

## 摘要

液滴微萃取(Single-drop microextraction ; SDME)為近年來新發展之微量萃取技術，改善了傳統液相萃取使用大量有機溶劑，萃取步驟繁雜，易造成分析物損失，回收率低等缺點。本研究採用 SDME 技術，以甲苯液滴萃取水溶液樣品中 Htfa (1,1,1,-trifluoroacetylacetone)衍生之 Al 化合物—Al(tfa)<sub>3</sub>，並以氣相層析配合火焰光度偵測器(GC/FPD)分析鋁。

研究中針對影響衍生反應、SDME 萃取 Al<sup>3+</sup> 的各項參數及分析條件進行探討。結果顯示 2.5 mL Al 樣品溶液以 0.3 M 醋酸鈉緩衝劑控制 pH = 5.0，添加 75 μL 含 20% Htfa 衍生劑的甲醇溶液，在 55~60°C 水浴中以 2 μL 甲苯液滴同步衍生萃取 30 分鐘，可得最大信號強度。另外探討可能造成干擾的六種金屬(Cr、Be、Co、Fe、Mn 及 Zn)、三種無機陰離子(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、F<sup>-</sup>)及四種有機配位體(腐質酸、草酸、檸檬酸、EDTA)，發現 Cr<sup>3+</sup>、EDTA 與腐質酸會造成 Al(tfa)<sub>3</sub> 信號衰減，其他則無顯著影響。本研究於最佳實驗條件下重複分析 50 ppb Al 溶液，精密度(RSD)為 5.4% (n=5)，檢量線線性範圍為 3 ~ 300 ppb Al (n=6, r=0.9996)，濃度偵測極限為 2 ppb。分析 NIST 1643e 標準參考水樣中的鋁，以測試本方法的正確性。利用標準添加法重複三次分析，所得結果以 t-test 檢驗，在 95%信心程度下，實驗值與確認值間並無顯著差異，顯示本分析方法具有好的正確度。

研究結果顯示 SDME 方法可成功的自水溶液樣品中萃取鋁，配合 GC/FPD 可應用於天然水樣中鋁的分析。

# 目錄

|  |    |
|--|----|
| 摘要.....  | I  |
| 目錄.....  | II |
| 表目.....  | IV |
| 圖目.....  | V  |
| 內容   |    |
| 壹、緒論.....                                      | 1  |
| 1.1 鋁的簡介.....                                  | 1  |
| 1.2 液相微萃取 (Liquid-phase microextraction) ..... | 5  |
| 1.3 液滴微萃取 (Single-drop microextraction) .....  | 14 |
| 1.3.1 SDME 萃取原理.....                           | 14 |
| 1.3.2 SDME 萃取模式.....                           | 16 |
| 1.4 研究目的.....                                  | 17 |
| 貳、實驗.....                                      | 18 |
| 2.1 化學藥品.....                                  | 18 |
| 2.2 儀器裝置.....                                  | 20 |
| 2.3 氣相層析儀條件.....                               | 22 |
| 2.4 實驗步驟.....                                  | 23 |
| 2.4.1 標準溶液的配製.....                             | 23 |
| 2.4.2 Al(tfa) <sub>3</sub> 之衍生萃取.....          | 23 |
| 2.4.3 NIST 標準參考水樣 1643e 的分析.....               | 23 |

|  |    |
|--|----|
| 2.4.4 河川水的分析.....                          | 23 |
| 2.4.5 污染的控制.....                           | 24 |
| 參、結果與討論.....                               | 25 |
| 3.1 鋁的衍生萃取.....                            | 25 |
| 3.1.1 緩衝溶液的選擇與樣品溶液的 pH 值.....              | 25 |
| 3.1.2 萃取溶劑的選擇.....                         | 27 |
| 3.1.3 萃取液滴的體積.....                         | 28 |
| 3.1.4 樣品溶液的攪拌速率.....                       | 29 |
| 3.1.5 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 的衍生溫度..... | 30 |
| 3.1.6 衍生劑濃度.....                           | 33 |
| 3.1.7 衍生時間.....                            | 33 |
| 3.1.8 同步衍生萃取溫度.....                        | 37 |
| 3.1.9 衍生萃取時間.....                          | 38 |
| 3.1.10 鹽類的添加.....                          | 42 |
| 3.2 定量、干擾及分析方法的應用.....                     | 44 |
| 3.2.1 分析檢量線與偵測極限.....                      | 44 |
| 3.2.2 干擾的探討與克服.....                        | 46 |
| 3.2.3 分析方法的應用.....                         | 52 |
| 3.2.4 分析方法的比較.....                         | 55 |
| 肆、結論.....                                  | 58 |
| 符號對照表.....                                 | 59 |
| 伍、參考資料.....                                | 60 |

