

# 固相萃取方法

中華民國 93 年 6 月 21 日環署檢字第 0930043773 號公告  
自中華民國 93 年 9 月 15 日起實施  
NIEA M188.00C

## 一、方法概要

本方法係以固相萃取材質，萃取水溶液樣品中有機待測物的方法。方法中陳述對樣品中各種不同類別有機物的萃取條件；其中包括以萃取膜材質萃取八種類別的化合物，以及使用管柱萃取材質萃取一種類別化合物的方法。

樣品量取一定體積後，即進行萃取膜或管柱萃取，但有部份類別化合物必須在樣品萃取前，將其 pH 調至特定值，再進行萃取膜萃取。萃取後，待測物再以適當的溶劑流洗出來，收集至接收容器中，以無水硫酸鈉去除水分。如有必要，再加以濃縮，對特定的分析，濃縮後的萃取液可將萃取溶劑置換成另一種溶劑，以便進行後續的淨化步驟，或待測物定量分析。

## 二、適用範圍

- (一) 本方法適用於水溶液的樣品，包括：廢液、地下水及事業廢棄物毒性特性溶出（簡稱 TCLP）萃出液。不同的待測物依化合物類別區分，有特定的萃取步驟及不同類型的固相萃取（SPE）材質。目前為止已驗證過之不同類別化合物如下所列。並同時列出用以評估的萃取材質及具有相關驗證績效數據之檢測方法。

| <u>化合物類別</u>       | <u>萃取材質類型</u> | <u>檢測方法</u> <sup>※</sup> |
|--------------------|---------------|--------------------------|
| 鄰苯二甲酸酯類            | 萃取膜           | NIEA R811                |
| 有機氯系農藥類            | 萃取膜           | NIEA M618                |
| 多氯聯苯類              | 萃取膜           | NIEA M619                |
| 有機磷系農藥類            | 萃取膜           | NIEA R610                |
| 硝基芳香族及硝基胺類         | 萃取膜及管柱        | —                        |
| 含有機氯系農藥之 TCLP 萃出液  | 萃取膜           | NIEA M618                |
| 含半揮發性有機物之 TCLP 萃出液 | 萃取膜           | NIEA R814                |

\*應以本署最新公告方法為主。

- (二) 本方法亦可適用於其他半揮發性或可萃取出有機化合物，其他待測物或其他固相萃取材質，只要分析員提出適當的方法績效數據(如回收率在 70~130% 間或符合計畫特定回收率要求等)，亦可適用。需用真實樣品基質添加樣品，以獲得方法績效的數據，不可以僅用不含有機物的試劑水作為基質。
- (三) 本方法亦提供萃取液濃縮及溶劑置換的步驟。
- (四) 本方法限受過訓練的人員或在其督導下執行，每一分析員均需先以可接受的分析結果來證明其具執行本方法的能力。

### 三、干擾

- (一) 參閱本署公告方法「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」。
- (二) 部份化合物顯示在鹼性的萃取條件下，有分解的現象。有機氯系農藥可能脫氯，鄰苯二甲酸酯則可能水解；這些分解的效應，隨著 pH 的升高及反應時間加長而增大。
- (三) 鍵結相的矽膠(C<sub>18</sub>)若較長時間暴露在 pH 小於 2 或大於 9 的水樣時，將產生水解；水解現象發生在此 pH 範圍的兩極端，及較長的接觸時間下將會增加。水解將降低萃取效率或造成不規則的基線，如水解現象造成困擾時，應考慮選用苯乙烯二乙烯苯(SDB)材質的萃取膜。
- (四) 鄰苯二甲酸酯為一常見的實驗室污染物，使用本方法時，所有萃取裝置必須為玻璃製品，因鄰苯二甲酸酯類為成型塑膠的脫模劑，又為軟性塑膠管的可塑劑。依本署公告之「環境檢驗室品管分析指引」NIEA PA104 所述，本方法必須伴隨分析一方法空白樣品，以證明無水硫酸鈉或其他試劑中並無鄰苯二甲酸酯的污染。
- (五) 樣品中的粒狀物可能會阻塞固相萃取材質，使樣品萃取變為異常緩慢，如阻塞造成困擾時，使用適當的助濾材質可縮短萃取時間而不致影響方法績效；當水溶液樣品中含高量懸浮固體時(>1%)，即使使用

助濾劑，但由於使用的溶劑較少且接觸的時間較短，萃取效率可能不足，本方法可能不適用。

#### 四、設備與材料

本方法所使用的設備及材料係以下列廠牌為基礎得到的數據，針對包括以萃取膜萃取八種不同類別化合物及以萃尿管柱材質萃取單一類別化合物。只要實驗室可提出對所欲分析待測物之方法績效，則其他固相萃取材質亦可採用。使用其他的固相萃取裝置時，需將本文七、中所述的步驟作適當的修正，修正方式可參考廠商提供的說明。

