

矽酸鎂淨化法

中華民國 101 年 12 月 26 日環署檢字第 1010118468 號公告
自中華民國 102 年 3 月 31 日生效
NIEA M182.01C

一、方法概要

本方法提供環境樣品萃液之矽酸鎂 (Florisil) 淨化法，有傳統的淨化管柱及固相萃接管匣可供選擇。通常，傳統的淨化管柱是使用較大量的吸附劑，因此有較大的淨化容量。

淨化管柱的淨化方式是將管柱內充填所須要的吸附劑量，並於管柱頂端加入水吸附劑。將樣品萃液移入淨化管柱內，再以適當之溶劑沖提淨化管柱，使干擾物質留在淨化管內，沖提液經濃縮定容後使用氣相層析儀分析。

固相萃接管匣是使用粒徑 40 μm 、孔徑 60Å 之矽酸鎂，每一支吸附管使用前應以溶劑先潤洗之，將樣品萃液移入，再以適當的溶劑沖提之。使用真空固相萃取裝置可得到較佳的重複分析結果。沖提液經濃縮定容後使用氣相層析儀分析。

二、適用範圍

矽酸鎂淨化無論使用管柱淨化或固相萃接管匣方式都是一成熟之淨化方法。通常應用於殘留農藥及其它含氯碳氫化合物之淨化；從碳氫化合物中分離含氮化合物、從脂肪族—芳香族混合物中分離芳香族化合物、以及類似的用途如使用在脂肪、油脂、蠟等。也應用於固醇類、酯類、酮類、甘油酯、生物鹼及一些碳水化合物之分離。

矽酸鎂淨化可以使用玻璃層析管柱填充矽酸鎂，或者使用含有矽酸鎂固相萃接管匣。

本方法提供樣品萃液含有下述分析物時之淨化程序：

鄰苯二甲酸酯類(Phthalate esters)

亞硝胺類(Nitrosamines)

亞硝苯胺類(Nitroaromatics)

鹵化醚類(Haloethers)

氯化碳氫化合物(Chlorinated hydrocarbons)

有機氯農藥(Organochlorine pesticides)

有機磷酸酯類(Organophosphates)

有機磷農藥(Organophosphorus pesticides)

苯胺及其衍生物(Aniline and aniline derivatives)

多氯聯苯(PCBs)

三、干擾

- (一) 使用本方法需同時進行方法空白，以監測干擾的程度。
- (二) 使用本方法時試藥之純度必須符合要求。除了列在方法上之去除干擾方式外，試藥可能須進行純化步驟。鄰苯二甲酸酯之污染頗為嚴重，淨化管柱或吸附管應採用較穩定之材質如玻璃或鐵氟龍，避免使用塑膠容器。

四、設備

- (一) 淨化管柱：300 mm × 10 mm 或 20 mm（內徑）附鐵氟龍栓，不得使用多孔性玻璃濾片。。(註 1)
- (二) 燒杯
- (三) 試劑瓶
- (四) 高溫爐：可控溫在 400 °C。
- (五) 濃縮裝置（K-D 裝置或減壓濃縮裝置）。
- (六) 樣品瓶（Vials）：10 mL 及 25 mL，附內襯鐵氟龍片之螺旋瓶蓋或夾壓式密封蓋（crimp tops）。
- (七) 真空固相萃取裝置（Vacuum manifold）：以固相萃管匣進行淨化時使用。裝置包括：玻璃製的真空容器、萃取收集架及收集管或收集瓶、可更換之不銹鋼傳送管、真空閥與真空錶。建議使用 VacElute Manifold SPS-24（Analytichem International）或 Visiprep（Supelco, Inc.）或同級品。
本裝置被連接至真空幫浦或水幫浦再外接有 500 mL 真空瓶之抽氣口上。
- (八) 上皿天平：可秤至 0.01 g。
- (九) 分析天平：可精秤至 0.0001 g。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含有機物之去離子水

(二) 無水硫酸鈉。(註 2)

(三) 月桂酸 (Lauric acid) 溶液：試藥級，使用於矽酸鎂活性之標準測定。精秤 10.00 g 之月桂酸置於 500 mL 量瓶中，加 50 mL 正己烷於量瓶中搖動直至月桂酸全部溶解，再加入正己烷稀釋至標線。

(四) 酚酞指示劑 (Phenolphthalein Indicator)：溶解 1 g 酚酞於乙醇中並稀釋至 100 mL。

(五) 0.05N 氫氧化鈉：於 500 mL 量瓶中，溶解 20 g NaOH (粒狀，試藥級)於試劑水中並稀釋至刻度，配製成 1 N 溶液。再取 25 mL 1 N NaOH 溶液稀釋至 500 mL，配製成 0.05 N 溶液，此溶液供月桂酸反標定用。(標定程序如註 3)

(六) 矽酸鎂：粒狀，農藥殘量分析 (PR, 60/100 篩目) 級，已適當活化並存放在有玻璃磨砂蓋或金屬箔墊片螺旋蓋之玻璃瓶內，作為管柱淨化用。

(七) 矽酸鎂之去活化/活化：

1. 去活化矽酸鎂：適用於鄰苯二甲酸酯類淨化。去活化程序為，將 100 ± 10 g 矽酸鎂置於 500 mL 燒杯中，在 140°C 下烘乾約 16 小時，烘乾後移入 500 mL 試藥瓶中，蓋緊瓶蓋放冷至室溫，待冷卻後加入 3 ± 0.1 mL 試劑水，以振盪或旋轉方式混合 10 分鐘並靜置至少 2 小時，保存於蓋緊之試藥瓶中。

