警告：

* 使用安全的護罩

- * 使用機械式移液管吸取
- * 不可加熱至 90°C 以上，可能會引起爆炸
- * 避免破碎的表面、磨砂過的玻璃接頭、套管的支座及玻璃攪拌器，否則可能會引起爆炸
- * 遠離鹼金屬儲存，否則可能會引起爆炸
- * 重氮甲烷溶液在固體物質如銅粉末、氯化鈣及沸石等存在時很容易分解

(1) 氣泡法：組合重氮甲烷氣泡產生裝置，如圖一。

- a. 於第 1 根試管中加入 5 mL 乙醚，第 2 根試管中加入 1 mL 乙醚、1 mL 卡必醇、1.5 mL 37% 氫氧化鉀及 0.1 至 0.2 g Diazald，立即迅速將出口的管子放入含有樣品萃液的濃縮管中。通氮氣（流速 10 mL/min）使重氮甲烷經由萃液中起泡 10 分鐘或至重氮甲烷的黃色不變為止，此量足夠用於約 3 個樣品萃液的酯化，額外加入 0.1 至 0.2 g Diazald（當最初的 Diazald 用完後）可用來增加重氮甲烷的產生，溶液中原來存在的氫氧化鉀量足以提供大約 20 分鐘的總酯化反應。
- b. 移開濃縮管並用聚氯丁二烯橡膠或鐵氟龍塞封口，放在抽風櫃中，在室溫下保存 20 分鐘。
- c. 加入 0.1 至 0.2 g 的矽酸至濃縮管中，以破壞未反應的重氮甲烷，靜置待氮氣產生完全停止後，用己烷調整樣品的體積至 10.0 mL。若不立即進行下一步的分析，則用塞子封口或轉移 1 mL 樣品到 GC 小瓶中，並冷藏保存。用氣相層析儀分析。
- d. 萃液應避光並保存於 4°C。保存研究結果顯示，大部分之待測物在 28 天內穩定。然而，還是建議已甲基酯化的萃液應儘速分析之，以減少異位酯化（trans-esterification）或其他可能的反應發生。

(2) Diazald kit 法：重氮甲烷製備的方法於 kit 說明中提供。

- a. 加入 2 mL 重氮甲烷溶液於樣品中，靜置 10 分鐘且偶而旋轉搖晃之。此時重氮甲烷之黃色應該會顯現，而且在此期間內應保持不變。
- b. 用 700 μ L 的乙醚淋洗針劑瓶的內壁，令溶劑在室溫下自然蒸發至約 2 mL，以去除多餘的重氮甲烷。或亦可加入 10 mg 的矽酸以破壞多餘的重氮甲烷。
- c. 用己烷調整樣品的體積至 10.0 mL，以氣相層析儀分析。已甲基酯化的萃液應儘速分析，以減少異位酯化或其他可能的反應發生。

2. PFBBr 製備衍生物

- (1) 加入 30 μ L 之 10% 碳酸鉀及 200 μ L 之 3% PFBBr 於丙酮稀釋萃液（七、(四)5）中，以玻璃瓶塞蓋緊濃縮管，並以旋轉式混合器混合。於 60°C 加熱 3 小時。
- (2) 以氮氣緩慢吹至 0.5 mL 體積。加入 2 mL 己烷，在室溫下重複使溶液揮發至乾。
- (3) 以 2 mL 之甲苯/己烷（1：6）混合溶劑溶解殘留物，以進行管柱淨化。
- (4) 矽膠淨化管柱上端加填 0.5 cm 之無水硫酸鈉。以 5 mL 之己烷預溼管柱，並排出部分溶劑使液面齊於吸附劑之上端。將全部反應殘留物移到管柱中，以總體積 2 至 3 mL 之甲苯/己烷混合溶劑分數次將反應殘留物洗入管柱中。
- (5) 以足量之甲苯/己烷混合溶劑沖提管柱。捨棄最初 8 mL 之洗出液其中含多餘的反應試劑。
- (6) 繼以甲苯/己烷（9：1）混合溶劑沖提管柱，收集 8 mL 含 PFBBr 衍生物之洗出液於 10 mL 之量瓶中，以己烷稀釋至 10 mL。最後以 GC/ECD 分析之。

（六）氣相層析儀的條件(建議)

1. 填充式管柱

(1) 管柱 1a

載流氣體（5%甲烷/95%氬）流速：70 mL/min

升溫設定：185°C，恆溫

(2)管柱 1b

載流氣體（5%甲烷/95%氬）流速：70 mL/min最初溫度：140°C，維持 6 分鐘升溫設定：由 140°C 以 10°C/min 之升溫速率升至 200°C，維持至最後一個化合物流出。

(3)管柱 2

載流氣體（5%甲烷/95%氬）流速：70 mL/min升溫設定：185°C，恆溫

(4)管柱 3載流氣體（超高純度氮氣）流速：25 mL/min

最初溫度：100°C升溫設定：由 100°C 以 10°C/min 之升溫速率升至 150°C維持至最後一個化合物流出。

2.毛細管柱：窄口管柱

載流(氣體)氮氣流速：30 cm/sec。

升溫設定：由 60°C 以 4°C/min 之升溫速率升至 300°C。

注入量：2 μ L，非分流，延遲 45 sec。

注射器溫度：250°C。

偵測器溫度：320°C。

3.毛細管柱：寬口管柱

載流(氣體)氮氣流速：30 cm/sec。

升溫設定：150°C 維持 0.5min。再以 5°C/min 之升溫速率升至 270°C。

注入量：1 μ L。

注射口溫度：250°C

偵測器溫度：320°C

(七) 校正：校正技巧可參考方法 NIEA M102.00T。以表一、表一之一及表二為依據，選擇校正曲線的最低點。

- 1.可選擇內標準法或外標準法的校正程序，參考方法 NIEA M102.00T對內標準法及外標準法的校正程序之說明。
- 2.下列的氣相層析填充式管柱被建議適用於以下所列的化合物：

分析物	管柱	分析物	管柱
2甲氧基-3,6-二氯苯甲酸(Dicamba)	1a,2	得拉本(Dalapon)	3
2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D)	1a,2	2-(4-氯-2-甲氧基)丙酸(MCPP)	1b
2,4,5-三氯酚氧丙酸(2,4,5-TP, Silvex)	1a,2	2-甲基-4-氯苯氧基醋酸(MCPA)	1b
2,4,5-三氯酚氧乙酸(2,4,5-T)	1a,2	2-(2,4-二氯苯甲氧基)丙酸(Dichloroprop)	1b
2,4-二氯苯氧基丁酸(2,4-DB)	1a	達諾殺(Dinoseb)	1b

(八) 氣相層析分析

- 1.參考方法 NIEA M102.00T。假如使用內標準法，注射前先加 10 μ L內標準品於樣品中。
- 2.方法 NIEA M102.00T 提供分析順序、適當的稀釋方法、每日滯留查核標準品。
- 3.氯苯氧酸除草劑的填充式管柱分析層析圖譜範例示於圖二到圖四，毛細管柱分析層析圖譜範例示於圖五。表一之二及表一之三則分別列出以重氮甲烷及 PFBBR 製備衍生物

程序所酯化之待測物以毛細管柱分析時之滯留時間。

- 4.記錄注入之樣品體積及所產生尖峰的大小（尖峰面積或尖峰高度）。
- 5.假如校正標準品與樣品是以相同的程序分析（例如水解及酯化），則可用方法 NIEA M102.00T 的計算方式進行濃度的計算。若所使用的校正標準品是甲基酯類化合物（此類化合物並非應用本方法進行酯化），則其濃度計算必須包含甲基酯分子量對酸性除草劑分子量的修正。
- 6.假如由於干擾而無法偵測或確認尖峰，則須進一步的淨化。在進行任何淨化程序前，必須先以標準品進行此程序，以確認沖提型態（elution patterns）及無來自試劑的干擾。

