

壹、緒論

環境中污染物質的種類繁多，其來源大多是工業生產過程排放之廢料或廢氣，而養殖業排放之污水、家庭廢水、垃圾滲出水等亦為環境污染的來源。根據環保署毒物管理資料顯示^[1,2]，國內現行金屬污染管制標準主要針對鎘、鉻、汞、砷、銅、鋅、鎳、鉛八大金屬進行管制，對地表含量第三多的金屬鋁卻沒有明確的規範。

鋁的分佈非常廣泛，與各種配位基結合生成的形式也隨著周遭環境的不同而有明顯的差異，對生態環境也具有相當大的影響。由於鋁在強酸及強鹼能溶解成單體或寡聚體，故酸性氧化土及酸性的森林土壤會因無機與有機錯合鋁的堆積，而造成鋁對作物和森林樹木的毒害。另一方面，由於酸雨、工業污染與水土保持不當，造成鋁由土壤沖刷進入河流湖泊，而引起湖泊生態的改變及湖泊生物的毒害。且近年來研究證實鋁對人體有危害，如阿茲罕默症及老年癡呆症都是由鋁所引起的，因此，檢測環境及飲用水中鋁的含量漸漸受到重視。圖1-1顯示水體中鋁的循環過程^[3]。

1.1 鋁的簡介及分析方法^[3,4]

鋁 (Aluminum) 為銀白色金屬，在地表含量豐富，佔 8.1%，僅次於氧 (46.6%) 和矽 (27.5%)，於 1825 年由丹麥化學家厄斯泰德(H. C. Oersted) 發現，命名源自拉丁文 *alumen* 是“明礬”的意思。鋁原子序 13，為週期表 IIIA 族的元素，原子量 26.98，電子組態： $[\text{Ne}]3s^23p^1$ ，熔點 660°C ，沸點 2519°C ，密度 2.70 mg/cm^3 。

鋁是典型的兩性元素，易溶於稀酸，能從稀酸中置換氫，也可溶於強鹼中形成鋁酸鈉。鋁原子有空的 3d 軌域，易與能提供電子的配位基形

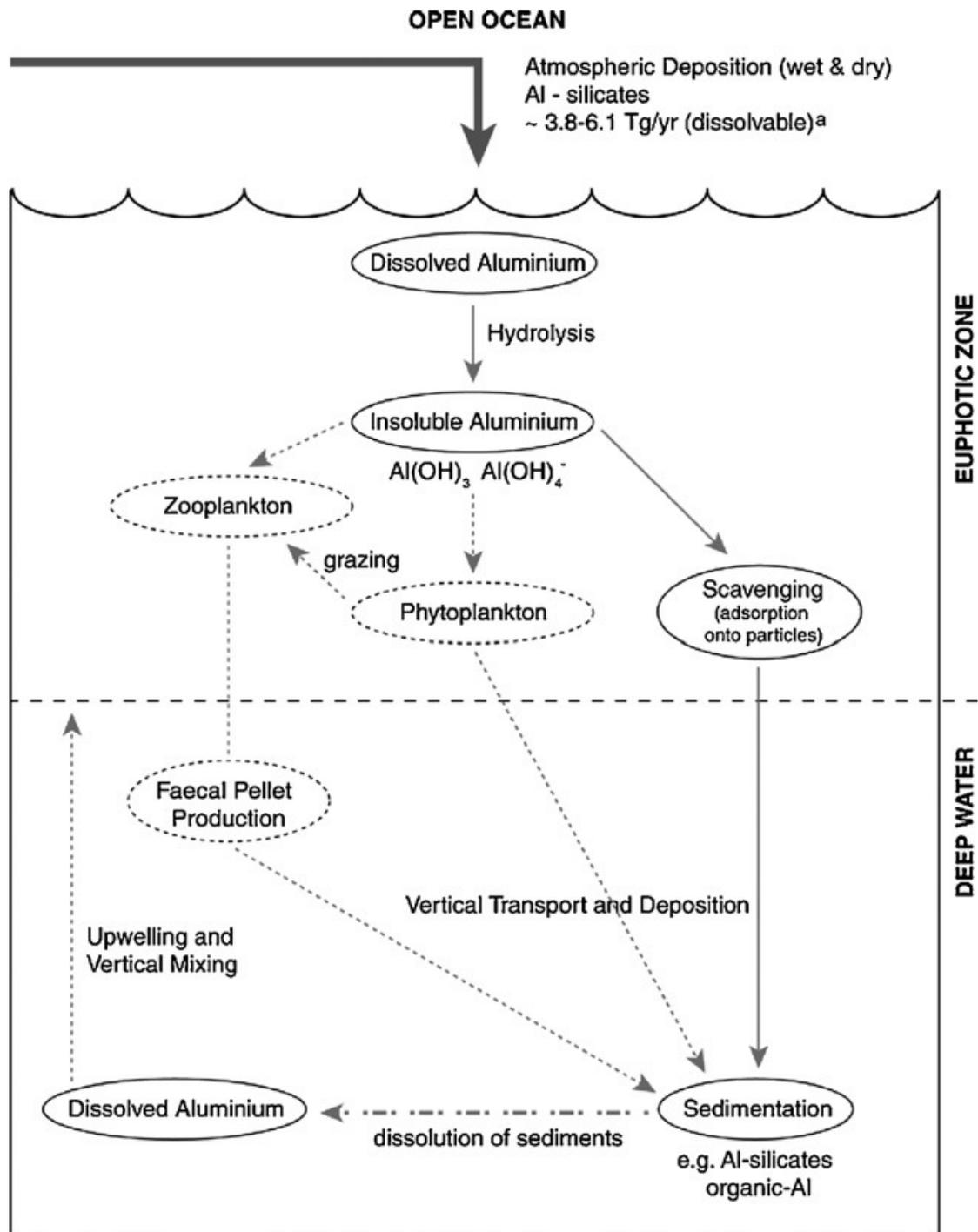


圖 1-1、水體中鋁的循環過程^[3]

