

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

以加速型溶劑萃取法萃取土壤中的鄰苯二甲酸酯類

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：90-CS-07

執行期間：90年1月1日至90年12月31日

計畫主持人：林維炤

共同主持人：

計畫參與人員：王怡文

執行單位：嘉南藥理科技大學化妝品應用管理系

中華民國 91 年 02 月 25 日

摘要

加速型溶劑萃取法(ASE)為近年來新發展的萃取技術，藉在高溫高壓系統下來萃取固態樣品中的待測物，許多的研究已經證明在數十分鐘內即可完成萃取。且所需的溶劑只有樣品量的 1~2 倍，不僅省時且省溶劑，近年來這方面的應用很多，包括萃取土壤、飛灰、底泥、含物等固態污染物中的有機物。

鄰苯二甲酸酯類(Phthalate esters, PAEs) 即為 74 種環境荷爾蒙其中之一類，其有類似生物體內荷爾蒙的功能，干擾荷爾蒙正常作用，阻害生物體生殖機能或引發惡性腫瘤，許多的研究已經證明對生物具有致癌性。

本研究將加速型溶劑萃取法(ASE)應用於萃取土壤中之鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters, PAEs)，並以氣相層析/EID 加以分析。以靜態萃取方式萃取土壤中鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters, PAEs)，並對萃取之溶劑、溫度及時間做回收率的探討，其結果顯示：以 Ethyl acetate、Methyl acetate、Acetone 和 Hexane/Acetone(1:1)、Hexane 五種溶劑萃取 PAEs 其回收率都有在 80% 左右。五種溶劑中以 Ethyl acetate 萃取 PAEs 效果最好，PAEs 回收率都有在 90% 以上，但使用

其他四種溶劑萃取回收率也不差，回收率都集中在 80% 左右，而
延長萃取時間、溫度也能有效的提高萃取的效果。



圖目錄

- 圖一 本實驗所研究的六種鄰苯二甲酸酯化學結構式-----5.
- 圖二 實驗室自組之靜態 ASE 系統-----19.
- 圖三 為 ASE 洗淨的淨土，使用萃取 PAEs 條件萃取所得的 GC 層析
-----28.
- 圖四 1.5-36ppm 濃度範圍下的六種 Phthalate esters 檢量線
-----29.
- 圖五 STD 36ppm Phthalate esters GC 層析圖-----30.
- 圖六 六種 PAEs 添加於淨土中，在 100atm -90°C 下使用 Ethyl Acetate
萃取 10 分鐘條件下萃取液的層析圖-----31.
- 圖七 六種 PAEs 添加於淨土中，在 100atm -90°C 下以五種不同溶劑萃
取 10min 之回收率-----32.
- 圖八 六種 PAEs 添加於淨土中，以 Hexane 為萃取溶劑在 100 atm 不
同溫度(60, 90, 120)下萃取 10min 之回收率-----33.
- 圖九 六種 PAEs 添加於淨土中，以 Ethyl Acetate 為萃取溶劑在 100
atm 不同溫度(60, 90, 120)下萃取 10min 之回收率-----34.
- 圖十 PAEs 回收率在不同極性溶劑下吹氮的影響-----35.
- 圖十一 PAEs 回收率在較低極性 Hexane 溶劑下吹氮影響-----36.

圖十二 PAEs 回收率在較高極性 Acetone 溶劑下吹氮影響為六種 PEAs

添加於淨土中，在不同溶劑之下萃取結果，萃取壓力均固定為

100atm，溫度 90 萃取時間為 10 分鐘-----37.

圖十三 Hexane:Acetone(1:1) 90°C 100atm，不同萃取時間對回收率

的影響-----38.

圖十四 乙酸乙酯 90°C-100atm，不同萃取時間對回收率的影響

-----39.



目錄

摘要

目錄

圖目錄

表目錄

目錄

第一章	前言	-----	1.
第二章	文獻回顧	-----	3.
	2-1. PAEs 的來源與危害	-----	3
	2-2. 固體樣品萃取方法比較	-----	6.
	2-3 加速型溶劑萃取法 ASE	-----	8.
	2-3-1. 萃取方式	-----	9.
	2-3-2. 影響萃取率的因素	-----	12.
第三章	實驗藥品、儀器與方法	-----	15.
	3-1. 實驗藥品	-----	15.
	3-2. 實驗設備	-----	15.
	3-2-1. 萃取設備	-----	15.
	3-2-2. 分析儀器	-----	18.
	3-3. 實驗方法	-----	20.

3-3-1. 淨土	20.
3-3-2. 檢量線的配製	20.
3-3-3. 樣品添加	20.
3-3-4. 以 ASE 萃取	21.
第四章 結果與討論結	22.
4-1. 溶劑的影響	23.
4-2. 溫度的影響	23.
4-3. 吹氮的影響	24.
4-4. 時間的影響	25.
第五章 結論與未來展望	26.
5-1. 結論	26.
5-2. 未來展望	26.

表目錄

表一. 固體樣品萃取方法之較

表二 本研究中所使用之藥品(phthalate esters)

表三 本研究中所使用之稀釋溶劑



第一章 前言

鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters, PAEs)為 74 種環境荷爾蒙其中之一類，在國內的動物研究⁽²⁾實驗證實 PAEs 會損害動物肝臟、有致癌性、影響生長速率，至於鄰苯二甲酸酯類對於人類的影響由於目前資料仍相當有限，所以無法證實其鄰苯二甲酸酯類對人類有危害。

與我們日常生活息息相關的人造物質－塑膠，塑膠具有良好的延展性與穩定的物理化學特性所以被人類大量使用，而使得塑膠如此神奇的原因即是其中所添加的增塑劑－鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters)，其為塑膠製品中的不可或缺原料之一。

鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters)具有高穩定性，高分子量，在水中溶解度雖小，卻易吸附在底泥及粒狀污染物並贅積在無脊椎動物魚類及植物體內嚴重污染食物鏈⁽²⁾。鄰苯二甲酸酯類 PAEs 也可以通過種種途徑進入人體，尤其是通過用塑膠容器包裝的食物，在厭氧環境下其化學穩定性高，塑膠使用量高且在自然環境中存在時間長，具有累積性，故容易對整體生態環境造成之污染不容忽視。

對於環境樣品的分析，前處理方法的適用，攸關整個實驗的成

敗，在兼顧環保與操作者的健康下，溶劑之減量，更是近年來發展的趨勢。ASE 即是這樣既快速又省溶劑的新興萃取技術。即在高溫高壓下進行樣品中分析物的萃取，僅需萃取槽 1.5 倍的少量溶劑，5 分鐘即可達傳統索氏萃取法 24 小時的回收率^(3,4)。

本研究將加速型溶劑萃取法(ASE)應用於萃取土壤中之鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters, PAEs)，並以氣相層析/火焰熾子偵測器加以分析。以靜態萃取方式萃取土壤中鄰苯二甲酸酯類(PAEs)，並對萃取之溶劑、溫度及時間做回收率的探討，期盼經由研究找到適宜萃取鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters, PAEs)的條件。

第二章 文獻回顧

2-1. PAEs 的來源與危害

環境荷爾蒙係指外因性干擾生物體內分泌之化學物質，此類化合物是在環境中殘留之微量化學物質，通常經由食物鏈進入體內，形成假性荷爾蒙，其具有類似生物體內荷爾蒙的功能，能抑制荷爾蒙的正常作用，進而改變生物體內免疫、神經和內分泌系統的正常運作，可能阻害生物體生殖機能、引發惡性腫瘤或產生畸形兒，而鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters, PAEs)即為 74 種環境荷爾蒙其中之一類⁽¹⁾，在國內的研究或動物實驗證實 PAEs 會損害肝臟、致癌、致畸形兒、影響生長速率⁽²⁾。

塑膠，這個與我們日常生活息息相關的人造物質將人類的物質生活帶向了另一個紀元。因為塑膠具有良好的延展性與穩定的物理化學特性所以被人類大量使用充斥了我們生活的全部，如建築原料、家具設備、運輸工具之材料、衣物、食品包裝與醫藥產品等。使得塑膠如此神奇的原因即是其中所添加的增塑劑－鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters)。

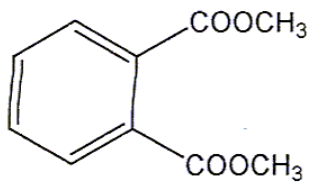
鄰苯二甲酸酯類，為塑膠製品中的主要副原料之一，其是一種清

澈的油狀液體具有高穩定性，高分子量，低揮發性，在水中溶解度很小，但易溶於多數有機溶劑。其目的以減少塑膠製品的脆性，增加其柔韌性。因此這類化合物很廣泛的被應用在塑膠製品方面。

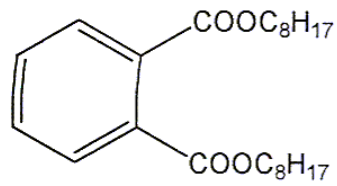
鄰苯二甲酸酯類(PAEs)在水中溶解度雖小，卻易吸附在底泥及粒狀污染物並贅積在無脊椎動物魚類及植物體內嚴重污染食物鏈。鄰苯二甲酸酯類進入水域後，很難被細菌破壞而積聚在水域⁽²⁾、可累積到使動物中毒的水平。它也可以通過種種途徑進入人體，尤其是通過用塑膠容器包裝的食物，在厭氧環境下其化學穩定性高，塑膠使用量高且在自然環境中存在時間長，具有累積性，故容易對整體生態環境造成之污染不容忽視。

