

參、結果與討論

文獻曾報導以 GC 分析金屬鋁時可利用 Htfa 試劑與 Al^{3+} 衍生，再藉 LLE 萃取^[18,19,21]。本研究採用相同衍生劑 Htfa，將鋁衍生成具揮發性 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ ，同時利用 SDME 萃取衍生物後以 GC/FPD 分析。衍生劑 Htfa 在 20°C 微溶於水，沸點約 105~107°C，密度為 1.28 g/cm³，圖 3-1 顯示其結構式與鋁結合之反應式^[53]。圖 3-2 為鋁與 Htfa 反應後所生成之 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 化合物結構^[53]。文獻報導^[27,53]，三價金屬離子與 Htfa 衍生後會產生兩不同極性的 $\text{M}(\text{tfa})_3$ 異構物，但由於 Al^{3+} 與 Htfa 反應後會趨向以較穩定的反式異構物形式存在，且因 trans- $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 與 cis- $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 間轉換的平衡常數非常小，所以在層析圖譜上只會觀察到 trans- $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 的信號峰。這與 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 不同，鉻與 Htfa 反應後會生成兩不同極性的 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 異構物，且異構物的產量比為一定值，順式異構物產量佔總量的 16%，反式異構物佔 84%^[27,53]。

研究過程分成四個部分：鋁的衍生萃取、鋁的定量、干擾及分析方法的應用。當探討鋁的衍生萃取時，以 Al^{3+} 標準溶液進行實驗。

3.1 鋁的衍生萃取

以 SDME 進行水樣中揮發性 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 萃取時，主要考慮的參數包括：樣品溶液的 pH 值、緩衝劑的選擇、衍生時間、衍生劑濃度、溫度的影響、有機溶劑的選擇、液滴的體積、樣品的攪拌速率、SDME 萃取時間、鹽的添加等，以下將針對這些參數逐項討論。

3.1.1 緩衝溶液的選擇與樣品溶液的 pH 值

進行衍生反應時，首先需選擇一適當的緩衝劑與合適的緩衝區間，才能達到完整的衍生與有效的萃取。文獻報導^[28] Htfa 與鋁的衍生反應

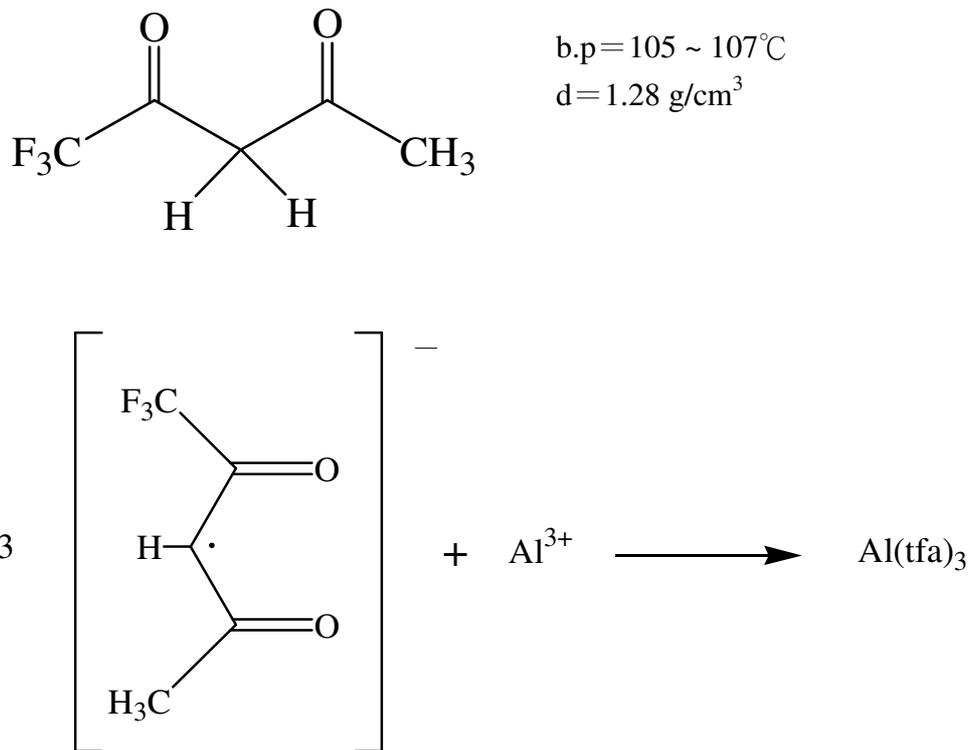


圖 3-1 衍生劑(Htfa)之結構式及其與 Al³⁺ 衍生反應^[53]