2. 活化矽酸鎂：適用於亞硝胺類、有機氯農藥、多氯聯苯、亞硝苯胺類、氯化碳氫化合物、有機磷農藥及氯苯酸系除草劑之淨化。使用前先將矽酸鎂置於玻璃容器內輕蓋鋁箔，在 130°C 下烘乾至少 16 小時，使用前在乾燥器中冷卻之。

3. 每批來源不同之矽酸鎂其吸附容量可能有所差異，使用前以每 g 矽酸鎂吸附已溶於正己烷之月桂酸 (mg) 值標定之。(註 4)

(八) 矽酸鎂固相萃接管匣：使用粒徑 $40\ \mu\text{m}$ 、孔徑 $60\ \text{\AA}$ 之矽酸鎂。萃接管柱為容量 6 mL 之血清學級聚丙烯管，管內充填 1 g 之矽酸鎂，上下處以孔徑 $20\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯或不銹鋼濾膜支撐固定。也可使用 0.5 g 或 2.0 g 之矽酸鎂，但使用 1 g 以外之規格時其沖提之溶劑量必須先確認後才能使用。

(九) 沖提溶劑：所有使用之溶劑應為殘量級或同級品。

1. 乙醚：無過氧化物存在（以 EM Quant 或同級品測試片測試）。若有過氧化物存在則必須去除，淨化後於每升乙醚中加 20 mL 乙醇保存。

2. 正戊烷、正己烷、甲苯、二氯甲烷、丙酮、異丙醇、石油醚（沸點範圍 30-60°C）。

（十）固相萃取管匣查核溶液：

1. 酚類：製備溶於丙酮之 2,4,5-三氯酚（2,4,5-Trichlorophenol），濃度為 100 µg/L。

2. 有機氯農藥：製備溶於正己烷溶液，各成份之濃度如下：

α-蟲必死（α-BHC）5 µg/L

γ-蟲必死（γ-BHC）5 µg/L

安殺番 I（Endosulfan I）5 µg/L

地特靈（Dieldrin）10 µg/L

安特靈（Endrin）10 µg/L

4,4'-滴滴滴（4,4'-DDD）10 µg/L

4,4'-滴滴涕（4,4'-DDT）10 µg/L

飛佈達（Heptachlor）5 µg/L

甲氧飛佈達（Methoxychlor）50 µg/L

四氯間二甲苯（Tetrachloro-m-xylene）20 µg/L

十氯聯苯（Decachlorobiphenyl）20 µg/L

（十一）氯化苯氧酸除草劑查核溶液：製備內含 2,4,5-T 甲基酯濃度為 100 µg/L、五氯苯基甲基酯（Pentachlorophenyl methyl ester）濃度為 50 µg/L 及 4-胺基-3,5,6-三氯-2-吡啶甲酸甲基酯（Picloram methyl ester）濃度為 200 µg/L。

（十二）查核溶液可依據不同的實驗需求而加以適當選擇。

六、採樣與保存

參考各化合物之檢測方法

七、步驟（視需要選擇適當查核溶液）

淨化管柱的淨化方式比固相萃取管匣充填較大量的矽酸鎂，因此有較大的淨化容量。樣品有較高干擾時需使用淨化管柱的淨化方式。然而，此兩種淨化方式對於干擾物質的去除量都有限制。

若干擾是由高沸點物質造成，則使用本方法淨化前應先使用「膠滲透淨化法（NIEA M184）」。如果干擾是由於與分析物有相同沸點範圍，但極性不同時，則須使用多次淨化管柱或固相萃取管匣淨化。有機氯農藥與多氯聯苯檢測之另外淨化可參考「硫酸/高錳酸鉀淨化法（NIEA M187）」。假如在萃液內可看到硫晶體或懷疑硫存在時，則淨化時先行使用「去硫淨化法（NIEA M186）」。

（一）固相萃取管匣之設定與狀況調整

- 1.將固相萃取管匣裝設於已將閥門關閉之真空固相萃取裝置上。
- 2.打開真空幫浦並將真空度設定在 254 mm Hg，不要超過製造廠商之建議值。以吸附管控制閥門調整流速。
- 3.每支萃取管匣內加入 4 mL 正己烷，慢慢打開閥門使正己烷浸透吸附劑，並使數滴之正己烷流過管柱以趕走空氣泡，關閉閥門使正己烷浸泡管匣 5 分鐘，不可關閉真空幫浦。
- 4.緩慢打開閥門使正己烷流過管柱，當正己烷液面距吸附劑上約剩下 1 mm 高時關閉閥門。不要使吸附劑乾掉，否則重新執行上述步驟。

（二）樣品萃液之處理

- 1.下列化合物淨化前將樣品萃液體積濃縮至 2 mL：

鄰苯二甲酸酯類（Phthalate esters）

亞硝胺類（Nitrosamines）

亞硝苯胺類（Nitroaromatics）及 Isophorone

氯化碳氫化合物（Chlorinated hydrocarbons）

氯化苯氧酸除草劑（Chlorophenoxy acid herbicides）

苯胺及其衍生物（Aniline and aniline derivatives）

在鄰苯二甲酸酯類、亞硝苯胺類、氯化碳氫化合物、及氯化苯氧酸除草劑樣品萃液的溶劑必須是正己烷，而在亞硝胺類、及苯胺及其衍生物溶劑必須是二氯甲烷。

2. 下列化合物淨化前將樣品萃液體積濃縮至 10 mL，樣品萃液的溶劑必須是正己烷：

有機氯農藥 (Organochlorine pesticides)

鹵化醚類 (Haloethers)

有機磷農藥 (Organophosphorus pesticides)

有機磷酸酯類 (Organophosphates)

多氯聯苯 (PCBs)

