

火炸藥物質檢測方法—高效液相層析儀／紫外光偵測器法

中華民國 102 年 12 月 9 日環署檢字第 1020106522 號公告
自中華民國 103 年 3 月 15 日生效
NIEA M903.00B

一、方法概要

固態樣品以超音波萃取或水平震盪萃取，液態樣品以固相萃取、鹽析萃取或直接稀釋法處理。萃取液再以高效液相層析儀／紫外光偵測器分析樣品中火炸藥物質。除非必要，本方法不建議濃縮萃取液，以免發生爆炸。

二、適用範圍

本方法適用於土壤、底泥、廢棄物、飲用水、飲用水水源、地面水體、地下水、放流水或其他環境基質中火炸藥物質之檢測（詳見表一）。其他火炸藥物質與前處理程序經驗證，如符合本方法之品質管制規範，亦適用之。

三、干擾

- (一) 本方法之干擾可能來自溶劑、玻璃器皿及其他處理過程所接觸器具之污染，這些干擾可能會產生假峰或基線偏高，必須以不含有機物之試劑水或空白土壤進行空白樣品分析，以確定在此分析條件下，所使用的物質及器具均未受到污染。
- (二) 2,4,6-三硝基苯甲硝胺(Tetryl)在甲醇/水溶液中會很快分解，建議可使用乙腈稀釋並調整 pH 值小於 3。Tetryl 受熱易分解，故樣品應避免存放於高於室溫的環境。當 Tetryl 分解時，使用 C₁₈ 管柱分析，在 2,4,6-Trinitrotoluene (2,4,6-TNT) 層析峰後面會出現一個肩峰(shoulder)。
- (三) 當分析高濃度樣品後接著分析低濃度樣品時，可能會產生交叉污染。因此於高濃度樣品分析完成後，必須注射一針或數針空白溶劑，確認無殘留污染的情況。

四、設備與材料

- (一) 採樣瓶(液態樣品)：1 L 窄口瓶，棕色玻璃材質，附螺旋瓶蓋，瓶蓋內襯為鐵氟龍墊片。若使用無色玻璃瓶，可以鋁箔紙包於瓶外，以避免照光。使用前需先以丙酮清洗並乾燥。

(二) 採樣瓶(固態樣品): 250 mL 廣口瓶, 棕色玻璃材質, 附螺旋瓶蓋, 瓶蓋內襯為鐵氟龍墊片。若使用無色玻璃瓶, 可以鋁箔紙包於瓶外, 以避免照光。使用前需先以丙酮清洗並乾燥。

(三) 水樣固相萃取裝置

1. 固相萃取管柱(膜): Oasis HLB Cartridges 200 mg (polymer 材質), 6 mL、Atlantic HLB 47 mm disk 或同級品。
2. 固相萃取裝置: Waters, SPE 萃取裝置; 或同級品。
3. 蠕動馬達: Gilson Minipuls 3 型; 或其他類似之蠕動馬達, 可調整流速。
4. 真空幫浦: 可調整真空度, 可維持真空壓力至 8-10 mmHg。
5. 樣品瓶: 1 L 或其他適當體積, 玻璃或 PP 材質, 附螺旋瓶蓋。
6. KD 管或收集管: 玻璃材質, 容量至少 10 mL。

(四) 水樣之鹽析萃取裝置

1. 磁力攪拌機。
2. 攪拌子。

(五) 土壤、底泥與固體廢棄物之前處理與萃取裝置

1. 研鉢與研杵或機械式研磨器。
2. 篩網: 孔徑為 10 mesh。
3. 超音波萃取設備或水平震盪器。
4. 樣品瓶: 40 mL。

(六) 量筒: 1 L、250 mL、10 mL(或 25 mL)。

(七) 量瓶: 1 L、100 mL、10 mL, 或適當體積之玻璃材質, 附磨砂瓶蓋, A 級。

(八) 玻璃吸管。

(九) 過濾膜: 孔徑為 0.45 μm 之 PTFE 材質或同級品。

(十) 可拋棄式塑膠注射針: 容量至少 1 mL。

(十一) 天平: 可精秤至 0.01 g。

(十二) 分析天平: 可精秤至 0.1 mg。

(十三) 高效液相層析儀:

1. 樣品自動注入裝置（選擇性）。
2. 高壓幫浦：可耐壓力 4000 psi。
3. 層析管柱（含分析及確認管柱）：
 - (1) 管柱 1：LiChrospher RP-18，粒徑 5 μm ，25 cm（長） \times 4.6 mm（內徑）；或同級品。
 - (2) 管柱 2：Dionex Acclaim Explosives E2，粒徑 5 μm ，25 cm（長） \times 4.6 mm（內徑）；或 Phenylhexyl HPLC 管柱；或與管柱 1 不同靜相的其他管柱。
4. 紫外光偵測器。
5. 資料收集處理系統。

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) 甲醇：HPLC 級，或同級品。
- (三) 乙腈：HPLC 級，或同級品。
- (四) 氯化鈉：分析級。
- (五) 儲備標準溶液：稱量約 0.01 g（精秤至 0.1 mg）之已知純度待測物標準品，溶於甲醇、乙腈或適當溶劑，於 10 mL 量瓶中稀釋至標線；亦可選用市售經確認濃度之儲備標準溶液。建議將其儲存於鐵氟龍內襯瓶蓋密封之容器內，保存於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 暗處。
- (六) 擬似標準品儲備標準溶液：擬似標準品為 3,4-dinitrotoluene 或 1,2-dinitrobenzene，與待測物儲備標準溶液之配製方法相同。
- (七) 中間儲備溶液與檢量線標準溶液：將待測物與擬似標準品混合後配得濃度皆為 10 mg/L 或其他適當濃度的中間儲備溶液，建議之稀釋溶劑為 50% 甲醇或 50% 乙腈。配製檢量線濃度範圍建議為 50 ~ 5,000 $\mu\text{g/L}$ ，nitroglycerin 則建議為 5 ~ 500 mg/L。

六、採樣及保存

- (一) 採樣：參考現行公告之各相關檢測方法。
- (二) 液態樣品以乾淨之棕色玻璃採樣瓶或以鋁箔紙包裹等避光方式處理之玻璃瓶盛裝樣品，須附鐵氟龍內墊之蓋子，收集 1 L 以上。固態樣品以乾淨之 250 mL 棕色玻璃採樣瓶或以鋁箔紙包裹等避光方式處理之玻璃瓶，附鐵氟龍內墊之蓋子收集。

(三) 樣品與萃取液需保存於暗處、須於 $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 冷藏，樣品於 14 天內完成萃取，萃取後 40 天內完成分析。

(四) 乾燥過後的土壤或底泥樣品，可以於室溫或低於室溫中存放。

七、步驟

(一) 水樣前處理（以下是單一實驗室方法驗證時之操作條件，實驗室得適當調整之）

1. 水樣依照不同火炸藥的濃度可分為三種方法，預測待測物為低濃度 ($<1 \text{ mg/L}$) 時，可適用固相萃取法(solid-phase extraction)或鹽析萃取法(salting-out extraction)，對於高濃度 ($1 \sim 50 \text{ mg/L}$) 的樣品則採用直接稀釋法。對大多數地下水而言，多採用固相萃取法或鹽析萃取法，其中以固相萃取法較推薦。

2. 固相萃取法

(1) 活化：固相萃取管柱必須以 5 mL 甲醇流洗 1 次，再接著以 5 mL 試劑水流洗 1 次後，於萃取管柱注入 5 mL 試劑水，等待樣品載入>Loading)。

(2) 使用 1 L 量筒量取水樣，倒入樣品瓶中，並添加適當濃度之擬似標準品。

(3) 水樣以約 6 mL/min 的流速流經固相萃取管柱後，固相萃取管柱以幫浦抽約 1 分鐘。

(4) 固相萃取管柱內加入約 5 mL 甲醇沖提，收集此沖提液於 KD 管或玻璃收集管，定容至適當體積。非必要不建議濃縮。

(5) 使用 $0.45 \mu\text{m}$ 孔徑 PTFE 過濾膜過濾萃取液，萃取液於上機前加入等量之試劑水(若 Tetryl 是待測物，則建議用鹽酸調整試劑水的 pH 小於 3)上機分析。