八、結果處理

利用內標準法或外標準法（NIEA M102.00T）參考方法，由樣品的層析圖譜中識別出每一個對應於校正程序中所使用化合物的尖峰位置，並且定量之。

九、品質管制

- （一）品質管制程序可參考「廢棄物採樣檢測方法總則 (NIEA R101.00T)」，樣品萃取的品質管制則包含在所使用的萃取方法中。若進行萃液的淨化，則參照其特定淨化方法之品質管制。
- （二）對於 GC系統操作的檢查可參考方法 NIEA M102.00T。
 - 1.對於每一種欲分析之化合物（酸或酯），選擇一代表性濃度，利用儲備標準溶液以丙酮製備一個管制查核樣品溶液，使其濃度超過所選濃度的 1000 倍。
 - 2.表三、表三之一、表三之二及表三之三列出本方法單一操作者的準確度及精密度，將所得的結果與表中所列的結果比較以決定此數據的品質是否可接受。
- （三）計算擬似標準品在所有樣品、空白及添加樣品中的回收率，決定回收率是否在限定的範圍中（由品質管制程序的執行決定限制範圍，摘要於方法 NIEA M102.00T 中）。
 - 1.假如回收率未落在限制範圍內則需進行下列程序：
 - (1)檢查並確定計算、擬似標準品溶液及內標準品中沒有錯誤，同時檢查儀器之效能。
 - (2)假如上述的檢查中並未發現有疑問，則重新計算數據或重新分析萃取液。
 - (3)假如上述的步驟皆無疑問，則樣品應重新萃取並重新進行分析，或標示該數據為估計濃度。
- （四）每一個實驗室應有一套正式的品質保證計畫，且應保存數據品質相關的文件記錄。
- （五）品質管制的程序，用於評估 GC 系統操作的品質管制步驟，它包括評估滯留時窗，校正之確認以及樣品之層析法分析。
- （六）熟練度的起始證明（initial demonstration）－實驗室首先必須證明其熟練於所使用的樣品製備過程及測定方法。利用測定乾淨基質中的目標待測物所產生的數據具可接受的準確度和精密度的方式來證明。
- （七）樣品製備及分析的品質管制－實驗室也必須訂有建立樣品基質對於方法績效（精密度、準確度和偵測極限）的影響之書面文件的程序，至少應包括下述品管樣品的分析：每一分析批次做一個方法空白、基質添加、一個重覆分析和一個實驗室品管樣品（LCS）分析，並且在每一現場採得之樣品（field sample）和品管樣品添加擬似標準品。
- （八）進行樣品分析前，分析人員須經由分析一個方法空白來證明由分析系統、玻璃器皿和試劑而來的干擾均在控制中。每分析一組樣品或改變試劑時，均須分析方法空白以確保不受實驗室之污染。此空白必須執行樣品製備和測定的所有步驟。

- (九) 基質影響的書面文件內應包括至少一個基質添加樣品和一個未添加樣品之重複分析，或是基質添加/基質添加重覆樣品對之分析。究竟作前述那一種，必須由對該批樣品的了解而定。如果預期樣品中含有目標待測物，則可採用一個基質添加和一個未添加樣品之重複分析。若預期樣品不含有目標待測物，則應採用基質添加/基質添加重覆樣品對。
- (十) 每一分析批次應包括一個實驗室品管樣品。LCS 是一與樣品基質相似，且同重或同體積之乾淨基質。LCS 中添加與基質添加相同濃度之待測物，當基質添加分析結果顯示樣品基質可能造成問題時，LCS 的結果可用於證明實驗室有能力分析乾淨基質。
- (十一) 品質管制樣品之製備及分析步驟，參見方法 NIEA M102.00T。
- (十二) 擬似標準品的回收率：實驗室必須依據其所發展之擬似標準品的管制極限，評估各個樣品的擬似標準品回收率。
- (十三) 建議實驗室採用其他適合本方法的品質保證作業。最有效的品保作業，是依據實驗室的需要和樣品的性質而定。實驗室應儘可能分析標準參考物質，並參加適當的績效評估計畫。
- (十四) GC/MS 確認
 1. 應善用 GC/MS 技術，以支持本方法的定性鑑別結果。GC/MS 的適當操作條件及分析程序可參考「半揮發性有機物分析方法：毛細管柱氣相層析/質譜儀法」。
 2. 可於鑑別程序中增用化學離子化質譜以助於定性鑑別。
 3. 假如 GC/MS 的程序無法提供令人滿意的結果，改用其他的填充管柱或毛細管柱，或執行進一步的淨化，再重新分析。

十、精密度與準確度

- (一) 在單一實驗室中，使用不含有機物的試劑水及放流水樣品，採用氣泡法酯化，以填充管柱氣相層析儀分析，可得到表三的平均回收率及標準偏差。
- (二) 在單一實驗室中，使用不含有機物的試劑水及底部沈積黏土樣品，採用重氮甲烷製備衍生物，以毛細管柱氣相層析儀分析，所得平均回收率列於表三之一及三之二。測量結果的回收百分率之標準偏差亦列於表中。
- (三) 表三之三所列为待測物在添加水樣中採用 PFBBr 製備衍生物程序，以毛細管柱氣相層析儀分析，所得之相對回收率。

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA, Chlorinated Herbicides By Gas Chromatography, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 8151A, Revision 1, January 1995.
- (二) U.S. EPA, Chlorinated Herbicides By Gas Chromatography, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical /Chemical Methods, Method 8150B, Revision 2, Sept. 1994.
- (三) U.S. EPA, National Pollutant Discharge Elimination System, Appendix A, Fed. Reg., 38, No. 75, Pt. II, Method for Chlorinated Phenoxy Acid Herbicides in Industrial Effluents, Cincinnati, Ohio, 1971.
- (四) Goerlitz, D.G., and W.L. Lamar, "Determination of Phenoxy Acid Herbicides in Water by Electron Capture and Microcoulometric Gas Chromatography," U.S. Geol. Survey Water Supply Paper, 1817-C, 1967.
- (五) Burke, J.A., "Gas Chromatography for Pesticide Residue Analysis; Some Practical Aspects," Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 48, 1037, 1965.
- (六) U.S. EPA, "Extraction and Cleanup Procedure for the determination of Phenoxy Acid Herbicides in Sediment," EPA Toxicant and Analysis Center, Bay St. Louis, Mississippi, 1972.
- (七) "Pesticide Methods Evaluation," Letter Report #33 for EPA Contract No.68-03-2697. Available from U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory,

Cincinnati, Ohio 45268.