成配位數為 4 或 6 的穩定化合物，如 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ 與 $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ 。自然界中，鋁僅有一個穩定的氧化狀態 (Al^{3+})，易與含氧配位基形成四面或八面配位體形式。四面體鋁存在於長石，為黏土礦物、高溫的矽酸鹽及氧化物內必要的組成成份，而鋁酸根離子 (aluminate) 則存在於鹼性溶液中。八面體鋁存在於酸性、中性溶液、氧化物及氫氧化物礦物中。

天然水體中，鋁的物種分佈與化學性質非常複雜，眾多的化學參數 (如 pH 值、溫度、水體的組成) 決定水溶液中鋁的存在形式，常見的有鋁酸鹽、單體 (monomeric) 以及聚合的 (polymeric) 氫氧根 (hydroxy) 鋁等。而氟離子與氫氧基 (OH^-) 具有相似的價數及離子半徑，均能與鋁生成穩定的內圈錯合物，形成最大的八面體配位化合物 (AlF_6^{3-})。另外鋁也易與一些無機陰離子 (如 SO_4^{2-}) 及有機配位體 (如 carboxylic acids) 結合。不同型態的鋁物種毒性不同，對生物體的危害亦不相同。Driscoll^[5] 發現鋁的有機錯合物對魚類無毒性，但 Al^{3+} 毒性極高，而與氟離子結合形成的氟鋁錯合物毒性則低於氫氧化鋁錯合物。

早期人類認為鋁不被人體腸胃吸收，也無毒性，且具有許多優良的物化性能，因此被廣泛使用於軍事、工業及醫藥。但近幾十年，科學研究發現，人的腸壁對鋁的屏障作用並不完全，食入過多的鋁，會使體內吸收及滯留的鋁增多，血清鋁含量增高。文獻報導^[6,7] 人體鋁含量超過 50 ppb 就是鋁中毒，而體內鋁含量超過正常值的 5 ~ 16 倍時，會抑制腸道對磷的吸收，且發現 Al^{3+} 對 ATP 及超氧化物歧化酶 (SOD) 的活性均有抑制作用，並在神經原纖維內與 DNA 有較強的親和力，是鋁中毒的重要機制。研究^[8,9] 亦指出老年癡呆症，阿茲罕默症及精神異常患者體內鋁含量為正常人的 10 ~ 30 倍，進一步研究證實鋁會引起大腦神經退化及記憶力衰退，智力與性格也會受影響。

關於鋁物種的性質及其檢測已有許多研究報告，而開發更快速、便

捷的鋁分析方法，便成為研究的主要目標。

原子光譜法、伏安法、紫外-可見光分光光譜法、螢光、中子活化法、氣相層析與氟-選擇性電極法都常用於鋁的分析。原子光譜法測定鋁含量是最普遍的分析方法，但一般自然水體中鋁濃度不高且原子光譜法分析的結果為鋁總量，無法區別不同型態的鋁，因此需利用前處理方式將物種濃縮及分離後，再分別導入原子光譜儀測得各型態之鋁含量。文獻報導 Orians^[10]利用液相萃取法 (liquid-liquid extraction; LLE)，搭配石墨爐原子吸收光譜測量海水中的鋁。Erdemoglu^[11]以離子交換樹脂配合火焰原子吸收光譜 (flame atomic absorption spectrometry; FAAS) 法進行茶葉中鋁的物種分析。2005 年 Xia^[12]等人以液滴微萃取搭配感應耦合電漿-質譜儀 (inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS) 偵測河水中的鋁。

伏安法 (voltammetry) 近年來也成功應用於鋁的分析。早期以傳統伏安法不易直接偵測鋁，因為鋁具有相當大的還原電位，該電位與 Na^+ 及 K^+ 非常接近。Mulcahy^[13]等人於 1986 年首先利用陽極剝除伏安法 (cathodic stripping voltammetry; CSV) 以 DASA (1,2-dihydroxy-anthraquinone-3-sulfonic acid) 作為電化學活性基團與鋁結合，成功偵測水中微量鋁。

2001 年 Bi^[14]報導以 pyrocatechol violet 修飾電極結合差式脈衝伏安法 (differential pulse voltammetry; DPV) 分析自來水中的鋁。2002 年也以同樣方法，利用具有電化學活性的基團—兒茶醇 (catechol) 與鋁結合，成功偵測生物流體與自來水中的鋁物種^[15]。

由於紫外—可見光吸收光譜法測定有機金屬錯合物具有好的靈敏度，且儀器設備操作簡單又便宜，所以也常用於鋁的物種分析。橡黃素 (quercetin) 是典型用來與鋁結合的有機錯合劑，並且可用於活體中的

偵測^[16]。其他常用的試劑包括桑色素 (morin)^[17]、焦兒茶酚紫羅蘭 (pyrocatechol violet; PV)^[18]與鉻花菁 (eriochrome cyanine)^[19]，都曾被用來與鋁錯合，搭配 FIA 及 HPLC，分析河水、湖泊與海洋中的鋁。

