

含石油化合物萃液之礬土管柱淨化與分離法

中華民國 102 年 4 月 18 日環署檢字第 1020031176 號公告

自中華民國 102 年 6 月 15 日生效

NIEA M180.00C

一、方法概要

先於礬土管柱中充填適量礬土吸附劑，再由管柱頂端填入水分吸附劑，最後將欲淨化之萃液樣品倒入；選擇適當的溶劑將石油化合物沖提出來，必要時再濃縮沖提液。

二、適用範圍

本方法適用於將含石油化合物從廢棄物、土壤及底泥中分離出脂肪族碳氫化合物類、芳香族類與極性類等成分的淨化（註 1）。

三、干擾

- （一）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，干擾的程度必須低於方法的偵測極限。
- （二）除本方法所敘述的過程外，所用之試劑可能須做更多的純化過程。
- （三）必須注意要避免淨化管柱有過量裝載樣品的現象。當管柱裝載廢棄物、土壤、底泥萃液樣品，而內含超過 0.300 g 的有機物時，分離後的回收率將不良。若發現可能過量裝載的情形，則在淨化前須先將一部分中/鹼性的萃取物稱重並將其蒸發至乾。該部分的稱重數據將是樣品中有機物的重量。

四、設備及材料

- （一）淨化管柱：300 mm x 10 mm（內徑），底部附有 Pyrex 玻璃棉並配有鐵氟龍栓（註 2）。
- （二）燒杯：500 mL
- （三）試劑瓶：500 mL
- （四）高溫爐：吸附劑淨化專用，可達 400°C 以上。
- （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)，以磨砂玻璃塞以防止萃取液揮發。

(2)蒸發瓶：500 mL (Kontes K-570001-500 或同級品)，以彈簧、夾子或其他同級品連接於濃縮管。

(3)史耐得管(Snyder column)：大型三球史耐得管(Kontes K-503000-0121 或同級品)。

(4)史耐得管(Snyder column)：小型二球史耐得管(Kontes K-569001-0219 或同級品)。

(5)彈簧夾：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)沸石或碳化矽：以溶劑萃取清洗過，約 10/40 mesh (或同級品)。

(七)水浴槽：加熱用，附環狀同心圓蓋，可溫度控制($\pm 5^{\circ}\text{C}$)，須於排煙櫃中使用。

(八)圓底燒瓶：50 mL、250 mL 和 500 mL。

五、試劑

(一)硫酸鈉：將硫酸鈉(無水顆粒狀)置於淺盤中加熱至 400°C 約四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。

(二)沖提溶劑：

1.甲醇：殘量級或同級品。

2.正己烷：殘量級或同級品。

3.二氯甲烷：殘量級或同級品。

(三)礬土：中性 80-325 MCB 層析級或同級品。使用前將礬土於 130°C 條件下過夜乾燥。

六、採樣及保存

參考各相關檢測方法。

七、步驟

流程圖見圖一，各步驟詳述如下：

- (一) 在進行礬土管柱淨化之前，先以酸/鹼分配淨化法處理樣品萃取物。
- (二) 置約 10 g 的礬土於淨化管柱內，輕拍管柱使礬土沉降，並於上端加入 1 cm 高的無水硫酸鈉。
- (三) 先以 50 mL 的正己烷預洗管柱，丟棄此沖提液，使硫酸鈉層剛好曝露於空氣中，再定量轉移 1 mL 樣品萃取液至管柱中，並以 1 mL 正己烷清洗樣品瓶使轉移完全。為了避免管柱盛裝過量的樣品，因而置於管柱內的有機物不超過 0.300 g。
- (四) 於硫酸鈉層剛好曝露於空氣之前，加入總量約 15 mL 的正己烷繼續沖提管柱。若萃取液是 1 mL 的正己烷萃液，而又有 1 mL 正己烷用做為管柱潤濕，應該再加入 13 mL 的正己烷，調整沖提流速至 2 mL/min。收集此沖提液於 50 mL 圓底燒瓶內，貼上標示註明“鹼/中性脂肪族碳氫化合物類”。
- (五) 其次，以 100 mL 二氯甲烷沖提管柱並收集此沖提物於 250 mL 圓底燒瓶內，貼上標示註明“鹼/中性芳香族類”。
- (六) 最後，再以 100 mL 甲醇沖提管柱並收集此沖提物於 250 mL 圓底燒瓶內，貼上標示註明“鹼/中性極性類”。
- (七) 視需要，以標準 K-D 裝置技術濃縮並調整淨化萃取液至適當的體積（1 至 10 mL），並選擇適當的方法分析之。