3. 如果樣品萃液經過冷藏時須先放置至室溫，並檢視萃液不應產生沉澱、相分層或蒸發之現象。如萃液內可看到硫晶體存在時，則先使用去硫淨化法處理。

(三) 鄰苯二甲酸酯類之管柱淨化：

1. 充填約 10 g 去活化矽酸鎂於內徑 10 mm 之淨化管柱，輕拍管柱使矽酸鎂充填緊密，並於上端加高約 1 cm 之無水硫酸鈉。

2. 先以 40 mL 的正己烷預洗管柱，調整速率約 2 mL/min。丟棄此預洗液，當硫酸鈉層剛好曝露於空氣前，定量轉移 2 mL 之樣品萃液至管柱中，並多加 2 mL 之正己烷清洗樣品瓶亦移至管柱使轉移完全。

3. 於硫酸鈉層剛好曝露於空氣前，加 40 mL 正己烷沖提管柱，丟棄此部分的正己烷沖提液。

4. 再以 100 mL 的乙醚/正己烷 (20/80, v/v) 溶液沖提管柱，沖提液收集至濃縮裝置之燒瓶中(如已接有 10 mL 濃縮管之 500 mL K-D 瓶)。濃縮沖提液，無須置換溶劑，濃縮並調整至「鄰苯二甲酸酯類检测方法 (NIEA R811)」所需要的體積。待分析之。本沖提出來的化合物如下：

鄰苯二甲酸二(2-乙基己)酯 (Bis(2-ethylhexyl) phthalate)

鄰苯二甲酸丁苯酯 (Butyl benzyl phthalate)

鄰苯二甲酸二丁酯 (Di-n-butyl phthalate)

鄰苯二甲酸二乙酯 (Diethyl phthalate)

鄰苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl phthalate)

鄰苯二甲酸二辛酯 (Di-n-octyl phthalate)

(四) 鄰苯二甲酸酯類之萃取管匣淨化：

1. 使用 1 g 之矽酸鎂萃取吸附管柱，依七、步驟(一)狀況調整。
2. 轉移樣品萃液至萃取管匣，打開閥門調整流速約 2 mL/min 使萃液通過吸附管柱。
3. 當萃液通過且在吸附劑曝露於空氣之前，取 0.5 mL 溶劑潤洗樣品瓶並移入萃取管匣，使樣品轉移完全。
4. 在溶劑剛好通過吸附管柱後，關閉萃取管匣閥門及真空幫浦，確實不使吸附劑乾掉。
5. 將 5 mL 樣品瓶或定量瓶放在萃取管匣下收集口。使萃取裝置內不銹鋼傳送管對應每一收集之樣品瓶。
6. 如果懷疑樣品含有有機氯農藥，使用二氯甲烷/己烷 (20/80) 溶液沖提萃取管匣。打開真空幫浦並調整真空度在 254 mmHg，瞬間輕開閥門使沖提溶液流入管匣並浸泡約 1 分鐘後，再緩慢打開閥門收集沖提液並丟棄之（此部份含有有機氯系農藥）。
7. 關閉萃取管匣閥門，更換樣品瓶或定量瓶，加 10 mL 丙酮/正己烷 (10/90) 溶液於萃取管匣內，緩慢打開閥門並收集沖提液。此部份含有鄰苯二甲酸酯類，保留以供分析用。
8. 收集之沖提液濃縮定量到「鄰苯二甲酸酯類檢測方法」所需要的體積。待分析之。

(五) 亞硝胺類之管柱淨化：

1. 取一適量之活化矽酸鎂（相當於 22 g，參見五、試劑(七)3、(7)敘述），置於內徑 20 mm 之淨化管柱，緊密充填並於上端加高約 5 mm 之無水硫酸鈉。
2. 以 40 mL 乙醚/正戊烷 (15/85) 溶液預洗管柱。丟棄此預洗液，當硫酸鈉層剛好曝露於空氣前，定量轉移 2 mL 之樣品萃液至管柱中，並多加 2 mL 之正戊烷清洗樣品瓶亦移至管柱使樣品萃液轉移完全。
3. 於硫酸鈉層剛好曝露於空氣前，加 90 mL 乙醚/正戊烷 (15/85) 溶液沖提管柱，丟棄沖提液。此部分可能含有二苯基胺。

4.繼續以 100 mL 丙酮/乙醚 (5/95) 溶液沖提管柱，沖提液收集至濃縮裝置之燒瓶中（如已接有 10 mL 濃縮管之 500 mL K-D 瓶）。此部分沖提液含有檢測亞硝胺類方法所列之各化合物。

5.加 15 mL 甲醇於濃縮燒瓶中，濃縮並調整至檢測方法所需要的體積。待分析之。

（六）有機氯、有機磷農藥及鹵醚類之管柱淨化：（有機氯農藥之各部分沖提液成分表詳見表二）

1.取一適量之活化矽酸鎂（相當於 20 g，參見五、試劑（七）3、（7）敘述），置於內徑 20 mm 之淨化管柱，緊密充填並於上端加高約 1~2 cm 之無水硫酸鈉。

2.以 60 mL 正己烷預洗管柱。丟棄此預洗液，當硫酸鈉層剛好曝露於空氣中，定量轉移 10 mL 之樣品萃液至管柱中，再以二次之 1~2 mL 正己烷清洗樣品瓶並轉移至管柱使樣品萃液轉移完全。

3.將濃縮裝置之燒瓶（如已接有 10 mL 濃縮管之 500 mL K-D 瓶）置於管柱下，打開活栓讓溶液排出直到硫酸鈉層剛好曝露於空氣前。加 200 mL 乙醚/正己烷 (6/94) 溶液沖提管柱，流速約 5 mL/min。收集此第一部份沖提液，所有的鹵醚類化合物都在此部份，取出燒瓶放置待濃縮。

