

酸鹼分配淨化法

中華民國 101 年 10 月 9 日環署檢字第 1010090830 號公告

自中華民國 101 年 10 月 31 日生效

NIEA R103.02C

一、方法概要

本方法係運用酸鹼分配原理來淨化樣品之萃液，樣品萃液加入溶劑與鹼性試劑水搖動分配後，酸性待測物分配於水溶液層中，而鹼-中性物質被分配至有機溶劑層，將鹼-中性萃取液濃縮，以留待後續之淨化步驟或直接進行分析。而水溶液層經酸化後再以有機溶劑萃取，萃取液濃縮(如果需要)後便可進行酸性待測物的分析。

二、適用範圍

本方法為一液相-液相分配淨化法，係利用 pH 值的調整將酸性待測物如有機酸和酚與鹼-中性物質如胺、芳香族碳氫化合物和鹵化有機物分離。本方法亦可用於石油廢棄物在進行分析前之淨化或更進一步之淨化(如礬土淨化)。下列化合物可利用此方法來分離：

化合物名稱	CAS 編號 ^a	鹼-中性	酸性
苯(a)駢蔥(Benz(a)anthracene)	56-55-3	✓	
苯(a)駢芘 (Benzo(a)pyrene)	50-32-8	✓	
苯(b)苯駢蔥(Benzo(b)fluoranthene)	205-99-2	✓	
氯丹(Chlordane)	57-74-9	✓	
戴奧辛(Chlorinated dibenzodioxin)		✓	
2-氯酚(2-Chlorophenol)	95-57-8		✓
蒽(Chrysene)	218-01-9	✓	
木餾油(Creosote)	8001-58-9	✓	✓
甲酚(Cresol(s))			✓
二氯苯(Dichlorobenzene(s))		✓	
二氯苯氧基醋酸(Dichlorophenoxyacetic acid)	94-75-7		✓
2,4-二甲基酚(2,4-Dimethylphenol)	105-67-9		✓
二硝基苯(Dinitrobenzene)	25154-54-5	✓	
4,6-二硝基-鄰-甲酚(4,6-Dinitro-o-cresol)	534-52-1		✓
2,4-二硝基甲苯(2,4-Dinitrotoluene)	121-14-2	✓	
飛佈達(Heptachlor)	76-44-8	✓	

六氯苯(Hexachlorobenzene)	118-74-1	✓	
六氯丁二烯(Hexachlorobutadiene)	87-68-3	✓	
六氯乙烷(Hexachloroethane)	67-72-1	✓	
六氯環戊二烯(Hexachlorocyclopentadiene)	77-47-4	✓	
萘(Naphthalene)	91-20-3	✓	
硝基苯(Nitrobenzene)	98-95-3	✓	
4-硝基酚(4-Nitrophenol)	100-02-7		✓
五氯酚(Pentachlorophenol)	87-86-5		✓
酚(Phenol)	108-95-2		✓
二硫化磷酸(Phorate)	298-02-2	✓	
2-甲吡啶(2-Picoline)	109-06-8	✓	
吡啶(Pyridine)	110-86-1	✓	
四氯苯(Tetrachlorobenzene(s))		✓	
四氯酚(Tetrachlorophenol(s))			✓
毒殺酚(Toxaphene)	8001-35-2	✓	
三氯酚(Trichlorophenol(s))			✓
2,4,5-三氯苯氧丙酸(2,4,5-TP(Silvex))	93-72-1		✓

^a 化學摘要登錄號碼

三、干擾

必要時，本方法所用之試劑應做更多的純化過程。使用本方法淨化待測物之前，須先做一次試劑空白分析。空白樣品待測物濃度須低於方法偵測極限的 2 倍。

四、設備與材料

(一) 乾燥管：20 mm 內徑的 Pyrex 層析管柱，底部附 Pyrex 玻璃綿或同級品（註 1）。

(二) 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)，附玻璃活栓以避免萃取物的揮發。

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

(3) 史耐得管：大型三球史耐得管 (Kontes K - 503000 - 0121 或同

級品)。

(4)史耐得管：小型二球史耐得管 (Kontes K - 569001- 0129 或同級品)。

(5)彈簧：1/2 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。

3、氮氣吹除裝置：附流量調整閥。

(三) 樣品瓶 (Vial)：玻璃材質，2 mL，附內襯鐵氟龍片之螺旋蓋或摺疊蓋。

(四) 水浴槽：加熱用，附環狀同心圓蓋，溫度可控制在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，須於排煙櫃中使用。