## 表目

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 表 1-1、利用 GC 方法分析金屬鋁的報導.....         | 6  |
| 表 2-1、氣相層析儀分離與偵測條件.....             | 22 |
| 表 3-1、溶劑之物理性質.....                  | 28 |
| 表 3-2、同步衍生萃取最佳條件.....               | 46 |
| 表 3-3、NIST 標準參考樣品 1643e 中元素含量表..... | 54 |
| 表 3-4、不同方法應用在鋁分析的比較.....            | 57 |

## 圖目

|  |    |
|--|----|
| 圖 1-1、水體中鋁的循環過程.....                       | 2  |
| 圖 1-2、液滴-液滴系統圖.....                        | 7  |
| 圖 1-3、單滴萃取系統.....                          | 7  |
| 圖 1-4、單液滴微萃取系統.....                        | 8  |
| 圖 1-5、LPME 萃取模式.....                       | 9  |
| 圖 1-6、SME / BE 系統.....                     | 10 |
| 圖 1-7、液滴微萃取系統.....                         | 10 |
| 圖 1-8、HF-LPME 系統.....                      | 10 |
| 圖 1-9、連續流動式微萃取系統.....                      | 11 |
| 圖 1-10、HF-LPME 系統.....                     | 12 |
| 圖 1-11、新式液滴-液滴微萃取系統.....                   | 12 |
| 圖 1-12、漏斗型單滴微萃取系統.....                     | 13 |
| 圖 1-13、微波輔助單滴微萃取系統.....                    | 13 |
| 圖 1-14、頂空單液滴微萃取系統.....                     | 13 |
| 圖 2-1、液滴微萃取裝置.....                         | 21 |
| 圖 2-2、鋁的衍生萃取流程.....                        | 24 |
| 圖 3-1、衍生劑(Htfa)之結構式及其與 $Al^{3+}$ 衍生反應..... | 26 |

|   |    |
|---|----|
| 圖 3-2、Al(tfa) <sub>3</sub> 化學結構.....                | 26 |
| 圖 3-3、液滴萃取狀態示意圖.....                                | 29 |
| 圖 3-4、針尖前端產生氣泡現象.....                               | 30 |
| 圖 3-5、磁石轉速對 Al(tfa) <sub>3</sub> 訊號面積的影響.....       | 31 |
| 圖 3-6、衍生溫度對 Al(tfa) <sub>3</sub> 訊號面積的影響.....       | 32 |
| 圖 3-7、衍生劑濃度對 Al(tfa) <sub>3</sub> 信號面積之影響.....      | 34 |
| 圖 3-8、液滴同步衍生萃取 Al <sup>3+</sup> 之層析圖譜.....          | 35 |
| 圖 3-9、衍生時間對 Al(tfa) <sub>3</sub> 信號面積的影響.....       | 36 |
| 圖 3-10、微波加熱時間對 Al(tfa) <sub>3</sub> 信號面積的影響.....    | 39 |
| 圖 3-11、溫度對 Al(tfa) <sub>3</sub> 信號面積的影響.....        | 40 |
| 圖 3-12、液滴同步衍生萃取 Al(tfa) <sub>3</sub> 之層析圖譜.....     | 41 |
| 圖 3-13、衍生萃取時間對 Al(tfa) <sub>3</sub> 信號面積的影響.....    | 43 |
| 圖 3-14、水中添加氯化鈉濃度對 Al(tfa) <sub>3</sub> 信號面積的影響..... | 45 |
| 圖 3-15、Al <sup>3+</sup> 之分析檢量線.....                 | 47 |
| 圖 3-16、低濃度 Al(tfa) <sub>3</sub> 之層析圖譜.....          | 48 |
| 圖 3-17、金屬離子對 Al(tfa) <sub>3</sub> 信號之影響.....        | 50 |
| 圖 3-18、陰離子對 Al(tfa) <sub>3</sub> 信號之影響.....         | 51 |
| 圖 3-19、NIST SRM 1643e 水樣之層析圖.....                   | 53 |
| 圖 3-20、鳳山溪水之層析圖.....                                | 56 |