4.再以 200 mL 乙醚/正己烷 (15/85) 溶液第二次沖提管柱，並將沖提液收集於第二支燒瓶中。

5.再以 200 mL 乙醚/正己烷 (50/50) 溶液第三次沖提管柱，並將沖提液收集於第三支燒瓶中。

6.最後以 200 mL 乙醚第四次沖提管柱，並將沖提液收集於第四支燒瓶中。

7.分別濃縮四次沖提液並調整至「土壤及事業廢棄物中有機氯農藥檢測方法 (NIEA M618)」或「有機磷農藥檢測方法 (NIEA R610)」或檢測方法所需要的體積。待分析之。

（七）有機氯農藥及多氯聯苯之萃接管匣淨化：

1.使用 1 g 之矽酸鎂萃取吸附管匣，依七、步驟（一）狀況調整。

2.轉移樣品萃液至萃接管匣，打開閥門調整流速約 2 mL/min 使萃液通過萃接管匣。

- 3.當萃液通過且在吸附劑曝露於空氣前，取 0.5 mL 正己烷潤洗樣品瓶並移入吸附管匣，使樣品轉移完全。
- 4.在溶劑剛好通過萃接管匣後，關閉萃接管匣閥門及真空幫浦，確信不要使吸附劑乾掉。
- 5.將 5 mL 樣品瓶或定量瓶放在萃接管匣下收集口。使萃取裝置內不銹鋼傳送管對應每一收集之樣品瓶。
- 6.假如不須從多氯聯苯中分離有機氯農藥，那就加 9 mL 丙酮/正己烷（10/90）溶液沖提萃接管匣。打開真空幫浦並調整真空度在 254 mm Hg，輕開閥門瞬間使沖提溶液流入管匣並浸泡約 1 分鐘後，再緩慢打開閥門收集沖提液至樣品瓶或定量瓶。
- 7.如須從多氯聯苯中分離有機氯農藥，加 3 mL 正己烷沖提萃接管匣。打開真空幫浦並調整真空度在 254 mmHg，輕開閥門瞬間使沖提溶液流入管匣並浸泡約 1 分鐘後，再緩慢打開閥門收集沖提液至樣品瓶或定量瓶。收集此第一部份沖提液內含有大部份的有機氯農藥。
- 8.關閉萃接管匣閥門，更換樣品瓶或定量瓶，加 5 mL 二氯甲烷/正己烷（26/74）溶液於萃接管匣內，緩慢打開閥門並收集沖提液。此第二部份含有其餘之農藥，混合第一、二部份沖提液以供分析用。假如主要分析多氯聯苯則執行下述步驟。
- 9.關閉萃接管匣閥門，更換樣品瓶或定量瓶，加 9 mL 丙酮/正己烷（10/90）溶液沖提萃接管匣，緩慢打開閥門並收集沖提液。此部份主要含有多氯聯苯，保留以供分析用。
- 10.收集之沖提液濃縮定量到「土壤及事業廢棄物中有機氯農藥檢測方法」或「土壤及事業廢棄物中多氯聯苯檢測方法（NIEA M619）」所需要的體積，待分析之。

（八）亞硝苯胺類及 Isophorone 之管柱淨化：

- 1.取一適量之活化矽酸鎂（相當於 10 g，參見五、試劑（七）3、（7）敘述），置於內徑 10 mm 之淨化管柱，緊密充填並於上端加高約 1cm 之無水硫酸鈉。
- 2.以適量之二氯甲烷/正己烷（10/90）溶液預洗管柱，調整速率約 2 mL/min。丟棄此預洗液，當硫酸鈉層剛好曝露於空氣前，

定量轉移 2 mL 之樣品萃液至管柱中，並多加 2 mL 之正己烷清洗樣品瓶亦移至管柱使樣品萃液轉移完全。

3. 於硫酸鈉層剛好曝露於空氣前，加 30 mL 二氯甲烷/正己烷 (10/90) 溶液沖提管柱，丟棄沖提液。
4. 繼以 90 mL 乙醚/正戊烷 (15/85) 溶液沖提管柱，丟棄沖提液。此部分含有少量之二苯基胺。
5. 繼以 100 mL 丙酮/乙醚 (5/95) 溶液沖提管柱，沖提液收集至濃縮裝置之燒瓶中（如已接有 10 mL 濃縮管之 500 mL K-D 瓶）。此部分沖提液含有檢測亞硝苯胺類方法所列之各化合物。
6. 加 15 mL 甲醇於濃縮燒瓶中，濃縮並調整至檢測方法所需要的體積。待分析之。
7. 繼以 30 mL 丙酮/二氯甲烷 (10/90) 溶液沖提管柱，沖提液收集至濃縮裝置之燒瓶中（如已接有 10 mL 濃縮管之 500 mL K-D 瓶），濃縮及置換為正己烷溶劑並調整至檢測方法所需要的體積。本沖提出來的化合物如下：

2,4-二硝基甲苯 (2,4-Dinitrotoluene)

2,6-二硝基甲苯 (2,6-Dinitrotoluene)

Isophorone

硝基苯 (Nitrobenzene)

(九) 氯化碳氫化合物之管柱淨化：

1. 取一適量之活化矽酸鎂（相當於 12 g，參見五、試劑（七）3、（7）敘述），置於內徑 10 mm 之淨化管柱，緊密充填並於上端加高約 1~2 cm 之無水硫酸鈉。
2. 以 100 mL 石油醚預洗管柱。丟棄此預洗液，當硫酸鈉層剛好曝露於空氣前，轉移適量之樣品萃液（參見七、步驟（二）1）至管柱中，以適量之石油醚清洗樣品瓶並轉移至管柱使樣品萃液轉移完全。丟棄此流洗液。
3. 於硫酸鈉層剛好曝露於空氣前，加 200 mL 石油醚沖提管柱，沖提液收集至濃縮裝置之燒瓶中（如已接有 10 mL 濃縮管之 500 mL K-D 瓶）。本沖提液含有如下的氯化碳氫化合物：

