



礬土管柱淨化法

中華民國85年4月5日
(85)環署檢字第12636號公告
NIEA R102.00C

中華民國91年3月5日 環署檢字第0910014627號公告修正為NIEA M181.00C



一、方法概要

先於管柱中充填所需量的吸附劑，再由管柱頂端填入水份吸附劑，最後將欲淨化之樣品倒入；選擇適當的溶劑將分析物沖提出來，使干擾物留在管柱中，必要時再濃縮沖提液。

二、適用範圍

本方法適用於含有鄰苯二甲酸酯和亞硝胺（**nitrosamines**）之樣品萃取液的淨化；而石油廢棄物之礬土管柱淨化，則參照石油廢棄物之礬土管柱淨化方法。礬土是具有多孔性顆粒狀的三氧化二鋁（**aluminum oxide**），可填充於管柱中，並適用於三種 pH 值範圍（鹼性、中性和酸性），能將分析物由不同極性干擾物中分離出來，詳述如下：

- （一）鹼性(B) (pH9 至10) 用法：適用於在鹼、醇類、碳氫化合物、固醇類、生物鹼、和天然顏料中穩定之鹼性和中性化合物，但可能造成聚合、冷凝和脫氫反應；不能以丙酮或乙酸乙酯當沖提液。
- （二）中性 (N) 用法：適用於在醛類、酮類、對苯二酮（**quinones**）、酯類、內酯（**lactones**）和配糖物（**glycosides**），但活性較鹼性型態低。
- （三）酸性 (A) (pH 4 至 5) 用法：適用於在酸性顏料（天然或合成的）及強酸（在中性和鹼性礬土會有化學吸附者）。
- （四）活性等級：根據 **Brockmann** 等級，酸性、鹼性或中性礬土可製備成不同活性等級（I 到 V），方法為添加水至等級 I 礬土（製備過程中加熱至 400 至 450°C 直到不再有水份揮發）。**Brockmann** 等級分類如下：

含水量 (wt %)	0	3	6	10	15
活性等級	I	II	III	IV	V
RF(滯留效率)以對-胺基偶氮苯(p-aminoazobenzene)計	0.00	0.13	0.25	0.45	0.5

三、干擾

使用本方法淨化化合物之前，須先做一次試劑空白分析。在利用此方法淨化真實樣品前，干擾的程度須低於方法偵測極限。必要時，本方法所用之試劑應做更多的純化過程。

四、設備

- （一）淨化管柱：300 mm x 10 mm（內徑），底部附 Pyrex 的玻璃棉及鐵氟龍栓。

註：由於多孔玻璃片通過高污染萃取液後，污物不易去除，因此選用無玻璃片的管柱，再充填少量 Pyrex 玻璃棉以留住吸附劑。而管柱充填吸附劑之前，先以 50 mL 丙酮沖洗管柱，續以 50 mL 沖提液預洗。

- (二) 燒杯：500 mL
- (三) 試劑瓶：500 mL
- (四) 高溫爐
- (五) 濃縮裝置 (K-D 裝置或減壓濃縮裝置)：

1.K-D 裝置：

- (1) 濃縮管：10 mL，有刻度 (Kontes K-570050-1025 或同級品)，以磨砂玻璃塞防止萃取液揮發。
- (2) 蒸發瓶：500 mL (Kontes K-57000-500 或同級品)，以彈簧、夾子或其他同級品連接。
- (3) 史耐得管 (Snyder column)：大型三球史耐得管或同級品 (Kontes K-503000-0121)。
- (4) 史耐得管 (Snyder column)：小型二球史耐得管 (Kontes K-569001-0219 或同級品)。
- (5) 彈簧：1/2 英吋 (Kontes K-662750 或同級品)。