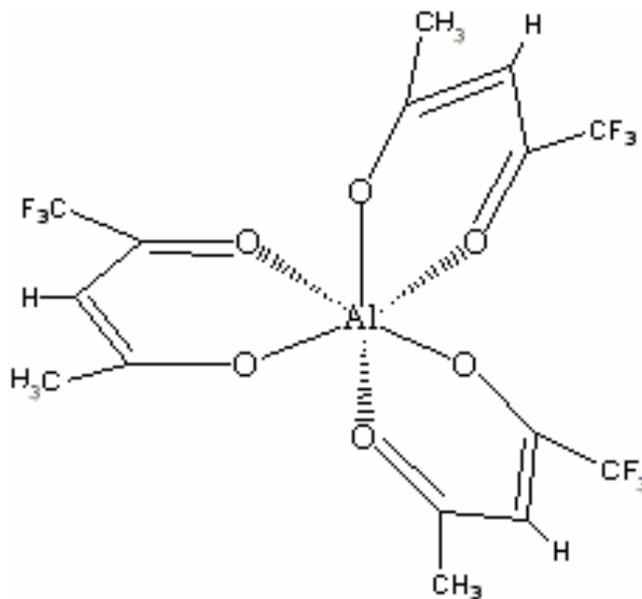


圖 3-2 Al(tfa)₃ 化學結構^[53]

常利用醋酸鈉作為緩衝劑。理論上緩衝劑的最佳緩衝區間為緩衝劑中弱酸之 $pK_a \pm 1$ 的 pH 範圍，醋酸的 $pK_a = 4.78$ ，適合在 $pH = 3.8 \sim 5.8$ 偏酸性區間使用。本研究亦採用醋酸鈉作為緩衝溶液。

pH 值的調整可增加酸或鹼性分析物的萃取效率。在溶劑萃取中，pH 值的調整是為了使分析物在水相中儘量以中性的形式存在，進而增加其轉移至有機相上的量。文獻報導^[24]，利用 LLE 萃取 $Al(tfa)_3$ 時，水相樣品 pH 值在 4.5~5.5 範圍內，回收率可達 99.7%，pH 值低於 4.5 或高於 5.5 皆會造成回收率下降。因此本研究在進行衍生萃取時，利用醋酸鈉將樣品水溶液 pH 調成 5.0。當水樣 pH 為 5.0 時，鋁以 Al^{3+} 、 $[Al(OH)]^{2+}$ 與 $[Al(OH)_2]^+$ 形式存在^[15]，但含量最多的為 Al^{3+} 。

3.1.2 萃取溶劑的選擇

進行 SDME 時，首先需選擇一適當的萃取溶劑。選擇溶劑時依據下列幾點考量^[46,43,52,54]：

- (1) 對分析物 $Al(tfa)_3$ 而言，必須可以溶於萃取溶劑中。
- (2) 所選用的萃取溶劑必須與水不互溶，以避免萃取時因高速攪拌或較長萃取時間而導致液滴溶解。
- (3) 選取萃取溶劑依據“like dissolves like”原則，且提供適合的選擇性和高的萃取效率。
- (4) 萃取溶劑具低毒性。

進行 SDME 常使用的溶劑包括：甲苯 (toluene)、正己烷 (n-hexane)、異辛烷 (isooctane)、環己烷 (cyclohexane)、氯仿 (chloroform) 等^[54-58]，表 3-1 列出幾種常用萃取溶劑的物理性質。在進行頂空萃取時，溶劑必須揮發性較低，以避免在萃取過程中溶劑損失；而在浸入式萃取中，溶劑與水則需有低的互溶性。文獻報導利用 LLE 萃取 $Al(tfa)_3$ 時，常用的

表 3-1 溶劑之物理性質 (20°C) [59]

溶劑	沸點 (°C)	蒸氣壓 (mmHg)	比重	溶解度 (g/100 mL H ₂ O)
n-hexane	69	124	0.659	0.0095
isooctane	99	41	0.692	不溶
cyclohexane	81	95	0.779	<0.1 (at 17°C)
toluene	110.6	22	0.867	0.0526
chloroform	61.7	159	1.498	0.795
benzene	80.1	92.25	0.878	0.18

溶劑包括：氯仿^[22]、甲苯^[25]和苯^[29]。由於正己烷和苯的沸點及比重低，在萃取時容易有氣泡產生，造成萃取失敗。氯仿則是在水中溶解度較高，萃取後溶劑損耗較大，且本身毒性也較高。考量以上因素，本研究採用甲苯當做萃取溶劑，以避免在 SDME 萃取時溶劑的高損耗率和液滴的不穩定。