2-氯萘 (2-Chloronaphthalene)

1,2-二氯苯(1,2-Dichlorobenzene)
1,3-二氯苯(1,3-Dichlorobenzene)
1,4-二氯苯(1,4-Dichlorobenzene)
1,2,4-三氯苯(1,2,4-Trichlorobenzene)
六氯苯(Hexachlorobenzene)
六氯丁二烯(Hexachlorobutadiene)
六氯環戊二烯(Hexachlorocyclopentadiene)
六氯乙烷(Hexachloroethane)

4.濃縮沖提液並調整至「氯化碳氫化合物檢測方法（NIEA M623）」所需要的體積。待分析之。

（十）氯化碳氫化合物之萃取管匣淨化：

- 1.使用 1 g 之矽酸鎂萃取管匣，使用 5 mL 丙酮/正己烷（10/90）溶液依七、步驟（一）狀況調整。
- 2.轉移樣品萃液（參見七、步驟（二）1）至固相，打開閥門調整流速約 2 mL/min 使萃液通過吸附管柱。
- 3.當萃液通過且在吸附劑曝露於空氣前，取 0.5 mL 丙酮/正己烷（10/90）溶液潤洗樣品瓶並移入萃取管匣，使樣品轉移完全。
- 4.在溶劑剛好通過萃取管匣後，關閉萃取管匣閥門及真空幫浦，確信不要使吸附劑乾掉。
- 5.將 5 mL 樣品瓶或定量瓶放在萃取管匣下收集口。使萃取裝置內不銹鋼傳送管對每一收集之樣品瓶。
- 6.加 10 mL 丙酮/正己烷（10/90）溶液沖提萃取管匣。打開真空幫浦並調整真空度在 254 mmHg，輕開閥門瞬間使沖提溶液流入管柱並浸泡約 1 分鐘後，再緩慢打開閥門收集沖提液至樣品瓶或定量瓶。
- 7.收集之沖提液濃縮定量到「氯化碳氫化合物檢測方法」所需要的體積。待分析之。

（十一）苯胺及其衍生物之管柱淨化（沖提液成分表詳見表七）：

- 1.取一適量之活化矽酸鎂（參見五、試劑（七）3、（7）敘述），置於內徑 20 mm 之淨化管柱，緊密充填之。

- 2.依下述順序預洗管柱，以 100 mL 異丙醇/二氯甲烷 (5/95) 溶液、再以 100 mL 正己烷/二氯甲烷 (50/50) 溶液、再以 100 mL 正己烷。丟棄各預洗液及保留正己烷於矽酸鎂以上 5 cm 處。
- 3.定量轉移 2 mL 之樣品萃液及 2.0 g 之活化矽酸鎂至 50 mL 燒杯中，用小量之二氯甲烷使混合均勻，以緩和之氮氣吹乾。
- 4.將已乾之混和萃液的矽酸鎂移入淨化管柱內，以 75 mL 正己烷淋洗燒杯，併入管柱中沖提，丟棄沖提液。於矽酸鎂層剛好曝露於空氣前關閉管柱活栓。
- 5.以 50 mL 之二氯甲烷 / 正己烷 (50/50) 溶液沖提管柱，調整速率約 5 mL / min，沖提液收集至濃縮裝置之燒瓶中（如已接有 10 mL 濃縮管之 500 mL K-D 瓶）。此為第一部分沖提液。
- 6.再以 50 mL 異丙醇/正己烷 (5/95) 溶液第二次沖提管柱，將沖提液收集於另一燒瓶中。此為第二部分沖提液。
- 7.再以 50 mL 甲醇/正己烷 (5/95) 溶液第三次沖提管柱，亦將沖提液收集於另一燒瓶中。此為第三部分沖提液。通常將三部份合併進行分析。無論如何，分析每一部份是必須的。
- 8.收集之沖提液濃縮定量到檢測方法所需要的體積。待分析之。

(十二) 有機磷酸酯類之管柱淨化：

- 1.取一適量之活化矽酸鎂（參見五、試劑（七）3、（7）敘述），置於內徑 20 mm 之淨化管柱，緊密充填並於上端加高約 1~2 cm 之無水硫酸鈉。
- 2.以 50~60 mL 正己烷預洗管柱。丟棄此預洗液，當硫酸鈉層剛好曝露於空氣前，定量轉移 10 mL 之樣品萃液至管柱中，以適量之正己烷清洗樣品瓶並轉移至管柱使樣品萃液轉移完全。
- 3.於硫酸鈉層剛好曝露於空氣前，加 100 mL 乙醚/正己烷 (10/90) 溶液沖提管柱，丟棄沖提液。
- 4.於硫酸鈉層剛好曝露於空氣前，加 200 mL 乙醚/正己烷 (30/70) 溶液沖提管柱。此部分沖提液含有三(2,3-二溴丙基)磷酸酯(Tris(2,3-dibromopropyl) phosphate)以外之所有主要分析成份。

5.繼以 200 mL 乙醚/正己烷 (40/ 60) 溶液沖提管柱。此部分沖提液含有三(2,3-二溴丙基)磷酸酯。

6.收集之沖提液濃縮定量到檢測方法所需要的體積。待分析之。

(十三) 衍生氯化苯氧酸除草劑之管柱淨化：

1.取一適量之活化矽酸鎂 (相當於 4 g, 參見五、試劑 (七) 3、(7) 敘述), 置於內徑 20 mm 之淨化管柱, 緊密充填並於上端加高約 5 mm 之無水硫酸鈉。

