

水中油脂檢測方法—固相萃取重量法

中華民國 106 年 12 月 29 日環署授檢字第 1060011615 號公告

自中華民國 107 年 4 月 15 日生效

NIEA W507.50C

一、方法概要

水中油脂經固相萃取膜吸附並以正己烷沖提後，將經無水硫酸鈉除水之沖提液收集至燒瓶中，蒸餾後將餘留物稱重，即得總油脂量；將總油脂溶於正己烷，以活性矽膠吸附極性物質，蒸餾並烘乾稱重，即得礦物性油脂量。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、地面水、地下水、放流水及廢（污）水中油脂之檢測。在以液相萃取法萃取時會發生嚴重乳化之樣品，可選擇使用本方法進行檢測。

本方法為效能基準（Performance-based）導向的分析方法，分析人員可依所使用固相萃取裝置的不同，適當調整正己烷沖提及回收方式，惟修改後之方法，應符合品質管制之規範。

三、干擾

- （一）任何可被萃取膜萃取且可溶解於正己烷溶劑中之元素硫、芳香環有機物、含氯、硫和氮之碳氫化合物以及某些有機染料可能會一併被萃取出而被誤判為油脂。
- （二）樣品須均勻通過固相萃取膜，否則會降低油脂之回收率。
- （三）低沸點（小於 85°C）之油脂類物質在蒸餾及烘乾過程中易漏失，以致水樣中油脂量之測值將較實際值為低。
- （四）重油中的殘留物可能含有相當多無法萃取之物質。
- （五）當正己烷沖提液流經乾燥管，若含水量超過無水硫酸鈉之去水能力，無水硫酸鈉會溶解而流入燒瓶中，於蒸餾烘乾後，將於燒瓶中析出，而造成正干擾。此時，於燒瓶加入 30 mL 正己烷再次溶解油脂，以經正己烷潤濕之濾紙過濾並收集濾液，再淋洗燒瓶兩次，洗液一併收集至濾液中，繼續依步驟七、（一）12 至 14 完成蒸餾及烘乾稱重。（註 1）
- （六）於檢測礦物性油脂時，若矽膠粉末穿過濾紙將會形成正干擾，此時須使用較細孔徑之濾紙。

- (七) 重量法易受天候乾濕度之影響而使稱重結果產生誤差，故從乾燥器中取出稱重時，動作宜迅速，避免在空氣中曝露太長時間。

四、設備與材料

- (一) 固相萃取裝置：儲液器 (Reservoir)、固相萃取膜固定座及沖提液收集容器組成之裝置，包含手動、半自動或全自動設備。
- (二) 油脂固相萃取膜：90 mm 或其他規格。(註 2)
- (三) 燒瓶：125 mL。
- (四) 水浴：需達到溫度 85°C。
- (五) 真空抽氣機或其他抽氣設備。
- (六) 蒸餾回收裝置：如圖一所示，亦可使用減壓濃縮機或其他溶劑回收裝置。
- (七) 冰浴。
- (八) 乾燥器。
- (九) 烘箱。
- (十) 磁石攪拌器。
- (十一) 磁石：以鐵氟龍 (Teflon) 塗覆。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含有干擾物質之蒸餾水或去離子水。
- (二) 1+1 鹽酸：將一體積之濃鹽酸緩緩加入一體積之試劑水中。
- (三) 1+1 硫酸：將一體積之濃硫酸緩緩加入一體積之試劑水中。
- (四) 正己烷：殘量級。
- (五) 無水硫酸鈉 (Na_2SO_4)：分析級。
- (六) 矽膠 (Silica gel)：100 至 200 mesh， $110 \pm 5^\circ\text{C}$ 乾燥 24 小時後，置於乾燥器或密封容器內備用。
- (七) 十六烷 (Hexadecane)：純度 98% 以上。
- (八) 硬脂酸 (Stearic acid)：純度 98% 以上。
- (九) 十六烷/硬脂酸標準溶液 (1+1)，製備於丙酮中，十六烷及硬脂酸濃度皆為 2000 mg/L，可依下列方式製備或購買市售標準溶液。
 - 1. 秤取 200 ± 2 mg 硬脂酸及 200 ± 2 mg 十六烷於 100 mL 定量瓶，