另一個具有極高靈敏度的方法是螢光光譜分析法。由於鋁本身不具螢光性，所以需利用具螢光性的基團與鋁結合，才能進行螢光偵測。Lumogallion 是最常用來與鋁錯合的螢光試劑，1995 年 Wu^[20]等人以 lumogallion 與鋁反應，藉 HPLC 分離後搭配螢光偵測成功測得人體血漿中的鋁濃度。8-Hydroxyquinoline (8-HQ) 為另一常見的螢光試劑，Alonso^[21]等人於 2000 年報導用氯仿萃取 Al-8-HQ 化合物，搭配 FIA 與螢光偵測，可分析河水及自來水中的鋁。

利用氣相層析儀 (gas chromatography; GC) 分析鋁的報導不多。以 GC 分析金屬時，需先以合適的衍生劑將金屬離子衍生成具揮發性的錯合物。在鋁的 GC 分析方面，1965 年 Scribner^[22]報導使用 Htfa (1,1,1-trifluoroacetyl-acetone) 衍生劑將 Al^{3+} 衍生成具揮發性的 $Al(tfa)_3$ ，再以液相萃取將衍生物萃取出，注入 GC/TCD 分析。1966 年 Juvet 與 Zado^[23]首次利用 GC/FPD 偵測經 Htfa 衍生的 Al^{3+} 。1967 年 Tanikawa^[24]等人以氯仿萃取衍生後的 $Al(tfa)_3$ ，注入 GC/TCD 分析。1989 年 Measure 和 Edmond^[25]以甲苯萃取含有 $Al(tfa)_3$ 的樣品溶液，並結合 GC/ECD，成功應用於海水中鋁的測定。表 1-1 列出 GC 在鋁分析上的應用。

1.2 液相微萃取 (Liquid-Phase Microextraction; LPME)

發展液相微萃取的目的是為了改善傳統 LLE 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。液相微萃取的開發始於 1996 年，Liu 和 Dasgupta^[30]首度報導液滴-液滴 (drop-in-drop) 萃取系統 (見圖 1-2)。此系統利用非水溶性有機溶劑微滴 ($\sim 1.3 \mu L$)，

表 1-1 利用 GC 方法分析金屬鋁的報導

分析儀器	萃取方式	偵測極限	Reference
GC-FID	LLE (benzene)	1.7×10^{-9} mole	[26]
GC-TCD	LLE (carbon tetrachloride)	n.e.	[27]
	LLE (benzene)	n.e.	[28]
	LLE (chloroform- trifluoroacetylacetone)	n.e.	[22]
	—	n.e.	[24]
GC-ECD	—	2.68 mg/L	[29]
	LLE (benzene)	1.2×10^{-13} mole	[26]
	LLE (toluene)	0.02 $\mu\text{g/L}$	[25]
GC-FPD	LLE (benzene)	5.0×10^{-9} mole	[23]

懸浮於較大的水滴中進行萃取。外層水相包含欲萃取的分析物，以連續輸送及吸出的方式取樣，經一段時間的萃取/濃縮後，水層藉由一乾淨的洗液取代，而分析物則萃取至有機液滴中。此液滴-液滴 (drop-in-drop) 系統具有機溶劑消耗率低及操作上的方便等優點。

同一年，Jeannot 和 Cantwell^[31]亦提出一項新的溶劑萃取技術，利用在鐵氟龍管末端懸掛 8 μL 的有機微液滴 (內含一定量的內標準品)，浸入含 4-methylacetophenone 的水溶液中攪拌萃取 (見圖 1-3)。萃取完成後，將鐵氟龍管由溶液中移出，再由注射針抽取有機液滴，注入 GC 偵測分析。由於鐵氟龍管在使用上不方便，Jeannot 和 Cantwell 在之

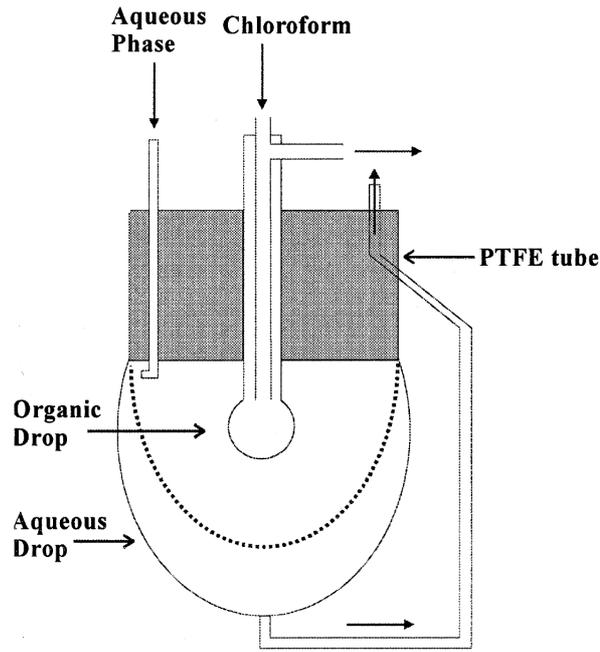


圖 1-2、液滴-液滴系統圖^[30]

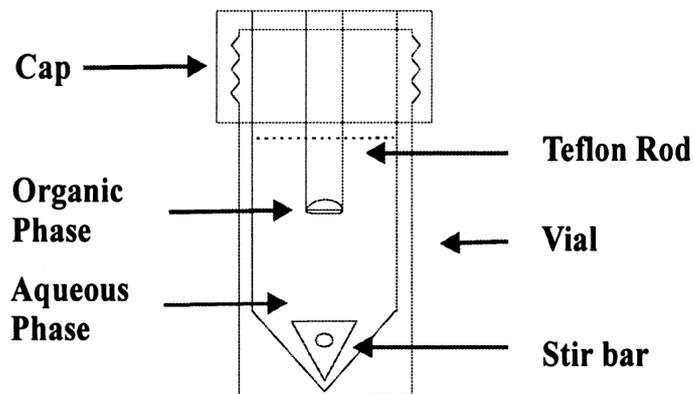


圖 1-3、單滴萃取系統^[31]