2.先以 15 mL 的正己烷預洗管柱, 調整速率約 2 mL/min。丟棄此預洗液, 當硫酸鈉層剛好曝露於空氣前, 定量轉移 2 mL 之樣品萃液至管柱中, 並多加 2 mL 之正己烷清洗樣品瓶亦移至管柱使轉移完全。

3.於硫酸鈉層剛好曝露於空氣前, 加 35 mL 二氯甲烷/正己烷 (20/80) 溶液沖提管柱, 沖提液收集至濃縮裝置之燒瓶中 (如已接有 10 mL 濃縮管之 500 mL K-D 瓶)。本沖提液含有五氯苯基甲基酯化合物。

4.繼以 60 mL 二氯甲烷/乙腈/正己烷 (50/0.35/49.65) 溶液沖提管柱, 沖提液收集至濃縮裝置之燒瓶中。此為第二部分沖提液。

5.如果須檢測 4-胺基-3,5,6-三氯-2-吡啶甲酸 (Picloram) 時, 依(註 6) 敘述再以乙醚沖提管柱, 沖提液收集至濃縮裝置之燒瓶中。此為第三部分沖提液含有 4-胺基-3,5,6-三氯-2-吡啶甲酸。

6.收集之沖提液濃縮定量到檢測方法所需要的體積。待分析之。

八、結果處理

略

九、品質管制

(一) 參考各檢測方法中品質管制之步驟。

(二) 本方法提供淨化管柱及固相萃尿管匣使用, 分析者在分析真實樣品前需先確認待測化合物之回收率是否符合品管規定, 回收率之查核可藉由分析已知濃度之標準品。

1.每批來源不同之矽酸鎂, 需要標定其吸附容量。

- 2.每批次之固相萃取管匣吸附容量差異頗大，只有當此批萃取管匣經由添加回收試驗通過要求時，才可使用在樣品之淨化。每同一批（小於 300 支）或每 300 支吸附管即須做一次淨化回收試驗之查核。
- 3.以固相萃取管匣執行有機氯農藥回收試驗，每次吸附管回收試驗之可接受範圍為所有有機氯農藥在 80~110%、三氯酚之回收率小於 5%及主成分之層析圖譜尖峰不受干擾物影響。(註 5)
- 4.氯化苯氧酸除草劑之管柱淨化回收試驗所有主成份回收試驗通過要求、三氯酚之回收率小於 5%及主成分之層析圖譜尖峰不受干擾物影響。(註 6)

(三) 使用本方法時，品管樣品應與真實樣品同時經過淨化步驟。

十、精密度與準確度

表一至表七顯示各類化合物在淨化管柱或固相萃取管匣之回收率。

十一、參考資料

- (一) U.S.EPA, Florisil Cleanup. Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical / Chemical. Methods 3620C, 2007.
- (二) Gordon, A. J. and R.A. Ford, The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References, New York: John Wiley & Sons, Inc., pp. 372, 374, and 375, 1972.
- (三) Floridin of ITT System, Florisil: Properties, Application, Bibliography, Pittsburgh, Pennsylvania, 5M381DW.
- (四) Mills, P.A., Variation of Florisil Activity; Simple Method for Measuring Absorbent Capacity and its use in Standardizing Florisil Columns, Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 51, 29, 1968.
- (五) U.S.EPA, Evaluation of Sample Extract Cleanup Using Solid-Phase Extraction Cartridges, Project Report, December 1989.
- (六) U.S.FDA, Pesticides Analytical Manual (V (二) olume 1), 1985.
- (七) V.Lopez-Avila, J.Milanes, N.S. Dodhiwala, and W.F.Beckert, Cleanup of Environmental Sample Extracts Using Florisil Solid-Phase Extraction Cartridges, J.Chrom.Sci. 27, 209-215, 1989.
- (八) U.S.EPA, Method 650, Aniline and Selected Substituted Derivatives.

註 1：無多孔玻璃片淨化管柱，充填少量 Pyrex 玻璃綿以留住吸附劑。
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：若有需要純化無水硫酸鈉（粒狀）時可置於淺盤中於 400°C 加熱 4 小時；或以二氯甲烷預洗硫酸鈉純化之。

