

戴奧辛化合物之自動化淨化前 處理效能探討

前言

戴奧辛類化合物(PCDDs/PCDFs)共有210種同源異構物，其中以2,3,7,8-TCDD之毒性為強，由於普遍分佈在我們日常生活之中，例如紙杯及各類紙製品其PCDDs/PCDFs含量在ng/g(ppb； 10^{-9})~pg/g(ppt； 10^{-12})間，此類化合物在正常人體脂質組織之含量經Albro等多家實驗室共同研究調查結果亦有ppt之範圍。由於其非常微量，故完整之品保/品管措施，包括樣品採集、人員訓練、樣品前處理、儀器分析、品管樣品分析、實驗室安全衛生等，皆要有嚴謹的規範來執行。Smith、Stalling、Johnson三人於1984年結合多重淨化管柱方式，以活性碳去除平面型多氯聯苯，氧化鋁管柱去除有機氯之干擾物質，此方式(稱SSJ Method)已廣泛應用於戴奧辛之分析。Lapeza更於1986年將SSJ Method加以改良，並結合微處理器管理模式，控制幫浦及多孔切換閥，以自動控制溶媒之流速、流量，每週可執行3~4批次(包括一個空白樣品、三個實際樣品、一個品管樣品)之分析，其效率遠優於SSJ Method每週一批次之手動淨化方式。由於戴奧辛之分析是屬於超微量之分析技術，其背景干擾之去除尤其重要。為避免分析過程中樣品之交叉污染，美國國家疾病防治中心Turner等人與FMS公司合作，於1994年開發自動溶媒淨化系統，使血清中戴奧辛分析在淨化程序上能更精確與穩定。

本研究中以傳流淨化方式，依據標準作業程序將結果與自動溶媒淨化系統加以比較，評估環境樣品自動淨化分析戴奧辛之可行性。樣品以甲苯-索氏萃取(soxhlet extraction)法萃取，萃出液經濃縮後，以固相萃取(solid phase extraction)原理，導入多層矽膠管柱、氧化鋁管柱及活性碳管柱，再經由不同溶媒比率之沖提液流洗收集，達到直接分離純化之目的。由於傳統之手動淨化程序，在溶媒流速、流量及序列之淨化管柱充填物料皆較難穩定控制，其準備作業亦頗繁雜而費時。而在自動溶媒淨化系統上，樣品以5ml/min之定流速導入後，其淨化過程皆由電腦操作設定，所使用之溶媒流洗、沖提均維持5~10ml/min之穩定流量。

樣品來源：

1. NIEAFE: 取四個一般廢棄物表坭焚化廠所收集之飛灰混合均勻後，以甲苯進行索氏萃取24小時，其萃出液再等量分裝至試管保存。每支試管中之萃液相當於約0.6克之實際飛灰樣品。
2. A106FE: 取單一一般廢棄物表坭焚化廠飛灰樣品，以甲苯進行索氏萃取回流，其萃出液再等量分裝至試管保存。每支試管中之萃液相當於約0.5克濕重之實際飛灰樣品。
3. NIEASE: 取河川之底泥混合均勻後，以甲苯進行索氏萃取回流，其萃出液再等量分裝至試管保存。每支試管中之萃液相當於約20克濕重之實際底泥樣品。
4. NIEAF: 取單一一般廢棄物垃圾焚化廠飛灰樣品，並充分混合均勻，分析時使用0.5g。

飛灰樣品添加13C-內標準品後直接進行甲苯-索氏萃取迴流二十四小時，經減壓濃縮至近乾後，以二氯甲烷轉移至試管中，並用氮氣吹乾。

整體之萃液模擬樣品之相對濃度(NIEAFE/A106FE/NIEASE)大致上有100/50/1之關係，以做為在分析真實樣品時，在不同濃度範圍選擇其相對應之品管樣品，以監測批次分析之準確度。

樣品淨化：

萃液模擬樣品添加13C-內標準品後用氮氣吹乾，待進行酸洗步驟，將酸洗後之有機層收集準備進行淨化處理。

1. 手動淨化程序

依據本所超微量實驗室分析戴奧辛前處理標準作業程序，將酸洗後之有機層直接轉移流洗至酸性矽膠管柱／酸性氧化鋁管柱，其流洗液(60%二氯甲烷／正己烷)收集後，再以活性碳管柱進行淨化程序。

2. 自動溶媒淨化系統淨化程序

將酸洗後之有機層直接收集置於戴奧辛前處理自動溶媒淨化系統，溶媒流洗液有正己烷、2%二氯甲烷／正己烷、60%二氯甲烷／正己烷、二氯甲烷／甲醇／甲苯(75/20/5)、甲苯等，依序將規格化可丟棄式之多層矽膠管柱、氧化鋁管柱及活性碳管柱裝上，最後由電腦啟動自動淨化程式，完成淨化步驟，最後再以HRGC/HRMS分。

結果與討論

1. 自動溶媒淨化系統之淨化結果是經重複測試溶媒比例及流速、流量，並在不同分析批次之空白添加13C-同位素標準品之平均回收率為70.1±3.86%~107.3±1.95%之範圍。
2. 因硫酸可裂解基質內大部份的脂肪族和芳香族化合物，但多氯聯苯及戴奧辛則可抵抗硫酸的破壞，因此硫酸常被用來消化和淨化樣品，在本研究中發現適當之酸洗步驟約可增加11.7%以上之回收率。
3. 對NIEAFE之批次分析結果顯示，其待測物之相對標準偏差介於0.55~2.96%之間，13C-同位素標示之回收率為78±6.0%~109±5.1%，如與手動淨化分析結果比較，待測物在手動淨化分析結果之相對標準偏差介於3.62~24.94%之間，13C-同位素標示之回收率為78~112%，相對標準偏差為14.13~34.67%，就回收率而言，自動溶媒淨化系統之穩定性遠優於手動淨化方式。

結論

1. 由自動淨化及手動淨化結果比較知，13C-同位素內標準品、淨化標準品及待測物添加標準品須符合品管指標規範外，就待測樣品之結果而言，自動淨化方式之精密度則遠優於手動淨化。
2. 應用自動溶媒淨化系統於戴奧辛之分析時，為避管路系統可能之阻塞，適時之過濾及管路系統預洗是必需的。
3. 由於本系統是使用鐵氟龍管線及可棄式之淨化管柱，在高濃度範圍之樣品其交叉污染可降至最小。
4. 自動溶媒系統可用於各種基質中戴奧辛分析之淨化程序，目前對土壤及飛灰之樣品，其13C-同位素之品管數據，皆能符合US_EPA方法1613之品管規範。
5. 自動溶媒淨化系統可自動操作，除可減少操作者對毒化物暴露量外，亦叮節省時間，減少干擾物，提高分析之效率及穩定性。

(環檢所 翁英明 彭瑞華)

本網頁於097/07/23編輯發行，最新檢視日期：102/03/01。
【資料內容為已確認之文件，非屬應即時更新之統計資訊】