2. 減壓濃縮裝置：使用此裝置時，須視待測物的性質設定適當的溫度與壓力；若待測物為揮發性物質則不適用此裝置。

- (六) 沸石：以溶劑萃取清洗過，約 10/40 mesh (碳化矽或同級品)。
- (七) 水浴槽：加熱用，附環狀同心圓蓋，可控制溫度 ($\pm 5^{\circ}\text{C}$)，須於排煙櫃中使用。
- (八) 樣品瓶 (Vial)：2 mL，附內襯鐵氟龍片之螺旋瓶蓋或摺疊頭 (crimp tops)。
- (九) 圓底燒瓶：500 mL 及 250 mL。

五、試劑

- (一) 不含有機物試劑水：本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 克活性碳吸附床去除水中有機物而得，或由純水製造系統製造而得到不含有機物之去離子水。針對有機揮發性物質分析用之不含有機物試劑水，可將自來水煮沸 15 分鐘後，將水溫保持在 90°C ，同時通入惰性氣體於水中 1 小時。
- (二) 硫酸鈉 (無水顆粒狀)：將硫酸鈉置於淺盤中加熱至 400°C 約 4 小時或預先以二氯甲烷淨化來純化。若採用二氯甲烷淨化處理方式，須有方法空白分析，以確定無來自硫酸鈉之干擾產生。
- (三) 沖提溶劑：
 - 1. 乙醚：殘量級或同級品，且以測試片 (EM Quant，或同級者) 測試無過氧化物存在，若有過氧化物存在則必須去除；淨化後於每升乙醚中加 20 mL 乙醇保存。
 - 2. 甲醇：殘量級或同級品。
 - 3. 戊烷：殘量級或同級品。
 - 4. 正己烷：殘量級或同級品。
 - 5. 二氯甲烷：殘量級或同級品。
- (四) 矽土：
 - 1. 鄰苯二甲酸酯萃取液的淨化：中性矽土，為活性 Super I, W 200 系列 (ICN, Life Science Group, No. 404583 或同級品)。其製備方法為置 100 g 的矽土於 500 mL 燒杯中，持續加熱 (400°C) 約 16 小時。加熱後移至 500 mL 試劑瓶中，密封並冷卻至室溫。冷卻後加入 3 mL 的不含有機物試劑水，搖動或轉動 10 分鐘使其充份混合後，靜置至少 2 小時，並保持瓶蓋緊密。

- 2.亞硝胺萃取液的淨化：鹼性礬土，為活性Super I, W200 系列（ICN，Life Science Group，No. 404571 或同級品）。其製備方法為置 100 g 的礬土於 500 mL 試劑瓶中，加入 2 mL 的試劑水，搖動或轉動 10 分鐘，使其充份混合後，靜置至少 2 小時。使用前須已呈均勻相，並保持瓶蓋緊密以確保適當的活性。

六、採樣與保存

參考各有機化合物之檢測方法。

七、步驟

流程圖見附錄一，各步驟詳述如下：

（一）鄰苯二甲酸酯：

- 1.淨化前將樣品萃取液的體積濃縮至 2 mL，萃取溶劑必須是正己烷。
- 2.填充約 10 g 的礬土於內徑為 10 mm 層析管柱，輕拍管柱使礬土沉降，並於上端加 1 至 2 公分的無水硫酸鈉。
- 3.先以 40 mL 的正己烷預洗管柱，沖提速率約 2 mL/min，丟棄此沖提液，使硫酸鈉層剛好曝露於空氣中，再定量轉移 2 mL 的萃取樣品至管柱中，並多加 2 mL 正己烷清洗樣品瓶使轉移完全。於硫酸鈉層剛好曝露於空氣之前，加 35 mL 正己烷繼續沖提，丟棄此部份的正己烷沖提液。
- 4.其次，以 140 mL 的正己烷/乙醚溶液（體積比為 8:2）沖提管柱，收集至一接有 10 mL 濃縮管之 500 mL K-D 瓶。以 K-D 裝置技術，濃縮此收集液，不須置換溶劑。濃縮並調整淨化萃取液至各方法所需要的體積（檢測鄰苯二甲酸酯類樣品為 10 mL），並分析之。此部份沖提出來的化合物如下：

