

水中總石油系碳氫化合物檢測方法

— 正己烷萃取／矽膠淨化／重量法

中華民國 91 年 5 月 6 日環署檢字第 0910029474 號公告

自中華民國 91 年 6 月 6 日起實施

NIEA W535.50B

一、方法概要

水樣以鹽酸或硫酸酸化至 $\text{pH} < 2$ ，然後以正己烷萃取之，將萃液去水，減壓濃縮、 80°C 乾燥後，稱重計算正己烷可萃取物 (n-Hexane Extractable Material，以下簡稱 HEM) 重量，並估計以矽膠淨化所需矽膠重量。再加入正己烷溶解 HEM 後，將此溶液通過添加適量矽膠之淨化管柱，收集淨化萃液，經同樣方式濃縮、乾燥並稱重之，由稱重結果計算水中以正己烷萃取且經矽膠淨化之總石油系碳氫化合物 (Silica Gel Treated n-Hexane Extractable Material，以下簡稱 SGT-HEM) 含量。

二、適用範圍

本方法適用於檢測地下水、地表水 (含海水) 中 SGT-HEM 含量，淡水基質方法偵測極限為 1.6 mg/L ，海水基質方法偵測極限為 1.2 mg/L 。本方法不適用於沸點 85°C 以下揮發性物質之檢測。一些原油或重質燃料油中可能含有相當比率不溶於正己烷之物質，將導致總石油系碳氫化合物測值偏低的情況。

三、干擾

1. 溶劑、試藥、玻璃器皿及樣品前處理過程可能造成干擾，需選用分析級試藥及溶劑，玻璃器皿應以清潔劑及水清洗，再以去離子水沖洗後，烘乾存放乾淨環境中。
2. 干擾萃取的情形因樣品來源不同而異。基質複雜例如含粒狀物或清潔劑等物質之樣品可能對萃取造成干擾。

四、設備及材料

- (一) 烘箱
- (二) 微量注射針： $5 \mu\text{L}$ 、 $10 \mu\text{L}$ 、 $25 \mu\text{L}$ 、 $100 \mu\text{L}$ 及 $200 \mu\text{L}$ 。
- (三) 分析天平：精稱至 0.1 mg 。
- (四) A 級量瓶： 10 mL 、 100 mL 、 1000 mL 量瓶。
- (五) 移液管： 1 mL 、 5 mL A 級玻璃移液管。

- (六)可丟棄式吸管：巴斯德吸管。
- (七)採樣瓶：1L 棕色廣口玻璃瓶，附內襯為鐵氟龍墊片之螺旋瓶蓋；若使用無色玻璃瓶，可以鋁箔紙包於瓶外，以遮蔽陽光。
- (八)分液漏斗：2L，玻璃製，活栓材質為鐵氟龍，不得使用潤滑油脂。
- (九)去水玻璃管柱：200 mm×20 mm (內徑)，活栓材質為鐵氟龍，不得使用潤滑油脂。
- (十)三角燒瓶：250 mL
- (十一)圓底燒瓶：200 mL 或 250 mL
- (十二)減壓濃縮裝置。
- (十三)水浴槽：可加熱至 90 °C，溫度控制在 ± 2 °C 以內者。
- (十四) 乾燥器：櫃型式或瓶罐型，燒瓶冷卻用。

五、試劑

- (一)試劑水。
- (二)鹽酸或硫酸：配製 1:1 的鹽酸或 1:3 硫酸水溶液。
- (三)正己烷：分析級。
- (四)丙酮：分析級。
- (五)無水硫酸鈉：粒狀，分析級。
- (六)矽膠：60~200 網目，於 200-250 °C 至少活化 24 小時後貯存於乾燥器或密封容器。30 g 矽膠之正己烷可溶解物必須少於 5 mg (<0.17 mg/g)，如大於 5 mg (>0.17 mg/g) 時，須於試驗之前先經正己烷流洗才可使用。
- (七)十六烷：純度 98 % 以上
- (八)硬脂酸：純度 98 % 以上
- (九) 十六烷/硬脂酸(1:1)混合標準溶液：稱取 400 ±4 mg 的十六烷及 400 ±4 mg 的硬脂酸，置於 100 mL 量瓶內，以丙酮稀釋定量至標線，若硬脂酸不完全溶解，則須加熱(微熱)使之完全溶解，此標準溶液濃度為 4000 mg/L。完全溶解後，換入 100-150 mL 之小瓶，標示液面並貯存於室溫下暗處。使用前若液面下降，則加入丙酮至標線，並加溫重溶化所有之沉澱物。且需經常檢查是否分解或揮發：方法為取 10 mL ±0.1 mL 此混合標準溶液，在排煙櫃中揮發乾後秤重，重量需為 80 ±1 mg，如否，則需重新配製。保存期限為 6 個月，但如已分解則需隨時更換。