後的研究將其簡化為液滴萃取（drop-based extraction）技術^[32]。在微注射針針頭上懸掛 1 μL 液滴，浸入含 malathion、4-methylacetophenone、4-nitrotoluene 和 progesterone 的水溶液中，進行攪拌萃取（見圖 1-4）。萃取一段時間後，將微液滴收回注射針內，並直接轉移注入 GC 分析。Jeannot 和 Cantwell 並在文獻中推導基本的平衡動力學關係，首度建立

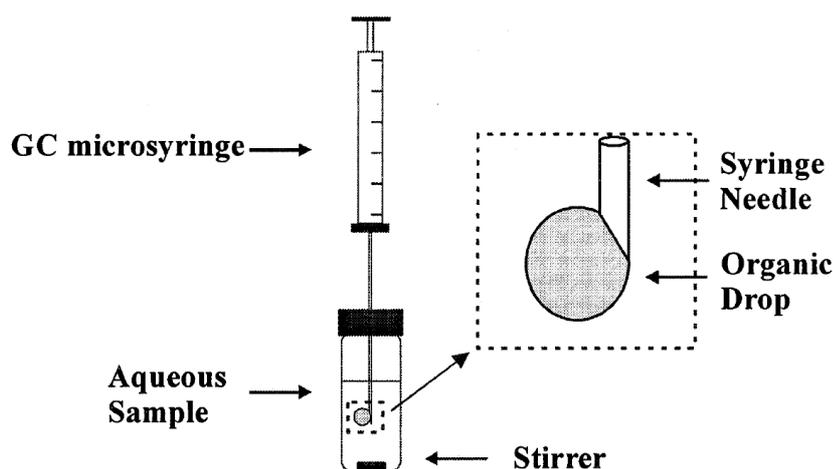


圖 1-4、單液滴微萃取系統^[32]

攪拌速率與萃取速率間的曲線關係，驗證了萃取效率受不同攪拌速率影響，並在文獻中概述了系統中質量轉移的特性。

1997 年 He 和 Lee 提出液相微萃取技術(liquid phase microextraction, LPME)^[33]，並使用兩種模式進行萃取 1,2,3-trichlorobenzene。第一種模式稱為靜態液相微萃取 (static LPME) (見圖 1-5(a))，在注射針尖懸掛 1 μ L 有機溶劑液滴，浸入不攪拌的水溶液中進行萃取。第二種模式稱為動態液相微萃取 (dynamic LPME) (見圖 1-5(b))，操作方式為反覆的抽取注射針的推桿。動態 LPME 萃取時，將含有 1 μ L 甲苯的注射針浸入水溶液中，回抽時將水溶液一併抽回針內部，然後再將水溶液推出，重覆這樣的過程數次後，再將此 1 μ L 甲苯注入 GC 分析。動態 LPME 中的質量轉移常發生在注射針筒和針頭內部的有機薄膜 (organic film)。此時，由於有機薄膜層與水溶液的接觸界面表面積大於有機層 (organic plug)，分析物直接由水溶液相轉移至有機層相較於有機薄膜少，因此常忽略不計。結果在 15 分鐘未攪拌的靜態 LPME 下，可得到約 12 倍的濃縮倍率及好的精密度 (9.7%)；而在 3 分鐘的動態 LPME 下，則獲可得 27 倍的濃縮倍率和 12.8% 的精密度。

1998 年，Ma 和 Cantwell^[34]將 LLE 微小化，並結合直接及反萃

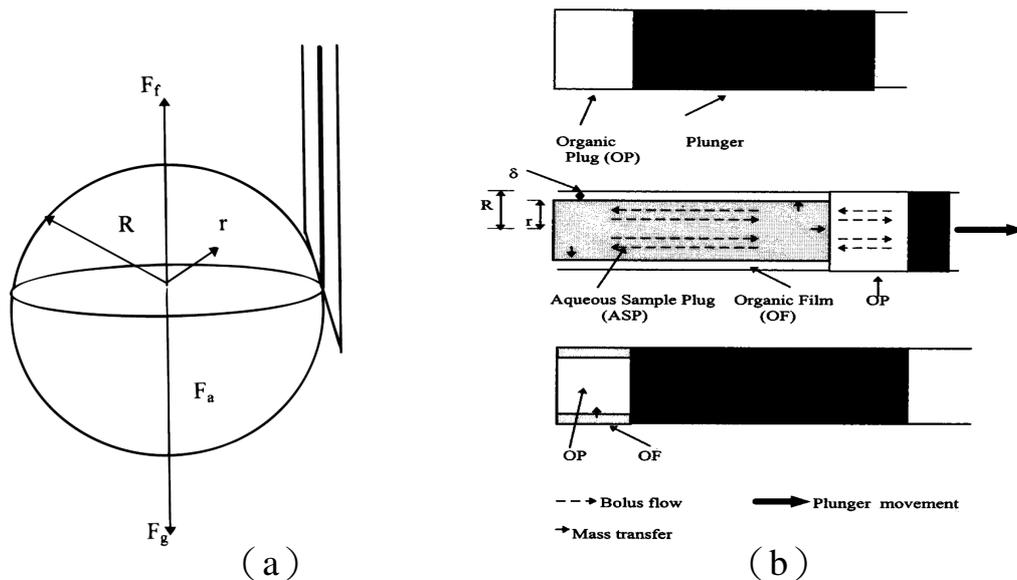


圖 1-5、(a) 靜態 (b) 動態 LPME 萃取模式^[33]

