

貳、實驗

2.1 化學藥品

1. 醋酸鈉 (CH_3COONa ; sodium acetate), E. Merck 公司 (Darmstadt, Germany) 產品, 純度 $>99.0\%$ 。
2. 高純度醋酸鈉 (CH_3COONa ; suprapur sodium acetate), E. Merck 公司 (Darmstadt, Germany) 產品, 純度 $>99.99\%$ 。
3. 甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; toluene), E. Merck 公司 (Darmstadt, Germany) 產品, HPLC 級, 純度 99.9% 。
4. 甲醇 (CH_3OH ; methyl alcohol), E. Merck 公司 (Darmstadt, Germany) 產品, HPLC 級, 純度 99.9% 。
5. 1,1,1,-trifluoroacetylacetone ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$; Htfa), Fluka 公司 (Buchs, Switzerland) 產品, 純度 $>99\%$ 。
6. Al(III) trifluoroacetylacetonate 標準品 [$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$; $\text{Al}(\text{tfa})_3$], TCI 公司 (Tokyo, Japan) 產品。
7. 氫氧化鈉 (NaOH ; sodium hydroxide), E. Merck 公司 (Darmstadt, Germany) 產品, 純度 $>99.0\%$ 。
8. 醋酸 (CH_3COOH ; acetic acid), E. Merck 公司 (Darmstadt, Germany) 產品, 純度 99.8% 。
9. 磷酸 (H_3PO_4 ; phosphoric acid), E. Merck 公司 (Darmstadt, Germany) 產品, 純度 $95\sim97\%$ 。
10. 硝酸 (HNO_3 ; nitric acid), E. Merck 公司 (Darmstadt, Germany) 產品, 純度 65% 。
11. 硫酸 (H_2SO_4 ; sulfuric acid), E. Merck 公司 (Darmstadt, Germany) 產品, 純度 $95\sim97\%$ 。

12. 鋁(III)標準溶液[Al(III) atomic absorption standard solution] ,
Sigma-Aldrich 公司 (Milwaukee, WI, USA) 產品 , 濃度 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。
13. 鉻(III)標準溶液[Cr(III) atomic absorption standard solution] ,
Sigma-Aldrich 公司 (Milwaukee, WI, USA) 產品 , 濃度 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。
14. 鈹(II)標準溶液[Be(II) atomic absorption standard solution] ,
Sigma-Aldrich 公司 (Milwaukee, WI, USA) 產品 , 濃度 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。
15. 鐵(III)標準溶液[Fe(III) atomic absorption standard solution] ,
Sigma-Aldrich 公司 (Milwaukee, WI, USA) 產品 , 濃度 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。
16. 鋅(II)標準溶液[Zn(II) atomic absorption standard solution] ,
Sigma-Aldrich 公司 (Milwaukee, WI, USA) 產品 , 濃度 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。
17. 錳(II)標準溶液[Mn(II) atomic absorption standard solution] ,
Sigma-Aldrich 公司 (Milwaukee, WI, USA) 產品 , 濃度 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。
18. 鈷(II)標準溶液[Co(II) atomic absorption standard solution] ,
Sigma-Aldrich 公司 (Milwaukee, WI, USA) 產品 , 濃度 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。
19. 腐質酸 (humic acid) , Aldrich 公司 (Milwaukee, WI, USA) 產品 。
20. 草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; oxalic acid) , E. Merck 公司 (Darmstadt, Germany)
產品 , 純度 $>99.5\%$ 。
21. 檸檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; citric acid) , E. Merck 公司 (Darmstadt, Germany)
產品 , 純度 $>99.5\%$ 。
22. EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Disodium ethylenediamine
tetraacetate) , 島久藥品株事會社 (Osaka, Japan) 產品 。
23. 氮氣 (N_2) , 三福化工公司 (Taichung, Taiwan) 產品 , 純度 99.99% 以
上 。
24. 氫氣 (H_2) , 三福化工公司 (Taichung, Taiwan) 產品 , 純度 99.99% 以
上 。