六、採樣及保存

- (一) 採集 1L 水樣。採樣時不可先以樣品淋洗樣品瓶。

- (二) 採樣後如無法在 4 小時內分析，則須以鹽酸或硫酸溶液調整 pH < 2，於 4°C 冷藏樣品，並於 28 天內完成分析。

七、步驟

(一) 分析批次製備

1. 將同批次分析之樣品置放於室溫並回溫。
2. 將 1000 mL 試劑水置於潔淨之樣品瓶中作為實驗室空白測試。
3. 以五、(九)的十六烷/硬脂酸標準溶液製備 QC 樣品。製備方式是取用適量之十六烷/硬脂酸標準溶液置於 1000 mL 試劑水中。
(若取 5 mL 五、(九)之十六烷/硬脂酸標準溶液，則濃度為十六烷/硬脂酸各 20mg/L)
4. 樣品瓶上標記水面高度或稱瓶重供事後測量樣品體積。
5. 精稱分析所需之圓底瓶空重—圓底燒瓶置入 110°C ± 5°C 烘箱中乾燥至少 2 小時，取出放入乾燥器中冷卻至少 30 分鐘後秤重並記錄之 (至 0.0001g)；重覆前述烘乾、冷卻及稱重步驟，直至前後兩次重量差小於 0.0005 g，是為空瓶重。

(二) 調整 pH

1. 以鹽酸或硫酸溶液調整樣品之 pH < 2，並依以下步驟確認之：
 - (1) 將玻棒浸入混合均勻之樣品溶液中。取出玻棒一滴樣品滴於 pH 試紙上。注意：勿將 pH 試紙浸入瓶或接觸瓶蓋上之樣品。
 - (2) 以少量用於萃取之正己烷淋洗玻棒(確認無可萃取物殘留於玻棒上)。收集淋洗液於樣品萃取之分液漏斗中。
2. 添加適量鹽酸或硫酸溶液於空白、品管樣品中，調整至 pH < 2。

(三) HEM 分析

1. 萃取

- (1) 在水樣瓶上標示水面刻度，將全部水樣倒入分液漏斗。
- (2) 用 50mL 正己烷淋洗瓶內表面包括瓶蓋，然後倒入分液漏斗。搖動分液漏斗三分鐘以萃取樣品，期間需週期性於排煙櫃中洩壓排氣。
- (3) 靜置至少 10 分鐘，俟水樣分層後，引流下層水層至原來樣品容器，收集上層有機層於三角燒瓶。
- (4) 另外再以每次 50 mL 正己烷萃取，萃取二次，合併收集有機

層於三角燒瓶。

- (5) 如欲定量 SGT-HEM 並已知 HEM 量小於 100mg，可直接接續七（四）2. 步驟執行。

2. 去水

將少許玻璃棉放入去水玻璃管柱底部，然後加入 5~10cm 高之無水硫酸鈉，將有機萃取液通過此無水硫酸鈉玻璃管柱，收集於預先稱重之圓底燒瓶；再以 3~5mL 之正己烷沖洗三角燒瓶及玻璃管柱，合併洗液於已預先稱重之圓底燒瓶。

3. 濃縮

以減壓濃縮裝置(40°C，560 mm Hg)濃縮收集液至近乾。

4. 乾燥

將濃縮近乾之圓底燒瓶置於 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱烘乾 1 小時，然後取出置於乾燥器內冷卻至少 30 分鐘，再取出立即稱重。重複乾燥、冷卻、稱重步驟直到重量損失小於前稱量之 4% 或小於 0.0005g。