各國的研究一指出鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters)並不僅存在於生態環境裡，而在各式各樣由塑膠所製造成的家具、兒童玩具、飲料包裝等日常生活用品，也會使得我們的生活空間、呼吸空氣中、飲用的水中充滿鄰苯二甲酸酯類的蹤跡⁽²⁾。

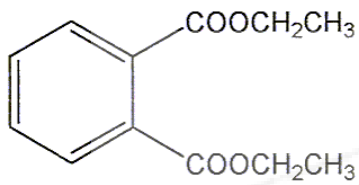
關於本實驗所研究的六種鄰苯二甲酸酯(phthalate esters，PAEs)化學結構式則表示於圖一



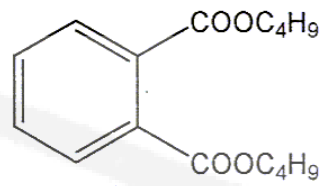
Dimethyl phthalate DMP



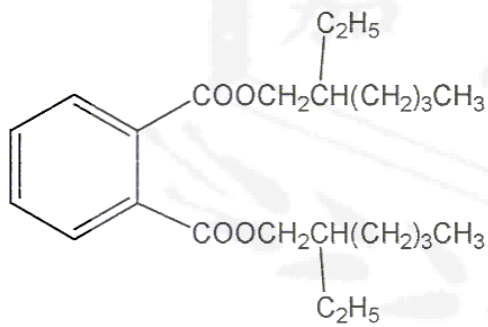
Di-n-Octyl phthalate DIOP



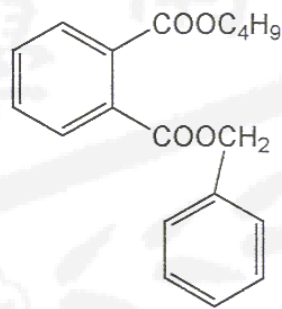
Diethyl phthalate DMP



Di-n-butyl phthalate DBP



(Bis(2-ethylhexyl) phthalate BEHP



Butyl benzyl phthalate BBP

圖一本實驗所研究的六種鄰苯二甲酸酯化學結構式

2-2. 固體樣品萃取方法比較

1. 加速型溶劑萃取法 vs 索氏萃取

- a. 在溶劑選擇加速溶劑萃取法有較廣選擇性，即使對索氏萃取法是萃取很差的溶劑，在加速溶劑萃取法的高溫高壓下也可能成為很好的溶劑。
- b. 加速溶劑萃取法能使用溶劑在沸點以上的溫度，而索氏萃取法只能使用溶劑沸點以下的物理特性將待測物萃出。
- c. 索氏萃取法在萃取選擇性低，而加速溶劑萃取法能夠針對待測物來萃取，對待測物的萃取具有選擇性。
- d. 索氏萃取法使用溶劑量大所花費的時間也長。

2. 加速型溶劑萃取法 vs 超臨界流體萃取法

超臨界流體萃取法和加速溶劑萃取法是近年來發展較為成功的萃取方法。超臨界流體萃取法使用 CO_2 及超臨界點低的物質當及萃取溶劑來萃取待測物，相當受到重視，因為它能縮短萃取時間，減少有機溶劑使用量，但是，從另一方面來說，這個方法相當耗費心力，因為它所要控制的變因參數實在太多。在回收率的比較上來看，超臨界流體萃取法與加速溶劑萃取法的

效果差不多，只是操作上加速溶劑萃取法比超臨界齋體萃取法簡單許多

3. 加速型溶劑萃取法 vs 超音波萃取法

超音波萃取法是利用超音波均質機使用頻率較低的超音波來萃取待測物。設備和操作簡單，但是使用的溶劑量大，對待測物選擇性低，且較無法有溫壓條件之配合。

4. 加速溶劑萃取法 vs 微波萃取法

微波萃取法所選用的溶劑要具有極性才能達到萃取效果，所以在溶劑的選擇廣度上就略遜一籌，而且因為微波萃取儀的萃取槽而限制了樣品量。以回收率來看比加速型溶劑萃取法差一些。

從不同的固體樣品萃取方法原理⁽²²⁾來看，高壓微波萃取法、超臨界流體萃取法及加速型溶劑萃取法都算是高溫高壓的萃取方法，而高壓微波萃取法與加速型溶劑萃取法都是利用加壓加熱的液體溶劑萃取，只加熱的方式不同。

近幾年來已有幾篇關於這些萃取方式⁽²²⁾。不同萃取方式樣品重量、溶劑用量及萃取時間相對量的差異，經由使用標準萃取步驟後所得

的實驗結果如下：

表一. 固體樣品萃取方法之較

萃取方法	溶劑的使用量(單位：ml)	萃取時間	樣品取樣量(g)
傳統索氏法	200-500	4-24hr	10-30g
自動化索氏法	50-100	2-4hr	1-30g
超音波法	10-300	0.5-1hr	2-30g
微波法	10-50	0.1-0.41hr	1-25g
超臨界流體法	8-50	0.5-2hr	1-10g
加速溶劑法	1.5-40	12min-18min	1-30g

2-3. 加速型溶劑萃取法(ASE)

加速型溶劑萃取法，Accelerated Solvent Extraction，簡稱 ASE，Seiber 則稱之為 High-Pressure Solvent Extracion (HPSE)⁽⁶⁾。Lehotay 為了要與 SFE 中的流體區分，更強調所使用的是液態溶劑，所以將之稱為 Pressurized Liquid Extraction (PLE)⁽⁷⁾。目前 U. S. EPA 已將加速型溶劑萃取法列入標準方法(Method-3545)。

ASE 是利用在高溫下溶解度增加的原理進行萃取，而為了使溶劑在更高的溫度下仍能維持在液態，所以在萃取槽內引入高壓，壓力約在 1500psi 至 2000psi。就因為使用高壓，所以萃取所用的溫度，可比原溶劑在常壓時的沸點更高，萃取溫度可從 50°C 到 200°C。更高的溫度除了可加速分析物的溶解過程，還可以加速分析物從樣品基質

中脫附出來，所以萃取的時間可以再縮短；也因為高溫增加溶解度的緣故，溶劑中可容納分析物的量更多(即飽合濃度增加)，所以溶劑的用量可以大幅的減少。

2-3-1. 萃取方式

萃取方式依照加壓及加熱的順序分為先加熱式(pre-heat)及先加壓式(pre-fill)，和依加壓萃取過程中提供新鮮溶劑是否，分為靜態萃取(static extraction)及動態萃取(drnamic extraction)。

1. 加熱式及先加壓式

ASE 萃取方式依加壓及加熱的順序分為先加熱式(pre-heat)及先加壓式(pre-fill):

- Pre-Heat 步驟

- 1)萃取槽內填充入固體樣品;
- 2)放入烘箱加熱到萃取溫度(加熱時常會將 Static Valve 打開，使槽內的氣體受熱排出);
- 3)溶劑從幫浦送到萃取槽內;
- 4)加壓至萃取壓力進行萃取。

● Pre-Fill 步驟

- 1) 萃取槽內填充入固體樣品;
- 2) 溶劑從幫浦送到萃取槽內;
- 3) 萃取槽放在烘箱中，加熱到萃取溫度。因為液體在密閉容器內加熱膨脹的關係，壓力會上升，而由幫浦調節壓力至萃取壓力;
- 4) 待壓力平衡後進行萃取。

pre-fill 是先讓溶劑在密閉的萃取槽內加熱，而液體的壓縮性不佳，所以壓力常會一下子就超過萃取壓力，甚至超過幫浦的最大承受壓力，所以加熱過程中要常常打開 Static Valve 以釋放壓力，之後再填充溶劑進入萃取槽，操作上較不方便，所以 pre-heat 較為常用。但在 pre-heat 的預熱過程中，揮發性物質很容易散逸造成漏失⁽⁸⁾，故若萃取高揮發性物質的仍必須使用 pre-fill 的萃取方式。

2. 靜態萃取與動態萃取

ASE 萃取方式依加壓萃取過程中提供新鮮溶劑與否，分為靜態萃取(static extraction)與動態萃取(dynamic extraction):

- 靜態萃取

溶劑導入萃取槽，且溫度、壓力皆已達萃取條件，在 Static Valve 關閉的狀態下，溶劑在萃取槽內、在高溫高壓的環境下進行萃取，直到萃取時間到(約 5-15 分鐘，即萃取達平衡所需的時間)，Static Valve 打開，溶液流到收集槽中。

- 動態萃取

溶劑導入萃取槽，且溫度、壓力皆已達萃取條件，在 Static Valve 開著的狀態下，在高溫、高壓的環境中進行萃取。溶劑一邊通過萃取槽一邊進行萃取，萃取過程中不斷提供新鮮的溶劑。

靜態萃取是待萃取平衡後再將溶液流出，所以溶劑用量較少，但所須要的時間較長；且當達平衡後溶質就無法再被萃取出，所以有萃取不完全的缺點；動態萃取則使槽內的濃度梯度維持在最大，萃取較完全，萃取時間也較短，但溶劑用量比靜態萃取大。目前常用的方式除了靜態萃取⁽⁸⁾及動態萃取⁽¹³⁾，還有用靜態加動態萃取的方式^{(6), (14)}(即先靜態萃取數分鐘後，再進行動態萃取)，也有以多次靜態萃取的方式^{(15), (16)}(即靜態萃取數分鐘後，溶液流出，再進行一到數次靜態萃取)來補足萃取不完全的缺點。

