

加壓流體萃取方法

中華民國 105 年 11 月 28 日環署檢字第 1050095187 號公告
自中華民國 106 年 3 月 15 日生效
NIEA M189.01C

一、方法概要

本方法是先將樣品在空氣中乾燥，或將樣品與無水硫酸鈉作用除去水份，視需要將樣品磨成粉末，放入加壓流體萃取裝置（Pressurized fluid extraction device）之萃接管內，以適當的溶劑，在升高溫度(100 ~ 180°C)與升高壓力(1,500 ~ 2,000 psi)條件下，萃取不溶於水或微溶於水中的半揮發性有機化合物、有機磷殺蟲劑、有機氯殺蟲劑、含氯除草劑與多氯聯苯、戴奧辛及呋喃等。本方法以較少的有機溶劑及較短的時間達成與索氏萃取法回收率相當之萃取結果。

二、適用範圍

本方法適用於土壤、底泥、污泥與固體廢棄物等樣品。適用濃度範圍對固體基質中之半揮發性有機化合物在 250 ~ 12,500 µg/kg，有機磷殺蟲劑 250 ~ 2,500 µg/kg，有機氯殺蟲劑 5 ~ 250 µg/kg，含氯除草劑 50 ~ 5,000 µg/kg，多氯聯苯 1 ~ 1,400 µg/kg，戴奧辛及呋喃 1 ~ 2,500 ng/kg。其他較高濃度上述待測物之樣品，只要能達到相當之績效結果，亦可適用。

三、干擾

- (一)請參考本署公告之「土壤及事業廢棄物中半揮發性/非揮發性有機物檢測樣品製備方法總則 NIEA M151」。
- (二)如有必要，需進行除硫或矽酸鎂管柱淨化，請參考本署公告之「去硫淨化法 NIEA M186」或「矽酸鎂淨化法 NIEA M182」。
- (三)測戴奧辛及呋喃的樣品需要多道的淨化流程，請參考本署公告之「戴奧辛及呋喃檢測方法—同位素標幟稀釋氣相層析/高解析質譜法 NIEA M801」。

四、設備與材料

(一)加壓流體萃取裝置

使用適當尺寸溶劑萃接管或其他系統設計，只要能提供足夠之分析績效結果亦可採用。常用之萃接管裝填量有 10 g、20 g、30 g

等容量。萃取管的材質必需是不銹鋼或是其他能維持方法中所需要的壓力材質者。

(二) 測定乾重用設備

1. 烘箱：乾燥用。
2. 乾燥器。
3. 坩鍋：磁質或可拋棄式鋁質者。

(三) 研磨裝置：能研磨樣品顆粒到小於 1 mm 者。

(四) 分析天平：秤重可達 0.01 g 者。

(五) 萃取液收集瓶：40 或 60 mL，需預先清洗過，開頂式螺旋蓋附有鐵氟龍隔膜之矽膠墊片 (如 Dionex 049459, 049460, 049461, 049462 型號或同等級者)。

(六) 濾片：1.91 cm，D28 型 (如 Whatman 10289356 型號或同等級者)。

(七) 萃取管蓋密封片 (如 Dionex 49454、49455 型號或同等級者)。

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) 所有使用試劑均應為試藥級或同等級者。

(三) 無水硫酸鈉 (粒狀)：置於淺盤中於 400°C 下加熱 4 小時，或是以二氯甲烷進行萃取。若使用二氯甲烷萃取方式，必須同時製備試劑空白，以證實這乾燥劑不含有干擾成分。

(四) 磷酸溶液：將 85 % 磷酸 (H_3PO_4) 以 (1 : 1, v / v) 混合溶於不含有機物試劑水中製備得到。

(五) 萃取溶劑

所有萃取溶劑必須是殘量級或同級者，且使用前需先去除空氣。萃取溶劑之選用，依所欲萃取的分析物而定。建議如下：

1. 有機氯殺蟲劑及半揮發性有機化合物萃取可使用丙酮/正己烷 (1 : 1, v / v) 或丙酮/二氯甲烷 (1 : 1, v / v)。
2. 多氯聯苯萃取可使用丙酮/正己烷 (1 : 1, v / v)、丙酮/二氯甲烷 (1 : 1, v / v) 或正己烷。
3. 有機磷殺蟲劑萃取可使用二氯甲烷或丙酮/二氯甲烷 (1 : 1, v / v)。

- 4.含氯除草劑萃取可使用丙酮/二氯甲烷/磷酸溶液 (250 : 125 : 15, v / v / v) 或丙酮/二氯甲烷/三氟醋酸溶液 (250 : 125 : 1, v / v / v)。
(若選用第二種, 三氟醋酸溶液之製備係將 1% 體積比之三氟醋酸混合溶於乙腈中。每一批次均需要在萃取前再配製新鮮萃取液)。
- 5.戴奧辛及呋喃的萃取使用甲苯作為溶劑, 請參考本署公告之「戴奧辛及呋喃檢測方法—同位素標幟稀釋氣相層析/高解析質譜法 NIEA M801」。
- 6.若分析者能達成所欲分析基質中待測物之績效數據, 則其他溶劑系統亦可選用。