3.1.3 萃取液滴的體積

SDME 萃取時，液滴懸掛在 GC 注射針斜針尖的末端，如圖3-3所示^[33]。液滴主要受到三個力影響：浮力 ($F_f = V_{tol} \gamma_{wat}$ ，其中 V_{tol} = 甲苯液滴體積， γ_{wat} = 水的密度)、重力 ($F_g = V_{tol} \gamma_{tol}$ ， γ_{tol} = 甲苯液滴的密度) 和附著力 (F_a ，由甲苯表面張力 σ 而來)。假設 σ 為定值，已知 $\gamma_{wat} > \gamma_{tol}$ ，當增加液滴體積 V_{tol} ，使得 $(F_f - F_g) > F_a$ ，便會造成液滴緩慢上升而離開針尖^[33]。雖然懸掛較大的液滴可萃取到較多量的分析物，但在操作時卻必須格外小心；且注入多量的樣品至 GC 分析時會導致寬帶效應 (band broadening)。一般 SDME 的液滴體積都採用 1 ~ 2 μ L，不僅有好的穩

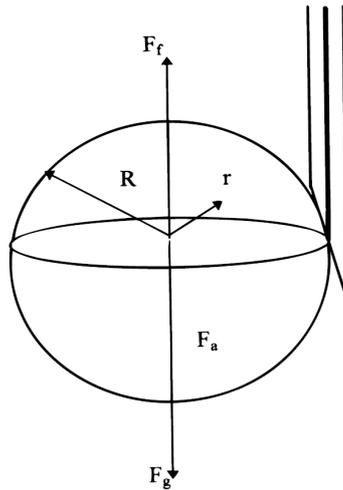


圖 3-3 液滴萃取狀態示意圖^[32]

定性、再現性，且可適用於較高溶液攪拌速率下的萃取^[46]。本研究考慮液滴的穩定性及萃取效率，採用 2 μL 液滴體積進行實驗。

3.1.4 樣品溶液攪拌速率

由於攪拌樣品溶液可產生對流質量傳遞，使得萃取溶劑與樣品溶液能夠連續的進行表面接觸，提高萃取效率^[31]，且加速達到萃取平衡狀態，進而縮短萃取時間，此原理又稱為薄膜理論（Film Theory）^[32,46,44,60]：

$$\beta_{\text{aq}} = D_{\text{aq}} / \delta_{\text{aq}}$$

其中 β_{aq} ：質量傳遞係數

D_{aq} ：分析物在水相的擴散係數

δ_{aq} ：薄膜擴散層厚度

當攪拌速率增加，會減少液滴周圍水相薄膜擴散層厚度（ δ_{aq} ），同時質量傳遞係數（ β_{aq} ）增加，而使得萃取效率增大。但實際操作 SDME 時^[32,49,54,55,57,60]，由於附著於微量注射針尖端之液滴直接暴露於樣品溶液中，萃取時若以較高速率攪拌溶液，將因液滴移動（displacement）或溶解（dissolution）而導致液滴的損耗，影響萃取效率及精密度。此外，在



圖 3-4 針尖前端產生氣泡現象^[32]

高轉速下，亦容易在有機溶劑與針頭的界面產生氣泡，如圖 3-4^[32]，而導致液滴離開針尖。通常需選用適當大小的磁石及轉速來克服這些難題。本研究使用底 0.5 公分高 1 公分的三角磁石，分別以 400、600、800、1000 及 1200 rpm 等 5 種磁石轉速於 2.5 mL 樣品溶液中進行攪拌，探討其對衍生萃取效率的影響，結果如圖 3-5。隨著轉速增加，信號面積明顯增大，但轉速超過 1200 rpm 時，產生液滴在衍生萃取時容易掉落的問題。因此往後的萃取轉速設定為 1200 rpm，不僅可得到高萃取效率亦可有好的精密度（RSD = 3.7%，n = 3）。

3.1.5 Al(tfa)₃ 的衍生溫度

本研究使用 Htfa 衍生劑與溶液中的 Al³⁺ 錯合，形成具揮發性的 Al(tfa)₃。一般二價及三價過渡金屬與 Htfa 的反應速率相當慢，需數小時才能反應完全，但可藉提高溫度來加速反應。文獻曾報導^[61]，鉻與 Htfa 進行衍生時，利用油浴加熱，將溫度控制在 70~90°C 範圍內，可使衍生反應在 10 分鐘內完成，有效縮短反應時間。因此本研究分別以 25、37、45 及 55°C 四種溫度進行衍生，在固定萃取條件下探討溫度對衍生反應的影響，結果如圖 3-6。隨著溫度上升，信號面積並無明顯增大，推測原因為 Al³⁺ 與 Htfa 的衍生反應非常快速，所以不需再額外施加能量來加速反應，且衍生反應所生成的產物很穩定，因此往後的衍生均在室溫下進行，以簡化實驗過程。