2-3-2 影響萃取率的因素

影響萃取率的因素，包括溶劑的種類及使用量、萃取溫度、萃取壓力、萃取時間，和基質的特性：

1. 溶劑的種類及使用量：

ASE 可使用的溶劑包含所有索氏萃取可用的溶劑，能選擇的溶劑種類比 SFE 更多，更能依欲萃取物質的特性來作選擇。而且，有些在索氏萃取時萃取效果不佳的溶劑，在高溫高壓的情形下卻很可能是最佳的溶劑。Bartle 等人⁽¹³⁾就曾利用 Hildebrand 溶解參數(solubility parameter)來計算推估最適合的溶劑，以用於萃取出聚合物中的添加物。至於溶劑的用量，Richter 等人⁽⁸⁾從實驗所得的結果發現，萃取液收集到萃取槽體積的 1.2-1.5 倍即可，U.S. EPA 的標準方法則是 1.2-1.4 倍。一般溶劑用量，是用空萃取槽體積的約 1.6 倍的量，就幾乎可將萃出物完全帶出。

2. 萃取壓力：

如加速型溶劑萃取法原理所述，高溫及高壓力都可增加萃取的回收率。許多的實驗結果都發現，只要在高壓下(700-2500psi)，壓力的變化對萃取率的影響並不是很大^{(6), (14)}。選擇壓力時，只要確定操作壓力能使溶劑在高溫下仍能維持在液態就可，Kreisselmeier 甚至建

議壓力要儘可能的低⁽¹⁷⁾。但 Obana 等人⁽¹⁸⁾的實驗結果卻是壓力對回收率的影響較溫度大，即增加壓力，回收率的增加較明顯。

3. 萃取的時間：

萃取時間主要視樣品基質及欲萃物而定，而據相關文獻數據顯示，再超過一定時間後，其影響範圍並不明顯。以能在最短的時間內萃取出最大量的欲萃物為原則，一般的靜態時間約為 5-15 分鐘左右。

4. 萃取溫度：

由於溫度的改變會影響溶劑萃取時的溶解度與待測物及基質間的作用力，而影響回收率。就動力學而言，由於溫度上升時擴散速率增加使得質量傳遞速度改變，擴散速度快，增加萃取速率。另外，可以增加溶劑對分析物的溶解力，並可降低溶劑本身的黏滯性和溶劑、溶劑和基質的表面張力，使溶劑與目標物之間的接觸更完全，萃取效率更好。

5. 基質的特性(顆粒大小)：

一般的情況，就如 U.S. EPA 標準方法的建議，固體基質最好是磨碎的小顆粒，其表面積較大，分析物與溶劑間的接觸也面積較多，萃

取會較快。但 Fisher 等人曾發現，在萃取土壤中的 PAHs 時，基質的顆粒大小對回收率並沒有太大的影響⁽¹⁹⁾，反而是多加了研磨過程，更造成揮發性物質的損失。



第三章 實驗藥品、儀器與方法

3-1. 實驗藥品

本研究所使用的藥品及稀釋用的溶劑，其名稱、廠牌、等級或純度均詳列於表二、表三。

表二 本研究中所使用之藥品(phthalate esters)

名稱	CAS	廠牌	等級
Dimethyl phthalate (DMP)	131-11-3	CHEM SERVICE	99%
Diethyl phthalate (DEP)	84-66-2	CHEM SERVICE	99%
Di-n-butyl phthalate (DBP)	84-74-2	CHEM SERVICE	99%
Buthyl brnzyl phthalate (BBP)	85-68-7	CHEM SERVICE	99%
Bis(2-ethyl hexyl)phthalate (DEHP)	117-81-7	CHEM SERVICE	99%
Di-n-octyl phthalate (DIOP)	117-84-0	CHEM SERVICE	99%
Diphenyl isophthalate		CHEM SERVICE	99%

表三 本研究中所使用之稀釋溶劑

名稱	化學式	廠牌	等級
Methanol	CH ₃ OH	J.T.Baker	CMOS
Acetone	C ₃ H ₆ O	MERCK	Organic trace analysis
Hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	TEDIA	95% Organic trace analysis
Methyl acetate	CH ₃ COOCH ₃	Lancaster	純度99%
Ethyl acetate	CH ₃ COOC ₂ H ₅	TEDIA	純度99.91%
Dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	TEDIA	HPLC/SPECTRO
氮氣	N ₂	雲山	高純度

3-2. 實驗設備

3-2-1. 萃取設備

由於商業化的 ASE 儀器昂貴，例如 Dionex 所出售的儀器，具有

自動進樣的功能，能在數小時完成 24 個樣品的萃取，但卻需索費將近 200 萬元。故本研究利用實驗室現有的設備進行組裝，以 Richer 等人所設計的 ASE 系統為依據⁽⁸⁾，並根據實驗的需求與儀器的特性做了若干的修改，如圖一 所示。組件包含：

1. 溶液儲存瓶-為系統溶劑的來源。
2. 幫浦-為 HITACHI L-7100 HPLC (Tokyo , Japan) pump , 提供系統溶劑與高壓的 HPLC 往復式高壓幫浦。
3. 三通閥門(靜態閥)-連接來自氮氣瓶的 N_2 、HPLC pump 的溶劑及注入萃取閥的管路，當進行 ASE 萃取時，通路由高壓 pump 至萃取槽，當萃取完成後以手動方式將閥門轉向使通路變成由氮氣桶至萃取槽。
4. 萃取槽-為不鏽材質的萃取槽，容量 0.8ml，提供溶劑萃取樣品中分析物之場所。
5. 烘箱-為 HIPOINT(金和田公司，高雄，臺灣)定溫烘箱，以提供萃取槽高溫，溫度偏差為 $\pm 0.2^\circ C$ ，可使萃取在稱的高溫下完成。
6. 萃取液流出管路-為內徑 1/16 的不鏽鋼管，接受來自萃取槽之溶劑。
7. 分流閥-主要連接來自萃取槽的萃取液流出管路，和注入

溶劑收集瓶的毛細管(限流管)和不鏽鋼管，以控制萃取時的壓力、流速和萃取時間的掌握。

8. 靜態限流管(註1)-為內徑 $50\mu\text{m}$ 的熔砂毛細管，其裝置於 Pump(2)與靜態閥(3)之間，其能使系統在萃取時能有一個穩定壓力。
9. ON/OFF 閥門-控制氮氣的輸入與否當閥門關閉時，即進行靜態萃取；當閥門打開後，可以使萃取液流至收集瓶中。
10. 不鏽鋼管-為內徑 1/16 的不鏽鋼管，在分流閥中連接來自萃取槽的萃取液流出管路，以控制萃取時間。
11. 氮氣鋼瓶-在萃取完畢時，將殘餘在管路的溶劑吹至收集瓶中。
12. 溶液收集瓶-Pyrex 4ml 棕色玻璃劑，收集萃取後含分析物的溶液。

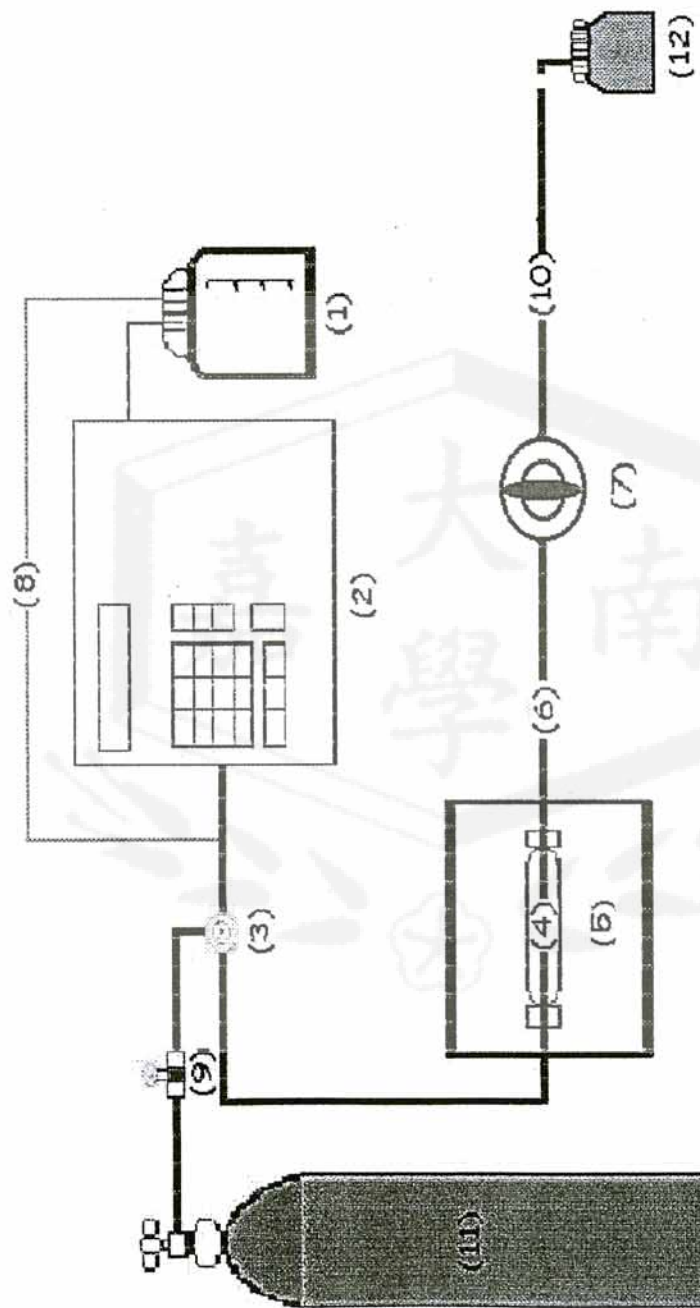
(註1): 靜態限流管僅使用在靜態萃取，進行動態萃取時並無此裝置。靜態限流管這是系統中與別人差異最大的部分。由於實驗室中的 HPLC 高壓幫浦為往復式，在系統組好進行測試時發現：在沒有毛細管時，當靜態閥門(8)關閉，溶液停止流出時，幫浦中的推桿無法立即同步停止推送溶液至系統，會造成萃取槽內的壓力瞬間增高。使得壓力參數難以掌握。當裝上毛細管後，過高的壓力可以由此溢洩，