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、查核、空白及重複）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

石油乳化樣品(Rag oil) (註 3) 樣品依照本方法所列的步驟進行淨化。以 GC/MS 測定的某些成分的分析結果列於表一。分析的芳香及脂肪類重建離子層析圖列於圖二和圖三。

十一、參考資料

- (一) U.S.EPA, Alumina Column Cleanup and Separation of Petroleum Wastes. Method 3611B, 1996.
- (二) U.S.EPA 40 CFR Part 136, Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants Under the Clean Water Act; Final Rule and Interim Final Rule and Proposed Rule, 1984.
- (三) U.S.EPA, Acid-Base Partition Cleanup. Method 3650B, 1996.
- (四) U.S.EPA, Cleanup. Method 3600C, 1996.

註 1：本方法不適用於含有多量極性溶劑（含氯溶劑或含氧溶劑）的石油化合物。

註 2：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。

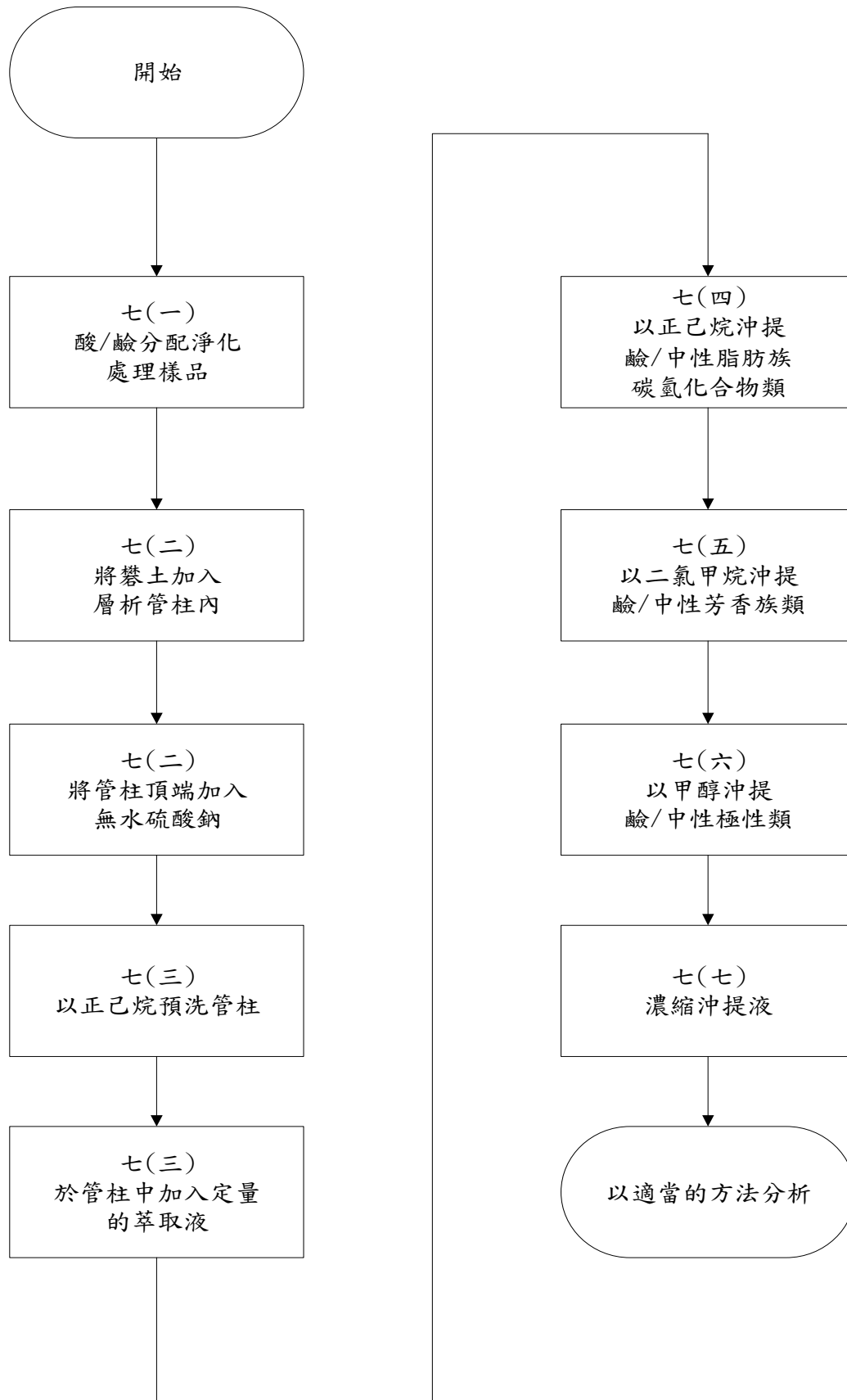
註 3：石油乳化樣品(Rag oil)是指由原油、水、及土壤顆粒所組成的乳化液。其密度比原油大但比水小。當原油在精製塔進行比重分離時，於原油和水層之間出現碎油層。

