

排放管道中戴奧辛及呋喃檢驗方法 淨化步驟探討 (一)

鉅

環境保護署於87.1.6.公告「排放管道中戴奧辛及呋喃檢驗方法」(NIEA A808.70B, 以下簡稱本方法), 用於一般廢棄物焚化爐排放管道樣品檢測, 本方法經環境檢驗所驗證並執行實際大型垃圾焚化爐煙道氣樣品檢測均能達成方法規定之各項品保/品管要求, 故係為一良好之檢測方法。本方法中共分萃取、淨化及上機分析三部分。萃取部分若非有突沸狀況, 一般回收率極佳。上機部分, 由於氣相層析/高解析度質譜儀分析條件均已確立, 若非儀器不正常或故障, 否則數據結果穩定且正確。而淨化程序因過程繁複、耗時, 且樣品不同、基質干擾影響亦不同, 其步驟並非固定不變, 必須視情況適當調整。是故淨化步驟執行之良有常攸關最終檢測結果至鉅, 實有深入探討之必要。

戴奧辛及呋喃在環境樣品中的含量通常極低, 甚至於有低於ppt以下之超低濃度。而一般經過萃取後之萃取液中, 常含有戴奧辛及呋喃以外的各種有機及無機干擾物質, 這些干擾物質的濃度遠高於戴奧辛及呋喃, 若不加以去除, 將無法獲致正確之檢測結果, 亦會污染分析系統, 故淨化程序在戴奧辛及呋喃分析過程中佔有極重要地位。若淨化操作不當, 可能導致添加之各項同位素標準品回收率不佳; 而淨化不完全時, 則會使氣相層析/質譜分析時, 產生待測物滯留時間漂移及吸收峰拖尾或有巨波峰之情形而無法獲得良好之分析結果。淨化程序包含硫酸酸洗、硫酸矽膠管柱、酸性氧化鋁管柱及活性碳管柱等四項步驟。以下就各步驟之作用加以探討:

壹、硫酸酸洗:

由於經過萃取之後的萃取液中除了戴奧辛外, 亦包含其他種類之有機、無機干擾物質, 包含脂肪族、多環芳香族化合物、天然色素及有機、無機酸等干擾物質, 因此需再淨化以去除其他非戴奧辛物質。酸洗為一便宜且可快速去除大量雜質的程序, 其缺點為易形成乳化物及膠狀物造成分離困難, 導致樣品損失及各項標準品回收率降低, 常以離心處理之。其方法係以濃縮後之萃取液加入濃硫酸, 並使之劇烈振盪混合, 以裂解大部分之脂肪族、多環芳香族化合物干擾物質, 最後再以冷凍離心機分離包含戴奧辛類化合物之有機溶劑層及包含干擾物質的硫酸層。由於戴奧辛類化合物及多氯聯苯並不會受到濃硫酸的氧化破壞, 因此可保留在溶劑層中。需注意的是, 酸洗次數以不超過四次為原則。但不論酸洗次數如何, 最後一次酸洗之硫酸層應呈無色透明。

酸洗步驟並不足以除去全部之干擾物質, 所以必須使用管柱淨化程序去除其他之干擾物質。

貳、硫酸矽膠管柱:

硫酸處理過程若產生乳化物時, 干擾物質可能無法與硫酸充分接觸, 此時可利用矽膠為支撐物 (support), 利用其表面吸附之濃硫酸, 提供大面積的硫酸液膜與之反應, 以達到破壞及吸附分離的效果。若硫酸矽膠管柱淨化容量不足, 雜質易與戴奧辛/呋喃競爭氧化鋁及活性碳之活性基位 (active sites), 使戴奧辛/呋喃在流洗過程損失, 降低回收率。故硫酸矽膠淨化步驟需執行至管柱不被穿透為止 (由管柱之顏色外觀可判定之)。

參、氧化鋁管柱

主要將多氯聯苯、有機氯農藥等分離, 但仍有平面型多氯聯苯及其他鏈型化合物未能全部分離。氧化鋁又稱礬土, 為具多孔性顆粒狀的三氧化二鋁, 在管柱層析時以酸鹼性及活性兩項來考慮。氧化鋁依酸鹼性可分三種:

- 一、鹼性氧化鋁: pH=10~10.5, 可用來分離鹼性及中性化合物, 如鹼、醇類、碳氫化合物、固醇類、生物鹼及天然顏料。缺點是可能導致多聚合、

冷凝、脫氫反應，不能以丙酮或乙酸當流洗液。

二、 中性氧化鋁：pH=6.9~7.1，可用來分離碳氫化合物、酯類、醛類、酮類、對苯二酮、內酯、醇類及弱有機酸、鹼。

三、 酸性氧化鋁：pH=3.5~4.5，可用來分離酸性有機物及無機化合物。

三種氧化鋁管柱中以中性氧化鋁對戴奧辛吸附力最強、酸性氧化鋁次之、鹼性氧化鋁最弱。故選用第一段流洗液時之二氯甲烷配比應予以注意，過低之二氯甲烷配比導致淨化效果不佳，而過高則將會導致戴奧辛被流洗出來。