(六)作為吹氣和加壓萃取裝置用之氮氣、二氧化碳、氬氣等, 必須選用高純度氣體。

六、採樣與保存

略

七、步驟

(一)樣品前處理

- 1.底泥/土壤樣品: 倒掉底泥上的水層, 除去樹枝、樹葉或石塊等雜物, 將樣品均勻混合, 並置放在玻璃盤或用正己烷清洗過的鋁箔紙上, 在室溫下空氣中乾燥 48 小時。亦可以等體積的無水硫酸鈉與樣品混合, 直到得到一自由流動之粉末為止 (註 1)。
- 2.廢棄物樣品: 多相之廢棄物樣品必須先將樣品作相分離。本方法僅適用於固體。
- 3.易於研磨之乾底泥/土壤及乾廢棄物樣品, 應先加以研磨或其他方式使能通過 1 mm 篩網。在樣品與樣品之間, 需依儀器商之指引拆卸研磨裝置, 再用肥皂水去除研磨裝置內污染物, 並以丙酮及正己烷清洗。
- 4.不易研磨之膠質、纖維狀、或油質材料樣品, 要先切斷撕碎或其他方式來減小體積以利於混合; 且在萃取時, 可以讓溶劑與樣品接觸表面積達到最大。此外, 亦可事先加入無水硫酸鈉、砂或其他乾淨乾燥劑到樣品中, 以使樣品更容易研磨。

(二)測定乾重百分比: 當樣品測試結果須以乾重出具報告時, 則於秤取樣品進行分析的同時, 另外秤一份樣品作為水分含量測定之用。可參照「土壤及底泥水分含量測定方法—重量法 NIEA S280」或「廢棄物含水分測定方法—間接測定法 NIEA R203」。

- (三) 研磨足夠量步驟七、(一) 所得到之乾燥樣品，以提供方法所要的重量（一般是 10 - 30 g）。且研磨後的樣品須通過 1 mm 的篩網。
- (四) 取適量已研磨樣品到萃取管中。一般而言，11、22、33 mL 的萃取管分別可裝約 10、20、30 g 的樣品。萃取管所能裝取之樣品量，視樣品的密度及所需添加乾燥劑的數量而定。分析人員必須先確認足以提供所需靈敏度之樣品量，進而據以選擇適合大小之萃取管。在萃取管出口處使用可拋棄式纖維質或玻璃纖維濾紙。萃取管內之空隙，可以乾淨的砂或無水硫酸鈉或矽膠來填補。
- (五) 依相關檢測方法規定，於樣品中添加擬似標準品及進行添加樣品分析。
- (六) 將萃取管置於儀器或自動取樣盤內。
- (七) 依設備使用之說明，置入預先清洗乾淨之萃取液收集瓶。萃取液總收集體積量，視設備使用所建議之萃取程序而定。其範圍約從萃取管容量體積的 0.5 到 1.4 倍。應先確認萃取液收集瓶大小，足以容納萃取液。
- (八) 萃取條件如下，可依實際需要適當調整(註 2)
1. 半揮發性有機化合物、有機磷殺蟲劑、有機氯殺蟲劑、含氯除草劑與多氯聯苯
烘箱溫度：100°C
壓力：1,500 - 2,000 psi
靜態時間：5 min (在預熱平衡 5 min 後)
流洗體積：萃取管體積的 60 %
氮氣除氣：150 psi 維持 1 min (萃取管愈大，除氣時間也要加大)。
靜態循環：1 次
 2. 戴奧辛及呔喃
烘箱溫度：150 - 175°C
壓力：1,500 - 2,000 psi
靜態時間：5 - 10 min (在預熱平衡 5 min 後)
流洗體積：萃取管體積的 60 - 90 %
氮氣除氣：150 psi 維持 1 min (萃取管愈大，除氣時間也要加大)。
靜態循環：2 - 4 次
 3. 視需要依照設備使用說明，將條件調整至最佳狀態。一般而言，壓力並非主要關鍵參數。萃取管加壓的目的，在於避免溶劑於

萃取溫度下沸騰，並確保溶劑與樣品保持緊密接觸。在 1,500 – 2,500 psi 範圍間之壓力應該就已足夠。

4. 一旦條件決定，則對所有以相同方式萃取之樣品必須使用相同的壓力。

(九)依設備使用說明之步驟開始進行萃取。

(十)將萃取液收集於乾淨萃取液收集瓶中。萃取完後，讓萃取液冷卻下來。

(十一)視干擾程度和所使用的檢測定量方法需要，將萃取液濃縮、淨化和分析，可參考本署公告之「土壤及事業廢棄物中半揮發性/非揮發性有機物檢測樣品製備方法總則 NIEA M151」來選擇適當之淨化方法。萃取液中若存在有過量之水，可將萃取液通過無水硫酸鈉過濾，來加以去除。某些淨化和分析方法，在淨化和分析前，需要先置換溶劑。

(十二)若在含氯除草劑的萃取中，使用到五、試劑(四)中所述的磷酸溶液，則其萃取裝置應以丙酮來清洗所有系統的管線。若使用其他溶劑則不需要此清洗步驟。

八、結果處理

略

九、品質管制

品質管制之規定依據各檢測方法執行。

十、精密度與準確度

略

十一、參考資料

(一)U.S. EPA. Pressurized Fluid Extraction (PFE). Method 3545A, 1998.

註 1：對如 4,4'-滴滴涕(4,4'-DDT)、多氯聯苯(PCBs)等非揮發非極性有機物，乾燥且研磨成細粒的底泥/土壤樣品可獲得最佳的萃取效率。但對較易揮發的有機氣殺蟲劑項目(如六氯環己烷、BHC)或較易揮發之半揮發性有機物項目，在乾燥過程中待測物可能會流失，並不適合使用空氣乾燥。當使用無水硫酸鈉作為乾燥劑時，可能會發生使萃取管墊片被再結晶之無水硫酸鈉堵塞之情形。

註 2：儀器於升高溫度與升高壓力的條件下操作，請依據儀器廠商提供的安全注意事項操作。