而得到一穩定的萃取壓力。

3-2-2. 分析儀器

本研究以 Varian GC 配合 FID 偵測器進行分析樣品的定性與定量之工作，並以 Varian autosampler 8200 進行自動樣品注射，所使用的管柱為 QUADREX 007-170，長度 30m，內徑 0.32mm，膜厚 0.25 μm 之 30m \times 0.25mm(內徑) \times 0.25 μm (膜厚)之 DB-5 熔矽毛細管柱。以恆壓模式(constant pressure)進行分離。管柱前端壓力設定為 9psi。

注射口溫度為 260 $^{\circ}\text{C}$ ，並採用不分流注射法(Splitless Injection)，進行樣品注射，開始不分流，直到 2.20 分時分流，Split Ratio 40。注入量為 1 μL ，管柱以程式升溫方式溫的方式進行升溫，在 40 $^{\circ}\text{C}$ 維持 ³2min，後依每分鐘 ¹⁵8 $^{\circ}\text{C}$ 的升溫速率，至 ¹⁵⁰290 $^{\circ}\text{C}$ 後，停留 9 分鐘，共 52.67 分鐘；輔助氣體流速 20(ml/min)、助燃氣體 Air 30 (ml/min)，H₂ 300 (ml/min)。



圖二 實驗室自組ASE系統

3-3. 實驗方法

3-3-1. 淨土

將環境土（來自台南縣某處農地的裡土）以 ASE 法進行淨土，每批萃取克數 25g，萃取流程—溫度設置 100°C，預熱 5 分，加壓萃取壓力 100atm 5 分鐘，別以甲醇、二氯甲烷和正己烷，三種不同極性溶劑依序萃取，由極性大至極性小者，連續萃取 3 次，皆達 9 次萃取混合均勻，完成淨土的動作。使用 ASE 洗淨土其比使用索氏萃取所使用的溶劑用量少、花費的時間也短其效果不比索氏萃取差，圖三為 ASE 洗淨的淨土，使用萃取 PAEs 條件萃取所得的 GC 層析圖。

3-3-2. 檢量線的配製

檢量線的濃度範圍 3~36ppm，分別取 10、20、40、60、120、240ml 的 300ppm phthalate esters，分別放入 2ml 量瓶，再以 hexane 當稀釋溶液稀釋至體積，配製成 1.5、3、6、9、18、36ppm 的六瓶檢量線。上 GC/FID 測試，對此 1.5-36ppm 濃度範圍下的六種 phthalate esters，其線性相關係數如圖四所示均在 0.999 以上，圖五為 STD36ppm GC 層析圖。

3-3-3. 樣品添加

將含六種 1000ppm 的 phthalate esters 儲備溶液稀釋成 300ppm 的中間溶液，再取 100 μ l 加至 1g 淨土，移至乾燥箱中，靜置 2 天以上並待其乾燥。圖六為 PAEs 添加於淨土中在 100atm-90 $^{\circ}$ C 下使用 Ethyl Acetate 萃取 10 分鐘的層析圖。

3-3-4. 以 ASE 萃取

本次實驗採用的是前預熱式(pre-heat)靜態加速型溶劑萃取法取進行分析物的萃取。

1. 在萃取溶劑瓶(1)中放入萃取溶劑後，將已添加過 PAEs 的淨土放入容量 0.8ml 不銹鋼萃取槽(4)中。
2. 到欲萃取溫度的烘箱(5)中進行預熱(預熱時間為 5 分鐘)。
3. 達到預熱時間後將幫浦(2)打開，定流速為 2ml/min，讓萃取溶劑充滿萃取槽中，待溶液流出數滴後即關閉萃取閥(7)。
4. 定壓力為 100atm，以幫浦加壓後，開始進行靜態萃取萃取。
5. 當達到欲萃取時間後，改設為定流速 2ml/min，並打開萃取閥(7)讓萃取液流入棕色收集瓶中，收集約 1.5ml 後關上幫浦，並打開氮氣閥門(9)，將殘留在萃取槽及管路中的溶液以氮氣吹出。
6. 加入 20 μ l-1000ppm 內標準物 Diphenyl isophthalate，後，定

量至 1ml 上機測試 (上機濃度為 30ppm)。



第四章 結果與討論

4-1 溶劑的影響

圖七 為六種 PEAs 添加於淨土中，萃取壓力均固定為 100atm，溫度 90°C 萃取時間為 10 分鐘，以 Ethyl acetate、Methyl acetate、Acetone 和 Hexane/Acetone(1:1)、Hexane 五種溶劑萃取 PAEs 其回收率都有在 80% 左右。五種溶劑中以 Ethyl acetate 萃取 PAEs 效果最好，PAEs 回收率大部分都有在 90% 以上，但使用其他四種溶劑萃取回收率也不差，回收率都集中在 80% 左右，根據 (86) 環署檢字第 4171 號 NIEAR811、20C 所公佈之 phthalate esters 檢測方法中⁽²³⁾，固體樣品使用溶劑—Hexane/acetone (1:1)，由結果看出其萃取效果還不及於 Ethyl acetate 來的好，其回收率還有在 80% 左右。

4-2.溫度的影響

Norashikin Saim⁽²¹⁾ 等人曾探討 ASE 萃取時溫度、壓力、萃取時間等三個變因對於系統回收率之影響，實驗後發現溫度才是萃取時重要的影響參數。

溫度一直以來都是影響萃取率的重要條件，圖八 Hexane 當萃取溶劑，在 100 atm 萃取 10 分鐘下分別以 60°C、90°C、100°C 進行萃取，在 60°C 下萃取六種 PAEs 回收率在 65% 左右，隨著萃取溫度的升高回

收率也逐漸升高，溫度到達 120°C 時六種 PAEs 回收率已達到 79% 左右。由這個結果說明了在 ASE 的萃取中，溫度是萃取率的重要影響參數。

圖九明顯看出溫度效應在 Ethyl acetate 溶劑萃取 PAEs 下，就沒什麼影響。雖然高溫可增加萃取溶劑對待萃物的溶解度，由於萃取溶劑中的待萃物已達飽和狀態所以溫度對已達飽和狀態的溶劑，影響極小。

4-3. 吹氮的影響

在研究之前做一組測試，測試 PAEs 在不同極性溶劑下吹氮的影響。由此圖十測試結果得知，在五種不同極性溶劑下回收率看出，六種 PAEs 回收率有往上升高的趨勢，且圖十一在較高極性溶劑(Acetone)下分子量較小的 DMP 與分子量較高的 DIOP 差距較大 (40% 以上)，而在圖十二較低極性溶劑(Hexane)下則無這種情況。由於本研究使用 Pyrex 棕色瓶，且 sample spike 至上 GC/FID 分析不超過一個月，可排除光分解 (Photolysis) 與生物分解 (biodegradation)，由以上種種跡象推測是在濃縮過程中，吹氮的速率所影響。以同樣條件同溶劑做 PAEs 萃取，有無吹氮濃縮做比較，果真由圖十三得知，吹氮會將萃取液中低分子量的 PAEs 吹走，而影響回收率，改善此濃縮過程，此

回收率及再現性都有不錯的進展。

4-4 時間的影響

分別就以相同溫度 90°C、壓力 100atm 於不同萃取時間(5, 10, 15min)，比較時間參數對萃取效率之影響情形，繪製圖十三、十四；低溫時因分子自由能較低擴散速率較慢，所以需較長的時間才有較高的回收率。圖十三以 Hexane/Acetone (1:1) 當萃取溶劑，在 90°C 100atm 不同萃取時間下來探討時間效應，沸點較低的 DMP 五分鐘的 72.6% 上升至十五分鐘的 77.7%，而分子量較高的 DIOP 也是由五分鐘 72.6% 上升至十五分鐘的 82.7%，PAEs 在 Hexane/Acetone (1:1) 90°C 100atm 條件，回收率明顯隨著萃取時間的加長上升。

但同樣以時間為變化參數，在乙酸乙酯溶劑下萃取，由圖十四明顯看出時間效應在 Ethyl acetate 溶劑萃取 PAEs 下，就沒什麼影響。雖然加長萃取時間可增加萃取溶劑對待萃物的溶出量，但由於萃取溶劑中的待萃物已達飽和狀態所以加長時間對已達飽和狀態的溶劑，影響極小。

第五章 結論與未來展望

5-1. 結論

由實驗結果看出，利用加速型溶劑萃取土壤中 phthalate esters 化合物時，溶劑、溫度與時間是重要參數。溫度越高萃出率相對也越多，時間越長萃出率也越多，此現象前提之下，萃取溶劑中的待萃物尚未到達飽和狀態。

原本實現設計是為減少污染，而減少有機溶劑使用，所以所有研究都只有以靜態萃取方式萃取。如同之前所述靜態缺點：當溶劑與溶質達平衡後就無法在被萃出，所以有萃取不完全的缺點如 Ethyl Acetate 為萃取溶劑。