- (八) Eichelberger, J.W., L.E. Harris, and W.L. Budde, "Reference Compound to Calibrate Ion Abundance Measurement in Gas Chromatography-Mass Spectrometry," *Analytical Chemistry*, 47, 995, 1975.
- (九) Glaser, J.A. et al., "Trace Analysis for Waste-water," *Environmental Science & Technology*, 15, 1426, 1981.
- (十) Gurka, D.F. Shore, F.L., Pan, S-T, "Single Laboratory Validation of EPA Method 8150 for Determination of Chlorinated Herbicides in Hazardous Waste" *JAOAC*, 69, 970, 1986.
- (十一) U.S. EPA, "Method 615. The Determination of Chlorinated Herbicides in Industrial and Municipal Wastewater," *Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Ohio 45268*, June 1982.
- (十二) U.S. EPA, *Gas Chromatography, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 8000, Revision 1, December. 1987.*
- (十三) 氣相色層分析法 NIEA M102.00T, (79)環署檢字第 0090號, 中華民國七十九年一月十六日。
- (十四) 廢棄物採樣檢驗方法總則 NIEA R101.00T, (79)環署檢字第 0090號, 中華民國七十九年一月十六日。
- (十五) U.S. EPA, *Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Chapter Four: Organic Analytes, Sec.4.1: Sampling. Revision 1, December, 1987.*
- (十六) U.S. EPA, *Waste Dilution, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 3580, Revision 0, September, 1986.*
- (十七) U.S. EPA, *Soxhlet Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 3540, Revision 0, September, 1986.*
- (十八) 土壤中酸鹼值測定方法 NIEA S410.60T, (80)環署檢字第 27038 號, 中華民國八十年八月十二日。
- (十九) Shore, F.L., Amick, E.N., Pan, S-T, "Single Laboratory Validation of EPA Method 8151 for Determination of Chlorinated Herbicides in Hazardous Waste" U.S. Environmental Protection Agency, *Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office of Research and Development, Las Vegas, NV, 1985; EPA-60014-85-060.*
- (二十) Method 515.1, "Determination of Chlorinated Acid Herbicides in Water by Gas Chromatography with an Electron Capture Detector" Revision 4.0, U.S. Environmental Protection Agency, *Office of Research and Development, Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, OH.*

註1：上列玻璃裝置乃為了在 K-D 濃縮步驟中達到溶劑回收之目的。溶劑回收是符合廢棄物減量和污染預防的一種做法。

註2：多孔性玻璃濾片於過濾高污染之萃液後，很難將污染物清除乾淨。可購買不含多孔性玻璃濾片的層析管，使用一小撮 Pyrex 玻璃綿團填充在底部，留滯填充劑。以吸附劑填充乾燥管之前，須先清洗裝填用之玻璃綿團，先以 50 mL 丙酮清洗後，再用 50 mL 流洗溶劑清洗。

註3：用於本方法之乙醚不可用乙醇穩定，而必須以 BHT 穩定。當採用以乙醇穩定之乙醚時，甲基化反應可能無法充分進行，而導致目標分析物的回收率偏低。

註4：如果萃液中仍有丙酮殘留的話，則會形成醇醛縮合作用產物，而其將造成 GC 之干擾。

註5：為確保酯化反應完全，乾燥的程序是相當重要的，任何存在於乙醚中的水份都將導致除草劑的回收率降低。若轉動燒瓶可看到自由流動的晶體則表示硫酸鈉的量是足夠的，若所有的硫酸鈉凝固成塊狀，則需再額外加入酸化的無水硫酸鈉，並轉動燒瓶再測試看看。乾燥的時間通常至少需 2 小時，然而完全乾燥萃液可能需整夜保持與硫酸鈉接觸。

註6：在活性碳管及樣品之間不可使用塑膠管。

註7：重氮甲烷為致癌物質，且在某些情況下可能引起爆炸。

表一有機氯酸性除草劑的填充管柱層析法條件及偵測極限

化合物	滯留時間(分) ^a				方法偵測極限 (ug/L)
	管柱1a	管柱1b	管柱2	管柱3	
2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D)	2.0	-	1.6	-	1.2
2,4-二氯苯氧基丁酸(2,4-DB)	4.1	-	-	-	0.91
2,4,5-三氯酚氧乙酸(2,4,5-T)	3.4	-	2.4	-	0.20
2,4,5-三氯酚氧丙酸(2,4,5-TP, Silvex)	2.7	-	2.0	-	0.17
得拉本(Dalapon)	-	-	-	5.0	5.8
2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸(Dicamba)	1.2	-	1.0	-	0.27
2-(2,4-二氯苯甲氧基)丙酸(Dichloroprop)	-	4.8	-	-	0.65
達諾殺(Dinoseb)	-	11.2	-	-	0.07
2-甲基-4-氯苯氧基乙酸(MCPA)	-	4.1	-	-	249
2-(4-氯-2-甲基酚氧基)丙酸MCPP)	-	3.4	-	-	192

^a管柱條件詳述於四、(一)及七、(六)

化合物	水樣	土壤樣品	
	GC/ECD	GC/ECD	GC/MS
	預估偵測極限 ^a	預估偵測極限 ^b	預估確認極限 ^c
	(ug/L)	(ug/kg)	(ng)
亞喜芬 (Acifluorfen)	0.096	-	-
本達隆 (Bentazon)	0.2	-	-
克攔本 (Chloramben)	0.093	4.0	1.7
2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D)	0.2	0.11	1.25
得拉本 (Dalapon)	1.3	0.12	0.5
2,4-二氯苯氧基丁酸(2,4-DB)	0.8	-	-
2,3,5,6-四氯-對-苯二甲酸二甲酯 (DCPA diacid) ^e	0.02	-	-
2-甲氧基3,6-二氯苯甲酸 (Dicamba)	0.081	-	-
3,5-二氯苯甲酸(3,5-Dichlorobenzoic acid)	0.061	0.38	0.65
2-(2,4-二氯苯甲氧基)丙酸(Dichloroprop)	0.26	-	-
達諾殺 (Dinoseb)	0.19	-	-
5-Hydroxydicamba	0.04	-	-
2-(4-氯-2-甲基酚氧基)丙酸 (MCPP)	0.09d	66	0.43
2-甲基-4-氯苯氧基乙酸 (MCPA)	0.056d	43	0.3
4-硝基酚 (4-Nitrophenol)	0.13	0.34	0.44
五氯酚 (Pentachlorophenol)	0.076	0.16	1.3
畢克攔 (Picloram)	0.14	-	-
2,4,5-三氯酚氧乙酸 (2,4,5-T)	0.08	-	-
2,4,5-三氯酚氧丙酸(2,4,5-TP, Silvex)	0.075	0.28	4.5

a EDL為預估偵測極限，也定義為方法偵測極限(MDL)或相當於樣品的訊號約為雜訊的5倍時之濃度，兩者間以較高值為之。

b 50g樣品萃取濃縮至 10 mL，注射 5 μL萃液，以標準溶液校正。層析使用窄口毛細管柱，0.25 μm薄膜，5% 苯基(phenyl)/95% 甲基矽氧高分子聚合物。c 分析物以其甲基衍生物與由其50 ng之自由酸態除草劑所獲之圖譜比對，可產生Finnigan INCOS FIT 值 800 之最小量。

d 40 CFR Part 136, Appendix B (49 FR 43234)，層析使用寬口毛細管柱。

e 2,3,5,6-四氯-對-苯二甲酸二甲酯之單酸及偶酸代謝物包含在方法範圍內；單酸代謝物用於確認研究。2,3,5,6-四氯-對-苯二甲酸二甲酯是一種二甲酯。

表一之二 有機氯酸性除草劑甲基衍生物之毛細管柱層析法滯留時間(分)