3. 鹽析萃取法

(1) 先加約 251 g 的氯化鈉到 1 L 量瓶，使用量筒量取 770 mL 的水樣，將水樣倒到 1 L 量瓶中，並添加適當濃度之擬似標準品，再加入攪拌子以最大速度攪拌，直到氯化鈉全部溶解。

(2) 使用量筒量取 164 mL 的乙腈，將乙腈倒入水樣中，並繼續攪拌 15 分鐘，關掉攪拌機靜置 10 分鐘使其分層後，使用玻璃吸管吸取上層乙腈(約 8 mL)，並放到 100 mL 的量瓶中。

- (3) 再加 10 mL 的新鮮乙腈至水樣中，攪拌 15 分鐘，靜置 10 分鐘等待分層後，吸取上層乙腈萃液。結合第一次與第二次的乙腈萃取液於 100 mL 的量瓶中，此時萃取液中含有幾滴鹽水影響不大。
- (4) 加 84 mL 的鹽水(32.5g 氯化鈉/100 mL 試劑水)到乙腈萃液，以攪拌子攪拌 15 分鐘，接著靜置 10 分鐘等待分層，使用玻璃吸管小心的移轉上層乙腈到定容器皿中，此時儘量避免吸到鹽水，因為高濃度的氯化鈉會干擾 HMX 的分析。
- (5) 再加 1 mL 的乙腈到 100 mL 的量瓶中，攪拌 15 分鐘並靜置 10 分鐘，結合之前的乙腈萃液定容至適當體積，使用 0.45 μm 的 PTFE 過濾膜過濾。
- (6) 萃液於上機前加入等量之試劑水(若 Tetra 是待測物，則建議用鹽酸調整試劑水的 pH 小於 3)上機分析。

4. 直接稀釋法

- (1) 取 5 mL 的水樣到樣品瓶中，並添加適當濃度之擬似標準品，再加 5 mL 的乙腈，充分地搖晃，再經 0.45 μm 的 PTFE 過濾膜過濾。
- (2) 丟掉最初過濾的 3 mL，取過濾之稀釋液上機。若待測物中有 HMX 時，可使用甲醇代替乙腈當作稀釋溶劑，待上機分析。

(二) 土壤與底泥前處理

1. 安全性：分析火炸藥物質時，實驗室與人員的安全需特別注意。固態樣品建議先初步了解樣品濃度，可參考現行公告「土壤中 RDX、HMX 類化合物比色篩檢方法 NIEA S902」及「土壤中 TNT 類化合物比色篩檢方法 NIEA S903」。當土壤樣品含有 2% 以上 2,4,6-TNT 時，不建議手動或機械研磨，可以人工剝散後過篩處理。其他安全注意事項請見註 2。
2. 樣品乾燥
在室溫下自然風乾樣品，也可以用更低的溫度進行乾燥(如冷凍乾燥)，直至樣品重量達恆重後室溫保存。風乾過程需偶爾將團粒(如粒徑 >15 mm)剝散，以免土壤因脫水而緊密膠結，並有利於乾燥速度。小心不要使樣品直接照射到陽光。
3. 樣品研磨與過篩

(1) 使用研鉢與研杵或其他機械式研磨器將樣品研磨(實驗室須評估爆炸風險後再決定是否執行)。

(2) 使用 10 mesh (2 mm) 的篩網過篩。

4. 樣品萃取

(1)取約 10 g 的樣品到樣品瓶中，並添加適當濃度之擬似標準品，再加入 20 mL 的乙腈，蓋上瓶蓋均勻搖晃 1 分鐘後，放到水平震盪器以 200 rpm 轉速震盪至少 18 個小時或進行低溫 (<30°C) 超音波萃取至少 18 個小時。