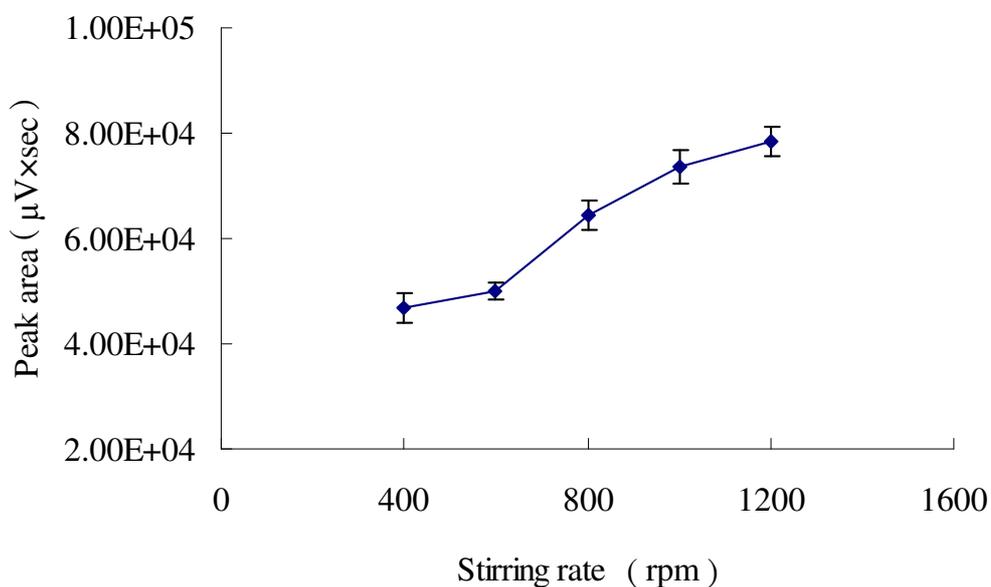


圖 3-5 磁石轉速對 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 訊號面積的影響

1. 緩衝溶液：0.5 M 醋酸鈉，pH = 5.0
2. 樣品：2.5 mL 200 ppb Al^{3+} 水溶液
3. 衍生劑：75 μL 20% methanolic Htfa
4. 萃取模式：SDME
5. 有機液滴體積：2 μL 甲苯
6. 萃取條件：室溫下以 400~1200 rpm 轉速
萃取 15 min

(圖中各點 error bar 是以平均值為中心，上下間距為 \pm standard deviation，n=3)

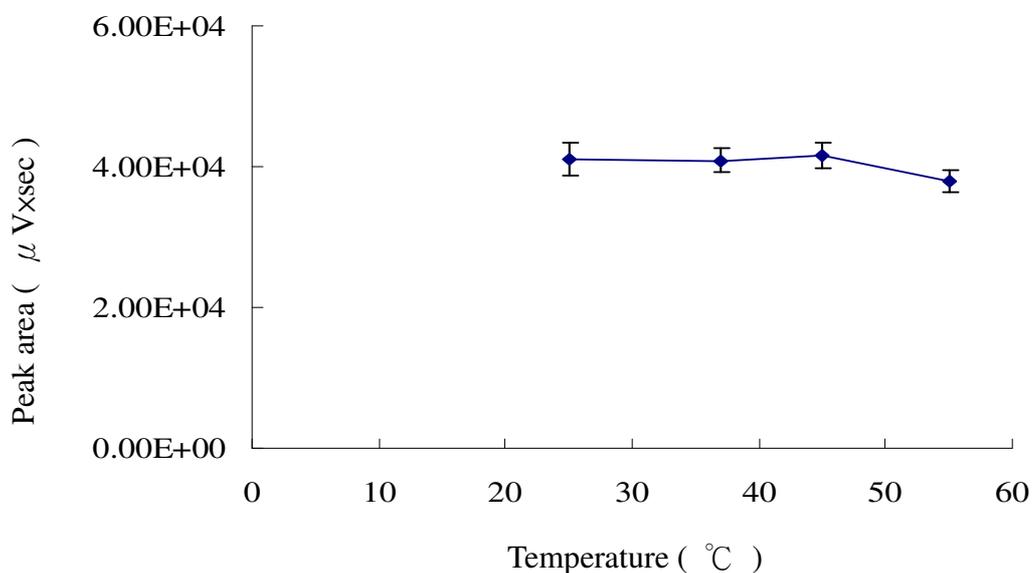


圖 3- 6 衍生溫度對 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 訊號面積的影響

1. 緩衝溶液：0.5 M 醋酸鈉，pH = 5.0
2. 樣品：2.5 mL 200 ppb Al^{3+} 水溶液
3. 衍生劑：75 μL 20% methanolic Htfa
4. 萃取模式：SDME
5. 有機液滴體積：2 μL 甲苯
6. 條件：25~55 $^{\circ}\text{C}$ 中以 1000 rpm 轉速衍生 10 min，
萃取 10 min

(圖中各點 error bar 是以平均值為中心，上下間距為 \pm standard deviation，n=3)