(五) 沸石：經溶劑萃取處理 (約 10~40 網目碳化矽或同級品)。

(六) pH 指示紙：在欲萃取之 pH 範圍內能呈明顯顏色變化者。

(七) 分液漏斗：125 mL。

(八) 圓底燒瓶：125 mL。

(九) 玻璃綿：使用前依序以二氯甲烷及正己烷浸泡淋洗，以氮氣吹乾後置於棕色瓶內備用，亦可使用市售清洗過之玻璃綿。

五、試劑

(一) 無機試劑須使用試藥級或依方法規定使用。

(二) 不含有機物試劑水：試劑水中干擾物之濃度低於方法中待測物之偵測極限。

(三) 氫氧化鈉溶液 (10 N)：先以少量不含有機物的試劑水溶解 40 g 氫氧化鈉後定容至 100 mL。

(四) 硫酸 (1:1 v/v)：慢慢地將 50 mL 硫酸加入 50 mL 不含有機物的試劑水中。

(五) 硫酸鈉(顆粒狀，無水)：將硫酸鈉置於盤中加熱至 400°C 約四小時或預先以二氯甲烷淨化。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。

(六) 溶劑：

1、二氯甲烷：殘量級或同級品。

2、丙酮：殘量級或同級品。

3、甲醇：殘量級或同級品。

4、乙醚：殘量級或同級品，且以測試片（EM Quant，或同級品）測試無過氧化物存在，若有過氧化物存在則必須去除，淨化後於每公升乙醚加 20 mL 乙醇保存。

（七）鹼性試劑水：以 10 N 氫氧化鈉調好的 pH = 12 至 13 之不含有機物試劑水。

六、採樣及保存

參考各有機化合物相關之檢測方法。

七、步驟（酸鹼分配淨化法流程如圖一）

（一）取 10 mL 之樣品萃取液移入 125 mL 的分液漏斗中。

（二）加 20 mL 二氯甲烷至分液漏斗中。

（三）慢慢加入 20 mL 預先冷卻之不含有機物鹼性試劑水。

（四）塞好並振盪分液漏斗至少 2 分鐘，須週期性洩壓，以排除過高的壓力（註 2）。

（五）靜置至少 10 分鐘讓有機層與水層分離；若乳化層超過溶劑層的 1/3，則須以機械方法幫助完全分層。而最佳的分離效果取決於樣品種類，可利用如攪拌、經玻璃綿過濾、離心或其它物理方法分離。

（六）分離水層並移入 125 mL 的圓底瓶中，再另以 20 mL 鹼性試劑水重複萃取有機層兩次，將所有的水層收集在一起。

（七）水層中主要為水溶性的有機酸和酚類，而鹼/中性待測物則溶於二氯甲烷中。若欲分析之待測物存在水層中，則可將二氯甲烷丟棄並接著進行七(八)節；若欲分析之待測物存在二氯甲烷層中，則將水層丟棄並接著進行七(十)節。

（八）冰浴 125 mL 的圓底瓶，以硫酸溶液(1+1)調整水層的 pH = 1 至 2，將定量的冰水層轉移至乾淨的 125 mL 分液漏斗中，再加入 20 mL 的二氯甲烷，振盪至少 2 分鐘，待靜置分層，收集二氯甲烷層至圓底瓶中。