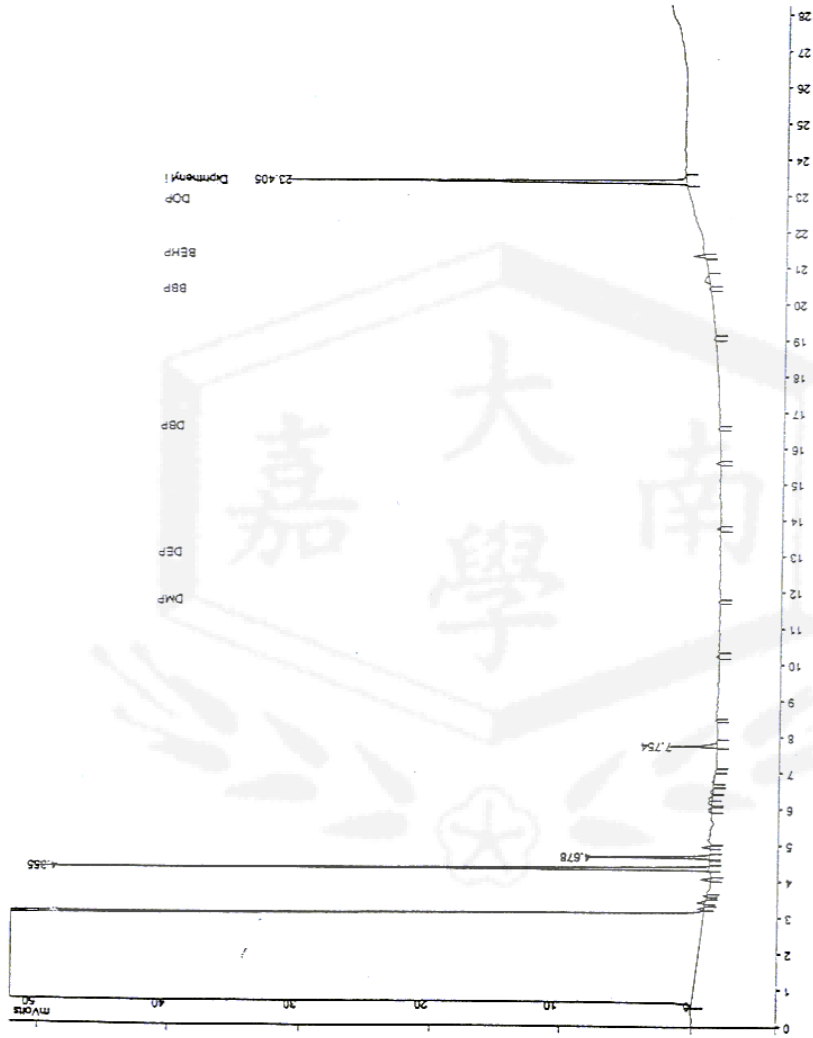
5-2. 未來展望

1. 礙於時間限制而無法討論壓力參數，希望對壓力參數能做一系列完善的討論與說明。
2. 探討萃取溫度對於最佳化時間的影響，將萃取溫度與溶劑作用時間的相關聯性，作一個整體而完善的討論與說明。
3. 以動態加速型溶劑萃取法，分析環境中高劑量的污染物，以改善靜態萃取時，因溶劑的溶解力飽和時，無法誠實的定量出污染物確實濃度之盲點，並改善多次靜態萃取時操作上的不便性；以達

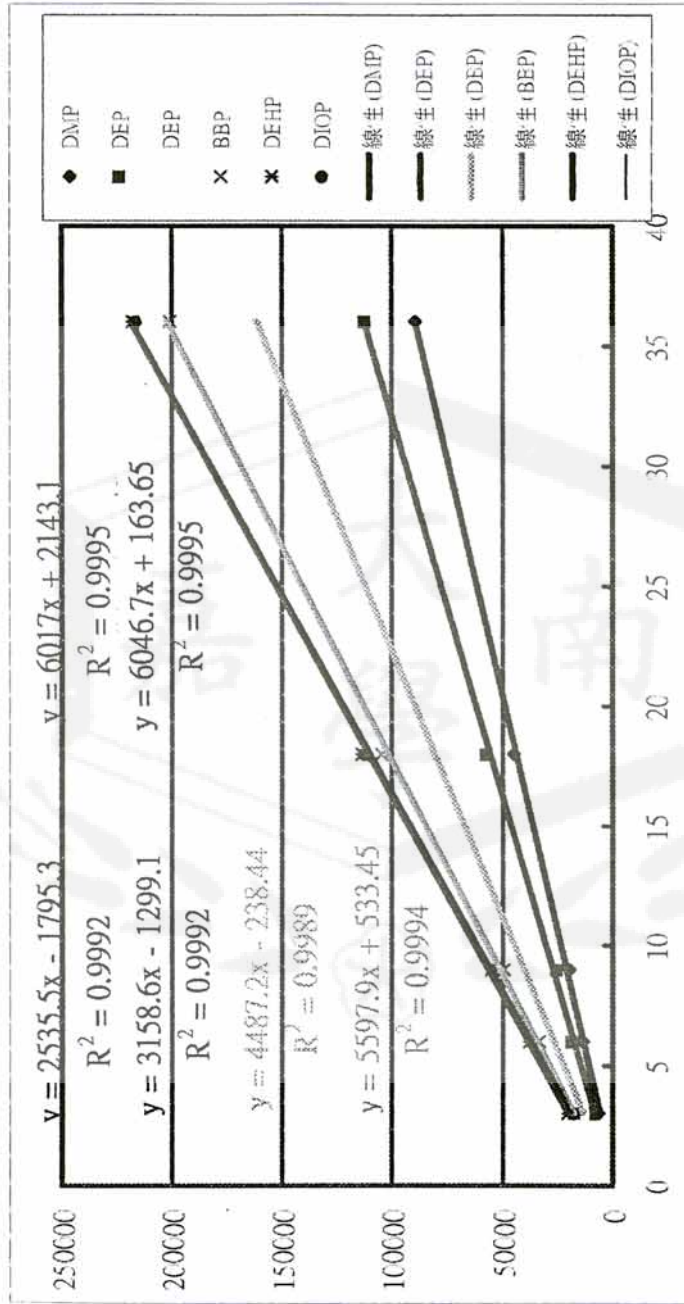
到又迅速且又精確的分析。

4. 探討 PAEs 回收率與溶劑極性相關聯性
5. PAEs 擴展至動態的 ASE 萃取法，經由儀器的可變性，依不同分析物的特性，來改變萃取參數，期望在最少的溶劑與時間用量下，得到最佳的萃取效果。