25. 空氣 (Air)，三福化工公司 (Taichung, Taiwan) 產品，純度 99.99% 以上。
26. 實驗所用的純水是將自來水經軟化與蒸餾後，再經 Barnstead 公司 (Dubuque, IA, USA) NANOpure Diamond Analytical ultrapure water system 處理。
27. 標準參考水樣 (Standard Reference Material 1643e)，NIST (National Institute of Standards and Technology, Washington D.C., USA) 產品。

2.2 儀器裝置

1. 氣相層析儀/火焰光度偵測器系統：

氣相層析儀：Hewlett-Packard 公司 (Palo Alto, CA, USA) 產品，Model 5890 Series II GC 配置火焰光度偵測器 (FPD)；偵測器中光電倍增管前方放置 385 nm long-pass filter，實驗時光電倍增管電壓固定在 -600 伏特。

毛細層析管：J&W 公司 (Folsom, CA, USA) 產品，Model DB-5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm film thickness)，固定相為 95% dimethyl-5% diphenyl polysiloxane。

2. 數位加熱攪拌器：VWR Scientific 公司 (San Francisco, CA, USA) 產品，Model 400 HPS。
3. 過濾薄膜：Titan 公司 (San Diego, CA, USA) 產品，Model 44525-NN，孔隙大小 0.45 μm，直徑 25 mm。
4. 烘箱：Kwang Shen 公司 (Taipei, Taiwan) 產品，Model KS-21。
5. 超音波震盪器：Branson 公司 (Danbury, CT, USA) 產品，Model B1200R-4。
6. 酸鹼度計：ORION 公司 (Boston, USA) 產品，Model-420A。

7. 數據處理：IBM 相容個人電腦配合訊華公司 (Taipei, Taiwan) 的積分軟體 (SISC-LAB Data Station)。
8. 微波爐：夏寶 (SHARP) 股份有限公司 (Thailand) 產品，Model R-350H。本實驗中所使用之微波裝置是由中興大學鄭政峰教授實驗室協助改裝，微波功率為 767 W(100%功率輸出)。
9. 天平：日本電子科學株式會社 (Kyoto, Japan) 產品。
10. 注射針：SGE Scientific (Sydney, Australia) Model 10R, glass barrel i.d., 0.60 mm; needle i.d., 0.11 mm。
11. 液滴微萃取裝置，如圖 2-1 所示。