(2)靜置樣品 30 分鐘，萃取液以 0.45 μm 的 PTFE 過濾膜過濾。必要時，可離心。

(3)萃取液於上機前加入等量之試劑水(若 Tetryl 是待測物，則建議用鹽酸調整試劑水的 pH 小於 3)上機分析。

(三) 高效液相層析儀建議分析條件：

1. 管柱

(1) 管柱 1：LiChrospher RP-18，粒徑 5 μm，25 cm (長) × 4.6 mm (內徑)。

移動相：甲醇/水/乙腈=38/54/8

(2) 管柱 2：Dionex Acclaim Explosives E2，粒徑 5 μm，25 cm (長) × 4.6 mm (內徑)。

移動相：甲醇/水/乙腈= 39/49/12

2. 流速：1 mL/min。

3. 注射體積：20 μL。

4. 紫外光吸收波長：254 nm 或 210 nm。

5. 溫度：40°C。

(四) 檢量線製作

1. 配製至少 5 種濃度之檢量線標準溶液，其中最低濃度宜與方法定量極限之濃度相當，且在偵測器的線性濃度範圍內。建議之檢量線濃度範圍為 50 到 5,000 μg/L，nitroglycerin 則為 5 ~ 500 mg/L。

2. 分析完成後，繪製待測物濃度($\mu\text{g/L}$)對應波峰面積之檢量線圖。線性相關係數應大於或等於 0.995。
3. 檢量線確認：檢量線製備完成，應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度進行確認（若無第二來源標準品時，至少應使用另一獨立配製之標準品），其相對誤差值應在 $\pm 30\%$ 以內。

(五) 樣品分析

1. 完成檢量線後，每批次或每 20 個樣品，以標準品查核初始檢量線的續用性，查核程序為分析檢量線中間濃度標準品，將此標準品之計算所得的濃度與配製濃度作比較，若其相對誤差值落在 $\pm 30\%$ 內，則初始檢量線仍然有效，否則應重新製作檢量線後再分析樣品。

$$\text{相對誤差值}(\%) = \frac{\text{計算所得濃度} - \text{配製濃度}}{\text{配製濃度}} \times 100\%$$

2. 待測物之滯留時間須落在當天檢量線標準品（各點平均）或查核標準品的滯留時間之 $\pm 2.5\%$ 範圍之內。

八、結果處理

由檢量線求得待測化合物之檢出濃度 C，依下列公式計算樣品濃度：

$$\text{水體中待測物濃度}(\mu\text{g/L}) = \frac{C \times V \times D}{M}$$

$$\text{土壤中待測物濃度}(\text{mg/kg}) = \frac{C \times V \times D}{M \times 1000}$$

其中

C：由檢量線求得之化合物檢出濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）

V：定量體積（mL）

M：樣品取樣量，水體樣品單位為（mL），土壤樣品單位為（g）。

D：稀釋因子，無單位。若未經稀釋，D = 1。

九、品質管制

- (一) 檢量線：至少 5 點不同濃度，線性相關係數應大於或等於 0.995。
- (二) 檢量線查核：每批次或每 20 個樣品須查核檢量線之適用性，所測得濃度之相對誤差值不應超過 $\pm 30\%$ 。
- (三) 空白樣品分析：每 20 個或每批次樣品至少執行一次空白樣品分析，空白樣品分析值應低於待測物方法偵測極限的 2 倍。
- (四) 查核樣品分析：每 20 個或每批次樣品至少執行一次查核樣品分析。
- (五) 重複樣品分析：每 20 個或每批次樣品至少執行一次重複樣品分析。
- (六) 添加樣品分析：每 20 個或每批次樣品至少執行一次添加樣品分析。
- (七) 若樣品中檢出待測物時，須使用與分析管柱不同靜相之「確認管柱」進行確認，或以質譜儀再確認。

十、精密度與準確度：

單一實驗室之查核樣品精密度與準確度如表二~表四所示。層析圖如圖一、圖二所示。單一實驗室水體樣品之定量極限為 1 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ ，土壤樣品之定量極限為 0.2 ~ 20 mg/kg 。

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA, Nitroaromatic, Nitramine and Nitrate Ester by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Method 8330B, 2006.
- (二) U.S. EPA, Explosives by Gas Chromatography. Method 8095, 2007.
- (三) U.S. EPA, Solid-phase Extraction(SPE). Method 3535A, 2007.
- (四) U.S.EPA, Colorimetric Screening Procedure for RDX and HMX in Soil. Method 8510. 2007.
- (五) USEPA, Colorimetric Screening Procedure for Trinitrotoluene(TNT) in Soil. Method 8515, 1996.