分析物	窄口管柱		寬口管柱	
	基本管柱 a	確認管柱 a	基本管柱 b	確認管柱 b
得拉本 (Dalapon)	3.4	4.7	-	-
3,5-二氯苯甲酸(3,5-Dichlorobenzoic acid)	18.6	17.7	-	-
4-硝基酚 (4-Nitrophenol)	18.6	20.5	-	-
2,4-二氯苯乙酸(DCAA)擬似標準品	22.0	14.9	-	-
2甲氧基-3,6-二氯苯甲酸 (Dicamba)	22.1	22.6	4.39	4.39
2-(2,4-二氯苯甲氧基)丙酸(Dichloroprop)	25.0	25.6	5.15	5.46
2,4-二氯苯氧基乙酸 (2,4D)	25.5	27.0	5.85	6.05
4,4'-二溴八氟聯苯(DBOB)內標準品	27.5	27.6	-	-
五氯酚 (Pentachlorophenol)	28.3	27.0	-	-
克攔本 (Chloramben)	29.7	32.8	-	-
2,4,5-三氯酚氧丙酸(2,4,5-TP, Silvex)	29.7	29.5	6.97	7.37
5-Hydroxydicamba	30.0	30.7	-	-
2,4,5-三氯酚氧乙酸 (2,4,5-T)	30.5	30.9	7.92	8.20
2,4-二氯苯氧基丁酸 (2,4-DB)	32.2	32.2	8.74	9.02
達諾殺 (Dinoseb)	32.4	34.1	-	-
本達隆 (Bentazon)	33.3	34.6	-	-
畢克攔 (Picloram)	34.4	37.5	-	-
2,3,5,6-四氯-對-苯二甲酸二甲酯(DCPA diacid)c	35.8	37.8	-	-
亞喜芬 (Acifluorfen)	41.5	42.8	-	-
2-(4-氯-2-甲氧基)丙酸 (MCPA)	-	-	4.24	4.55
2-甲基-4-氯苯氧基乙酸 (MCPA)	-	-	4.74	4.94

a	基本管柱	5% phenyl / 95% methyl silicon
	確認管柱	14% cyanopropyl phenyl silicone
	升溫設定：	從 60°C，以 4 °C/min 速率升溫到 300°C。
	載流氣體(氮氣)流速：	30 cm/sec。
	注入量：	2 µL，splitless，延遲 45sec。
	注射器溫度：	250°C。
	偵測器溫度：	320°C。
b	基本管柱	DB-608
	確認管柱	14% cyanopropyl phenyl silicone
	升溫設定：	150°C 維持 0.5min。再以 5°C/min 速率升溫到 270°C。
	載流氣體(氮氣)流速：	7 mL/min。
	注入量：	1 µL。
	注射器溫度：	250 °C
	偵測器溫度：	320 °C
c	2,3,5,6-四氯-對-苯二甲酸二甲酯之單酸及偶酸代謝物包含在方法範圍內；單酸代謝物用於確認研究。2,3,5,6-四氯-對-苯二甲酸二甲酯是一種二甲酯。	

表一之三 有機氯除草劑 PFBBr 衍生物之毛細管柱層析法滯留時間(分)

化合物	氣相層析管柱		
	薄膜DB-5 ^a	SP-2250 ^b	厚膜DB-5 ^c
得拉本 (Dalapon)	10.41	12.94	13.54
2-(4-氯-2-甲基酚氧基)丙酸 (MCPP)	18.22	22.30	22.98
2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸 (Dicamba)	18.73	23.57	23.94
2-甲基-4-氯苯氧基乙酸 (MCPA)	18.88	23.95	24.18
2-(2,4-二氯苯甲氧基)丙酸 (Dichloroprop)	19.10	24.10	24.70
2,4-二氯苯氧基乙酸 (2,4-D)	19.84	26.33	26.20
2,4,5-三氯酚氧丙酸 (2,4,5-TP, Silvex)	21.00	27.90	29.02
2,4,5-三氯酚氧乙酸 (2,4,5-T)	22.03	31.45	31.36
達諾殺 (Dinoseb)	22.11	28.93	31.57
2,4-二氯苯氧基丁酸 (2,4-DB)	23.85	35.61	35.97
a	DB-5 毛細管柱，薄膜厚度 0.25 μ m，內徑 0.25mm \times 30m 長。管柱升溫設定：70 $^{\circ}$ C 維持 1 min，再以 10 $^{\circ}$ C/min 之速率升溫到 240 $^{\circ}$ C，維持 17 min。		
b	SP-2550 毛細管柱，薄膜厚度 0.25 μ m，內徑 0.25 mm \times 30 m 長。管柱升溫設定：70 $^{\circ}$ C 維持 1 min，再以 10 $^{\circ}$ C/min 之速率升溫到 240 $^{\circ}$ C，維持 10 min。		
c	DB-5 毛細管柱，薄膜厚度 1.0 μ m，內徑 0.32 mm \times 30m 長。管柱升溫設定：70 $^{\circ}$ C 維持 1 min，再以 10 $^{\circ}$ C/min 之速率升溫到 240 $^{\circ}$ C，維持 10min。		

表二 不同基質樣品以填充管柱層析法分析的定量極限預估值(EQL)之決定

a

基質	因數
地下水(以一升之樣品大小為基準)	10
土壤/底泥及其他固體	200
廢棄物樣品	100,000

a

EQL = 【方法偵測極限(表一)】 \times 【表中所列的因數】

對於非水溶液樣品，此因數是以濕重為基礎。樣品的EQL值取決於基質，此處所提供之EQL值僅作為導引，並非每一次都能做到。

表三 單一分析員以填充管柱氣相層析儀分析之精確度及準確度^a

化合物	樣品型態	添加濃度	平均回收率	標準偏差
		(mg/L)	(%)	(%)
2,4-二氯苯氧基乙酸 (2,4-D)	DW	10.9	75	4
	MW	10.1	77	4
得拉本 (Dalapon)	MW	200	65	5
	DW	23.4	66	8
2,4-二氯苯氧基丁酸 (2,4-DB)	MW	23.4	96	13
	DW	468	81	9
2,4-二氯苯氧基丁酸 (2,4-DB)	DW	10.3	93	3
	MW	10.4	93	3
2-甲氧基-3,6-二氯苯 甲酸(Dicamba)	MW	208	77	6
	DW	1.2	79	7
2-(2,4-二氯苯甲氧基) 丙酸(Dichloroprop)	MW	1.1	86	9
	DW	22.2	82	6
達諾殺 (Dinoseb)	DW	10.7	97	2
	MW	10.7	72	3
2-甲基-4-氯苯氧基 乙酸(MCPA)	MW	213	100	2
	DW	0.5	86	4
2-(4-氯-2-甲基酚氧基) 丙酸(MCPP)	MW	102	81	3
	DW	2020	98	4
2,4,5-三氯酚氧乙酸 (2,4,5-T)	MW	2020	73	3
	DW	21400	97	2
2,4,5-三氯酚氧丙酸 (2,4,5-TP, Silvex)	DW	2080	94	4
	MW	2100	97	3
2,4,5-三氯酚氧丙酸 (2,4,5-TP, Silvex)	MW	20440	95	2
	DW	1.1	85	6
2,4,5-三氯酚氧丙酸 (2,4,5-TP, Silvex)	MW	1.3	83	4
	DW	25.5	78	5
2,4,5-三氯酚氧丙酸 (2,4,5-TP, Silvex)	DW	1.0	88	5
	MW	1.3	88	4
2,4,5-三氯酚氧丙酸 (2,4,5-TP, Silvex)	MW	25.0	72	5
	DW			

所有結果基於七次之重複分析，並以氣泡法進行酯化。數據取自參考資料（十）。

DW = ASTM 等級 II 之水

MW = 市鎮水

表三之一 不含有機物試劑水中重氮甲烷衍生物以毛細管柱氣相層析儀分析之精確度及準確度

化合物	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收 百分率 ^a	回收百分率 標準偏差
亞喜芬 (Acifluorfen)	0.2	121	15.7
本達隆 (Bentazon)	1	120	16.8
克攔本 (Chloramben)	0.4	111	14.4
2,4-二氯苯氧基乙酸 (2,4-D)	1	131	27.5
得拉本 (Dalapon)	10	100	20.0
2,4-二氯苯氧基丁酸 (2,4-DB)	4	87	13.1
2,3,5,6-四氯-對-苯二甲酸二甲酯 (DCPA diacid) ^b	0.2	74	9.7
2甲氧基-3,6-二氯苯甲酸 (Dicamba)	0.4	135	32.4
3,5-二氯苯甲酸 (3,5-Dichlorobenzoic acid)	0.6	102	16.3
2-(2,4-二氯苯甲氧基)丙酸(Dichloroprop)	2	107	20.3
達諾殺 (Dinoseb)	0.4	42	14.3
5-Hydroxydicamba	0.2	103	16.5
4-硝基酚 (4-Nitrophenol)	1	131	23.6
五氯酚 (Pentachlorophenol)	0.04	130	31.2
畢克攔 (Picloram)	0.6	91	15.5
2,4,5-三氯酚氧丙酸 (2,4,5-TP, Silvex)	0.4	117	16.4
2,4,5-三氯酚氧乙酸 (2,4,5-T)	0.2	134	30.8