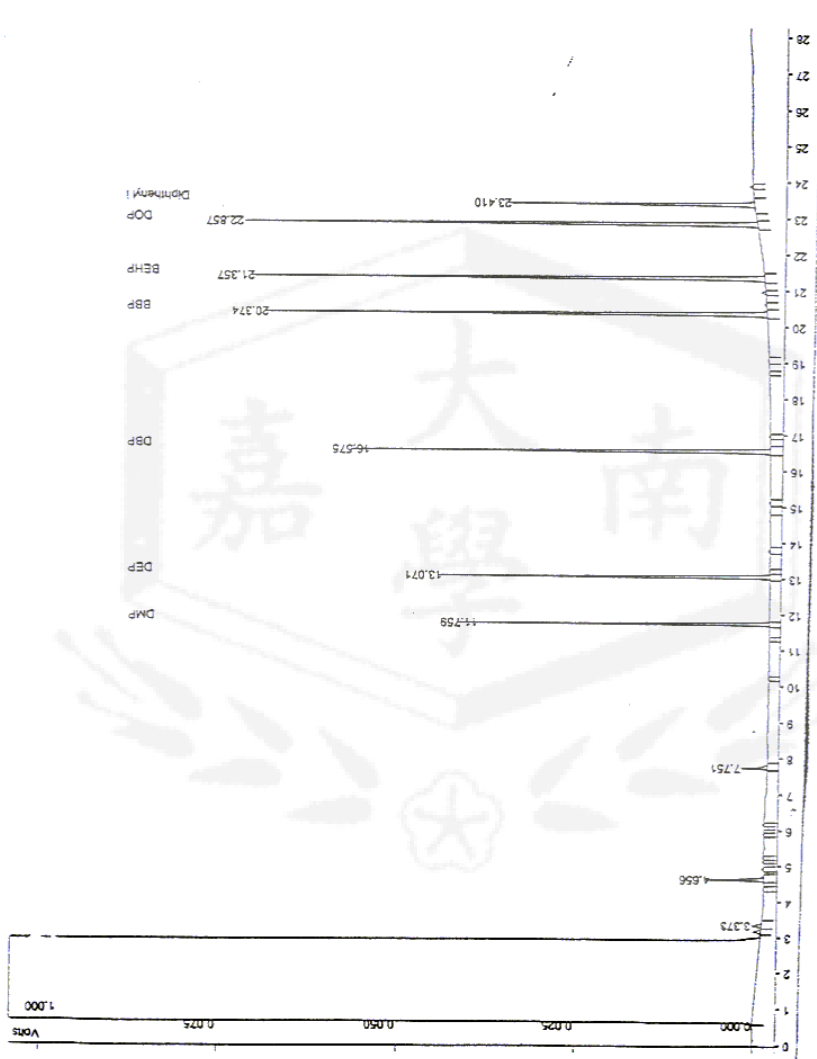




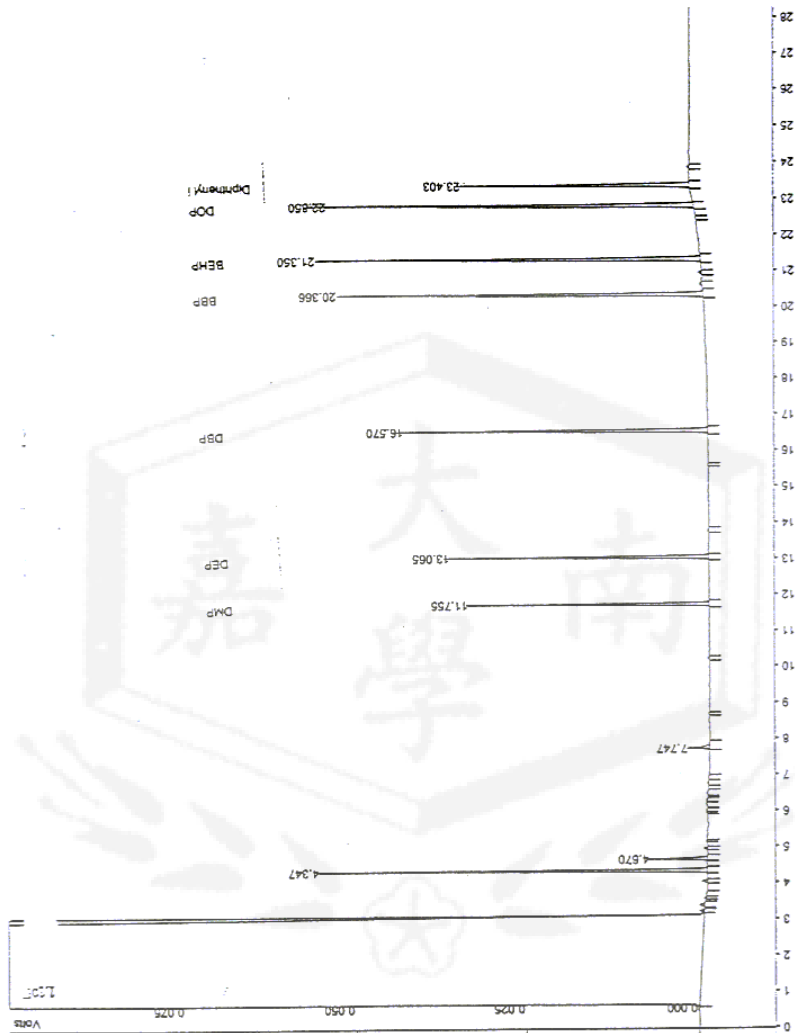
圖三 為 ASE 洗淨的淨土, 使用萃取 PAEs 條件萃取得到的 GC 層析圖



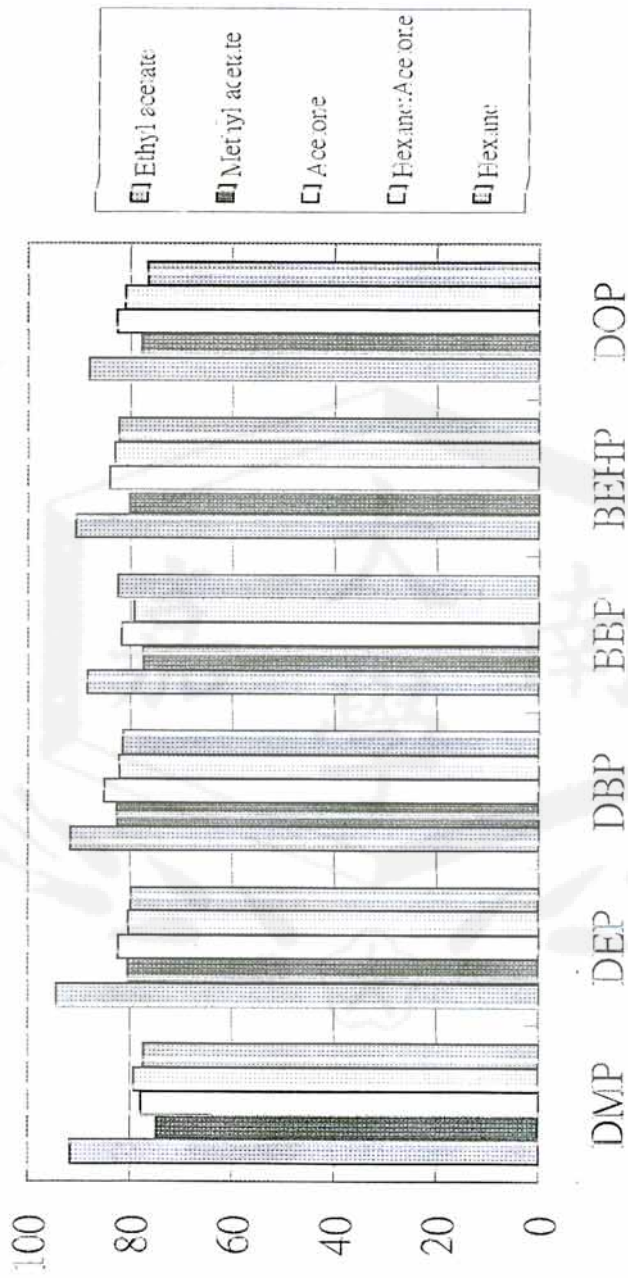
圖四 1.5-36ppm濃度範圍下的六種phthalate esters檢量線



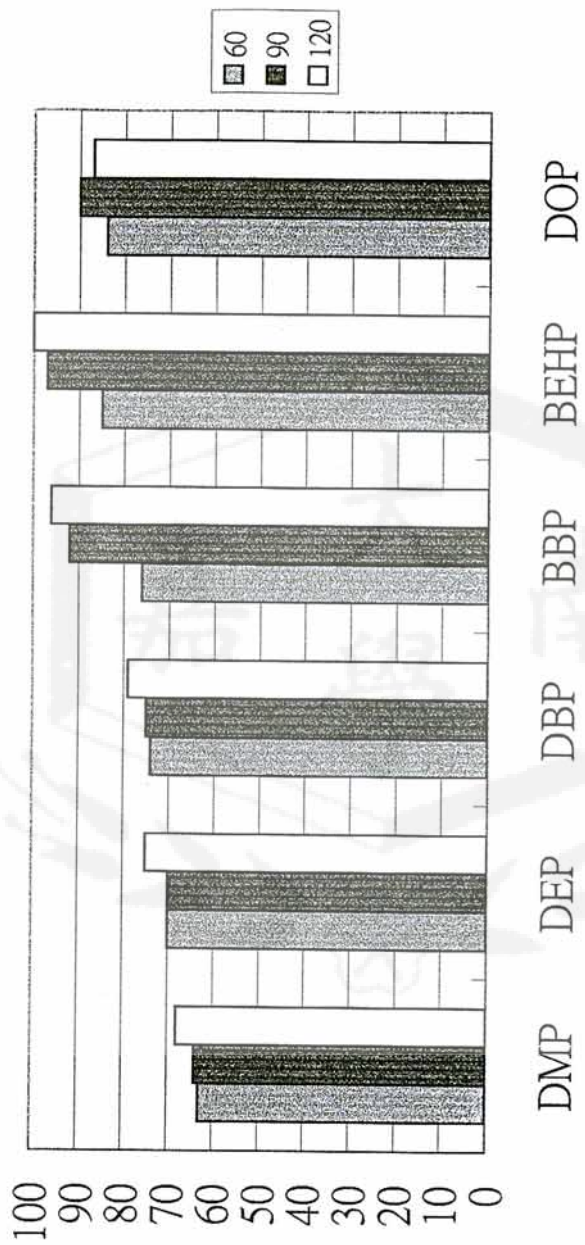
圖五 STD36ppm Phthalate esters GC 層析圖



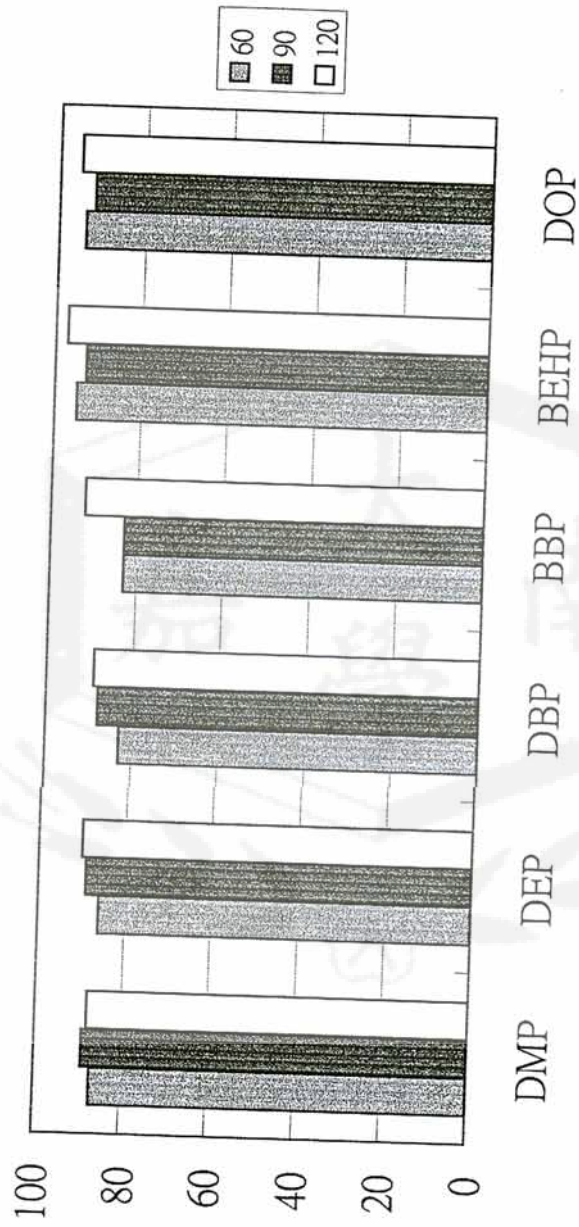
圖六 六種PAEs添加於淨土中,在100atm-90°下使用乙酸乙酯萃取10分鐘條件下萃取液層析圖