註：1 本檢驗相關樣品廢液，依不含鹵素有機溶劑廢液處理。

註：2 火炸藥物質可以區分為一級與二級火炸藥，一級火炸藥較不穩定，容易引爆，如史蒂芬酸鉛、疊氮化鉛、雷酸汞等。二級火炸藥雖穩定但爆炸威力強，如 TNT、RDX、HMX、Tetryl 等。其他火炸藥物質如 2,4-DNT、2,6-DNT、NG、以及 PETN，DNT 與 NG 可作為迫擊砲或火箭推進器的原料，而 PETN 可作為引爆線。在軍事場址發現一級火炸藥的機會非常低。在二級火炸藥中，TNT 與 RDX 的用量最大，因為它們為炸藥的最基本組成。TNT 中的不純物有 2,4-DNT 以及其他 DNT、TNT 異構物，而 RDX 的不純物有 HMX，其濃度可以高達 12%。若使用篩檢方法測得樣品之火炸藥物質濃度超過方法可量化濃度之上限值時，則土壤樣品建議先用空白土壤稀釋後再進行運送。火炸藥物質之樣品於運送過程中，應儘量減少碰撞或摩擦。

表一 火炸藥待測物與其滯留時間一覽表

化合物	CAS No.	縮寫	滯留時間 (min)	
			RP C ₁₈	Acclaim E2
Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (奧克托景, 環四亞甲基四硝基胺)	2691-41-0	HMX	5.047	5.633
Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (海掃更, 環三亞甲基三硝基胺)	121-82-4	RDX	7.793	7.827
1,3,5-Trinitrobenzene (1,3,5-三硝基苯)	99-35-4	1,3,5-TNB	10.700	9.600
1,3-Dinitrobenzene (1,3-二硝基苯)	99-65-0	1,3-DNB	14.273	11.093
3,5-Dinitroaniline (3,5-二硝基苯胺)	618-87-1	3,5-DNA		
Methyl-2,4,6-trinitrophenylnitramine (2,4,6-三硝基苯甲硝基胺)	479-45-8	Tetryl	16.040	14.240
Nitrobenzene (硝基苯)	98-95-3	NB	16.773	11.653
Nitroglycerin (硝化甘油)	55-63-0	NG	17.433	14.580
2,4,6-Trinitrotoluene (2,4,6-三硝基甲苯)	118-96-7	2,4,6-TNT	18.527	15.033
4-Amino-2,6-dinitrotoluene (4-胺基-2,6-二硝基甲苯)	19406-51-0	4-Am-DNT	19.260	18.727
2-Amino-4,6-dinitrotoluene (2-胺基-4,6-二硝基甲苯)	35572-78-2	2-Am-DNT	20.093	19.527
3,4-Dinitrotoluene (3,4-二硝基甲苯) (Surrogate)	610-39-9	3,4-DNT	21.193	15.407
2,6-Dinitrotoluene (2,6-二硝基甲苯)	606-20-2	2,6-DNT	22.713	16.240
2,4-Dinitrotoluene (2,4-二硝基甲苯)	121-14-2	2,4-DNT	23.907	16.820
2-Nitrotoluene (2-硝基甲苯)	88-72-2	2-NT	28.667	18.033
4-Nitrotoluene (4-硝基甲苯)	99-99-0	4-NT	31.487	19.527
Pentaerythritol tetranitrate (四硝化戊四醇)	78-11-5	PETN		
3-Nitrotoluene (3-硝基甲苯)	99-08-1	3-NT	33.693	20.847
1,2-Dinitrobenzene (Surrogate) (1,2-二硝基 苯)	528-29-0	1,2-DNB		

註：RP C₁₈之儀器條件：等梯度，移動相比例為：甲醇/水/乙腈 = 38/54/8。Acclaim E2
之儀器條件：等梯度，移動相比例為：甲醇/水/乙腈 = 39/49/12