^a平均回收百分率由 7 至 8 個不含有機物試劑水添加樣品測定值計算而得。

^b 2,3,5,6-四氯-對-苯二甲酸二甲酯之單酸及偶酸代謝物包含在方法範圍內；單酸代謝物用於確認研究。2,3,5,6-四氯-對-苯二甲酸二甲酯是一種二甲酯。

表三之二 黏土基質中重氮甲烷衍生物以毛細管柱氣相層析分析儀之精確度及準確度

化合物	平均回 收 百分率 ^a	線性濃度範圍 ^b (ng/g)			相對標準偏差百分率 ^c ($n=20$)
		0.52	-	104	
2甲氧基-3,6-二氯苯甲酸 (Dicamba)	95.7	0.52	-	104	7.5
2-(4-氯-2-甲基酚氧基)丙酸 (MCPP)	98.3	620	-	61,800	3.4
2-甲基-4-氯苯氧基乙酸 (MCPA)	96.9	620	-	61,200	5.3
2-(2,4-二氯苯甲氧基)丙酸 (Dichloroprop)	97.3	1.5	-	3,000	5.0
2,4-二氯苯氧基乙酸 (2,4-D)	84.3	1.2	-	2,440	5.3
2,4,5-三氯酚氧丙酸(2,4,5-TP, Silvex)	94.5	0.42	-	828	5.7
2,4,5-三氯酚氧乙酸 (2,4,5-T)	83.1	0.42	-	828	7.3
2,4-二氯苯氧基丁酸 (2,4-DB)	90.7	4.0	-	8,060	7.6
達諾殺 (Dinoseb)	93.7	0.82	-	1,620	8.7

^a平均回收百分率由 10 個在線性濃度範圍內之黏土及底部沈積黏土添加樣品測定值計算而得。

^b線性濃度範圍由標準溶液測定值校正成 50 g 固體樣品而得。

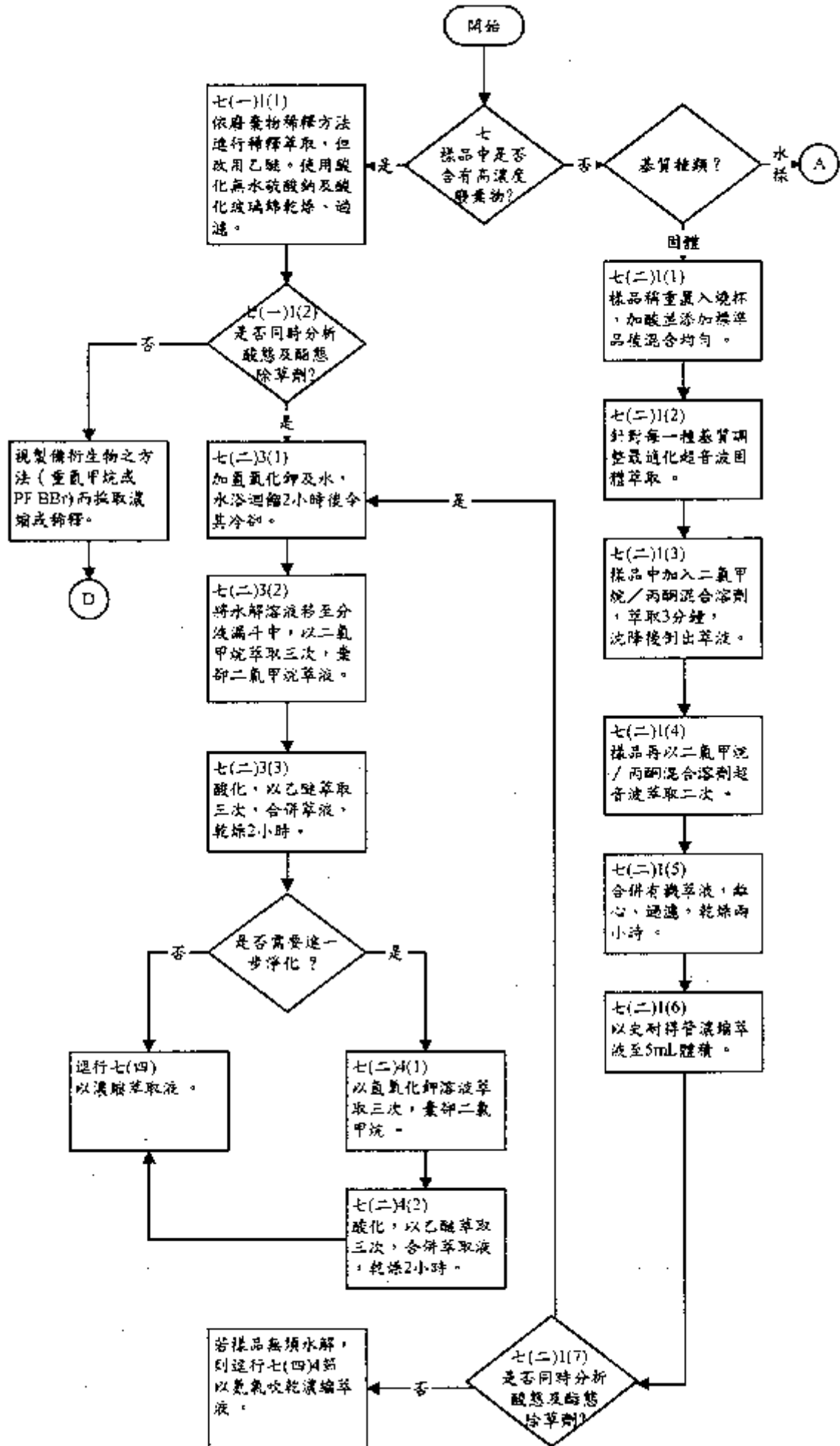
^c 相對標準偏差百分率由標準溶液值計算而得，其中 10 個樣品在線性濃度範圍之高濃度範圍，10 個在低濃度範圍。