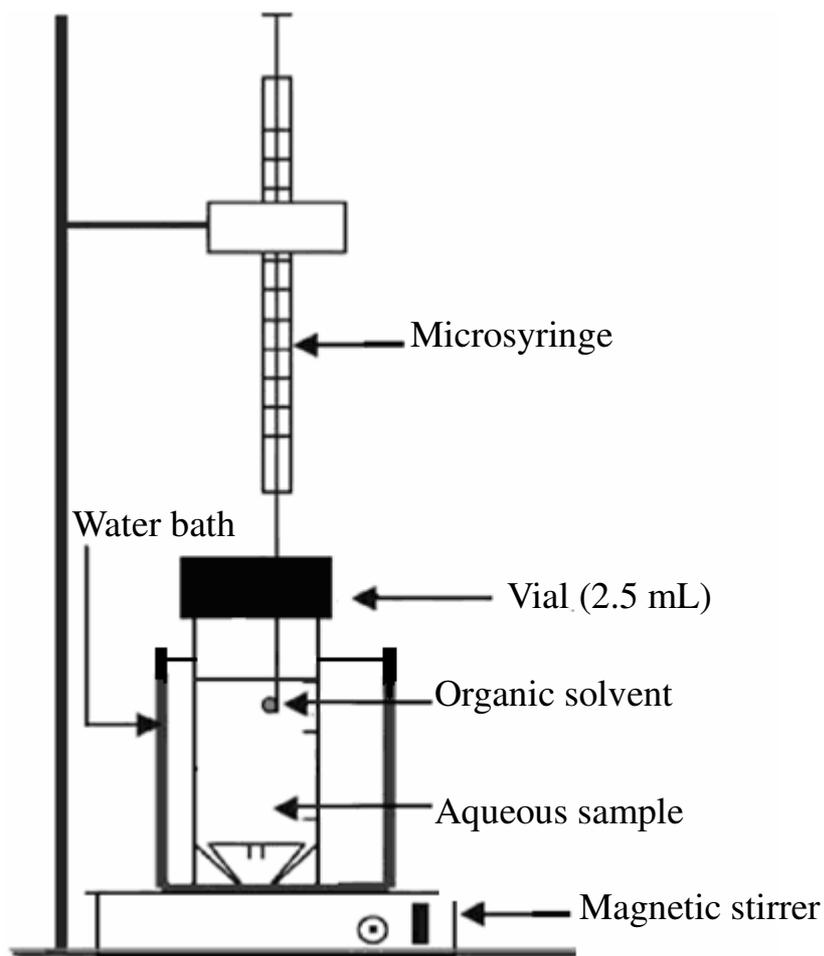


圖 2-1 液滴微萃取裝置

2.3 氣相層析儀條件

表 2-1 氣相層析分離與 FPD 偵測條件

層析管柱	DB-5 (30 m×0.32 mm×0.25 µm film thickness), 塗覆 固定相為 95% dimethyl – 5% diphenyl polysiloxane
注射方式	不分流注射 (splitless)
注射口玻璃襯管	4 mm
注射口溫度	210 °C
分流閥開啟時間	0.6 分鐘
載流氣體流速	氮氣 4 mL/min
層析升溫程式	初溫 80°C, 維持 0.6 分鐘, 再以每分鐘 40°C 升溫至 180°C, 維持 3 分鐘。
偵測器溫度	210 °C
燃燒氣體流速	氮氣 120 mL/min; 空氣 60 mL/min
FPD 偵測器濾鏡	385 nm long-pass filter
光電倍增管電壓	- 600 伏特

2.4 實驗步驟

2.4.1 標準溶液的配製

實驗中所使用各種濃度的 Al^{3+} 水溶液皆由 1000 mg/L Al^{3+} 標準溶液以去離子水稀釋成 100 mg/L，再進一步稀釋成 10 mg/L，得不同濃度之儲備溶液。低濃度之工作溶液再由儲備溶液配製於緩衝溶液中而得。

2.4.2 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 之衍生萃取

Htfa 與鋁的衍生萃取流程見圖 2-2。

2.4.3 NIST 標準參考水樣 1643e 的分析

取 50 mL NIST 水樣，加入 1.23 g 高純度醋酸鈉及 1.49 g 氫氧化鈉將 pH 調整至 4.5~5.0。自其中取水樣 2.5 mL，加入 75 μL 20% methanolic Htfa 後，以 55°C 水浴加熱，在 1200 rpm 轉速下同步衍生液滴萃取 30 分鐘。另取三份 NIST 水樣各 2.5 mL，分別添加 15、25、50 μL 10 ppm Al^{3+} 標準溶液及 Htfa 後，進行衍生萃取。利用標準添加法求出標準參考水樣中的 Al^{3+} 濃度。由於 NIST 水樣是以 0.8 M HNO_3 配製，空白測試以去離子水配製 0.8 M HNO_3 代替 NIST 水樣進行實驗。

2.4.4 河川水的分析

依環保署公告之『河川、湖泊及水庫採樣通則』，於高雄縣鳳山溪大東橋上，以垂吊方式取得溪水，並裝入事先以 5 M HNO_3 浸泡 72 小時的保特瓶中，記錄水溫 (26°C)、氣溫 (29°C)、天氣概況 (陰) 與 pH (6.5~7.0) 值後，將瓶蓋鎖緊再以封口膜包覆瓶蓋四周，冰存 (4°C) 帶回實驗室進行前處理與分析。