表一 碎油中的某些成分的分析結果

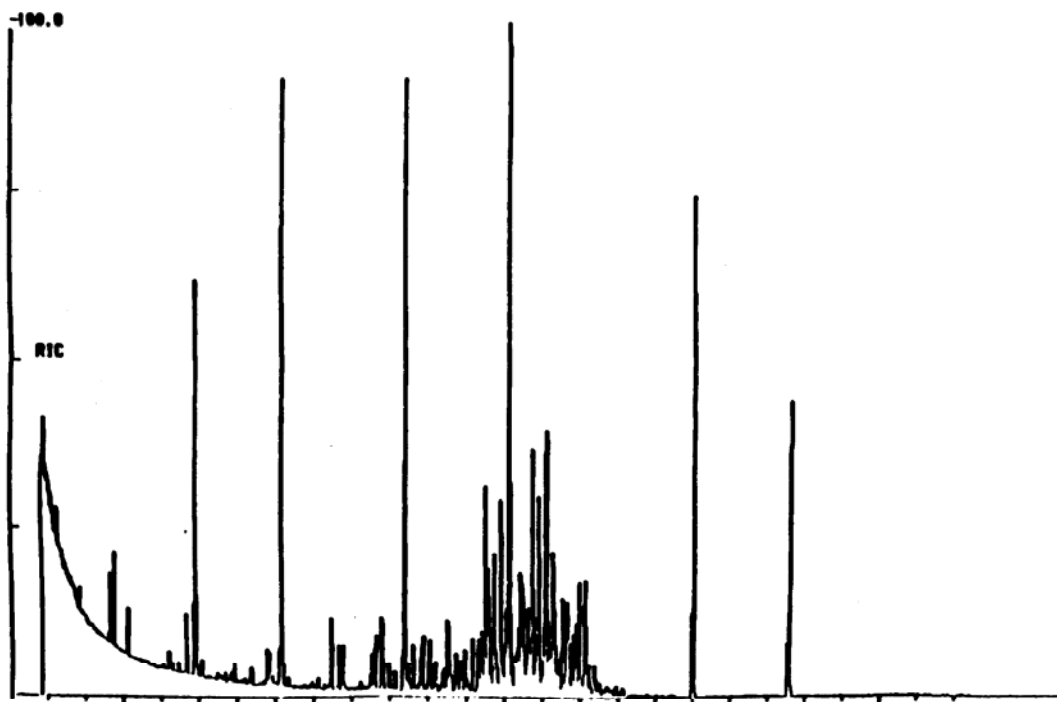
| 分析物 | 平均濃度 (mg/kg) ^a | 標準偏差 | % RSD ^b |
|--------------------------------|------------------------------|------|--------------------|
| 萘(Naphthalene) | 216 | 42 | 19 |
| 蒽(Fluorene) | 140 | 66 | 47 |
| 菲(Phenanthrene) | 614 | 296 | 18 |
| 2-甲基萘(2-Methylnaphthalene) | 673 | 120 | 18 |
| 二苯噻吩(Dibenzothiophene) | 1084 | 286 | 26 |
| 甲基菲(Methylphenanthrene) | 2908 | 2014 | 69 |
| 甲基二苯噻吩(Methyldibenzothiophene) | 2200 | 1017 | 46 |
| 擬似標準品平均回收率 | | | |
| 硝基苯-d5(Nitrobenzene-d5) | 58.6 | 11 | |
| 聯三苯-d14(Terphenyl-d14) | 83.0 | 2.6 | |
| 酚-d6(Phenol-d6) | 80.5 | 27.6 | |
| 萘-d8(Naphthalene-d8) | 64.5 | 5.0 | |