表三之三 除草劑PFBBr衍生物以毛細管柱氣相層析儀分析之相對回收率^a

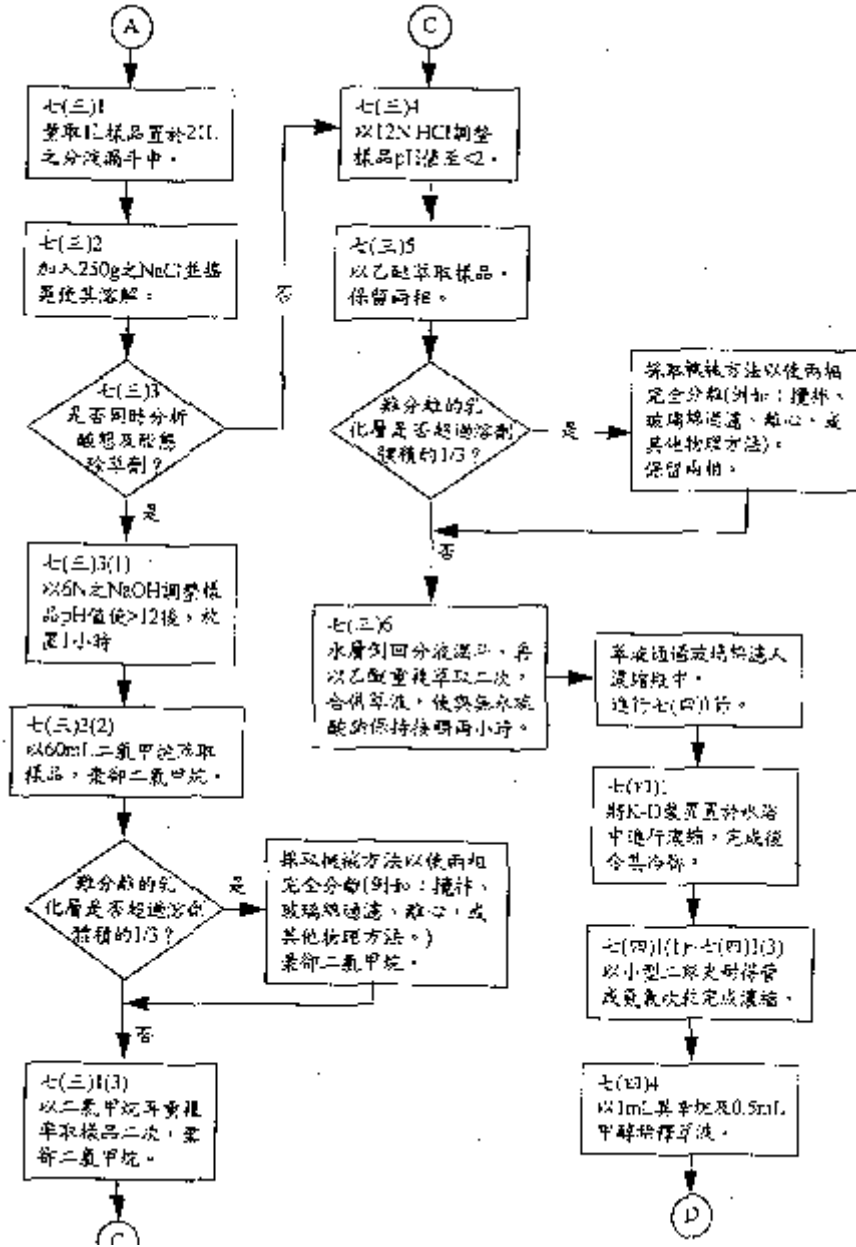
化合物	標準品濃度, mg/L	回收百分率								
		1	2	3	4	5	6	7	8	平均
2-(4-氯-2-甲基酚氧基)丙酸 (MCPA)	5.1	95.6	88.8	97.1	100	95.5	97.2	98.1	98.2	96.3
2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸 (Dicamba)	3.9	91.4	99.2	100	92.7	84.0	93.0	91.1	90.1	92.7
2-甲基-4-氯苯氧基乙酸 (MCPA)	10.1	89.6	79.7	87.0	100	89.5	84.9	92.3	98.6	90.2
2-(2,4-二氯苯甲氧基)丙酸(Dichloroprop)	6.0	88.4	80.3	89.5	100	85.2	87.9	84.5	90.5	88.3
2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D)	9.8	55.6	90.3	100	65.9	58.3	61.6	60.8	67.6	70.0
2,4,5-三氯酚氧丙酸 (2,4,5-TP, Silvex)	10.4	95.3	85.8	91.5	100	91.3	95.0	91.1	96.0	93.3
2,4,5-三氯酚氧乙酸 (2,4,5-T)	12.8	78.6	65.6	69.2	100	81.6	90.1	84.3	98.5	83.5
2,4-二氯苯氧基丁酸(2,4-DB)	20.1	99.8	96.3	100	88.4	97.1	92.4	91.6	91.6	95.0
平均		86.8	85.7	91.8	93.4	85.3	89.0	87.1	91.4	

^a 回收百分率由 8 個添加水樣測定值計算而得。

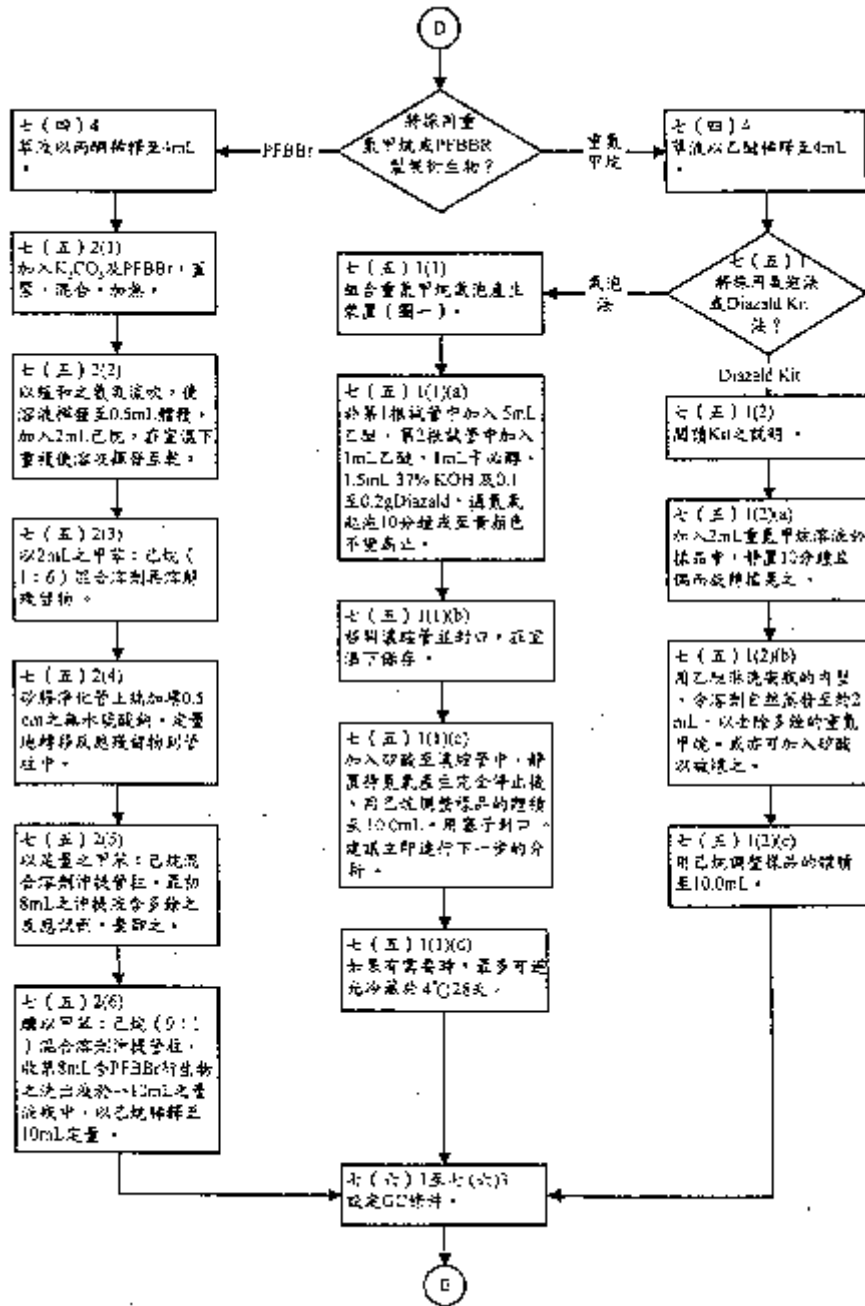
附錄：毛細管柱氣相層析法分析有機氯除草劑(使用甲基化或五氟苯甲溴製備衍生物)廢棄物及土壤樣品之萃取/水解流程圖