- (一) 固相萃取膜的萃取系統—Empore™ 多孔抽氣裝置，具三個直徑 90 mm 標準過濾孔裝置或是 6 個直徑 47 mm 的過濾孔裝置，或其他同級品。只要能達到適當的方法績效，並符合所有品管的要求，則不論手動、自動或智慧型樣品固相萃取系統之裝置，均可使用於本方法。
1. 多孔抽氣裝置主體：[ Fisher scientific 14-378-1B(三個抽氣孔)，14-378- 1A (六個抽氣孔)，或同級品 ]
  2. 標準過濾裝置：[ Fisher scientific 14-378-2A(直徑 47 mm)，14-378-28(直徑 90 mm)，或同級品 ]，包括一樣品貯存槽、過濾夾、濾板及具有滴嘴之過濾頭。
  3. 收集管：60 mL，收集管必須具適當的內徑及長度，使標準過濾裝置的滴嘴，可銜接於管頸壁上，以避免樣品濺出。
  4. 過濾瓶：2 L，具磨砂口玻璃接頭(視需要而定)，可配合標準過濾裝置及收集管的使用，在全玻璃系統下，進行個別萃取膜之萃取。
- (二) 固相萃尿管柱之萃取系統：Visiprep 固相萃取多孔裝置(Supelco) 或其他固相萃尿管柱的同級品系統(見本文四、(四))。使用其他管柱萃取系統萃取樣品時，可諮詢廠商的建議，以選用相關的玻璃容器及硬體裝置。
- (三) 固相萃取膜：Empore™，47 mm，90 mm 或同級品，萃取膜有多種固相材質製成，直徑則可分為 47 mm 及 90 mm 兩種；只要能達到待測物適當的萃取績效，其他固相物質亦可採用。選用特定萃取膜的對

應化合物族群及方法見表一。

1. C<sub>18</sub> 萃取膜：Empore™ 萃取膜，直徑 47 mm(3M 產品型號 98-0503-0015-5)，直徑 90 mm(3M 產品型號 98-0503-0019-7)或同級品。
2. C<sub>18</sub> 高流速萃取膜：Empore™ 萃取膜，直徑 47 mm(3M 產品型號 98-0503-0138-5)，直徑 90 mm(3M 產品型號 98-0503-0136-9)或同級品。對使用助濾劑仍不易過濾的樣品，此類萃取膜可能為一較好的選擇。
3. 苯乙烯二乙烯苯(SDB-XC)萃取膜：Empore™ 萃取膜，直徑 47 mm(3M 產品型號 98-0503-0067-6)，直徑 90 mm(3M 產品型號 98-0503-0068-4)或同級品。
4. 苯乙烯二乙烯苯反相磺化(SDB-RPS)萃取膜：Empore™ 萃取膜，直徑 47 mm(3M 產品型號 98-0503-0110-4)，直徑 90 mm(3M 產品型號 98-0503-0111-2)或同級品。

(四) 固相萃接管柱：Waters 公司 Porapak® R 固相萃取裝置，或同級品。其他固相萃取材質，若可得到有關待測物適當的方法績效，亦可採用。

(五) 助濾材料(視需要而定)

1. 助濾劑 400(Fisher scientific 14-378-3 或同級品)。
2. 拋棄式(即可用)預濾頭(Whatman GMF 150, 孔徑 1 μm 或同級品)。

(六) 除水玻璃管柱：內徑 22 mm，附鐵氟龍活栓(Kontes K-420530-0242 或同級品)。

註：接觸過高污染濃度或黏稠性的萃取液後，管柱內用以留滯無水硫酸鈉的濾片不易除污，建議改以小片玻璃棉墊來留滯除水劑。

(七) Kuderna-Danish(K-D)裝置

1. K-D 管：10 mL，附刻度，具磨口玻璃瓶塞，可防止短期儲存時萃取液之揮發。
2. 蒸發瓶：500 mL，或其他體積，大小適用於溶劑的濃縮，可以彈

簧或夾子與濃縮管固定。

3. 三球大型施耐德冷凝管。

4. 兩球小型施耐德冷凝管(視需要)。

5. 彈簧：1.27 公分 (1/2 英吋)。

(八) 溶劑蒸氣回收系統：Kontes 545000-1006 或 K-547300-0000， Ace Glass 6614-30 或同級品。

註：本節所述之玻璃器具建議在需使用 Kuderna-Danish 方式濃縮之濃縮步驟(見本文七、(十)及七、(十一))中使用，使用此類型的回收系統以達到降低揮發性有機物的排放。

(九) 沸石：經溶劑淨化，約 10/40 mesh(碳化矽或同級品)。

(十) 水浴槽：加熱式，附同心圓蓋，可控制溫度在  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  以內，水浴槽必須在抽氣櫃內使用。

(十一) 吹氮濃縮裝置(視需要選用)：N-Evap，12 或 24 個吹氣位置 (Organomation, 112 型或同級品)。

(十二) 玻璃樣品瓶：適當大小，如 2 mL 或 10 mL，必須具鐵氟龍內襯的螺旋蓋或夾壓式密封鋁蓋，以儲存樣品萃取液。

(十三) pH 試紙：具寬的 pH 範圍。

(十四) 真空系統：須可維持 66 公分(或 26 英吋)水柱的真空度。

(十五) 量筒：適當大小。

(十六) 移液管：拋棄式。

## 五、試劑

(一) 所有化學試劑必須為試藥級或殘量級。若需使用其他等級的試劑，只要事先證實該試劑有足夠的純度，不致降低分析時的準確度時，亦可使用。試劑必須保存在玻璃容器內，以防止塑膠器皿溶出的污染物。