以丙酮定容至標線（註3）。

2. 溶解硬脂酸及十六烷，且溶液在室溫冷卻至體積回復標線後，將溶液轉移至 100 至 150 mL 具鐵氟龍裡襯且附螺旋蓋之瓶中，旋緊瓶蓋，於瓶上標示液面位置，室溫下貯存於暗處。
3. 使用前，確認瓶上液面標示，若有需要，以丙酮補充體積至標示處。加熱再溶解所有可見之沈澱物，惟在使用前，須將溶液在室溫冷卻至體積回復標線（註4）。
4. 溶液應經常檢查是否降解或蒸發，若有降解現象時應重新配製，最長保存期限為 6 個月。

（十）精密度與回收率標準品（Precision and recovery standard）：移取 10 ± 0.1 mL 十六烷/硬脂酸標準溶液至 950 至 1050 mL 試劑水中，十六烷及硬脂酸之濃度皆約 20 mg/L。

六、採樣與保存

- （一）以廣口玻璃瓶採集具代表性水樣，採樣前廣口玻璃瓶先以清潔劑清潔，於清水洗淨後再以正己烷淋洗，以去除干擾物質。
- （二）採樣時，水樣不得溢出樣品瓶且不得分裝樣品。檢驗時需全量分析。
- （三）水樣取樣量一般約為 1 L，若預期樣品濃度大於 1000 mg/L，按比例減少取樣量。
- （四）若水樣於採樣後 2 小時內無法分析，以 1+1 鹽酸或 1+1 硫酸酸化水樣至 pH 小於 2，並於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 冷藏，於此條件下，可保存 28 天。

七、步驟

（一）總油脂

1. 首先於樣品瓶上標示水樣之位置，以便事後測量水樣體積（註5）；若採樣時未加酸保存則以 1+1 鹽酸或 1+1 硫酸酸化水樣至 pH 小於 2（一般而言，每 1 L 水樣加 5 mL 即足夠）。
2. 組合固相萃取裝置，並依據廠商之使用手冊調理（Condition）固相萃取膜（註6），在倒入樣品萃取前，應保持萃取膜溼潤。
3. 將樣品倒入儲液器，若樣品含大量懸浮固體或底泥，可能會阻塞萃取膜時，將樣品靜置待固體物沈澱後，將上澄液倒入儲液器中。

4. 打開真空抽氣機，以 100 mL/min 速率（註 7）進行抽氣，在萃取膜快乾前，倒入含有沉澱物之剩餘樣品。
5. 樣品萃取完成後，以真空抽氣機抽氣 10 分鐘，儘可能去除萃取膜殘留水分（註 8），然後更換收集容器。
6. 取 1 份正己烷淋洗樣品瓶後倒入儲液器，過程中要確認淋洗儲液器壁。
7. 施加些微真空，吸取數滴正己烷通過萃取膜後解除真空，使溶劑浸泡萃取膜 2 分鐘。
8. 施加足夠真空沖提並收集沖提液。（註 9）
9. 萃取膜抽乾後，取第 2 份正己烷重複沖提程序，並合併沖提液。
10. 將沖提液流經乾燥管，收集於燒瓶。
 - （1）乾燥管內裝有約 10 g 無水硫酸鈉，並先以正己烷潤濕。
 - （2）燒瓶使用前，須先放入 90°C 之烘箱中烘約 10 分鐘，取出放入乾燥器中冷卻後稱重並記錄之（至 0.0001 g）；重複前述烘乾、冷卻及稱重步驟，直至前後兩次重量差小於 0.0005 g，此為空瓶重。
11. 以正己烷淋洗收集容器，移入乾燥管中一併收集於燒瓶內。
12. 燒瓶內之正己烷，在 85 ± 2°C 水浴上蒸餾（正己烷可回收使用）並乾燥之。（註 10）
13. 為避免燒瓶內仍殘存有正己烷或水氣，於蒸餾後，放入 85 ± 2°C 之烘箱內 10 分鐘。
14. 取出燒瓶，放入乾燥器中冷卻後稱重並記錄之（至 0.0001 g）；重複前述烘乾、冷卻及稱重步驟，直至前後兩次重量差小於 0.0005 g。（保留燒瓶及內容物以測定礦物性油脂）。