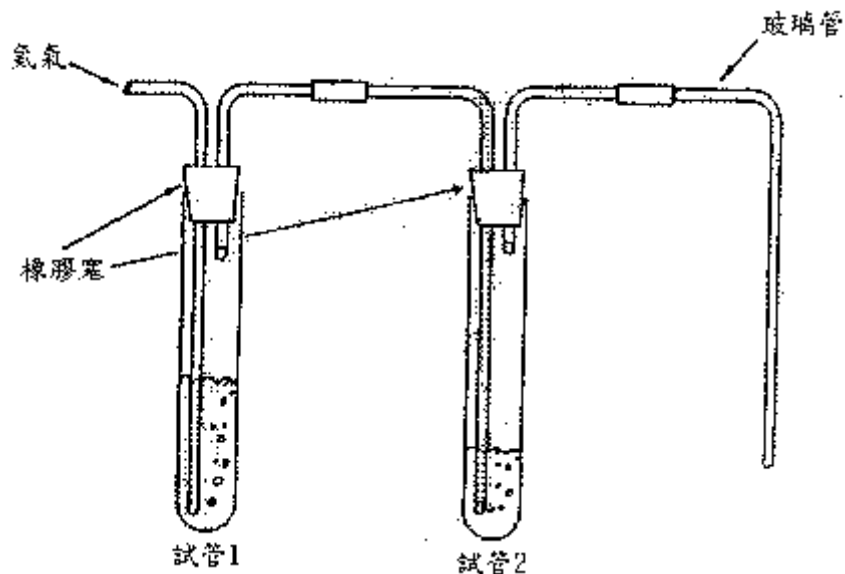
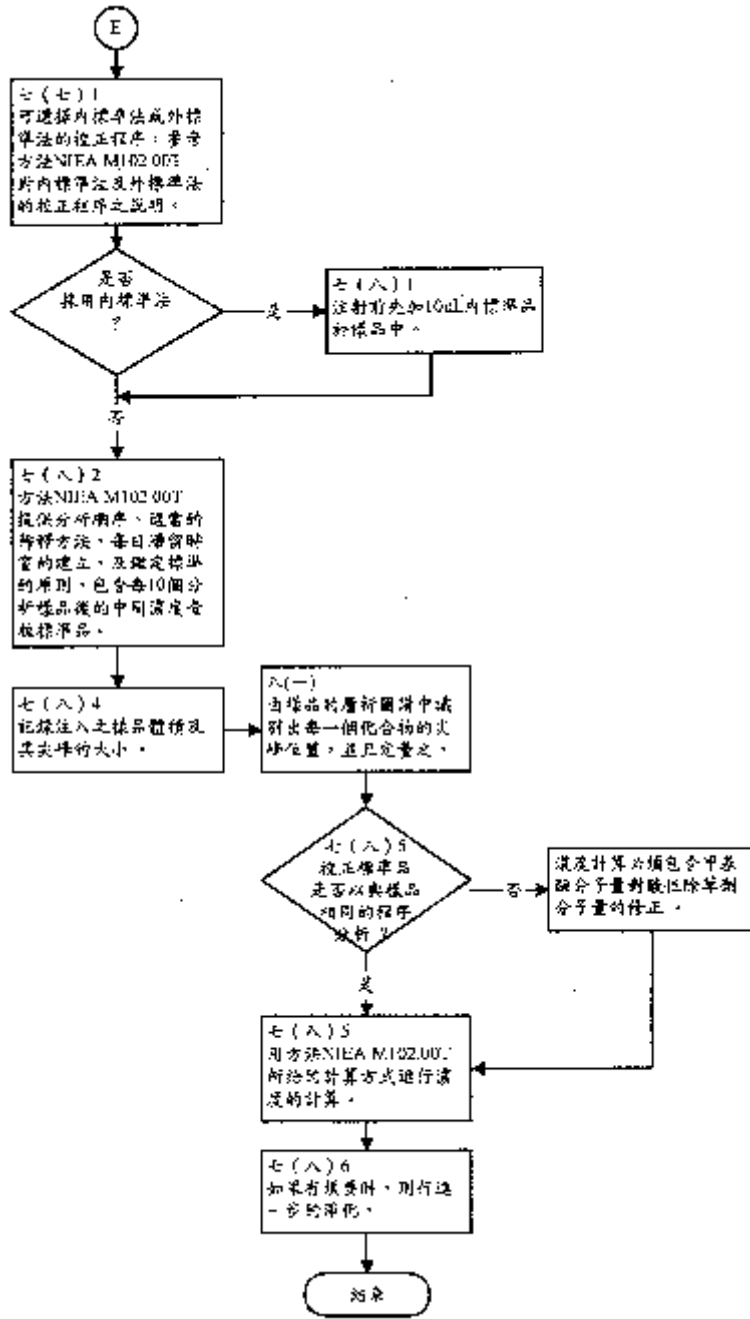
附錄：毛細管柱氣相層析法分析有機氯除草劑(使用甲基化或五氟苯甲溴製備衍生物)廢棄物及土壤樣品之萃取/水解流程圖 (續)



附錄：毛細管柱氣相層析法分析有機氯除草劑(使用甲基化或五氟苯甲溴製備衍生物)廢棄物及土壤樣品之萃取/水解流程圖 (續)



附錄：毛細管柱氣相層析法分析有機氯除草劑(使用甲基化或五氟苯基溴製備衍生物)廢棄物及土壤樣品之萃取/水解流程圖 (續)

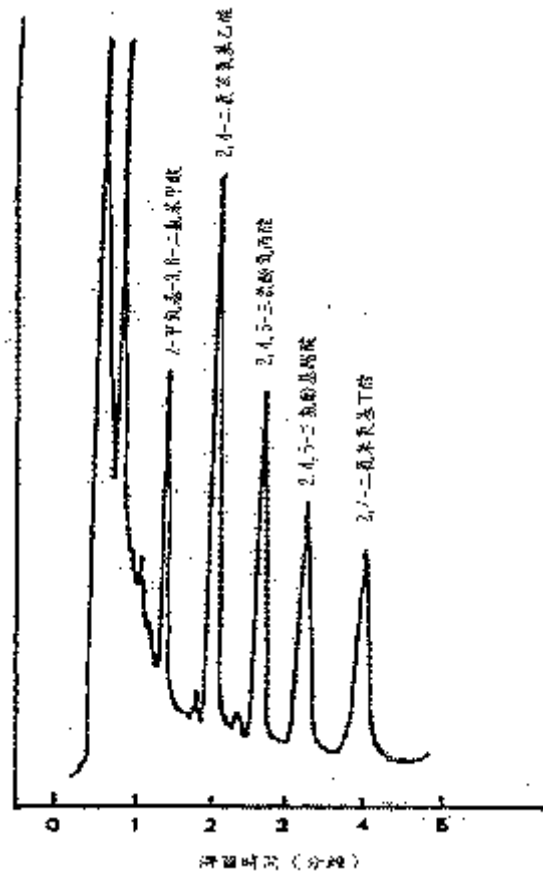


圖一 重氮甲烷產生器

層析管：1.5% SP-2250/1.95% SP-2401 覆於Supelcoport(100/120mesh)

溫度：等溫185°C

偵測器：電子捕捉偵測器(ECD)