a. 由三間實驗室五次分析結果所求得

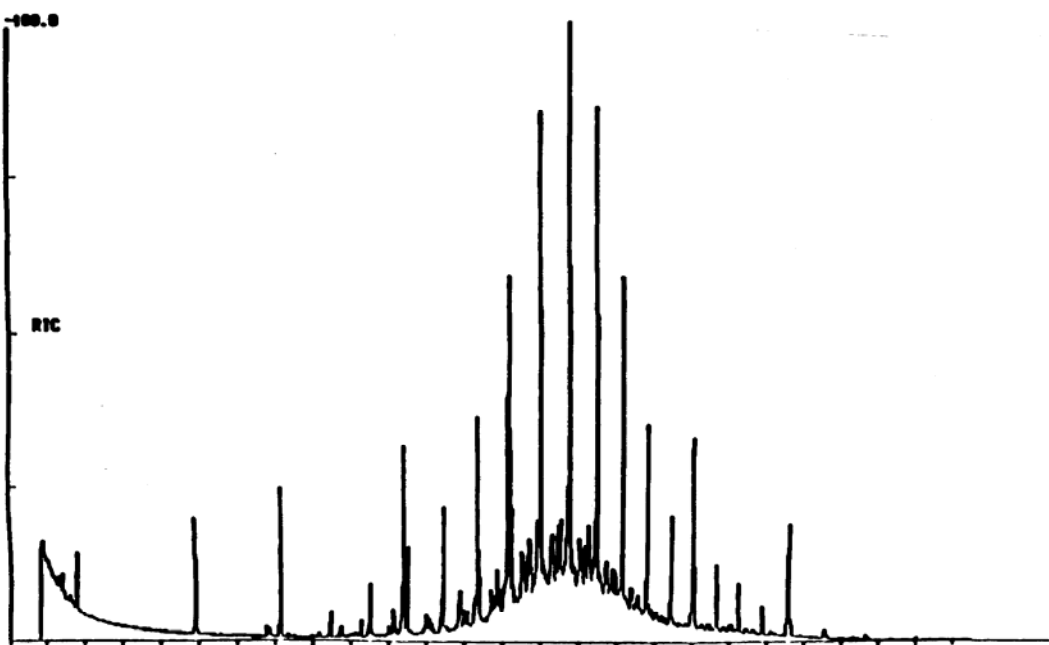
b. 相對標準偏差百分比



圖一 含石油化合物礬土管柱淨化與分離法之流程圖



圖二 芳香類成分之重建離子層析圖(RIC)



圖三 脂肪類成分之重建離子層析圖(RIC)