3.1.6 衍生劑濃度

鋁的衍生反應式為： $\text{Al}^{3+} + 3\text{Htfa} \rightarrow \text{Al}(\text{tfa})_3 + 3\text{H}^+$ 。因 Htfa 衍生劑水溶性差，不易均勻分佈於樣品水溶液中，所以需預先將 Htfa 配製於甲醇中再加入樣品水溶液，來改善不均勻的現象。估計為達完全反應，Htfa 的莫耳數至少需為分析物 Al^{3+} 的三倍以上，因此在水溶液中進行衍生時添加過量衍生劑以確保衍生完全。本實驗以甲醇配製體積百分比為 10%、15%、20%、25%、30% 五種濃度衍生劑，探討衍生劑濃度對 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 信號面積的影響，結果顯示於圖 3-7。當濃度為 10~20% 時，訊號面積隨濃度增大明顯上升，而在 20% 之後，信號面積增加趨勢趨於平緩，推測可能原因為衍生劑已無法完全溶於水溶液樣品中，導致訊號面積不再上升。本研究也曾嘗試直接以 2 μL Htfa 作為萃取溶劑，進行 SDME 同步衍生萃取及 GC/FPD 分析，所得層析圖譜如圖 3-8 (A)，圖中約 3.1 分鐘出現分析物 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 之訊號。圖 3-8(B) 為以 2 μL 甲苯液滴萃取 2.5 mL 200 ppb Al^{3+} 水溶液添加 75 μL 20% methanolic Htfa 所得之層析圖譜。比較圖 3-8 (A) 與 (B)，可知在一定時間內圖 (A) 的 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 訊號小於圖 (B) 的 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 訊號，推測原因可能是以 2 μL Htfa 作為萃取溶劑其接觸表面積太小，導致衍生反應不完全，無法使訊號面積有效增大。因此選擇 20% methanolic Htfa 作為往後實驗添加的衍生劑濃度。

3.1.7 衍生時間

由 3.1.5 節中的實驗結果可知溫度對 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 的衍生反應並無明顯影響。早期文獻報導^[62]，以 LLE 進行金屬與 Htfa 的衍生與萃取時，時間直接影響反應的完全性，也影響到信號面積。因此本研究使用 Htfa 衍生劑與溶液中的 Al^{3+} 錯合，在室溫下進一步探討反應時間對衍生效率的影響。圖 3-9 為在固定萃取條件下 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 信號面積對衍生時間關係圖，從

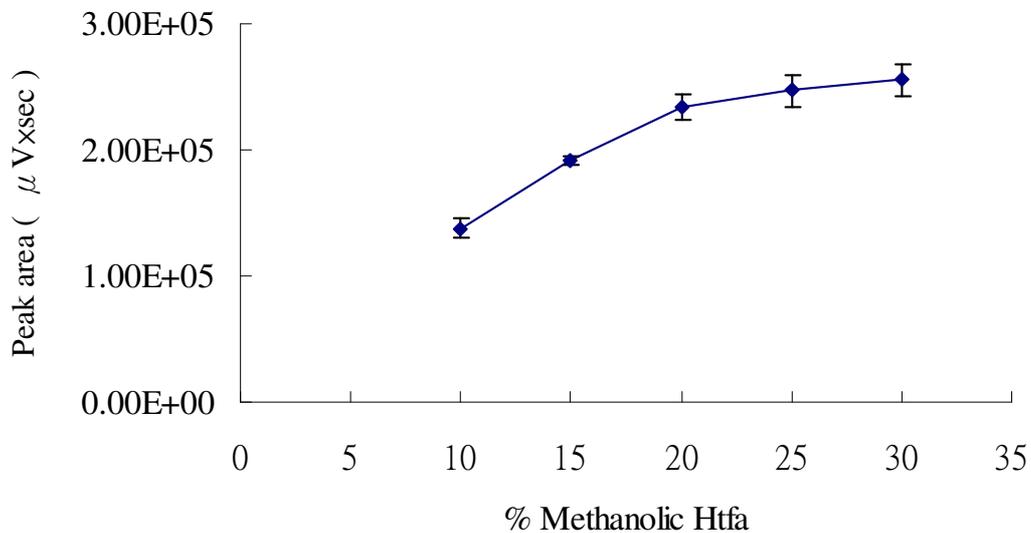


圖 3- 7 衍生劑濃度對 Al(tfa)₃ 訊號面積的影響

1. 緩衝溶液：0.5 M 醋酸鈉，pH = 5.0
2. 樣品：2.5 mL 200 ppb Al³⁺水溶液
3. 衍生劑體積：75 μL
4. 萃取模式：SDME
5. 有機液滴體積：2 μL 甲苯
6. 萃取條件：室溫下以 1000 rpm 轉速衍生萃取 50 min

(圖中各點 error bar 是以平均值為中心，上下間距為 ± standard deviation，n=3)