（九）再加入 20 mL 二氯甲烷至分液漏斗中並維持 pH = 1 至 2 之下重複萃取兩次，收集所有的萃取液於圓底瓶中。

（十）將 10 mL 的濃縮管與 500 mL 的蒸發瓶連接，組合 K-D 濃縮裝

置。或以減壓濃縮裝置或吹氮濃縮裝置濃縮萃取液。

- (十一) 將酸性和鹼-中性萃取液分別通過裝填 10 公分無水硫酸鈉的管柱脫水收集不含水分的萃取液於 K-D 濃縮管中，並以 20 mL 的二氯甲烷淋洗圓底瓶和管柱，並將淋洗液收集於 K-D 濃縮管中。
- (十二) 酸性和鹼/中性分液的濃縮：分別加一或兩顆沸石於蒸發瓶，並連接大型三球史耐得管，於管柱的上端加約 1 mL 的二氯甲烷預濕史耐得管，將 K-D 裝置置於熱水浴中（80 至 90°C）使濃縮管部份浸入熱水中，調整裝置的垂直位置和水溫，使其在 15 至 20 分鐘內完全濃縮，在適當的蒸餾速度下，管柱內的球將會卡搭作響，但管柱槽內不會冷凝大量溶液。當液體體積濃縮至 1 mL 時，從水浴中移出 K-D 裝置，冷卻之，移去史耐得管並以 1 至 2 mL 的二氯甲烷淋洗蒸發瓶和濃縮管的接合處。再以小型史耐得管裝置（七(十二) 1 節）或氮氣吹除裝置（七(十二) 2 節）將濃縮液濃縮至最後體積。

1、小型史耐得管裝置

加入新的沸石 1 或 2 顆至濃縮管中，並接上兩球的小型微史耐得管，以 0.5 mL 的二氯甲烷從頂端預濕史耐得管，將 K-D 裝置放於熱水浴中（80 至 90°C），使濃縮管部份浸入熱水中調整裝置的垂直位置和水溫，使其在 5 至 10 分鐘內完全濃縮，在適當的蒸餾速度下，管柱內的球將會卡搭作響，但管柱槽內不會冷凝大量溶液。

當液體體積濃縮至 0.5 mL 時，從水浴中移出 K-D 裝置，冷卻之，移去史耐得管並以 0.2 mL 的二氯甲烷淋洗蒸發瓶和濃縮管的接合處，以二氯甲烷調整最後體積至 1.0 mL。

2、氮氣吹除裝置

(1) 將濃縮管置於溫水浴中（35°C），以乾淨且乾燥的氮氣（通過活性炭管柱過濾）溫和的吹乾溶劑至 1.0 至 2.0 mL（註 3）。

(2) 在操作的過程中，濃縮管內壁需以適當溶劑淋洗好幾次。蒸發過程中，需避免水氣的凝結。在正常的操作程序中，需避免萃取液被吹乾（註 4）。

- (十三) 酸性分液可馬上進行分析工作。而石油廢棄物的鹼/中性分液若要進行進一步之礬土管柱淨化，須將溶劑置換為正己烷；若需溶劑置換，須拆除史耐得管並加入約 5 mL 的置換溶劑和新的沸石，

再裝上史耐得管。依七(十二) 1.節濃縮萃取液，若需要則可升高水浴槽的溫度，以維持適當的蒸餾速率。當體積再次到達 1 mL，將 K-D 裝置從水浴槽中移出，至少冷卻 10 分鐘，重複置換步驟至少兩次。若鹼/中性分液不需要進行進一步的淨化步驟，則可直接進行分析。

八、結果處理

略

九、品質管制

- (一)分析者在分析真實樣品前需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、空白及重複）也必須以此方法淨化處理。