- (二) 不含有機物的試劑水：依本署公告之「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」五(二)規定。
- (三) 無水硫酸鈉：顆粒狀、不含結晶水，可放於淺盤中加熱至 400°C 約 4 小時使其淨化，或將無水硫酸鈉以二氯甲烷預洗純化。
- (四) 萃取前調整樣品 pH 的溶液
1. 硫酸溶液(1:1 v/v)：緩慢地將 50 mL 濃硫酸(比重 1.84)加至 50 mL 的試劑水中。
  2. 氫氧化鈉溶液(10 N)：溶解 40 g NaOH 於試劑水中，稀釋至 100 mL。
- (五) 所有萃取、清洗及置換溶劑，至少為殘量級或同級品。
1. 二氯甲烷： $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
  2. 正己烷： $\text{C}_6\text{H}_{14}$
  3. 乙酸乙酯： $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
  4. 乙腈： $\text{CH}_3\text{CN}$
  5. 甲醇： $\text{CH}_3\text{OH}$
  6. 丙酮： $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
  7. 甲基第三丁基醚(MTBE)： $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$

## 六、採樣與保存

參見本署公告之「環境檢驗室樣品採集及保存作業指引」NIEA PA102，及「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」七、(一)及各項後續採用的特定分析方法規定。

## 七、步驟

大部份有機待測物固相萃取步驟都非常相近，故本節中所述的樣品

前處理步驟、樣品 pH 的調整、萃取液的濃縮可適用於所有的待測物、至於萃取膜的清洗及活化，樣品萃取及流洗則將因待測物類別而有所差異。

### (一) 樣品前處理

類似常用的其他萃取方法，如：分液漏斗或液-液相連續萃取法所使用的樣品量，本方法所述大部份的步驟均以 1 L 的樣品量為基準。當待測物濃度過高或靈敏度為非主要考慮時，可採用較少量的樣品量。但樣品必須以適當大小的容器收集。在樣品前處理時，水溶液樣品有幾點事項必須加以考慮。首先，樣品中的待測物通常與樣品中的粒狀物有關。所以樣品的前處理步驟，必須確保所有在原始樣品中的粒狀物，均包含在被萃取樣品的部份中。其次，大部份的有機待測物均為疏水性，可能較易附著在樣品容器上。因此，大部份的萃取方法都依慣例要求，當樣品轉移至萃取裝置後，必須以溶劑淋洗樣品容器並將洗液加至萃取裝置內。因此若僅自樣品瓶中取部份樣品萃取，如：從 1 L 樣品瓶中取 250 mL 萃取，並不恰當。

萃取樣品量的多寡取決於分析結果濃度的要求，通常來說，樣品量必須能夠達到計畫目標所要求的分析靈敏度。理想的情況下，採集樣品時，樣品應充滿整個樣品瓶，亦即樣品瓶內不應有多餘的體積或空間。如：1 L 的樣品應以 1 L 的採樣瓶採集，250 mL 的樣品則應以 250 mL 的樣品瓶採集，依此類推。

任何擬似標準品及基質添加標準品，應直接將其添加至原始樣品瓶中的樣品內，添加後將樣品瓶蓋好並振盪，使添加物與樣品混合均勻。部份類別的化合物在萃取前需將樣品的 pH 值調整至特定數值(見表一)，如必須調整 pH 時，應在樣品已加入擬似標準品及基質添加標準品且混合後再進行。否則這些添加的回收率，對樣品中待測物的測值無相關聯。

如果此一方式不可行，則必須將部份樣品移轉至量筒後添加，在此情況下，分析員必須小心將樣品振盪混合均勻，以確保樣品中的粒狀物均勻分佈，並應記錄此樣品瓶未經淋洗。

註：本方法可能不適用於固體含量大於 1% 的水溶液樣品，因此類樣品不易過濾，且可能因溶劑量的減少及過短的接觸時間而降低萃取效率。如果粒狀物嚴重降低過濾速度或造成無法過濾時，也許應選擇其他較適

用的萃取步驟。

1. 在樣品瓶外，依樣品的高度作一記號，以便後續量測樣品的體積，蓋緊瓶蓋，將樣品振盪數分鐘，使樣品中粒狀物均勻分佈在樣品中。
2. 以 1L 體積的試劑水製備一方法空白樣品，或是以相當於樣品的體積製備(如：樣品量為 250 mL 時，應以 250 mL 試劑水製備成方法空白樣品)。方法空白樣品可用量筒，燒杯或其他適當的容器製備。方法空白樣品製備的次數如本署公告「環境檢驗室品管分析指引」NIEA PA104 所述。
3. 將分析方法中所列的擬似標準品加入樣品及空白樣品內，以萃取膜萃取時，另需加入 5 mL 甲醇至每個樣品中，所有樣品，空白樣品及品管查核樣品均應加入等量的甲醇，(以萃尿管柱萃取硝基芳香族及硝基胺族群化合物時，並不需此步驟)，振盪樣品使與擬似標準品混合，將樣品靜置至少數分鐘。如此可使擬似標準品溶解在樣品中，並能夠使粒狀物沈降以便加速過濾的步驟。
4. 將方法所列之基質添加標準品加入具代表性的重複樣品中，以製備基質添加樣品。基質添加樣品製備及分析的頻率敘述在本署公告之「環境檢驗室品管分析指引」NIEA PA104 或分析方法中。如七、(一) 3. 所述步驟，將基質添加樣品混合並靜置。
5. 如採用的淨化步驟預期會造成萃取液流失之虞時，則須適當調整擬似標準品及添加標準品的添加量，如：使用本署公告之膠滲透淨化法 (NIEA M184.00C) 時，須將添加標準品的量變為兩倍，以彌補在將樣品注入膠淨化管柱時所耗損一半的濃縮萃取液。