（二）礦物性油脂

1. 加入約 100 mL 正己烷於檢驗總油脂之燒瓶，以溶解油脂，或將水樣依步驟七（一）1 至 11 操作。
2. 於燒瓶中每 100 mL 溶劑或每 100 mg 總油脂中加入 3.0 g 矽膠（最多加入 30.0 g 矽膠（1000 mg 總油脂）），加栓後以磁石攪拌器攪拌 5 分鐘。
3. 以先用溶劑潤濕之濾紙過濾，收集濾液於已稱重燒瓶內，再以

10 mL 正己烷洗滌濾紙及燒瓶，洗液併於燒瓶內。

4. 依七、步驟（一）12 至 14 操作。

八、結果處理

（一）總油脂量（mg/L）=（檢驗總油脂圓底燒瓶增加之重量（g） $\times 10^6$ ）/（水樣體積（mL））

（二）礦物性油脂量（mg/L）=（檢驗礦物性油脂圓底燒瓶增加之重量（g） $\times 10^6$ ）/（水樣體積（mL））

九、品質管制

（一）起始精密度與回收率：為建立產生可接受精密度與回收率之分析能力，實驗室須執行 4 個精密度與回收率標準品之總油脂及（或）礦物性油脂分析。

1. 依據 4 次分析結果，計算總油脂及礦物性油脂（若有檢測）之平均回收率（X）及標準偏差（s）。當測定礦物性油脂，真實濃度必須將總油脂濃度除以 2，以反應去除硬脂酸後，殘留之十六烷濃度。

2. 與表一起始精密度與回收率之限值比較，若 X 及 s 皆符合規範，則可開始進行實際樣品分析。

3. 若 s 超過精密度限值或 X 超出回收率範圍，則須執行修正動作，解決問題後，再重複此測試步驟。

4. 實驗室須將測試結果建檔備查。

（二）空白樣品分析：每批次樣品或每 10 個樣品至少執行 1 次空白樣品分析，以確認所有玻璃器皿和試劑干擾不存在。

十、精密度與準確度

（一）單一實驗室以自動及手動固相萃取系統，分析 46 個以十六烷及硬脂酸配製濃度約 20 mg/L 之查核樣品，回收率分別為 $87.1 \pm 7.8\%$ 及 $92.5 \pm 4.4\%$ 。

（二）廢水樣品之精密度可能因基質不同而改變，單一實驗室進行 8 種家庭廢水（濃度範圍 18 至 60 mg/L）重複分析（n=4-6），平均變異係數（CV）為 9.0%；另一實驗室進行 16 種不同基質之廢水樣品（濃度範圍 4 至 3000 mg/L）重複分析（n=4），變異係數範圍為 1.1 至 57.1%；四家實驗室之合併結果（Pooled results）顯示平均變異係數為 $17.0 \pm 13.8\%$ 。

- (三) 單一實驗室基質添加分析之管制圖，平均相對差異百分比為 2.2%，平均回收率為 87.2%，標準偏差為 5.5%。

十一、參考資料

- (一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd ed., Method 5520—oil and grease-A,B,F,G pp.5-38 ~ 5-46, , 2012.
- (二) U.S. EPA. n-Hexane extractable material (HEM; oil and grease) and silica gel treated n-hexane extractable material (SGT-HEM; non-polar material) by extraction and gravimetry. Method 1664, Revision B, 2010.
- (三) 行政院環境保護署，水中油脂檢測方法－萃取重量法 NIEA W506.21B，中華民國 91 年。