取的技術，稱為溶劑萃取聯合反萃取法（solvent microextraction with simultaneous back-extraction, SME/BE），系統如圖1-6所示。萃取時利用鐵氟龍環充滿有機溶劑（ $\leq 80 \mu\text{L}$ ），浸入 1 mL 的水溶液中（ $\text{pH} = 13$ ，a1），在有機溶劑的上方則以鹼性溶液（ $\text{pH} = 2.1$ ，a2）進行反萃取。萃取結束後，再將 a2 溶液注入 HPLC 分析。隔年，相同作者將 SME/BE 結合 LC 注射針進行萃取^[35]，萃取後可直接注入HPLC 分析，裝置如圖1-7所示。在鐵氟龍環（Teflon ring）中心充滿 $30 \mu\text{L}$ n-octane，將其浸入 1.6 mL 水樣中（ $\text{pH} = 13$ ），藉由 LC 注射針尖懸掛 $1 \mu\text{L}$ 或 $0.5 \mu\text{L}$ 水相液滴（ $\text{pH} = 2.1$ ）置於有機液膜的內部，此水相/有機膜具有高穩定性及可在高攪拌速率下進行萃取的優點。此方法藉著降低溶液接收相體積和 pH 值再次濃縮由 n-octane萃取的分析物，在短時間內獲得高達 160 ~ 500 倍的濃縮倍率。

1999 年，Pedersen-Bjergaard 等人^[36]，提出以多孔聚丙烯（polypropylene）為材質中空纖維薄膜的液相微萃取（hollow fiber-based liquid phase microextraction, HF-LPME），裝置如圖 1-8。利用在薄膜的孔洞中充滿辛醇(1-octanol)做為樣品水溶液與萃取液的界面，並調整 pH

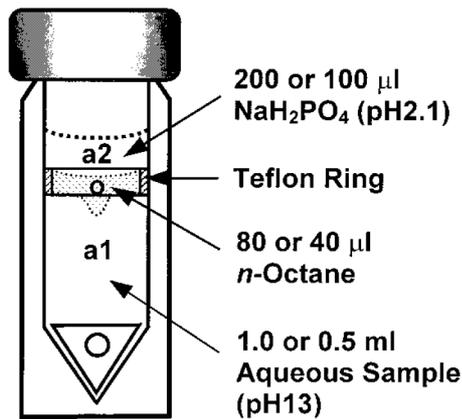


圖 1-6、SME / BE 系統^[34]

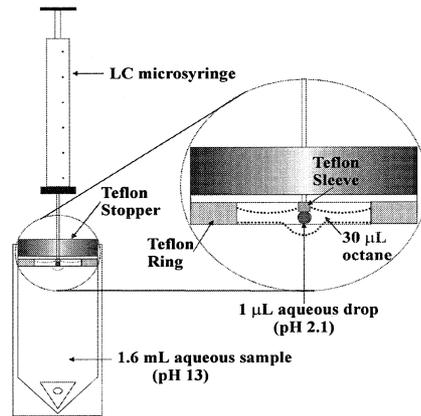


圖 1-7、液滴微萃取系統^[35]

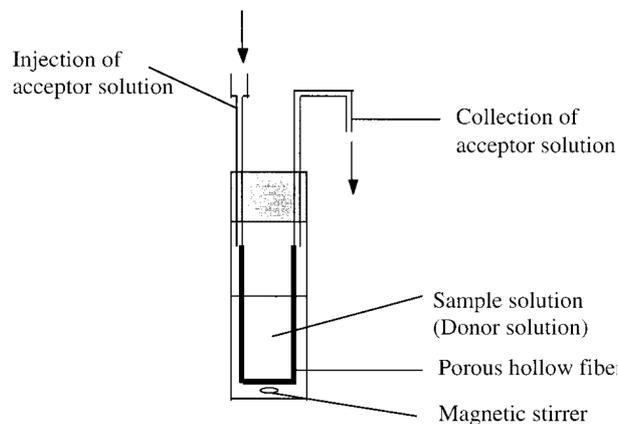


圖 1-8、HF-LPME 系統^[36]

值使鹼性分析物在鹼性溶液 (donor solution) 中呈中性分子態，經萃取得到辛醇內，再反萃取得到酸性溶液 (acceptor solution) 成離子態。2000 年時，Ugland^[37] 等人利用 HF-LPME 技術，萃取血液和尿液中的苯甲二氮類 (benzodiazepines)，其萃取方式為利用微量注射針將 25 μL 的萃取溶劑 (acceptor solution) 注入浸在樣品溶液的中空纖維 (6 cm) 內，萃取時間為 50 分鐘，之後利用微量注射針吸回並注入氣相層析儀分析。此方法簡單、便宜，且中空纖維膜在使用後可直接丟棄，可與毛細管電泳、GC 及 HPLC 結合，分析複雜樣品如尿液、血液等^[38,39]。

2000 年 Liu 和 Lee 報導一種新的單滴微萃取—連續流動式萃取 (continuous-flow microextraction)^[40]，裝置如圖 1-9。萃取在可容納約 0.5