## (二) 調整 pH

以大範圍 pH 試紙測試樣品的 pH 值，如有必要將 pH 調整至下列範圍。如必須調整 pH 值，應在原始樣品瓶中進行，以確保待測物不會在沉澱物或膠凝物上流失，所有 pH 調整都應在擬似標準品及基質添加標準品添加完成之後進行，以確保它們與目標待測物受到 pH 值影響之程度相同

註：pH 對酚基酸除草劑的固相萃取效率有非常大的影響，自 TCLP 萃取出液或其他樣品萃取酚基酸除草劑時，應在萃取前將 pH 調整至 1.0。



| <u>待測物類別</u>       | <u>萃取液的 pH</u> |
|--------------------|----------------|
| 鄰苯二甲酸酯類            | 5-7            |
| 有機氯系農藥類            | 5-9            |
| 多氯聯苯類              | 5-9            |
| 有機磷系農藥類            | 與樣品接收時同        |
| 硝基芳香族及硝基胺類         | 與樣品接收時同        |
| 含有機氯系農藥之 TCLP 萃出液  | 與 TCLP 萃出後同    |
| 含半揮發性有機物之 TCLP 萃出液 | 與 TCLP 萃出後同    |
| 含酚基酸除草劑之 TCLP 萃出液  | 1.0            |

### (三) 組裝萃取裝置

1. 採用直徑 47 mm 或直徑 90 mm 萃取膜，組裝多孔抽氣萃取膜萃取裝置(如圖一)。針對單一萃取，每一標準過濾裝置使用一過濾瓶，不同類別化合物通常所適用的固相萃取膜材質如下所列，其他條件如表一所示。

| <u>待測物類別</u>       | <u>萃取膜材質</u>    |
|--------------------|-----------------|
| 鄰苯二甲酸酯類            | C <sub>18</sub> |
| 有機氯系農藥類            | C <sub>18</sub> |
| 多氯聯苯類              | C <sub>18</sub> |
| 有機磷系農藥類            | SDB-RPS         |
| 硝基芳香族及硝基胺類         | SDB-RPS         |
| 含有機氯系農藥之 TCLP 萃出液  | SDB-XC          |
| 含半揮發性有機物之 TCLP 萃出液 | SDB-XC          |
| 含酚基酸除草劑之 TCLP 萃出液  | SDB-XC          |

其中萃取硝基芳香族及硝基胺類化合物時，亦可採用固相萃取管柱。依廠商建議，組裝管柱萃取裝置，採用 Porapak<sup>®</sup> R 或同級品的固相萃取管柱依本文七、(六) 進行。

2. 以萃取膜萃取時，如樣品中含大量的粒狀物，可使用助濾材料，建議使用 Empore<sup>™</sup> 助濾劑 400，Whatman GMF 150 拋棄式預濾頭，

或同級品。

- (1) 標準過濾裝置組裝完成後，倒入約 40 g 的助濾劑 400 至萃取膜表面。
- (2) 另一方式則為先將 Whatman GMF 150 置於萃取膜上，再將樣品貯存槽夾在標準過濾裝置上。
- (3) 使用萃取管柱萃取硝基芳香族及硝基胺類別時，不可使用助濾劑。

#### (四) 清洗萃取裝置

萃取膜使用前，必須以不同溶劑分別經過兩次清洗的步驟。在使用萃取裝置前，清洗步驟依待測物的類別及樣品基質而異。

##### 1. 第一次清洗步驟

下列出各個待測物類別第一次清洗步驟所使用的溶劑與體積

| <u>待測物類別</u>       | <u>第一次清洗溶劑與體積</u> |
|--------------------|-------------------|
| 鄰苯二甲酸酯類            | 20 mL 二氯甲烷        |
| 有機氯系農藥類            | 20 mL 二氯甲烷        |
| 多氯聯苯類              | 20 mL 二氯甲烷        |
| 有機磷系農藥類            | 5 mL 丙酮           |
| 硝基芳香族及硝基胺類         | 5 mL 乙腈           |
| 含有機氯系農藥之 TCLP 萃出液  | 5 mL 丙酮           |
| 含半揮發性有機物之 TCLP 萃出液 | 5 mL 丙酮           |
| 含酚基酸除草劑之 TCLP 萃出液  | 5 mL 乙腈           |

以上所列的溶劑量清洗萃取裝置及萃取膜，將溶劑自樣品貯存槽的內壁淋洗。以真空抽取小量的溶劑使其透過萃取膜，停止抽真空，使萃取膜浸泡在溶劑中約 1 分鐘，再將其餘溶劑全部抽乾，使萃取膜乾燥。

(1) 使用助濾劑時，調整清洗液的體積使整個過濾床均浸沒在溶劑中。

(2) 在後續的活化步驟中，所使用的溶劑量必須足以使溶劑的液面維持在整個濾床之上。

## 2. 第二次清洗步驟

下列出第二次清洗步驟建議使用的溶劑及體積

| <u>待測物類別</u>      | <u>第二次清洗溶劑及體積</u> |
|-------------------|-------------------|
| 鄰苯二甲酸酯類           | 10 mL 丙酮          |
| 有機氯系農藥類           | 10 mL 丙酮          |
| 多氯聯苯類             | 不需要               |
| 有機磷系農藥類           | 5 mL 甲醇           |
| 硝基芳香族及硝基胺類        | 15 mL 乙腈          |
| 有機氯系農藥 TCLP 之萃出液  | 5 mL 乙酸乙酯         |
| 半揮發性有機物 TCLP 之萃出液 | 5 mL 乙酸乙酯         |
| 酚基酸除草劑 TCLP 之萃出液  | 不需要               |