5. 定量 HEM

由燒瓶總重減去空重計算 HEM 量。

(四)SGT-HEM 分析

1. 如已知 HEM 量小於 100mg，可不需定量 HEM 直接由七（一）~ 七（三）1. 接以下去水淨化步驟執行。如不知 HEM 之量，必須先依七（三）HEM 分析步驟定量 HEM，依所測定之 HEM 量，估算淨化所需矽膠重量。再加入 100mL 正己烷以溶解正己烷可萃取物（如需要可溫熱溶液使完全溶解）後，執行下列步驟。
2. 去水淨化-將少許玻璃棉放入去水玻璃管柱底部，然後加入 3 g 矽膠^(註1)及 5~10 cm 高之無水硫酸鈉，將有機萃取液通過此去水淨化玻璃管，收集於已預先稱重之圓底燒瓶；再以 3~5 mL 之正己烷沖洗三角瓶及玻璃管柱，合併洗液於圓底燒瓶。

註 1：七、步驟（三）所測定 HEM 含量小於 100 mg 時用 3 g 矽

膠。若 HEM 含量大於 100 mg 則需依比例增加矽膠用量，但以 30 g 為限。當樣品中之 HEM 量大於 1000 mg 時宜適量分取萃取液進行去水淨化及後續分析步驟。

3. 濃縮-以減壓濃縮裝置(40°C，560 mm Hg)濃縮收集之淨化萃取液至近乾。
4. 乾燥-將濃縮近乾之圓底瓶置於 80 ± 2°C 烘箱烘乾 1 小時，然後取出置於乾燥器內冷卻至少 30 分鐘，再取出立即稱重。重複乾燥、冷卻、稱重步驟直到重量損失小於前稱量之 4% 或小於 0.0005 g。

八、結果處理

樣品中 SGT-HEM 含量計算方式如下：

$$\text{SGT-HEM 含量(mg/L)} = \frac{\text{SGT-HEM 燒瓶增加之重量(mg)}}{\text{水樣體積(L)}}$$

九、品質管制

- (一) 空白分析：檢測人員執行每批次樣品萃取或使用新試劑時，必須執行試劑水的方法空白分析，以確認所有玻璃器皿和試劑干擾不存在。
- (二) 品管樣品：依七、(一) 3 配製品管樣品分析，計算其回收率；品管樣品的頻率為每一批次或每 10 個樣品中應做一個。品管樣品的回收率可作為實驗室分析能力及樣品分析結果的可信度的依據。

十、精密度與準確度

- (一) 單一實驗室以地下水及海水為樣品基質，進行五組添加分析，添加量為 20 mg/L，表一及表二為測試所得的精密度及準確度。

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA. Test Methods for Evaluating Solid Waste Method 1664, N-Hexane Extractable Material (HEM) and Silica Gel Treated N-Hexane Extractable Material (SGT-HEM, Non-Polar Material) by Extraction and Gravimetry (Oil and Grease and Total Petroleum Hydrocarbons). Revised, 1995.
- (二) 行政院環境保護署環境檢驗所，水質檢測方法，水中油脂檢測方

法—萃取重量法，NIEA W505.50A，1997。

註：廢液分類處理原則—本檢驗相關樣品廢液，依有機非鹵素（不含氯有機溶劑）廢液處理。

表一 淡水基質水樣 SGT-HEM 分析方法之準確度和精密度測試結果

分析值 mg/L	平均值 mg/L	標準偏差 mg/L	精密度 (RSD)%	準確度% (平均回收率)
22.3				
21.3				
21.6	21.4	0.6	2.9	107.0
21.2				
20.6				

配製濃度：20 mg/L

表二 海水基質水樣 SGT-HEM 分析方法之準確度和精密度測試結果

分析值 mg/L	平均值 mg/L	標準偏差 mg/L	精密度 (RSD)%	準確度% (平均回收率)
19.3				
19.5				
18.7	19.3	0.6	3.0	96.7
20.2				
19.0				

配製濃度：20 mg