註 3：(1) 秤 100~200 mg 之月桂酸，精秤至 1 mg 置於 125 mL 三角瓶中，加入 50 mL 乙醇並搖動使之溶解。

(2) 加 3 滴酚酞指示劑於三角瓶中，以 0.05 N NaOH 溶液滴定至終點（指示劑顏色歷經 1 分鐘不再消失時為止）。

(3) 計算 NaOH 溶液之"滴定濃度" (strength)，以每 mL NaOH 溶液中中和月桂酸 mg 表示。

註 4：測試矽酸鎂吸附量的滴定程序：

(1) 精取 2.000 g 之矽酸鎂置於 25 mL 附玻璃蓋之三角瓶中，外以鋁箔包覆並置於 130 °C 下烘乾隔夜，蓋妥玻璃蓋冷卻至室溫。

(2) 加 20.0 mL 月桂酸溶液於三角瓶中，蓋妥玻璃蓋保持 15 分鐘並偶而搖動之。

(3) 俟矽酸鎂沉降後，以移液管吸取浮在上層溶液 10.0 mL 至一 125 mL 三角瓶中，避免取到任何之矽酸鎂。

(4) 加 60 mL 乙醇及 3 滴酚酞指示劑於三角瓶中。

(5) 以 0.05 N NaOH 溶液滴定至終點。

(6) 計算月桂酸值：

月桂酸值 = $200 - (\text{NaOH 滴定 mL 數} \times \text{NaOH 之"滴定濃度"})$

(7) 利用下列公式計算每批次矽酸鎂之所需的量。矽酸鎂所需之量 = $110 \div \text{月桂酸值} \times 20 \text{ g}$

註 5：固相萃取管匣執行有機氯農藥回收試驗流程：

(1) 混合 0.5 mL 2,4,5-三氯酚溶液、1.0 mL 有機氯農藥校正溶液及 0.5 mL 正己烷於樣品瓶。

(2) 依七、步驟（一）及（七）狀況調整萃取管匣與淨化操作。

- (3) 只以 9 mL 丙酮/正己烷 (10/90) 溶液沖提萃取管匣，濃縮沖提液並調整體積至 1.0 mL，以有機氯農藥檢測方法分析之。

註 6：氯化苯氧酸除草劑之管柱淨化回收試驗流程如下：

- (1) 加 0.5 mL 氯化苯氧酸除草劑校正溶液於已依七、步驟 (十三) 2 備妥且預沖提之淨化管柱中。
- (2) 依步驟 (十三) 3, 4 沖提管柱，第一、二部分沖提液分別收集至濃縮裝置之燒瓶中。
- (3) 再以約 100 mL 乙醚沖提管柱，分十次收集沖提液，每次約 10 mL。
- (4) 分別濃縮第一、二部分沖提液及十次之乙醚沖提液至 5 mL。
- (5) 以 GC/ECD 分析十二個濃縮沖提液。五氯苯基甲基酯在第一部分沖提液、2,4,5-T 甲基酯及其它氯化苯氧酸在第二部分沖提液、4-胺基-3,5,6-三氯-2-吡啶甲酸甲基酯在乙醚沖提液中。

表一 十六種鄰苯二甲酸酯類使用矽酸鎂淨化處理之平均回收率

化合物名稱	管柱淨化回收率, %	固相萃取管匣淨化回收率, %
鄰苯二甲酸二甲酯	40	89
鄰苯二甲酸二乙酯	57	97
鄰苯二甲酸二異丁酯	80	92
鄰苯二甲酸二丁酯	85	102
鄰苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	84	105
鄰苯二甲酸二(2-甲氧乙基)酯	0	78
鄰苯二甲酸二戊酯	82	94
鄰苯二甲酸二(2-乙氧乙基)酯	0	94
鄰苯二甲酸己基2-乙己基酯	105	96
鄰苯二甲酸二己酯	74	97
鄰苯二甲酸苯基丁基酯	90	99
鄰苯二甲酸二(2-正丁氧乙基)酯	0	92
鄰苯二甲酸二(2-乙己基)酯	82	98
鄰苯二甲酸二環己酯	84	90
鄰苯二甲二正辛酯	115	97
鄰苯二甲酸二壬酯	72	105

資料來源：見參考資料（六）、（八）。

表二 有機氯農藥與多氯聯苯在矽酸鎂淨化管柱各段沖提之回收率

化合物名稱	第一段沖提 回收率, %	第二段沖提 回收率, %	第三段沖提 回收率, %
阿特靈	100		
α -蟲必死	100		
β -蟲必死	97		
δ -蟲必死	98		
靈丹	100		
氯丹	100		
4, 4'-滴滴滴	99		
4, 4'-滴滴依	98		
4, 4'-滴滴涕	100		
地特靈	0	100	
安殺番I	37	64	
安殺番II	0	7	91
安殺番硫酸鹽	0	0	106
安特靈	4	96	
安特靈醛	0	68	26
飛佈達	100		
環氧飛佈達	100		
毒殺芬	96		
多氯聯苯Ac-1016	97		
多氯聯苯Ac-1221	97		
多氯聯苯Ac-1232	95	4	
多氯聯苯Ac-1242	97		
多氯聯苯Ac-1248	103		
多氯聯苯Ac-1254	90		
多氯聯苯Ac-1260	95		

沖提液組成：

第一段沖提 200 mL 乙醚/正己烷（6/94）溶液。

第二段沖提 200 mL 乙醚/正己烷（15/85）溶液。

第三段沖提 200 mL 乙醚/正己烷（50/50）溶液。

資料來源：美國環保署方法 608 「有機氯農藥與多氯聯苯」。

表三 多氯聯苯之固相萃取吸附管匣淨化平均回收率

化合物名稱	平均回收率, %
多氯聯苯Ac-1016	105
多氯聯苯Ac-1221	76
多氯聯苯Ac-1232	90
多氯聯苯Ac-1242	94
多氯聯苯Ac-1248	97
多氯聯苯Ac-1254	95
多氯聯苯Ac-1260	90

表四 有機氯農藥在矽酸鎂萃取管匣各段沖提之回收率^a

化合物名稱	第一段沖提		第二段沖提		第三段沖提	
	回收率%	相對標準偏差	回收率%	相對標準偏差	回收率%	相對標準偏差
α -蟲必死	-	-	111	8.3	-	-
β -蟲必死	-	-	109	7.8	-	-
γ -蟲必死	-	-	110	8.5	-	-
δ -蟲必死	-	-	106	9.3	-	-
飛佈達	98	11	-	-	-	-
阿特靈	97	10	-	-	-	-
環氧飛佈達	-	-	109	7.9	-	-
可氯丹	-	-	105	3.5	-	-
安殺番I	-	-	111	6.2	-	-
4,4'-滴滴依	104	5.7	-	-	-	-
地特靈	-	-	110	7.8	-	-
4,4'-滴滴滴	-	-	111	6.2	-	-
安殺番II	-	-	-	-	111	2.3
安特靈醛	-	-	49	14	48	12
4,4'-滴滴涕 ^b	40	2.6	17	24	63	3.2
安殺番硫酸鹽	-	-	-	-	-	-
4,4'-甲氧滴滴涕	-	-	85	2.2	37	2.9