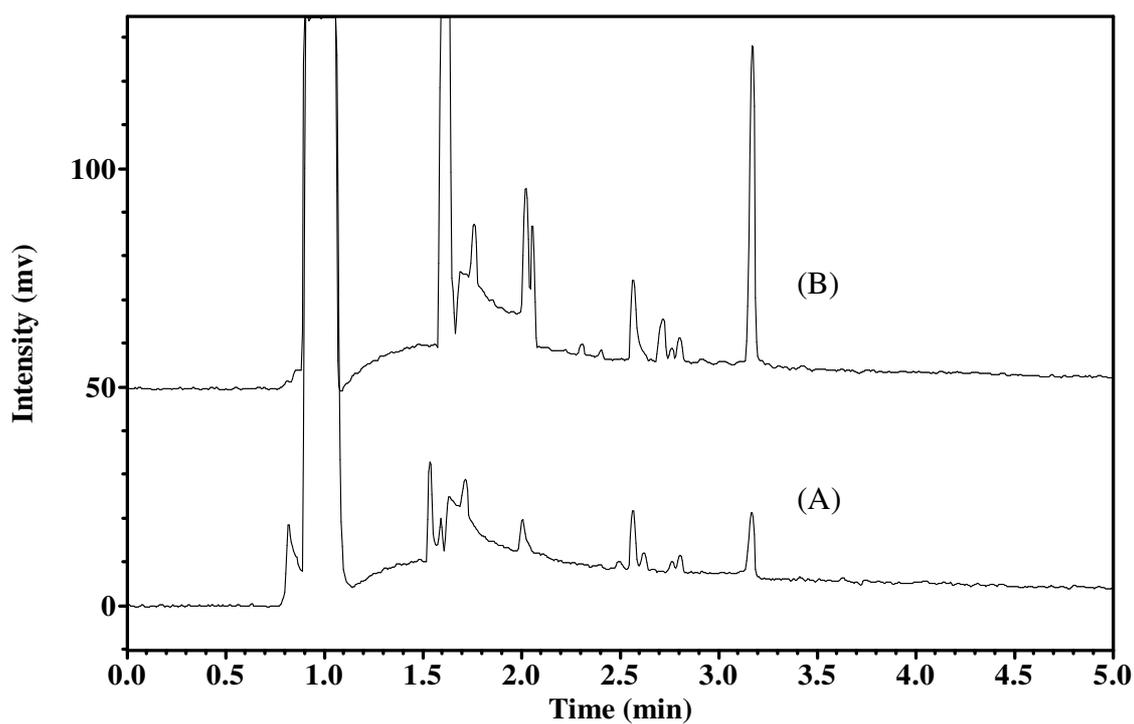


圖 3-8 液滴同步衍生萃取 Al^{3+} 之層析圖譜

1. 緩衝溶液：0.5 M 醋酸鈉，pH = 5.0
2. 樣品：2.5 mL 200 ppb Al^{3+} 水溶液
3. 萃取模式：SDME
4. 條件：室溫下以 1000 rpm 轉速衍生萃取 30 min
5. 萃取液滴：
 - (A) 2 μL Htfa
 - (B) 2 μL 甲苯

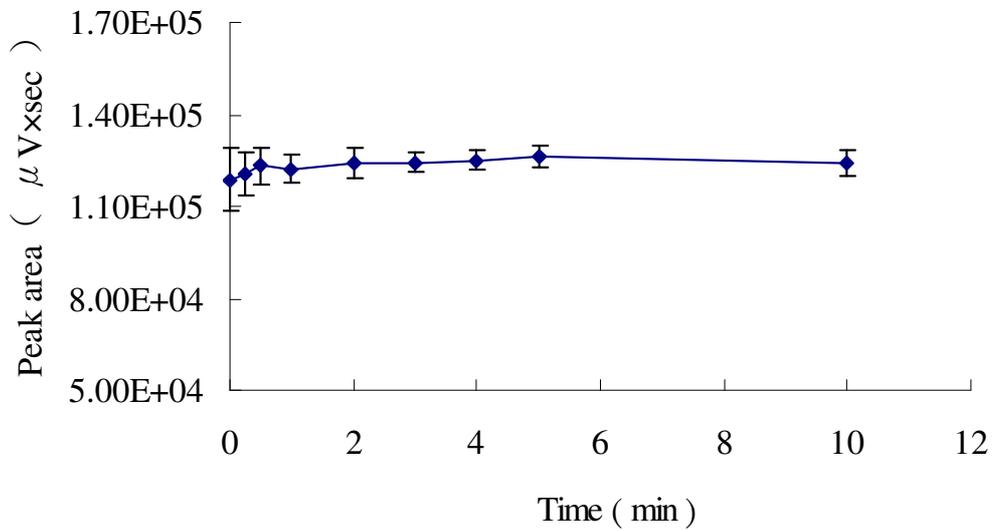


圖 3-9 衍生時間對 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 訊號面積的影響

1. 緩衝溶液：0.5 M 醋酸鈉，pH = 5.0
2. 樣品：2.5 mL 200 ppb Al^{3+} 水溶液
3. 衍生劑：75 μL 20% methanolic Htfa
4. 萃取模式：SDME
5. 有機液滴體積：2 μL 甲苯
6. 萃取條件：室溫下以 1000 rpm 轉速萃取 30 min