### (五) 萃取膜活化

由於萃取膜的材質為疏水性，除非在樣品萃取前，以親水性溶劑將萃取膜預濕過，否則水溶液樣品將會無法通過，此一步驟稱為活化。所使用的溶劑取決於待測物，下為各特定待測物類別建議使用的活化溶劑體積及活化步驟。

註：開始活化步驟時，非常重要的一點是絕對不可在萃取完成之前讓萃取膜乾涸。如果在活化步驟中，萃取膜不慎已乾涸，則必須在加樣品前重新進行萃取膜活化。

| <u>待測物類別</u> | <u>活化步驟</u> |
|--------------|-------------|
|--------------|-------------|

|                    |                               |
|--------------------|-------------------------------|
| 鄰苯二甲酸酯類            | 20 mL 甲醇，浸泡 1 分鐘<br>20 mL 試劑水 |
| 有機氯系農藥類            | 20 mL 甲醇，浸泡 1 分鐘<br>20 mL 試劑水 |
| 多氯聯苯類              | 20 mL 甲醇，浸泡 1 分鐘<br>20 mL 試劑水 |
| 有機磷系農藥類            | 5 mL 甲醇，浸泡 1 分鐘<br>20 mL 試劑水  |
| 硝基芳香族及硝基胺類         | 15 mL 乙腈，浸泡 3 分鐘<br>30 mL 試劑水 |
| 含有機氯系農藥之 TCLP 萃出液  | 5 mL 甲醇，浸泡 1 分鐘<br>15 mL 試劑水  |
| 含半揮發性有機物之 TCLP 萃出液 | 5 mL 甲醇，浸泡 1 分鐘<br>15 mL 試劑水  |
| 含酚基酸除草劑之 TCLP 萃出液  | 5 mL 甲醇，浸泡 1 分鐘<br>15 mL 試劑水  |

1. 在萃取裝置內加入活化溶劑，開啟真空抽氣直至數滴溶劑穿透萃取膜，確保萃取膜為溶劑所浸潤。關閉真空，使萃取膜浸泡在溶劑中，直到上表所述的時間。
2. 使用助濾劑時，應調整使用活化溶劑體積，以使在萃取完成前，整個過濾床均可浸沒在溶劑中。
3. 到達浸泡時間後，重新啟動真空抽氣，抽取大部份的溶劑，僅留一薄層在萃取膜上，恰在萃取膜乾涸前，關閉真空。
4. 將上表所列的試劑水量加至萃取裝置內，啟動真空，使水穿透萃取膜，恰在萃取膜乾涸前關閉真空。留 2 至 3 mm 高的水層在萃取膜表面上。
5. 依本文七、(七)之樣品萃取說明，進行後續步驟。

#### (六) 硝基芳香族及硝基胺類的萃尿管柱步驟

待檢測硝基芳香族及硝基胺類的水溶液樣品亦可用下述的固相

萃取管柱方式萃取。本文七、(一)所述樣品前處理步驟，在此亦可適用。

1. 將固相萃取管柱組裝於萃取裝置後(見七、(三) 1.)，以 10 mL 乙腈清洗管柱，使其自然流出，不可讓管柱乾涸。
2. 當管柱的吸附床上只剩一薄層溶劑時，加入 30 mL 的試劑水至管柱中，讓其由吸附床自然流出，在管柱即將乾涸前，阻斷其流路。
3. 在管柱上方接上一連接頭，連接頭的另一端應可連結鐵氟龍軟管，使其長度足以伸入樣品瓶或其他放置樣品的容器(如燒杯)中。
4. 啟動真空抽氣，使樣品以約 10 mL/min 的速率經過萃取管柱，直至所有樣品均穿過管柱為止。當粒狀物阻塞管柱而降低流速時，增大真空抽氣速率以保持合理的流速。
5. 當所有樣品都流經萃取管柱後，關閉真空抽氣，並加 5 mL 試劑水至管柱中，如果可行，讓試劑水自管柱自然流出，或以真空抽氣完成此步驟，當水被抽出後，立即阻斷其流路。
6. 方法空白樣品及基質添加樣品均以和樣品相同方式處理。
7. 以本文七、(九)所述方式，進行樣品流洗步驟。

#### (七) 以固相萃取膜萃取樣品

1. 將樣品倒入樣品貯存槽，以全速真空抽氣速率儘速將樣品過濾(至少 10 分鐘)，儘可能將已量測過體積的水溶液樣品移轉至樣品槽。

註：對粒狀物含量高的樣品，可讓樣品中的粒狀物沈降後，儘可能將上方的液體倒入樣品槽內，至大部份樣品中的水溶液部份均已經過萃取膜後，攪動樣品中含沈降物的部份並倒入樣品槽中，另以試劑水將剩餘的粒狀物移轉至樣品槽，粒狀物必須在所有水溶液樣品經過萃取膜之前，移轉至樣品槽中。