使用^a1 g 矽酸鎂萃取管匣，每種有機農藥添加量 0.5 μg 。沖提液組成：

第一段沖提 3 mL 正己烷。

第二段沖提 5 mL 二氯甲烷/正己烷 (26/74, v/v) 溶液。

第三段沖提 5 mL 丙酮/正己烷 (10/90, v/v) 溶液。

表五 有機磷農藥在矽酸鎂淨化管柱各段沖提之回收率

化合物名稱	第一段沖提回收率，%	第二段沖提回收率，%	第三段沖提回收率，%	第四段沖提回收率，%
谷速松			20	80
Bolstar	ND	ND	ND	ND
陶斯松	>80			
營毒磷	NR	NR	NR	
滅賜松	100			
大利松		100		
二氯松	NR	NR	NR	
大滅松	ND	ND	ND	ND
二硫松	25-40			
一品松		>80		
普伏松	V	V	V	
繁福松	ND	ND	ND	ND
芬殺松	R	R		
馬拉松		5	95	
脫葉亞磷	V	V	V	
美文松	ND	ND	ND	ND
亞素靈	ND	ND	ND	ND
乃力松	NR	NR	NR	
巴拉松		100		
甲基巴拉松		100		
福瑞松	0-62			
魚藤	>80			
樂本松	ND	ND	ND	ND
硫特普	V	V		
特普	ND	ND	ND	ND
普硫公	>80			
壤虫磷	>80			

沖提液組成：

第一段沖提 200 mL 乙醚/正己烷（6/94）溶液。

第二段沖提 200 mL 乙醚/正己烷（15/85）溶液。

第三段沖提 200 mL 乙醚/正己烷（50/50）溶液。

第四段沖提 200 mL 乙醚。

R = 回收率（以 U.S. FDA 資料未有回收率數據）

NR = 無回收率（U.S. FDA）

V = 回收率易改變（U.S. FDA）

ND = 未檢出

表六 氯化碳氫化合物之 1 g 固相萃取吸附管匣淨化平均回收率

化合物名稱	平均回收率%	回收率相對標準偏差
六氯乙烷 (Hexachloroethane)	95	2.0
1, 3-二氯苯 (1,3-Dichlorobenzene)	101	2.3
1, 4-二氯苯 (1,4-Dichlorobenzene)	100	2.3
1, 2-二氯苯 (1,2-Dichlorobenzene)	102	1.6
氯化苄 (Benzyl chloride)	101	1.5
1, 3, 5-三氯苯 (1,3,5-Trichlorobenzene)	98	2.2
六氯丁二烯 (Hexachlorobutadiene)	95	2.0
氯化亞苄 (Benzal chloride)	99	0.8
1,2,4-三氯苯 (1, 2, 4-Trichlorobenzene)	99	0.8
三氯甲基苯(Benzotrichloride)	90	6.5
1, 2, 3-三氯苯(1,2,3-Trichlorobenzene)	97	2.0
六氯環戊二烯 (Hexachlorocyclopentadiene)	103	3.3
1, 2, 4, 5-四氯苯(1,2,4,5-Tetrachlorobenzen)	98	2.3
1, 2, 3, 5-四氯苯(1,2,3,5-Tetrachlorobenzen)	98	2.3
1, 2, 3, 4-四氯苯(1,2,3,4-Tetrachlorobenzen)	99	1.3
2-氯萘 (2-Chloronaphthalene)	95	1.4
五氯苯 (Pentachlorobenzene)	104	1.5
六氯苯 (Hexachlorobenzene)	78	1.1
α -蟲必死(alpha-BHC)	100	0.4
靈丹 (gamma-BHC)	99	0.7
β -蟲必死(beta-BHC)	95	1.8
δ -蟲必死(delta-BHC)	97	2.7

使用 Supelco, Inc. 之矽酸鎂萃取吸附管，進行五重複試驗之測值。

每種化合物添加量為 1.0 μg 者有：六氯乙烷、六氯丁二烯、六氯戊二烯、五氯苯、六氯苯。

添加量為 10 μg 者有：三氯苯類、四氯苯類、氯化亞苄、三氯甲基苯、蟲必死類。

添加量為 100 μg 者有：二氯苯類、氯化苄。

添加量為 200 μg 者為 2-氯萘。

沖提液為 5 mL 丙酮/正己烷 (10/90) 溶液。

表七 苯胺在矽酸鎂淨化管柱各段沖提之回收率

化合物名稱	第一段沖提回收率%	第二段沖提回收率%	第三段沖提回收率%
苯胺		41	52
2-氯苯胺		71	10
3-氯苯胺		78	4
4-氯苯胺	7	56	13
4-溴苯胺		71	10
3,4-二氯苯胺		83	1
2,4,6-三氯苯胺	70	14	
2,4,5-三氯苯胺	35	53	
2-硝基苯胺		91	9
3-硝基苯胺		89	11
4-硝基苯胺		67	30
2,4-二硝基苯胺			75
4-氯-2-硝基苯胺		84	
2-氯-4-硝基苯胺		71	10
2,6-二氯-4-硝基苯胺		89	9
2,6-二溴-4-硝基苯胺		89	9
2-溴-6-氯-4-硝基苯胺		88	16
2-氯-4,6-二硝基苯胺			76
2-溴-4,6-二硝基苯胺			100

沖提液組成：

第一段沖提 二氯甲烷/正己烷（50/50）溶液。

第二段沖提 異丙醇/正己烷（5/95）溶液。

第三段沖提 甲醇/正己烷（5/95）溶液。