圖中可發現信號面積在 0 至 10 分鐘衍生時間範圍內呈現幾乎平緩的狀態，顯示衍生反應在極短時間內就能完成，推測原因為鋁原子有空的 3d 軌域，易與能提供電子的配位基形成穩定化合物。因此往後實驗進行同步衍生 SDME 萃取，以縮短實驗時間。

3.1.8 同步衍生萃取溫度

分子在溶液中的運動隨溫度的改變而有不同，在不同溫度下，分析物於有機液滴中的溶解度亦不同，因此也間接影響到萃取效率。萃取過程中，溫度高低的影響可由動力學與熱力學兩部分加以考量。在未達平衡前是由動力學因素控制分析物萃取的量，溫度上升會造成水相薄膜擴散層厚度 (δ_{aq}) 減少和增加質量傳遞係數 (β_{aq})^[31]，且由於分子動能增加，加快了平衡速率，縮短平衡時間，所以在固定的萃取時間下較高的溫度可以達到較好的萃取效率^[60]。但溫度太高也會使得有機溶劑液滴更容易溶解損失，降低萃取的再現性^[63,64]。本研究在探討溫度對同步衍生萃取效率之影響時，比較微波加熱與傳統水浴加熱兩種方式的差異。

傳統水浴加熱方式由於液體表面的蒸發和對流梯度的出現，僅有少部份接觸容器壁的液體和容器會有相同溫度，所以傳統的水浴加熱法僅會造成少部份液體在瞬間達到沸點。不同於一般傳統加熱方式，微波加熱是藉著離子傳導和偶極轉動，將能量傳給溶液，所以微波加熱液體時，加熱是內外一起發生的，加熱將貫穿整個液體，液體的溫度比周圍環境（如器壁、液體上部的氣體等）的溫度高很多，液體的沸騰中心數量要比傳統加熱方式多很多。

首先探討利用微波加熱方式進行 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 的同步衍生萃取，希望藉由微波加熱加速溶液中分子的運動，進而縮短反應時間，簡化實驗過程。取 2.5 mL 含 0.2 ppm Al^{3+} (pH=5) 水溶液，在其中加入 75 μL 含 20% Htfa

的甲醇溶液，立即使用 2 μL 甲苯液滴直接進行同步衍生與萃取，觀察微波加熱時間對 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 信號面積的影響。研究中固定微波功率（767 W）及攪拌速率（700 rpm），結果顯示於圖 3-10。由圖中可看出信號面積隨微波時間的增加而增大，但微波時間達到 120 秒（樣品水溫在微波結束後約為 46°C ）時，液滴極易掉落，導致實驗再現性與精密度不佳（ $\text{RSD} = 8.4\%$ ， $n=3$ ），所以無法再增長微波時間。

改用傳統水浴加熱方式進行同步衍生與萃取，時間固定為 15 分鐘，將水浴溫度控制在 $15\sim 65^\circ\text{C}$ ，結果顯示於圖 3-11。 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 信號面積隨水浴溫度快速增加，但當溫度增高至 65°C 時，其標準偏差值明顯增大（ $\text{RSD} = 5.2\%$ ， $n=3$ ），顯示溫度太高導致液滴的不穩定或損失。若將衍生萃取的溫度設定為 55°C ，不僅可得到高的萃取效率亦可有好的精密度

（ $\text{RSD} = 3.4$ ， $n=3$ ）。比較圖 3-10 與圖 3-11，可發現相同溫度下微波加熱所得訊號面積通常小於傳統水浴加熱，且微波加熱時間也無法如傳統水浴加熱般的增長。圖 3-12(A)與(B)是分別利用微波加熱及傳統水浴加熱方式進行同步衍生 SDME 萃取 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 所得的層析圖譜，3.1 分鐘處出現分析物 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 之訊號。雖然微波加熱能貫穿整個液體，使溶液溫度快速均勻分佈，但由於微波加熱是藉著離子傳導與偶極轉動方式傳遞能量，分子運動劇烈，易造成實驗過程中液滴的掉落。為確保液滴在萃取時的穩定性及實驗結果的再現性，仍選擇以傳統水浴作為後續實驗的加熱方式。

3.1.9 衍生萃取時間

SDME 是一種平衡萃取的方法^[46,44,57]，萃取時分析物在水相和有機液滴之間進行分配，當到達平衡時具有最大的萃取效率。但長時間的萃取卻易造成溶劑液滴的溶解，導致分析的準確性和精密度降低。在定量分析時，若達到平衡所需時間太長，萃取並非必須在平衡狀態下進行，