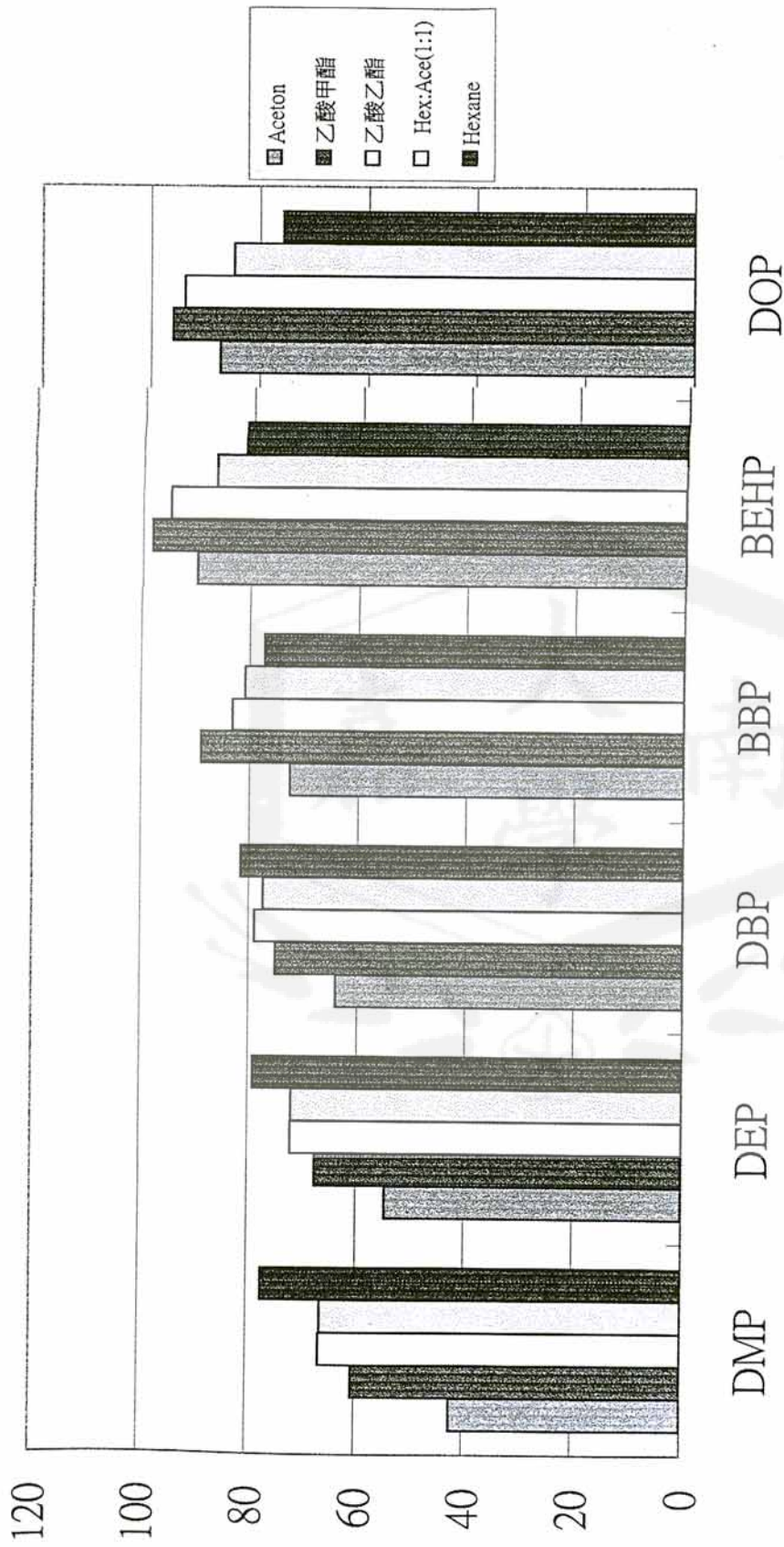
圖七 淨土中的PAEs,在萃取壓力100atm溫度90°C萃取時間為10分鐘下
以不同萃取溶劑萃取,所得之回收率



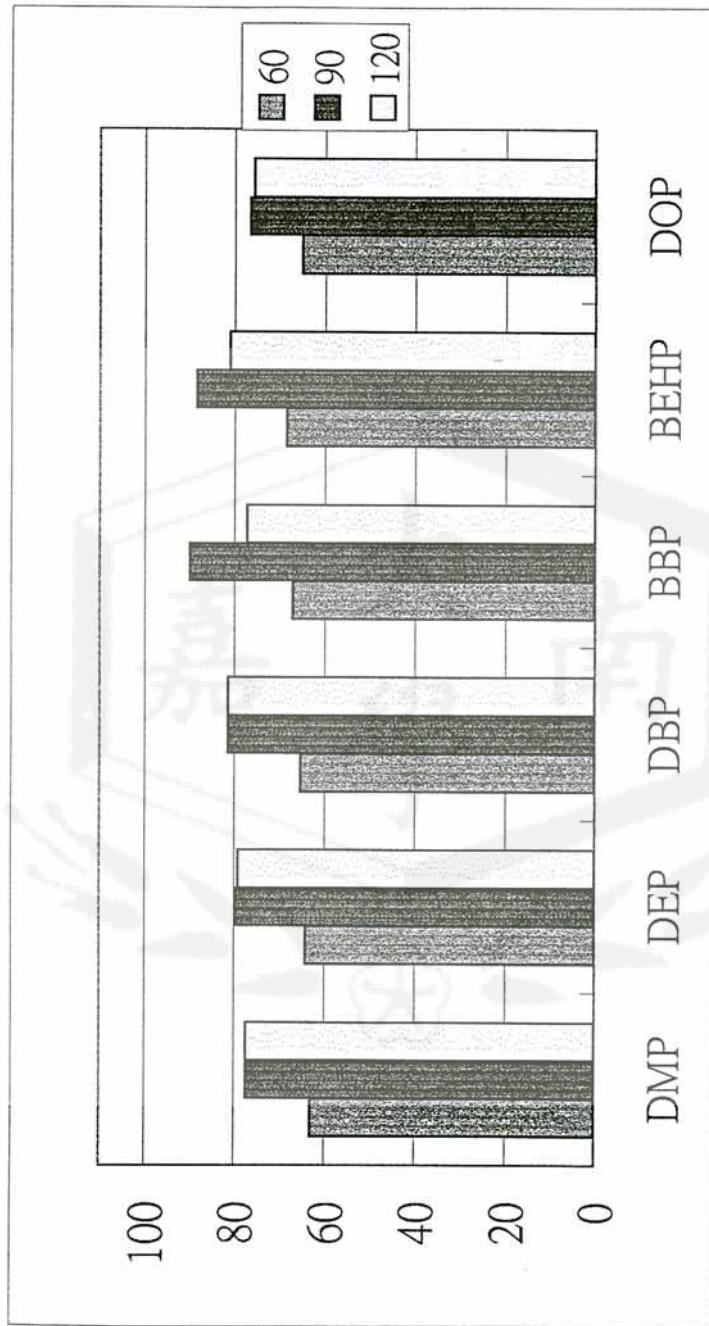
圖八 六種PAEs添加於淨土中,以乙酸乙酯為萃取溶劑在不同溫度下回收率的影響



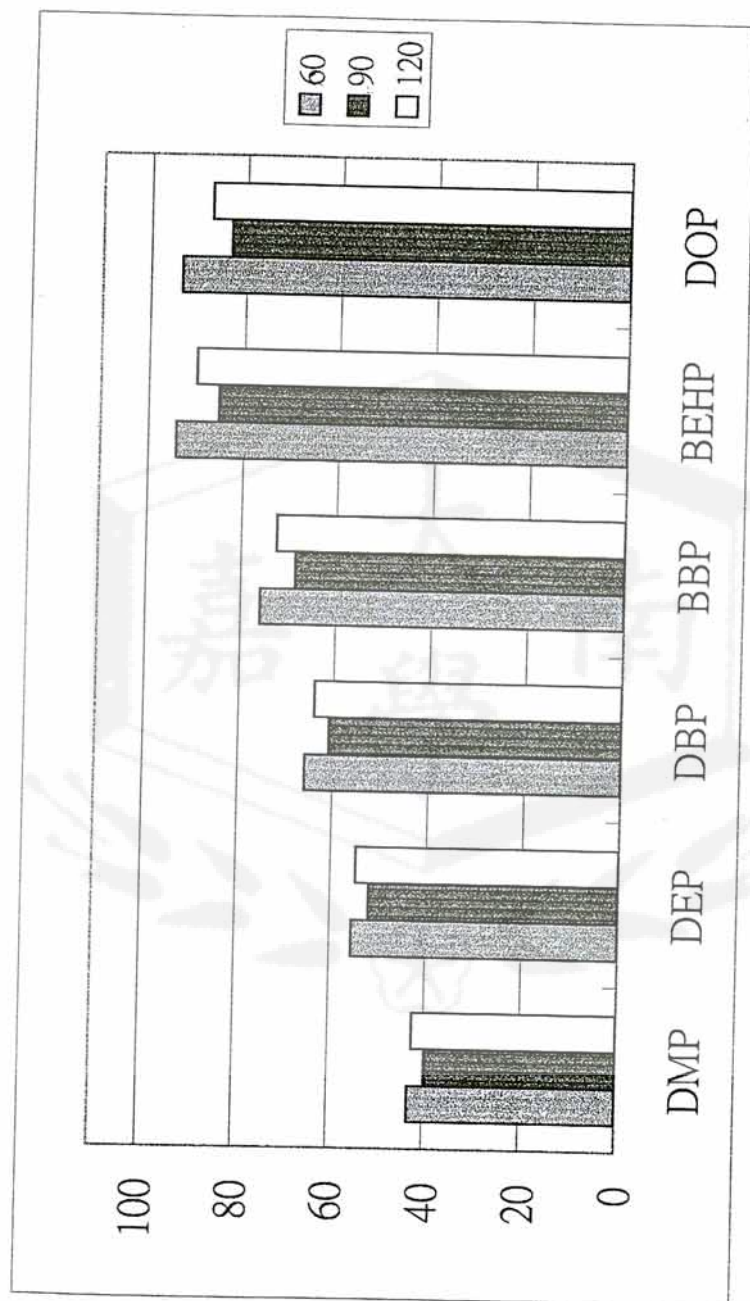
圖九 PAEs添加於淨土中,以乙酸乙酯為萃取溶劑在100atm不同溫度下萃取10分鐘