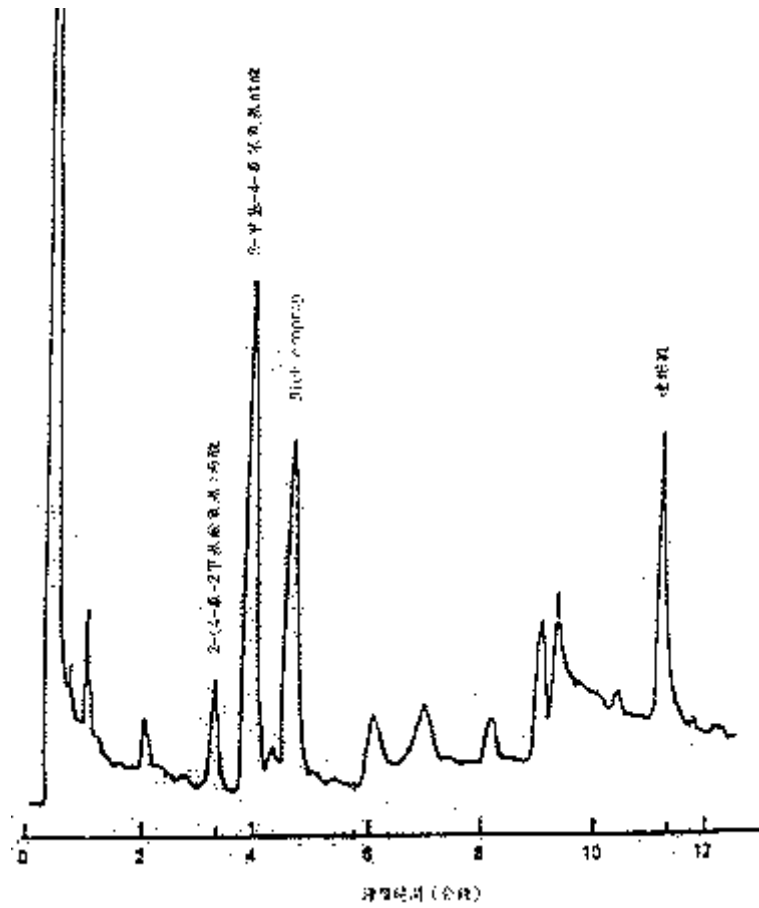


圖二 有機氯除草劑之氣相層析圖譜

層析管：1.5% SP-2250/1.95% SP-2401覆於 Supelcoport(100/120 mesh)

昇溫設定：185°C 維持 6 分鐘；然後以每分鐘 10°C 之速率昇溫至200°C

偵測器：電子捕捉偵測器(ECD)

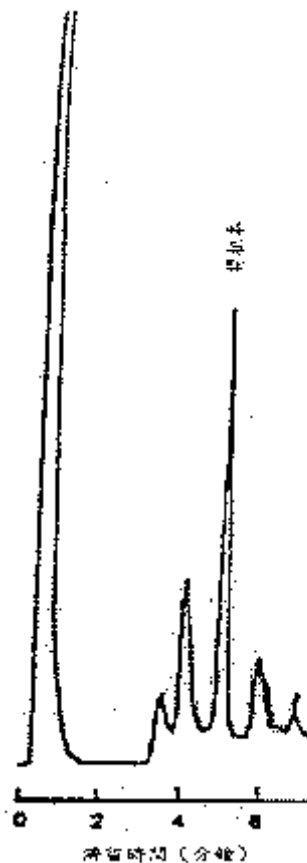


圖三 有機氯除草劑之氣相層析圖譜

層析管：0.1% SP-1000覆於80/100 mesh Carbopack C

昇溫設定：起始100°C，以10°C/min之速率昇溫至180°C

偵測器：電子捕捉偵測器(ECD)



圖四得拉本(DALAPON)之氣相層析圖譜，管柱3

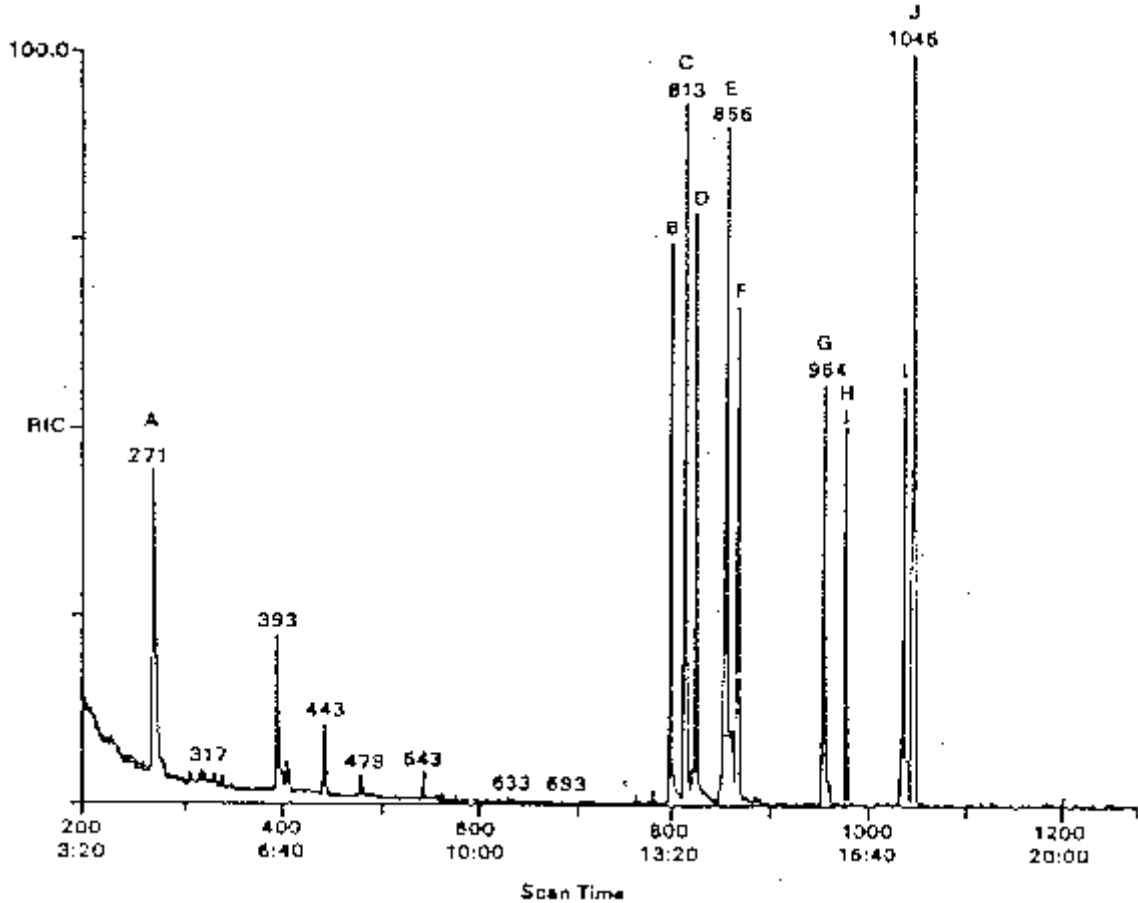
A：得拉本甲基酯 F：2,4-二氯苯氧基乙酸甲基酯

B：2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸甲基酯 G：2,4,5-三氯酚氧丙酸甲基酯

C：2-甲基-4-氯苯氧基醋酸甲酯 H：2,4,5-三氯酚基醋酸甲基酯

D：2-(4-氯-2-甲氧基)丙酸甲基酯 I：2,4-二氯苯氧基丁酸甲基酯

E：2-(2,4-二氯苯甲氧基)丙酸甲基酯 J：達諾殺甲基酯



圖五 氯苯氧酸除草劑甲基酯之毛細管柱分析層析圖譜，Mass Scan