表二 單一實驗室水中鹽析萃取法查核樣品之精密度與準確度(n=3)

化合物	平均回收率 (%)	標準偏差 (%)
HMX	91.4	18.4
RDX	82.7	14.6
1,3,5-TNB	89.5	8.6
1,2-DNB(擬似標準品)	97.1	12.2
1,3-DNB	88.8	12.3
Tetryl	107.1	9.3
NB	86.2	14.2
2,4,6-TNT	88.1	6.3
4-Am-DNT	85.7	7.6
2-Am-DNT	86.0	6.2
2,6-DNT	98.2	4.7
2,4-DNT	95.6	4.7
2-NT	89.5	9.3
4-NT	87.8	10.5
3-NT	89.2	10.3

註：取試劑水 770 mL，添加待測物標準品(濃度 10 mg/L)與擬似標準品(濃度 10 mg/L)各 400 μ L，進行水體之鹽析萃取法。

表三 單一實驗室水中固相萃取法查核樣品之精密度與準確度(n=7)

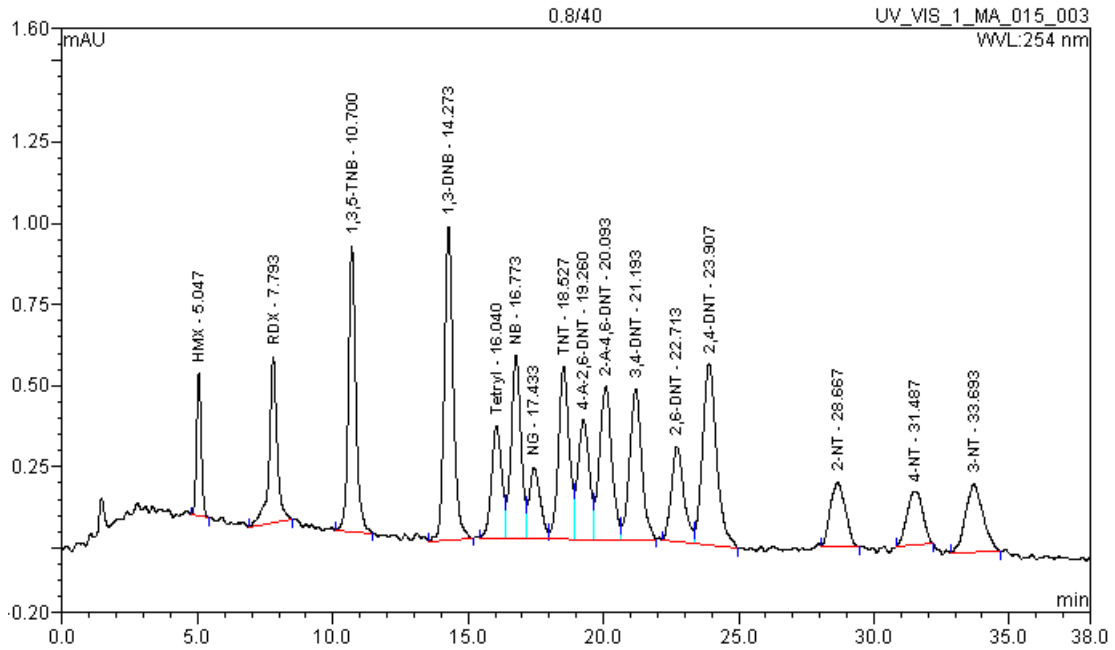
化合物	平均回收率 (%)	標準偏差 (%)
HMX	96.7	10.0
RDX	80.4	8.2
1,3,5-TNB	94.2	11.4
1,2-DNB(擬似標準品)	89.0	7.1
1,3-DNB	85.1	7.5
Tetryl	100.5	25.5
NB	60.0	10.1
2,4,6-TNT	101.9	5.2
4-Am-DNT	94.4	10.7
2-Am-DNT	89.7	5.3
2,6-DNT	93.8	8.5
2,4-DNT	91.5	8.3
2-NT	68.7	15.7
4-NT	81.4	15.3
3-NT	79.4	15.1