氧化鋁活性等級係根據Brockmann等級（如下表），等級增加含水率亦隨之增加，而活性則下降。本方法所使用者為活性最高之Brockmann I等級，故需於使用前將氧化鋁置於170°C烘箱活化16小時，取出後置於乾燥箱中冷卻後使用，以避免吸收水份降低活性。

Brockmann	IIIIIIIVV
Water % (w/w)	0 3 6 10 15

在氧化鋁管柱中欲使多數非平面型多氯聯苯等干擾物與戴奧辛分離，第一段流洗液二氯甲烷/正己烷（v/v）一般應高於2%，而本方法選用之酸性氧化鋁管柱，其第一段流洗液為6%。第二段流洗液之作用為將戴奧辛從氧化鋁管柱中流洗出來，故需更高二氯甲烷配比之流洗液，一般50%以上即可獲得良好之回收率，本方法選用為60%。目前方法中第二段流洗液用量為16mL（4mL四次），對空白或基質乾淨之樣品而言，四氯戴奧辛及呋喃與氧化鋁結合力強，較不易被流洗下來，容易形成四氯戴奧辛及呋喃標準品回收率較低，其改善方式則是提高第二段流洗液用量。

肆、活性碳管柱：

本方法中使用之活性碳管柱係以矽藻土（celite）為支撐物，吸附活性碳後以提供良好的作用表面積。活性碳最常被使用者為AX-21（或PX-21），其表面積為1,000m²/g，吸附效果強，但目前已停產。另一常被使用者Carbopack C為石墨化活性碳（graphitized carbon black），面積僅為10m²/g，由於石墨平面型結構，因此對平面型化合物有較佳之吸附性，故可用來分離平面型多氯聯苯、戴奧辛及其他非平面型化合物。兩種活性碳淨化後上機分析結果，經驗證比較後並無太大差異，故在本方法中兩種活性碳淨化步驟均是可行的，惟Carbopack C吸附力較弱，填充配比及量需較多。使用前應將活性碳置於130°C烘箱活化6小時，取出後置於乾燥箱中冷卻後使用。

活性碳管柱淨化中先以二氯甲烷/環己烷（50/50 v/v）、二氯甲烷/甲醇/甲苯（75/20/5 v/v）流洗管柱去除平面狀多氯聯苯；然後反轉管柱，以大量甲苯流洗出管柱中戴奧辛及呋喃。反轉管柱之作用，係將與活性碳結合力較強之高氯數戴奧辛及呋喃，能在最後甲苯流洗前先移至管柱下端位置（因反轉前高氯數戴奧辛及呋喃是在上端），以提高其回收率。

活性碳管柱淨化另一個要注意之處就是活性碳之配製，活性碳與矽藻土混合必須均勻（常需振盪數小時），否則在淨化過程容易使與活性碳結合力較弱之低氯數戴奧辛及呋喃被流洗損失，導致低回收率。混合均勻與否可由顏色判斷，若顏色不均勻，即是混合不完全。

以上介紹的即是NIEA A808.70B之淨化程序。淨化完不完全，當然上機後便可分曉，惟有個簡易判斷方式，可於上機前預判淨化完不完全，其方法是管柱流洗液濃縮至近乾後，若有可目視不透光之雜質，則表示淨化不完全（因戴奧辛及呋喃為無色）。淨化不完全，導致檢測結果不理想，其最快速有效解決方式，自是針對不完全部分，重新執行或加強淨化，惟此需較高度之專業判斷。當原因不明時，則應採較大範圍之修正動作，就是使用適當之溶劑流洗使用過之管柱，使吸附其中之戴奧辛及呋喃被沖提出來，收集這些流洗液並與樣品及淨化過程保留之流洗液合併，然後濃縮、吹乾及重新執行所有淨化步驟。此部分環境檢驗所王文珊副研究員在本雜誌第十二期「戴奧辛前處理步驟之修正」一文有較詳細之介紹，在此不予贅述。

由於淨化不完全時，需加強或重新執行淨化，故各步驟使用之淨化管柱及流洗液應編號妥善保存，更保險的作法是萃取完之樣品先分成兩份，一份執行淨化，一份編號後置於冰箱保存備用，以避免淨化失敗後造成無法補救之結果。

由於樣品來源基質不同，所含干擾物質種類及數量自有差異，故方法中之淨化步驟並非一成不變，需配合實際狀況作適當之修正。例如加粗或加長管柱以增加吸附劑用量（一般而言，粗的管柱用於量大之樣品，長的管柱則用於難分離之樣品）、管柱中添加硝酸銀矽膠去除硫及管柱中添加無水硫酸鈉以避免水份降低吸附劑活性...等。故在NIEA A808.70B方法中亦特別強調在符合方法之品質管制規範下，可適當地修改淨化程序，以克服干擾物質對分析結果之影響。

（環檢所陳元武）

98/12/09

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】