鄰苯二甲酸二(2-乙基己酯)Bis(2-ethylhexyl)phthalate

鄰苯二甲酸丁~~基~~酯 Butyl benzyl phthalate

鄰苯二甲酸二丁酯 Di-n-butyl phthalate

鄰苯二甲酸二乙酯 Diethyl phthalate

鄰苯二甲酸二甲酯 Dimethyl phthalate

鄰苯二甲酸二辛酯 Di-n-octyl phthalate

（二）亞硝胺

- 1.淨化前將樣品萃取液的體積濃縮至 2 mL。
- 2.以本方法分析亞硝基二苯胺（N-nitrosodiphenyl- amine）時，原樣品萃取液中的二苯胺（diphenyl- amine）須先由亞硝胺中分離出來。
- 3.填充約 12 g 的礬土於一內徑為 10 mm 層析管柱中，輕拍管柱使礬土沉降，並於上端加 1 至 2 公分的無水硫酸鈉。
- 4.先以 10 mL 的乙醚/戊烷溶液（體積比為 3:7）預洗管柱，沖提速率約 2 mL/min，丟棄此沖提液（約 2 mL），使硫酸鈉層剛好曝露於空氣中，再定量轉移 2 mL 的萃取樣品至管柱中，並多加 2 mL 戊烷清洗樣品瓶使轉移完全。
- 5.於硫酸鈉層剛好曝露於空氣之前，加 70 mL 的乙醚/戊烷溶液（體積比為 3:7）沖提管柱，丟棄前 10 mL 沖提液，然後收集剩餘的沖提液於一接有 10 mL 濃縮管的 500 mL K-D 瓶，此部份含有亞硝基二丙胺（N-nitroso-di-n-propylamine）。
- 6.再以 60 mL 的乙醚/戊烷溶液（體積比為 1:1）沖提管柱，收集此部份沖提液至第二支接有 10 mL 濃縮管之 500 mL K-D 瓶，並加入 15 mL 甲醇。此沖提液含有亞硝基二甲胺（N-nitrosodimethylamine）、大部份的亞硝基二丙胺（N-nitroso-di-n-propylamine）和二苯胺（diphenylamine）。

7.以戊烷先預濕史耐得管，再濃縮此兩個 K-D 瓶。待裝置冷卻後，移去史耐得管，並以 1 至 2 mL 戊烷淋洗 K-D 瓶與濃縮管接頭處。濃縮並調整淨化萃取液至適當的體積（視方法需求），並分析之。

八、結果處理

略

九、品質管制

- (一) 分析者在分析真實樣品前須先證明所使用之淨化方法其樣品回收率符合品管需求時，才能使用於真實樣品之分析。
- (二) 以本方法來淨化樣品萃取液時，其品質管制樣品（例如：添加、空白及重覆）也必須以此方法淨化處理。
- (三) 分析者以儲備標準溶液於每一個不同之分析方法（GC，GC/MS，HPLC）校正儀器時，建議此儲備標準溶液亦經過淨化步驟，以確保層析圖譜分離之正確性，並避免使用之試劑受不純物質干擾。

十、精密度與準確度

略

十一、參考資料

- (一) U.S.EPA, Alumina Column Cleanup, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3610A, 1992.
- (二) U.S.EPA 40 CFR Part 136, 脩fs28 Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants Under the Clean Water Act; Final Rule and Interim Final Rule and Proposed Rule,脩fs28 October 26, 1984.
- (三) U.S.EPA, Organic Analytes, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Volume one, Section B, Chapter 4, 1994.
- (四) U.S.EPA, Quality Control, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Volume one, Section B, Chapter 1, 1994.
- (五) U.S.EPA, Cleanup, Test Methods for Evaluating Solid Waste,Method 3600B, 1994.

附錄一 鑿土管柱淨化法