2. 待樣品全部經過固相萃取膜後，維持真空抽氣 3 分鐘，以使萃取膜乾燥，方法空白樣品及基質添加樣品均以和樣品相同的方式處理。

#### (八) 自萃取膜流洗待測物

流洗液的選取，對固相萃取的成敗有重大的影響，下表列出對不同類別化合物建議的流洗溶劑及流洗步驟。

| <u>待測物類別</u>          | <u>樣品流洗步驟</u>  |
|-----------------------|--|
| 鄰苯二甲酸酯類               | 5 mL 丙酮，浸泡 15~20 秒<br>以 15 mL 乙腈淋洗樣品瓶，加至萃取膜上   |
| 有機氯系農藥類               | 5 mL 丙酮，泡 15~20 秒<br>以 15 mL 二氯甲烷淋洗樣品瓶，加至萃取膜上  |
| 多氯聯苯類                 | 5 mL 丙酮，浸泡 15~20 秒<br>以 20 mL 乙腈淋洗樣品瓶，加至萃取膜上   |
| 有機磷系農藥類               | 0.6 mL 丙酮，浸泡 1 分鐘，以 5 mL MTBE 淋洗樣品瓶，重覆淋洗 2 次，加至萃取膜上                                    |
| 硝基芳香族及硝基胺類            | 5 mL 乙腈，加至萃取膜上，浸泡 3 分鐘   |
| 含有機氯系農藥之<br>TCLP 溶出液  | 以 4 mL 丙酮淋洗樣品瓶加至萃取膜上，<br>以 2 mL 丙酮淋洗玻璃器皿加至萃取膜上，<br>浸泡 1 分鐘，再以 5 mL 乙酸乙酯淋洗樣品瓶兩次，並加至萃取膜上 |
| 含半揮發性有機物之<br>TCLP 溶出液 | 以 4 mL 丙酮淋洗樣品瓶加至萃取膜上，<br>以 2 mL 丙酮淋洗玻璃器皿加至萃取膜上，<br>浸泡 1 分鐘，再以 5 mL 乙酸乙酯淋洗樣品瓶兩次，並加至萃取膜上 |
| 含酚基酸除草劑之<br>TCLP 溶出液  | 以 5 mL 乙腈淋洗樣品瓶，加至萃取膜上，<br>浸泡 1 分鐘，再以 5 mL 乙腈淋洗樣品瓶兩次，並加至萃取膜上                            |

1. 將整個標準過濾器自多孔抽氣裝置移出，並加入一收集管，收集管應有足夠的容量以容納流洗液，過濾裝置的滴嘴必須位於收集管頸部的下方，以防止開啟真空抽氣時流洗液濺出，造成待測物的流失，如使用單一萃取的過濾瓶裝置，在放入收集管前，應將燒瓶中的水清除。

2. 以親水性溶劑，如丙酮或乙腈作初步的流洗，有助於回收陷在吸附劑中積水孔隙間的待測物，當使用二氯甲烷為第二次的流洗液時，親水性溶劑的流洗更是格外重要；收集管放好後，將上述流洗溶劑量置入萃取裝置內，讓溶劑均勻擴散至整個萃取膜(或鈍性濾膜)後，快速打開真空抽氣閥再關上，以抽取數滴溶劑穿透萃取膜，將萃取膜浸泡 15 至 20 秒後，再依本文七、(八) 3. 進行。
3. 以上表所列第二項溶劑淋洗樣品瓶或是裝過樣品的玻璃容器，並將洗液置入萃取裝置，如有必要，以拋棄式滴管將瓶中的溶劑淋洗萃取裝置的內壁。
4. 將大約一半的溶劑抽取經過萃取膜，然後關閉真空抽氣，使其萃取膜及粒狀物浸泡約 1 分鐘，再將剩餘的溶劑抽氣透過萃取膜。如使用助濾劑，調整流洗溶劑的體積，使整個過濾床在開始時，可浸沒在溶劑中。
5. 依上表所列，重覆樣品瓶的淋洗步驟，繼續以真空抽氣將流洗液收集到收集管中。

#### (九) 自萃取管柱流洗硝基芳香族及硝基胺類

當試劑水自管柱流出後，在管柱下放置一收集管，從管柱上端加入 5 mL 的乙腈，並讓其自然由管柱流出，以收集管收集溶劑，量測自管柱回收的乙腈體積。

#### (十) K-D 濃縮

為了符合靈敏度的需求，樣品萃取液必須以 K-D 濃縮或吹氮濃縮方式將樣品濃縮至檢測方法或特定目的所要求的最終體積。

1. 將 10 mL 的濃縮管接上適當的蒸發瓶，以組裝 K-D 濃縮裝置。
2. 合併收集管中的萃取液，並令其通過一內含 10 g 無水硫酸鈉的除水管，去除水分，以 K-D 濃縮管收集除水後的萃取液。如欲測酸性待測物，則使用硫酸酸化的無水硫酸鈉除水(見方法 NIEA R607)。
3. 另以 20 mL 溶劑淋洗收集管及除水管，並將洗液收集至 K-D 濃縮