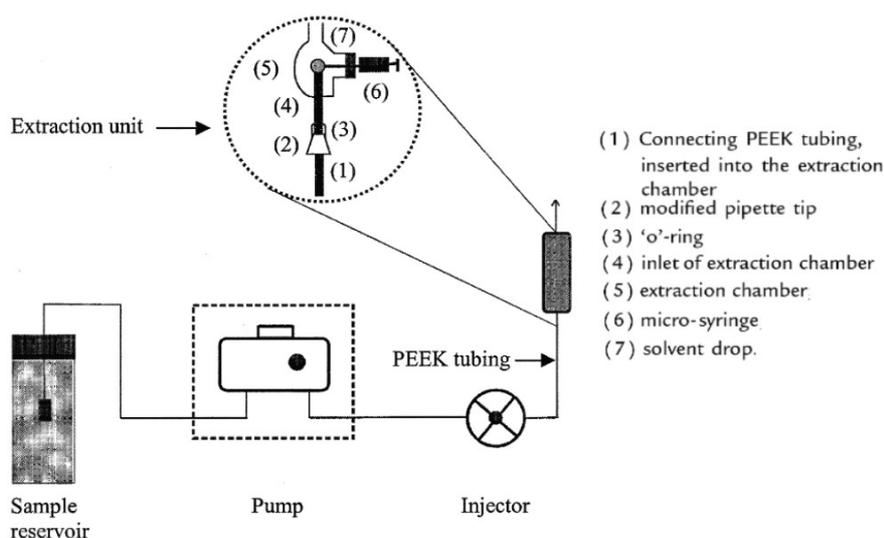


圖 1-9、連續流動式微萃取系統^[40]

mL 溶液的玻璃腔 (glass chamber) 中進行，使用 PEEK

(polyetheretherketone) 管連接萃取腔及傳送樣品的幫浦。操作時，玻璃腔中先充滿樣品溶液，再由注入器 (injector) 導入有機溶劑，一起進入玻璃腔中，而在腔內交會處形成溶劑微滴，萃取在此液滴上發生。待萃取一段時間後，將微滴收回針內，注入 GC 分析。此方法用於分析水樣中硝基苯 (nitroaromatic) 化合物和氯苯類 (chlorobenzenes) 化合物，在最佳條件下，10 分鐘萃取可獲得 260 ~ 1600 倍的濃縮倍率及極佳的線性關係，相對標準偏差在 3.8 ~ 8.8 % 之間，此方法成功的應用在真實樣品中氯苯的分析。

2002 年，Lee^[41] 等人利用 HF-LPME 萃取除草劑中的三氮雜苯類 (triazine) 成份，裝置如圖 1-10。注射針尖端連接的一段內含萃取溶劑的中空纖維 (1.3 cm)，具有支撐及保護萃取溶劑的功能，可提高溶劑的穩定度。此外，中空纖維薄壁上之孔洞具有選擇性，較大的分子將被阻隔而無法進入萃取溶劑中。

2006 年，Wu^[42] 等人報導新式液滴-液滴萃取 (drop-to-drop solvent

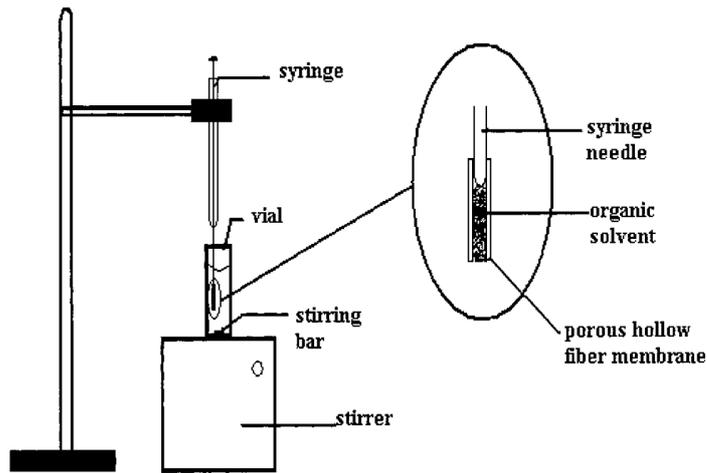


圖 1-10、HF-LPME 系統^[41]

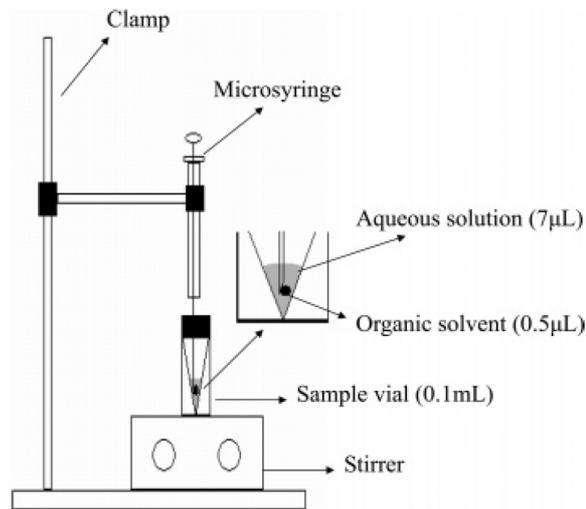


圖 1-11、新式液滴-液滴微萃取系統^[42]

microextraction)，將樣品溶液體積降至 $7 \mu\text{L}$ ，如圖 1-11 所示。操作方式是在注射針前端懸掛 $0.5 \mu\text{L}$ 甲苯液滴萃取靜置的 $7 \mu\text{L}$ 樣品溶液（內含三種 methoxyacetophenone 異構物），並結合 GC/MS，在 5 分鐘的萃取時間內，線性檢量濃度為 $0.01 \sim 5 \mu\text{g/mL}$ ($r^2 > 0.954$)，相對標準偏差小於 2.6 % ($n = 5$)，偵測極限則為 1 ng/mL 。

2006 年，Qian 和 He^[43]發展出一種漏斗型單滴微萃取（funnel-form single-drop microextraction），如圖 1-12 所示。藉著微漏斗的使用，使得液滴能更穩定的懸掛在針尖。針對有機氯（organochlorines）及除蟲菊精（pyrethroids）的濃縮倍率分別為 272~875 和 147~183，相對標準偏差