取鳳山溪水 500 mL，以 0.8 M 硝酸酸化 24 小時以上，將河水水樣以 0.45 μm 孔徑的濾膜過濾。取出 50 mL 水樣，加入高純度醋酸鈉 1.23g

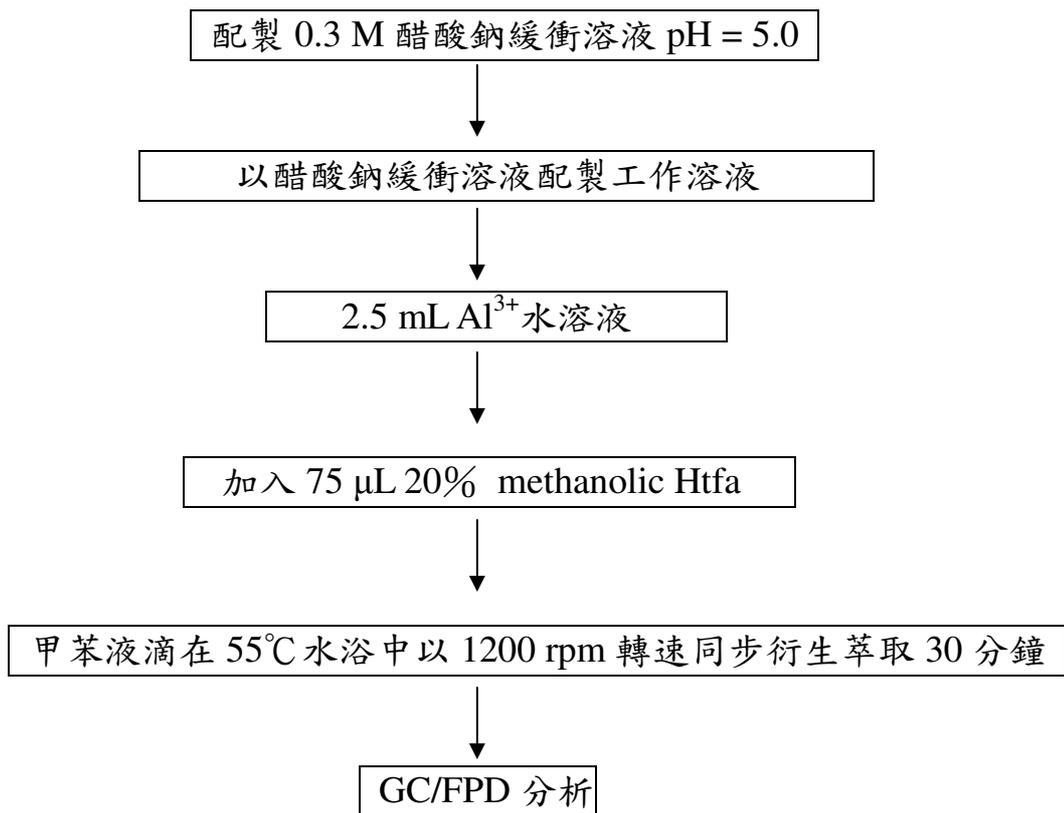


圖 2-2 鋁的衍生萃取流程

及 1.49 g 氫氧化鈉，將 pH 調整至 4.5~5.0。自其中取水樣 2.5 mL，加入 75 μL 20% methanolic Htfa，以 2 μL 甲苯液滴在 55°C 水浴中以 1200 rpm 轉速同步衍生萃取 30 分鐘。另取四份水樣各 2.5 mL，分別添加 10、20、40、60 ppb Al³⁺ 標準溶液，利用標準添加法定量 Al。

2.4.5 污染的控制

進行微量分析時，常會因污染的導入而造成分析結果的誤差，因此實驗流程的污染控制特別重要。本研究中所使用的玻璃容器、塑膠萃取瓶與磁石均以 5 M 硝酸浸泡 72 小時以上，使用前再以去離子水沖洗。