裝置內。

4. 在 K-D 濃縮裝置內加入 1 至 2 顆沸石並接上三球施耐德冷凝管，依照廠商的說明，將三球施耐德冷凝管連接至溶劑蒸氣回收裝置（冷凝管及收集裝置，見四、（六）），自三球冷凝管上方，加入約 1mL 的二氯甲烷（或其他適當溶劑），將 K-D 濃縮裝置置於水浴槽內（比溶劑沸點高 15~20°C），將冷凝管預濕。K-D 管必須部份浸入熱水中，而整個蒸發瓶底部圓形表面必須與熱蒸氣接觸，必要時，調整濃縮裝置的垂直位置及水溫，使濃縮可在 10-20 分鐘內完成。在適當的蒸餾速率下，冷凝管內的玻璃球應保持上下振動，但管內並不會積存溶劑，當液體體積明顯降至 1mL 時，將 K-D 裝置自水浴槽移開，讓溶劑回流並冷卻至少 10 分鐘。

(1) 如必須進行溶劑置換（如表一所示），儘快地取下冷凝管，並加入欲置換的溶劑 50 mL 及一顆新的沸石。

(2) 重新接回冷凝管，開始濃縮萃取液，如有必要，提高水浴鍋的溫度，以保持適當的蒸餾速率。

5. 取下冷凝管，以 1-2 mL 溶劑淋洗 K-D 燒瓶及冷凝管下方接口，收集洗液至濃縮管中，萃取液可用本文七、（十一）中所述之一的方式再濃縮或是以適當溶劑調整其最終體積到 5 至 10 mL。

（十一）如果需進一步濃縮，可採用小型冷凝管方式（七、（十一）1.）或吹氣濃縮方式（七、（十一）2.）

#### 1. 小型施耐德冷凝管

(1) 加入一新的沸石至濃縮管，並將小型施耐德冷凝管直接接到濃縮管上，依廠商之說明，將 K-D 裝置的小型冷凝管連接至溶劑蒸氣回收裝置（冷凝管及回收裝置）。在冷凝管上方，加入約 0.5 mL 二氯甲烷或置換的溶劑，將冷凝管預濕，再將整個小型濃縮裝置放入水浴槽中，使濃縮管部份浸在熱水中，如有必要，調整裝置的垂直位置及水溫，使濃縮可在 5~10 分鐘中內完成，在適當的蒸餾速率下，冷凝管內的玻璃球應保持上下振動，但管內並不會積存溶劑。



- (2) 當液體體積明顯降至 0.5 mL 時，將濃縮裝置自水浴槽移出，讓溶劑回流並冷卻至少 10 分鐘，取下冷凝管，以 0.2 mL 溶劑淋洗其下方的接頭，收集洗液至濃縮管中，調整最終萃取液體積至 1.0 至 2.0 mL。

## 2. 吹氮濃縮方式

- (1) 將 K-D 管置入溫水(30°C)浴中，以和緩且經乾燥、濾淨的氮氣氣流(經活性碳純化)將溶劑體積蒸發至 0.5 mL。

注意：在活性碳管與樣品間，不可使用新的塑膠管，因塑膠管可能造成鄰苯二甲酸酯的干擾。

- (2) 在濃縮過程中，以溶劑淋洗濃縮管的內壁數次，在濃縮過程中，應注意濃縮管的位置，避免凝結的水滴進到萃取液，正常的過程中，絕不可讓萃取液變乾。

注意：當溶劑體積降至 1 mL 以下時，某些半揮發性有機物，如苯甲酚等可能漏失掉。

- (十二) 萃取液至此，即可進行淨化步驟，或以適當的分析方法檢測其中的待測物，如萃取液並非立即要進行下一步的處理，則必須將濃縮管密封，貯存在冰箱內，如果儲存時間超過兩天以上，必須將萃取液移轉至鐵氟龍內襯的螺旋瓶蓋樣品瓶內，並予適當標示。

## 八、結果處理

(略)

## 九、品質管制

- (一) 所有試劑空白樣品及基質添加樣品必與真實樣品一樣，均需以相同的分析步驟處理。
- (二) 參考本署公告之「環境檢驗室品管分析指引」NIEA PA104 中所述的一般品質管制步驟，及本署公告方法「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 M151.01C 中的特定品質管制步驟。

## 十、精密度與準確度

參考前述二、(一)中各分析方法所列有關固相萃取法的精密度與準確度數據。

## 十一、參考文獻

- (一) U.S. EPA., "Solid-Phase Extraction (SPE)", Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3535A, January 1998.
- (二) 行政院環境保護署,「層析檢測方法總則」,NIEA M150.00C, 91年3月。
- (三) 行政院環境保護署,「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 M151.01C, 93年4月。
- (四) 行政院環境保護署,「環境檢驗室品管分析指引」,NIEA PA104, 民國92年2月。
- (五) 行政院環境保護署,「環境檢驗室樣品採集及保存作業指引」,NIEA PA102, 民國92年2月。