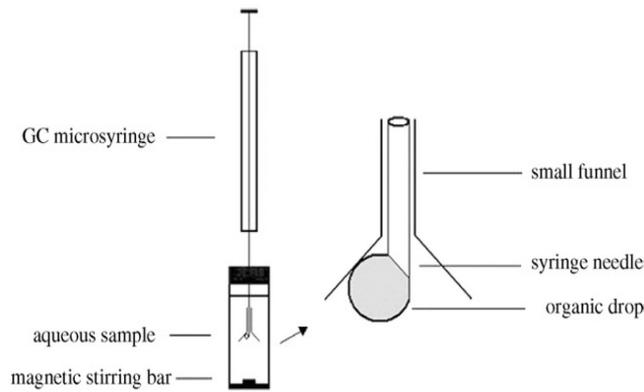


圖 1-12、漏斗型單滴微萃取^[43]

為 10.2% (n = 8)，偵測極限則為 1-12 ng/L。

2007 年，Canals^[44] 等人報導以微波輔助頂空單液滴微萃取分析水溶液樣品中的氯苯 (chlorobenzene)。Canals 直接以離子液體當作萃取溶劑，在 30 mL 樣品中萃取 20 分鐘，接著注入 HPLC 分析，其偵測極限為 0.016-0.039 $\mu\text{g/L}$ 。裝置如圖 1-13 所示。

2008 年 Wu 與 Xia^[45] 等人報導利用頂空單液滴微萃取技術結合 HPLC，分析環境中多環芳香碳氫化合物。以 10 μL β -cyclodextrin 在 10 mL 樣品溶液上方進行萃取，所得偵測極限為 0.004-0.247 $\mu\text{g/L}$ ，相對標準偏差為 5.1-7.1%。裝置如圖 1-14 所示。

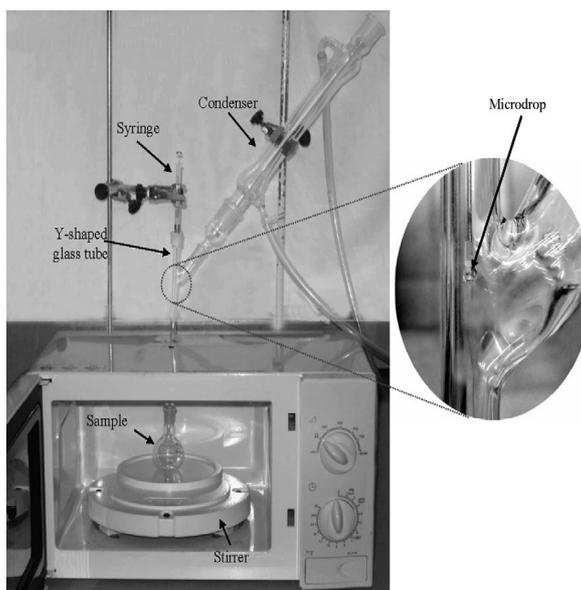


圖 1-13、微波輔助頂空單液滴微萃取^[44]

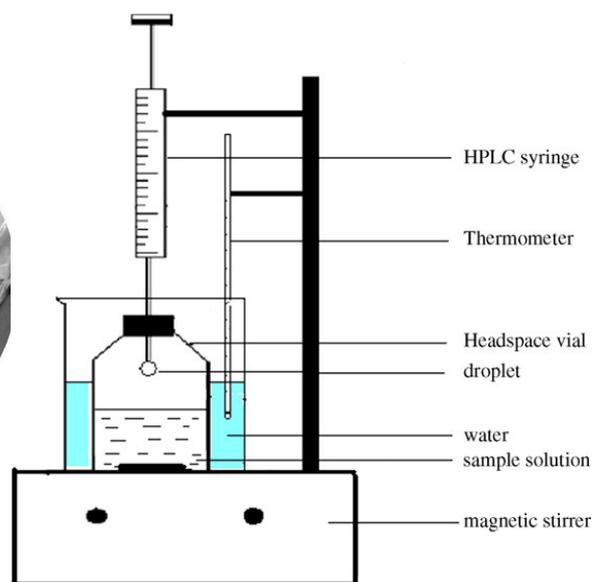


圖 1-14、頂空單液滴微萃取^[45]

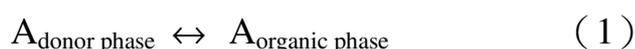
1.3 液滴微萃取 (Single-Drop Microextraction ; SDME)

1.3.1 SDME 萃取原理

液滴微萃取屬於液相微萃取的一種，萃取原理可分成兩相與三相系統來討論。

(一) 兩相 SDME 系統^[32,41,46]

在液滴微萃取中，利用水與有機溶劑不互溶的特性，使分析物 A 於水相 (donor phase) 與有機液滴 (organic phase) 間進行分配 (partition)^[32,46]：