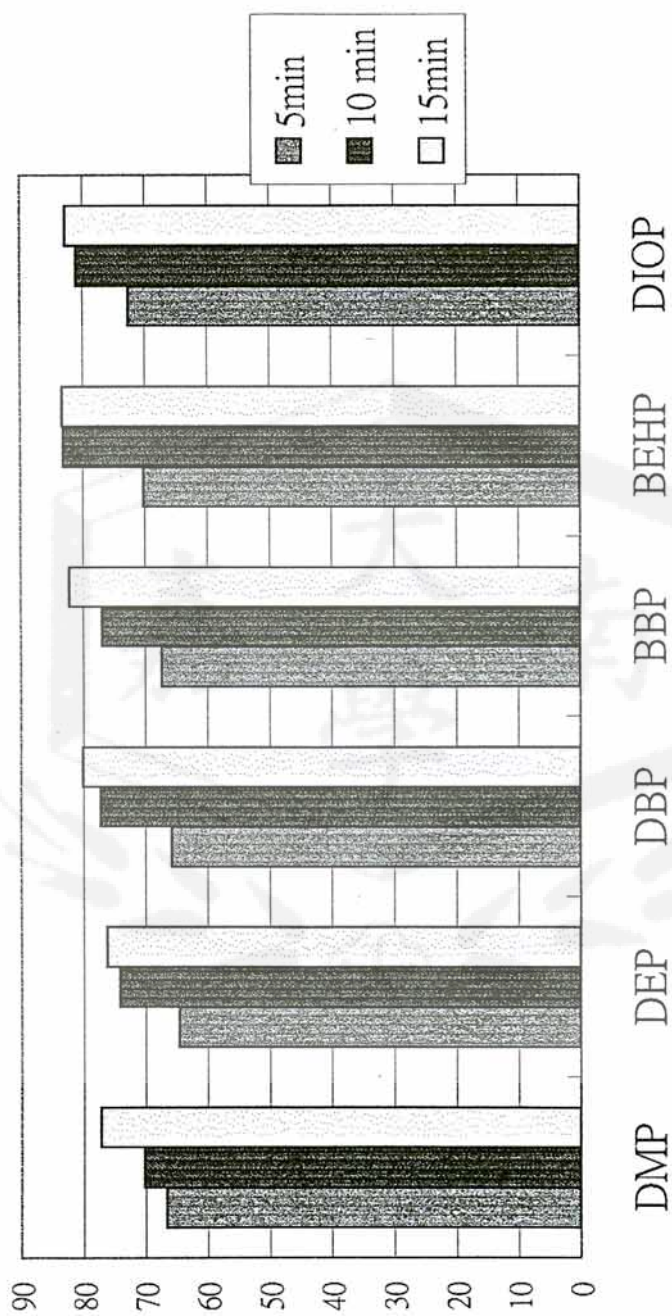
圖十 PAEs在不同極性溶劑下對吹氮的影響



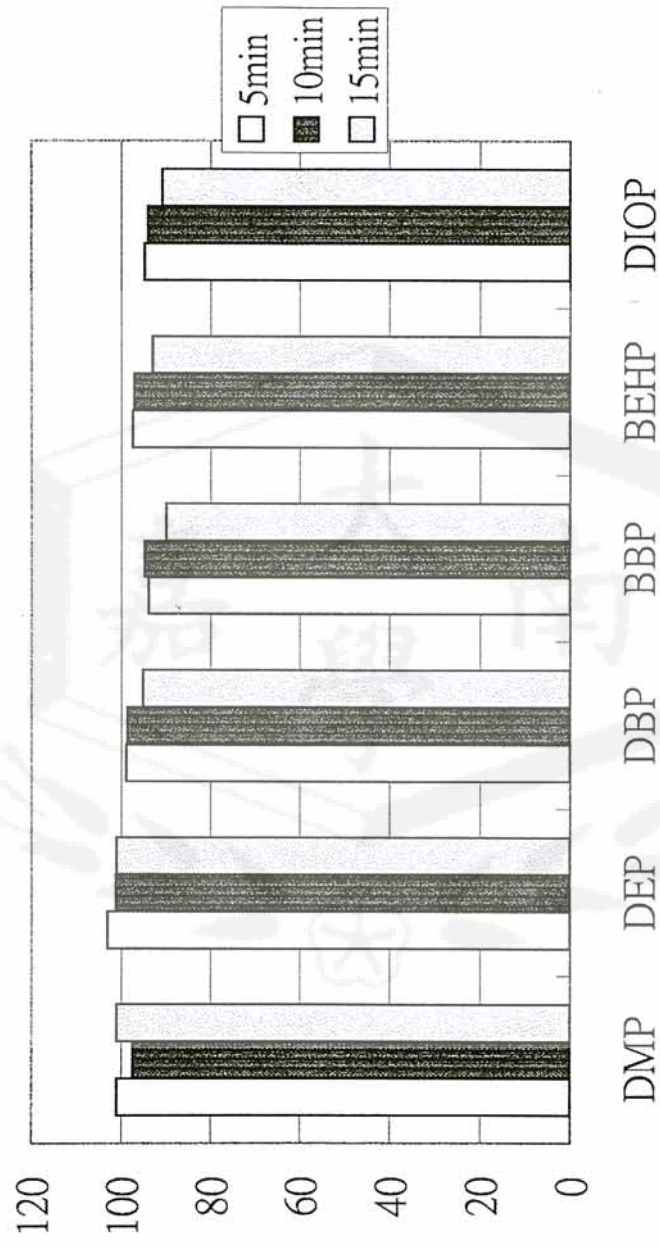
圖十一 PAEs回收率在較低極性Hexane溶劑下吹氮影響



圖十二 PAEs回收率在較高極性Acetone溶劑下吹氮的影響



圖十三 以Hexance:Acetone(1:1)在90°C -100atm,不同萃取時間對回收率的影響



圖十四 以乙酸乙酯在 90°C-100atm,以不同萃取時間對回收率的影響

參考資料

1. 王正雄。1999。淺談環境荷爾蒙—干擾內分泌之化學物質。環境檢驗雙月刊。
2. 袁紹英。2000。鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters)環境荷爾蒙對生物的影響。環境檢驗雙月刊。
3. Arnut, T., Birmingham, UK, Elsevier applied science, 1985, 4.
4. Gardiner, K., Trethowan, W.N., Harrington, J.M., Rossiter, C.E., Calvert, I. A., Brit J Ind Med, 1986, 50, 1082.
5. Dean, J. R. *Analytical Communications*, 1996, 33, 191-192.
6. David, M.D.; Seiber, J.N., *Analytical Chemistry*, 1996, 68, 3038.
7. Lehotay, S.J.; Lee, C.H., *Journal of Chromatography A*, 1997, 785, 313.
8. Richter, B.E.; Jones, B.A.; Ezzell, J.L.; Porter, N.L.; Avdalovic, N.; Pohl, C., *Analytical Chemistry*, 1996, 68, 1033.
9. Pitzer, K.S.; Brewer, L., *Thermodynamics*, 2nd ed.; McGraw-Hill: New Youk, 1961
10. Perry, R.H.; Green, D.W.; Maloney, J.O. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th ed.; McGraw-Hill; New Youk, 1984; Chapter 3.
11. Pimentel, G.C.; McClellan, A.L., *The Hydrogen Bond*; Freeman: San Francisco, 1960.
12. Mockel, H.J.; Welter, G.; Melzer, H. *Journal of Chromatography* 1987, 388, 255.
13. Vandenburg, H.J.; Clifford, A.A.; Bartle, K.D.; Zhu, S.A.; Carroll, J.; Newton, I.D.; Garden, L.M., *Analytical Chemistry*, 1998, 70, 1943.
14. Lou, X.W.; Janssen, H.G.; Cramers, C.A., *Analytical Chemistry*, 1997, 69, 1598.
15. Popp, P.; Keil, P.; Moder, M.; Paschke, A.; Thuss, U., *Journal of Chromatography A*, 1997, 774, 203.
16. Schafer, K., *Analytica Chemica Acta*, 1998, 358, 69.
17. Kreisselmeier, A.; Durbeck, H.W., *Journal of Chromatography A*, 1997, 775, 187.

18. Obana,H.; Kikuchi,K.;Okihashi,M.;Hori,S.,*Analyst*,1997,122,217.
19. Fisher, J.A. ; Scarlett , M. J.; Stott, A. D. ,*Environmental Science and Technology*,1997,31,1120
20. Okihashi, M.; Obana , H.;Hori, S. , . ,*Analyst*,1998,123,711
- 21.Norashikin Saim ,John R.Dean , Md. Pauzi Abdullah , Zuriati Zakaria ,
Anal. Chem. ,1998 ,70 ,420.
- 22.傅明仁、余艇、林孟山。樣品分析前處理。87 年第 56 卷第 4 期
p267-334。
23. phthalate esters 檢測方法中(86)環署檢字第 4171 號 NIEAR811、
20C。