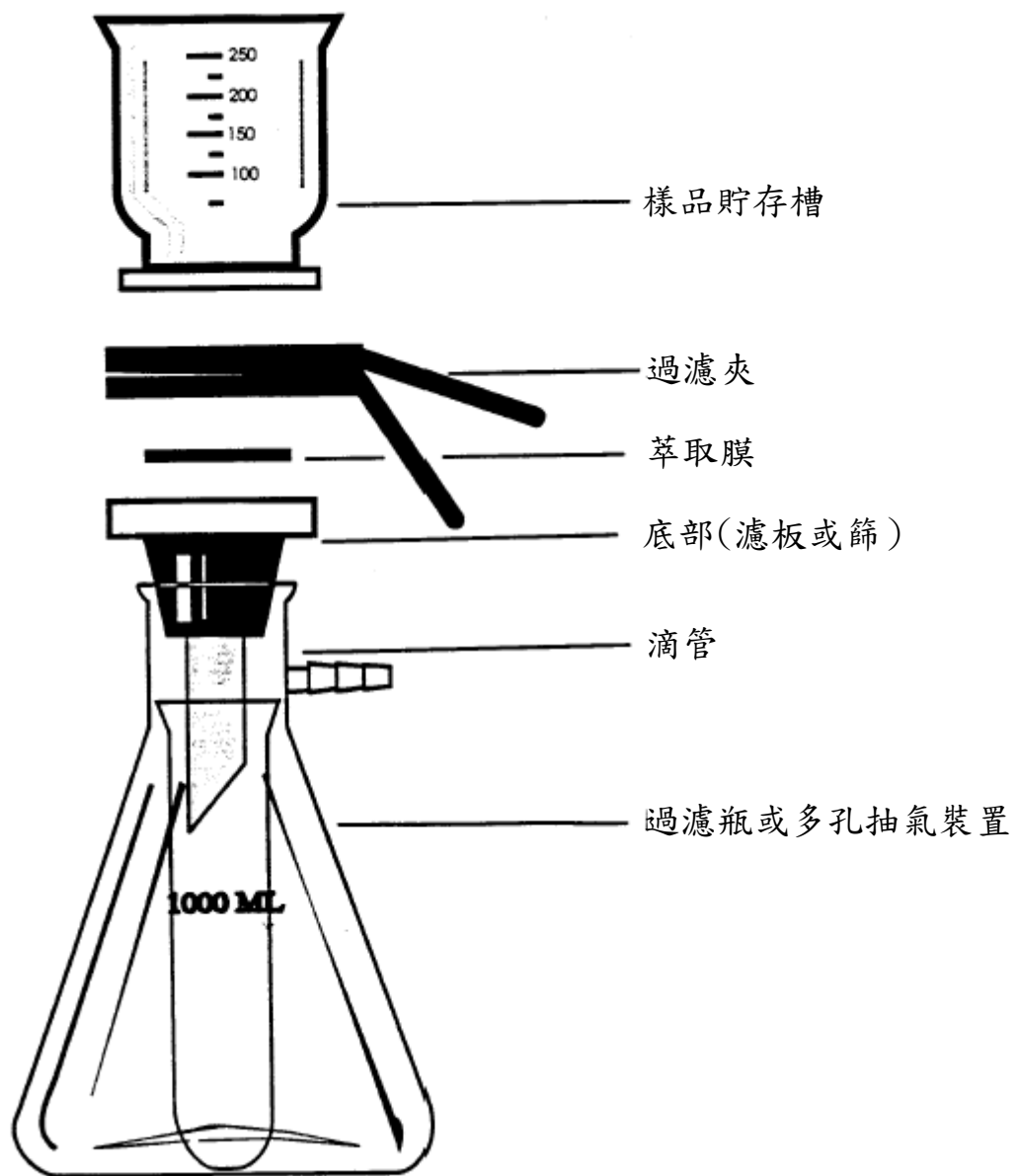
註：廢液分類處理原則 — 本方法廢液分為含氯廢液及非含氯廢液；非含氯廢液需倒入非含氯有機廢液桶中。含氯廢液，需倒入含氯有機廢液桶中，並定期送交合格處理機構處理之。

表一 各種分析方法的特定萃取條件

| 分析方法                      | 萃取 pH    | 萃取膜材質 <sup>a</sup> | 流洗溶劑    | 置換溶劑 | 最終分析<br>萃液體積<br>(mL) <sup>b</sup> |
|---------------------------|----------|--------------------|---------|------|-----------------------------------|
| NIEA R811 (鄰苯二甲酸酯類)       | 5-7      | C <sub>18</sub>    | 乙腈      | 正己烷  | 10.0                              |
| NIEA M618 (有機氯系農藥類)       | 5-9      | C <sub>18</sub>    | 二氯甲烷    | 正己烷  | 10.0                              |
| NIEA M619 (多氯聯苯類)         | 5-9      | C <sub>18</sub>    | 乙腈      | 乙腈   | 10.0                              |
| NIEA 610 (有機磷系農藥類)        | 同樣品接收時   | SDB-RPS            | 甲基第三丁基醚 | 正己烷  | 10.0                              |
| USEPA 8330(硝基芳香族及硝基胺類)    | 同樣品接收時   | SDB-RPS            | 乙腈      | 乙腈   | 10.0                              |
| NIEA M618(TCLP 有機氯系農藥類)   | TCLP 萃出後 | SDB-XC             | 乙酸乙酯    | 正己烷  | 10.0                              |
| NIEA R814 (TCLP 半揮發性有機物類) | TCLP 萃出後 | SDB-XC             | 乙酸乙酯    | 二氯甲烷 | 1.0                               |
| USEPA 8321( TCLP 酚基酸除草劑類) | 1.0      | SDB-XC             | 乙腈      | 正己烷  | 10.0                              |

<sup>a</sup> SDB 比 C<sub>18</sub> 有較大容量且對較多待測物更具親和性, 但也較不易流洗。

<sup>b</sup> 對最終萃液體積建議為 10 mL 的方法, 其體積可再降低至 1.0 mL 以達到較低的偵測極限。



圖一 萃取膜萃取裝置

# 固相萃取法流程圖