註：取試劑水 500 mL，添加待測物標準品(濃度 10 mg/L)與擬似標準品(濃度 10 mg/L)各 100 μ L，進行水體之固相萃取法。

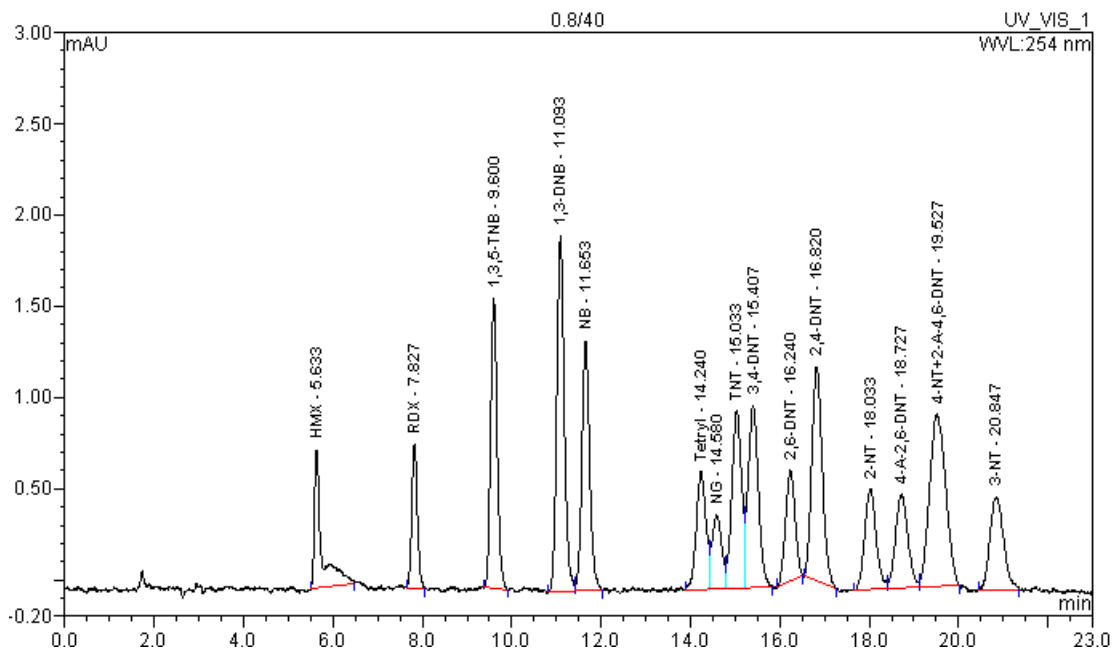
表四 單一實驗室土壤查核樣品之精密度與準確度(n=7)

化合物	平均回收率 (%)	標準偏差 (%)
HMX	102.4	6.5
RDX	105.5	7.8
1,3,5-TNB	94.8	3.2
1,2-DNB(擬似標準品)	94.9	3.0
1,3-DNB	91.3	2.0
Tetryl	96.9	8.5
NB	95.3	11.6
2,4,6-TNT	93.4	12.3
4-Am-DNT	107.7	10.5
2-Am-DNT	91.1	8.3
2,6-DNT	95.3	5.8
2,4-DNT	93.8	2.8
2-NT	95.2	16.1
4-NT	86.2	10.1
3-NT	98.2	4.7

註：取空白土壤 10 g，添加待測物標準品(濃度 100 mg/L)與擬似標準品(濃度 100 mg/L)各 80 μ L，再加入 20 mL 的乙腈，進行土壤前處理。



圖一 火炸藥物質於 RP C₁₈ 管柱之液相層析圖譜 (除 NG 濃度為 40 mg/L 外, 其他標準品濃度為 800 µg/L, 儀器條件: 等梯度, 移動相比例為: 甲醇/水/乙腈 = 38/54/8)



圖二 火炸藥物質於 Acclaim Explosive E2 管柱之液相層析圖譜(除 NG 濃度為 40 mg/L 外, 其他標準品濃度為 800 µg/L, 儀器條件: 等梯度, 移動相比例為: 甲醇/水/乙腈 = 39/49/12)