當水相與有機相中的分析物達到平衡狀態時，分配係數 (distribution coefficient) 可表示為：

$$K_{\text{org/d}} = C_{\text{o,eq}} / C_{\text{d,eq}} \quad (2)$$

其中， $C_{\text{o,eq}}$ ：達平衡時分析物於有機相之濃度

$C_{\text{d,eq}}$ ：達平衡時分析物於水相之濃度

根據質量平衡 (mass balance)，分析物在兩相分配平衡前後總莫耳數不變，因此可表示成公式 (3)：

$$C_i V_d = C_{\text{o,eq}} V_o + C_{\text{d,eq}} V_d \quad (3)$$

C_i ：分析物在水溶液樣品中的原始濃度

V_o ：有機溶劑液滴之體積

V_d ：水溶液之體積

分析物的濃縮因子 (Enrichment factor, E_f) 定義為 $C_{\text{o,eq}} / C_i$ ；且由方程式 (2)、(3) 可推導出下列關係：

$$E_f = \frac{1}{\frac{V_o}{V_d} + \frac{1}{K}} \quad (4)$$

由 (4) 可知，欲得到較高的濃縮倍率，則需要較小的 V_o/V_d 及較大的分配係數 (K)^[47]。

當萃取達平衡時，分析物被萃取的總量可表示為：

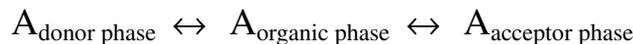
$$n_{org,eq} = \frac{K_{org/d} V_o C_i V_d}{K_{org/d} V_o + V_d} \quad (5)$$

而分析物的 % 回收率 (recovery) 則可經由式 (6) 計算：

$$R = \frac{100n_{org,eq}}{C_i V_d} = \frac{K_{org/d} V_o}{K_{org/d} V_o + V_d} \times 100 \quad (6)$$

(二) 三相 SDME 系統^[34,35,36]

在三相 SDME 系統中，主要利用分析物的酸、鹼特性來進行萃取。例如弱酸分析物 A 的 $pK_a = 5$ ，在 $pH = 3$ 的水溶液給予相 (donor phase) 中，A 主要以中性分子態存在，易被有機溶劑 (organic phase) 萃取，再由 $pH = 10$ 的水溶液接收相 (acceptor phase) 將 A 以陰離子形態反萃取出來^[48]，關係如下：



分析物在樣品水溶液給予相與接收相間的分配係數如下：

$$K_{a/d} = K_{org/d} \cdot K_{a/org} \quad (7)$$

其中， $K_{org/d} = \frac{C_{org,eq}}{C_{d,eq}}$ ：達平衡時分析物在有機相與水給予相間的分配係

數， $K_{a/org} = \frac{C_{a,eq}}{C_{org,eq}}$ ：達平衡時分析物在水接收相與有機相間的分配係數。

當萃取達平衡時，分析物被萃取的總量可表示為：

$$n_{a,eq} = \frac{K_{a/d} V_a C_i V_d}{K_{a/d} V_a + K_{org/d} V_o + V_d} \quad (8)$$

V_d 、 V_a 分別代表水給予相及水接收相溶液的體積。而分析物的%回收率可經由式 (9) 計算求出：

$$R = \frac{100n_{a,eq}}{C_i V_d} = \frac{K_{a/d} V_a}{K_{a/d} V_a + K_{org/d} V_o + V_d} \times 100 \quad (9)$$

分析物的濃縮因子則可由式 (10) 求出：

$$E = \frac{C_a}{C_i} = \frac{V_d R}{100 V_a} \quad (10)$$

1.3.2 SDME 萃取模式

一般液滴微萃取的萃取方式有以下兩種：

(一) 浸入式萃取

將液滴直接浸入於樣品溶液中，分析物自樣品基質轉移至萃取相中。在液相基質中，配合適當的攪拌可快速的達到平衡。SDME 中根據分析物的性質又可區分為二相^[32,33,49,50] (two-phase) 及三相^[34,35,36,51] (three-phase) 的萃取模式。前者適用於分析物對有機溶劑溶解度較大者，後者則適合酸性或鹼性的離子化合物。在 two-phase SDME 中，分析物由水溶液樣品轉移至有機溶劑液滴，適合注入 GC 分析。在 three-phase SDME 中，藉著調整水溶液 pH 值，使分析物呈現中性而萃取至有機溶劑中，再調整接受相溶液 pH 值，使得分析物再以離子態轉移至水相，適合注入 HPLC 中分析。

(二) 頂空式 (headspace, HS) 萃取

頂空式萃取一般僅限於揮發性及半揮發性分析物的萃取。揮發性分析物有較快的質量轉移速率，大多分佈於水樣頂部空間，使得頂部空間內分析物濃度較高，故比半揮發性分析物萃取速率快。半揮發性分析物在室溫下氣相濃度非常小，質量傳輸速率較慢，導致萃取時間需較長，但通常利用攪拌或提高溫度可改善萃取效果。在 SDME 中，頂空式萃取

必須考慮有機溶劑的蒸氣壓，大部分適合直接注入 GC 分析的有機溶劑的蒸氣壓都很大，因此暴露在空氣中時有機液滴會迅速揮發。2003 年 Lee^[52] 等人利用蒸氣壓較低之正辛醇當做萃取溶劑，提出了頂空式液相微萃取 (HS-LPME) 結合中空纖維的萃取技術，一方面利用頂空方式去除基質干擾的問題，另一方面則使用中空纖維保護溶劑降低其揮發，有效的改進頂空式萃取的缺點。

1.4 研究目的

針對鋁的分析，最常使用的分析方法為原子吸收或放射光譜法。早期也有文獻報導利用 Htfa 與 Al^{3+} 進行衍生反應，生成具揮發性的 $Al(tfa)_3$ ，配合 LLE 及 GC/ECD 發展出水相中鋁的 GC 分析方法^[25]。由於 LLE 需使用較多量的有機溶劑，衍生與萃取時間往往也需花費數小時。隨著近年減少有機溶劑使用的環保趨勢及萃取技術的進步，本研究嘗試以這幾年快速發展的 SDME 技術，同步衍生萃取 Htfa 與 Al^{3+} 反應後的產物，並利用水浴加熱來提高衍生萃取效率，最後結合 GC/FPD，開發水溶液樣品中鋁的新分析方法。期望能達到縮短衍生萃取時間、簡化步驟及減少有機溶劑用量的目的。