註 1：為避免無水硫酸鈉於沖提液中析出之干擾，亦可使用市售溶劑相分離濾紙（Solvent phase separation paper）來取代無水硫酸鈉。

註 2：更換不同直徑或廠牌之油脂固相萃取膜，須重新依據九、（一）步驟，進行起始精密度與回收率之測試。

註 3：溶液可能需要加溫以完全溶解硬脂酸，若有加溫，溶液使用前須在室溫冷卻至體積回復標線，因劇烈震盪所產生的熱會增加溶液體積，而導致低回收率，溶液加溫後至少冷卻 1 個小時可獲致最好結果。

註 4：若對濃度有所懷疑，以移液管取 10 mL 標準溶液於已知重量之秤盤中，置於排煙櫃中蒸發至乾，增加之重量應為 40 ± 1 mg，否則需重新配製。使用大口徑平滑壁之鋁秤盤可獲致最好結果。

註 5：於樣品瓶中加入試劑水至水樣標線，再以量筒量測試劑水之體積，此即為水樣體積。

註 6：調理為獲致均勻流動及良好回收率之重要程序。

註 7：較快的萃取速率將會減少回收率。

註 8：樣品萃取後，於沖提前要確保萃取膜完全乾燥；然而，使用丙酮淋洗幫助乾燥，將導致低回收率。

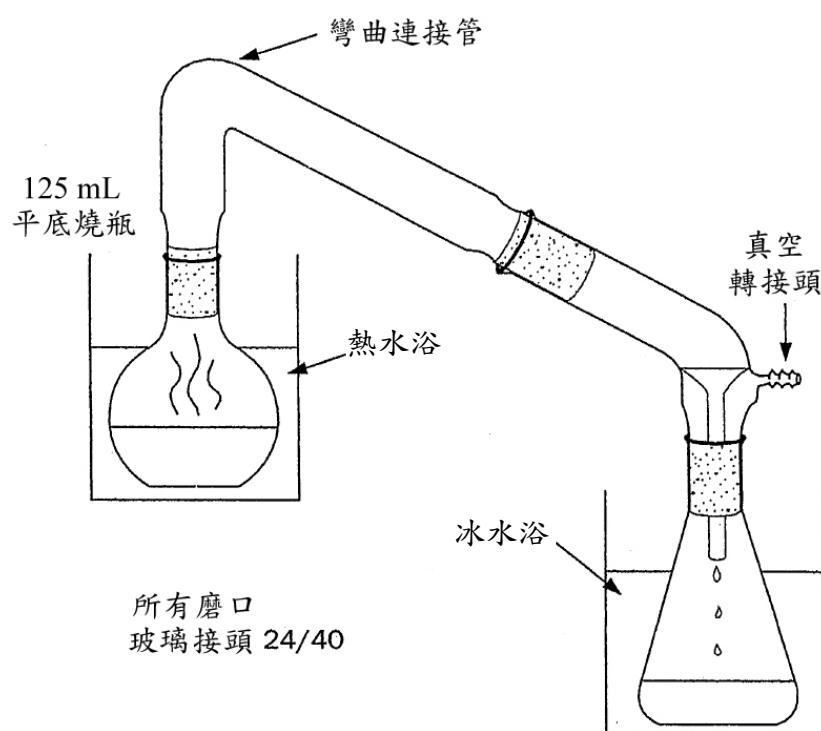
註 9：在沖提期間，小心控制真空度，以使溶劑完全滲入萃取膜。

註 10：除使用水浴蒸餾，亦可使用減壓濃縮機或其他方式回收正己烷，惟溫度不可超過 85°C。

註 11：廢液分類處理原則－本檢驗廢液依一般廢液處理原則處理。

表一 起始精密度與回收率規範

項目	限值 (%)
總油脂回收率 (X)	83-101
總油脂標準偏差 (s)	11
礦物性油脂回收率 (X)	83-116
礦物性油脂標準偏差 (s)	28



圖一 蒸餾回收裝置示意圖