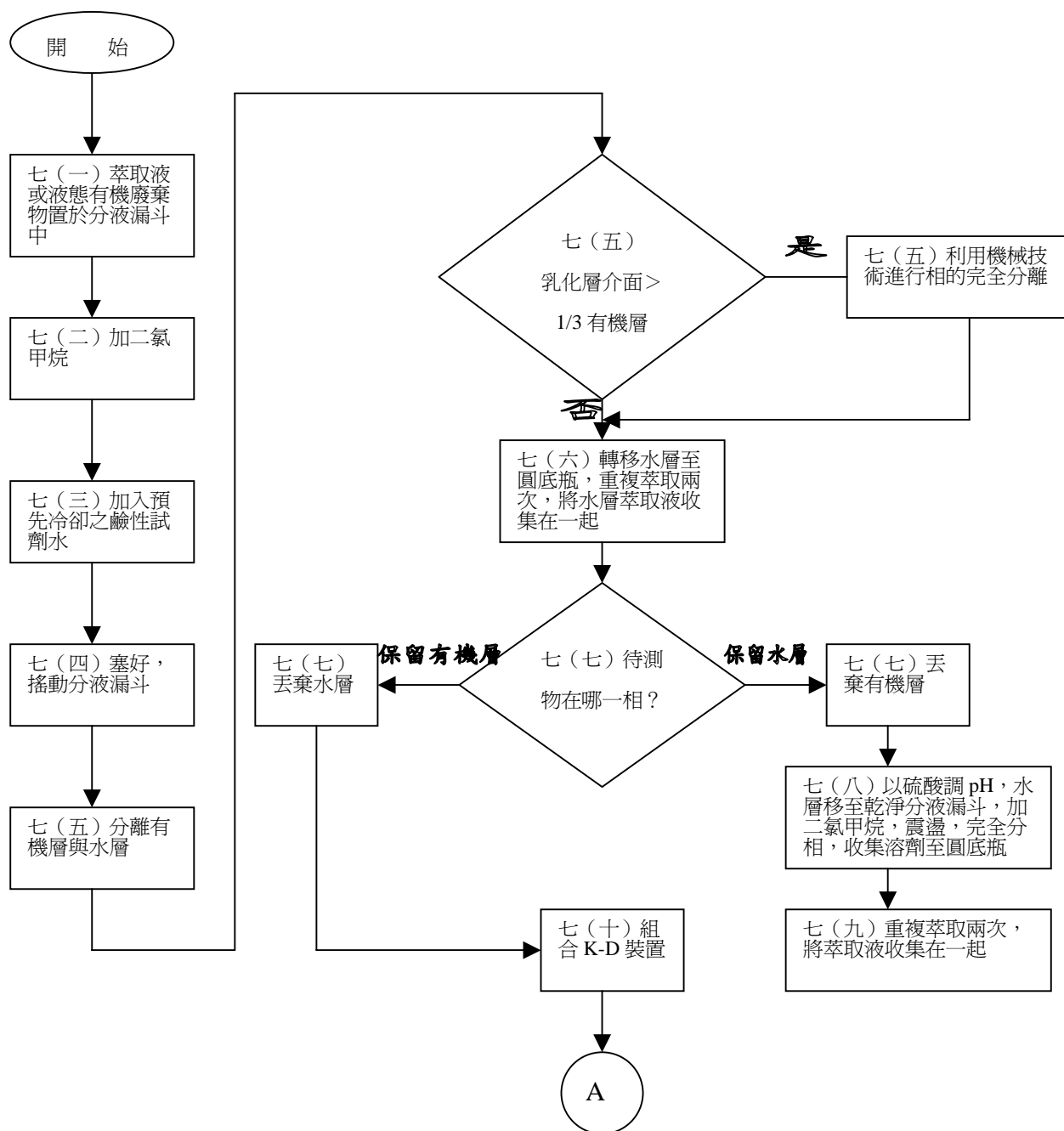
十、精密度與準確度

略

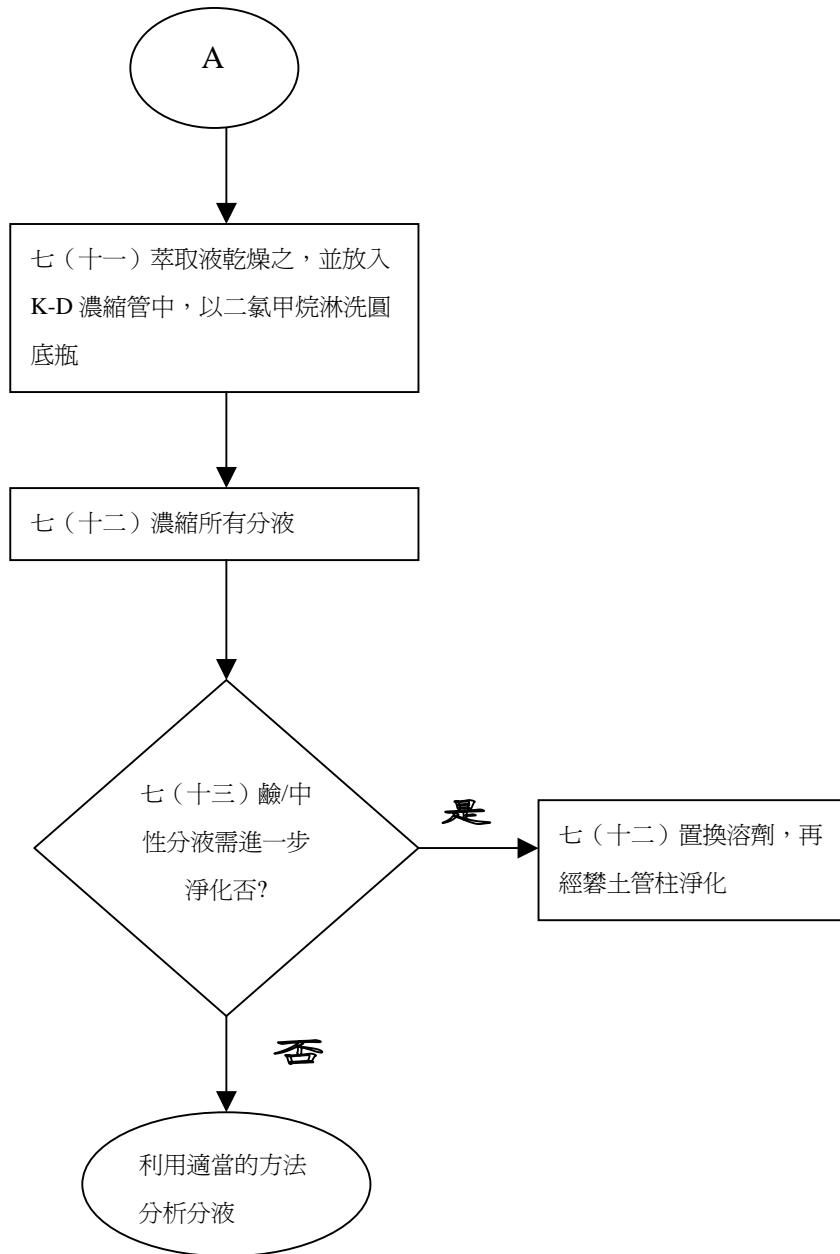
十一、參考資料

- (一) U.S.EPA, Acid-Base Partition Cleanup, Test Methods for Evaluating Solid Waste. Method 3650B, 1996.
- (二) Test Methods: Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater; U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development. Environmental Monitoring and Support Laboratory. ORD Publication Offices of Center for Environmental Research Information:Cincinnati. OH, 1982; EPA-600/4-82-057.
- (三) U.S.EPA, Organic Analytes, Test Methods for Evaluating Solid Waste. Volume one, Section B, Chapter 4, 1994.
- (四) U.S.EPA, Quality Control, Test Methods for Evaluating Solid Waste. Volume one, Section B, Chapter 1, 1994.
- (五) U.S.EPA, Cleanup, Test Methods for Evaluating Solid Waste. Method 3600C, 1996.

- 註 1：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 玻璃綿以留住吸附劑。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 2：由於二氯甲烷會非常快地產生過高的壓力，所以當分液漏斗關好並開始振盪後，須馬上洩壓且在排煙櫃中進行，以確保分析者免於暴露在有機氣體中。
- 註 3：在活性碳捕捉管與樣品間勿使用塑膠管。
- 註 4：當溶劑體積低於 1 mL，半揮發性待測物將會漏失。



圖一 酸鹼分配淨化法流程圖



圖一 酸鹼分配淨化法流程圖 (續)