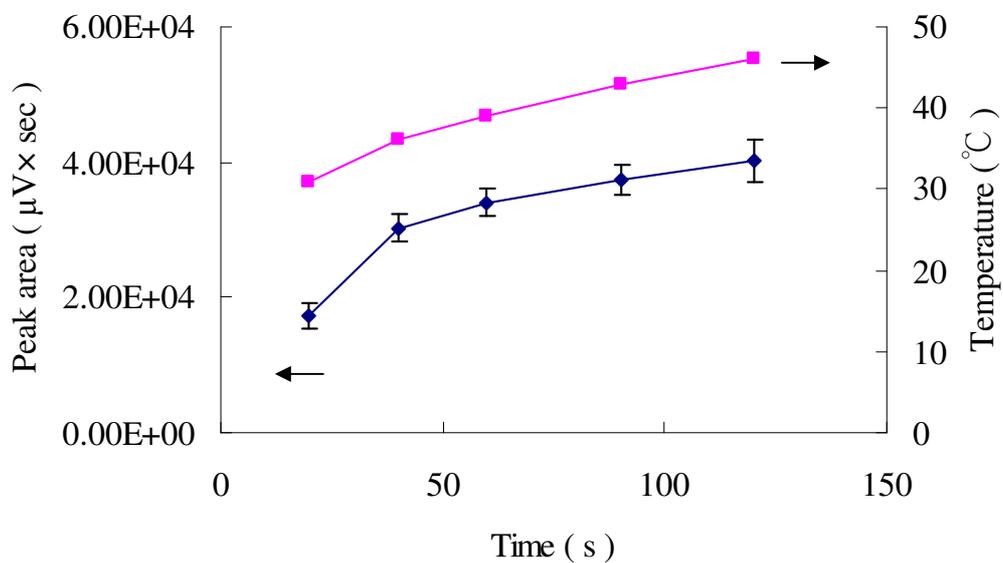


圖 3- 10 微波加熱時間對 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 訊號面積的影響

1. 緩衝溶液：0.5 M 醋酸鈉，pH = 5.0
2. 樣品：2.5 mL 200 ppb Al^{3+} 水溶液
3. 衍生劑：75 μL 20% methanolic Htfa
4. 萃取模式：SDME
5. 有機液滴體積：2 μL 甲苯
6. 條件：700 rpm 轉速衍生萃取 20~120 s

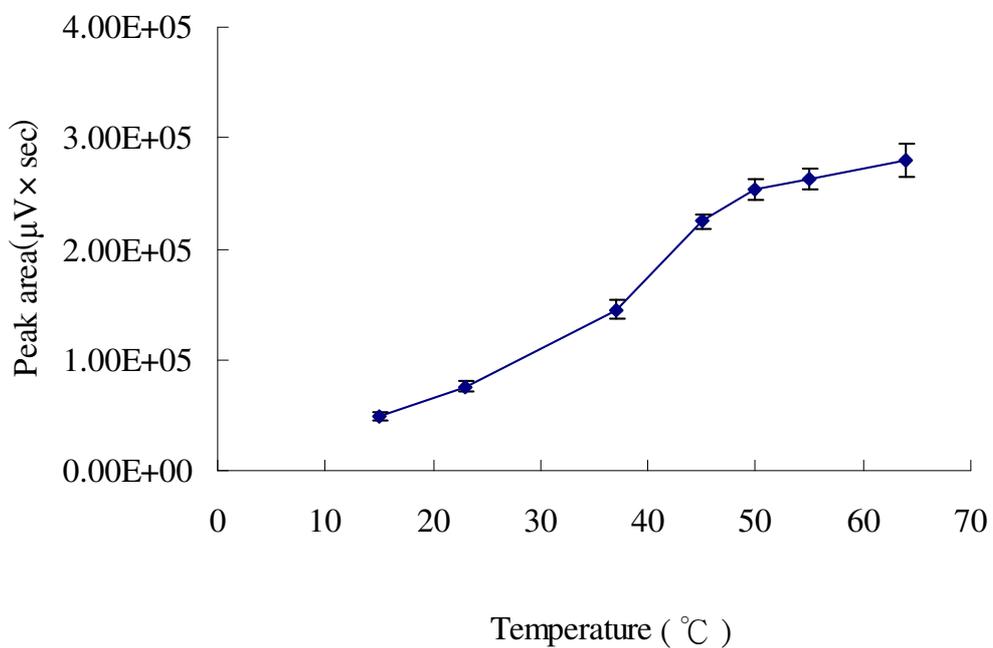


圖 3- 11 溫度對 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 訊號面積的影響

1. 緩衝溶液：0.5 M 醋酸鈉，pH = 5.0
2. 樣品：2.5 mL 200 ppb Al^{3+} 水溶液
3. 衍生劑：75 μL 20% methanolic Htfa
4. 萃取模式：SDME
5. 有機液滴體積：2 μL 甲苯
6. 萃取條件：1200 rpm 轉速萃取 15 min

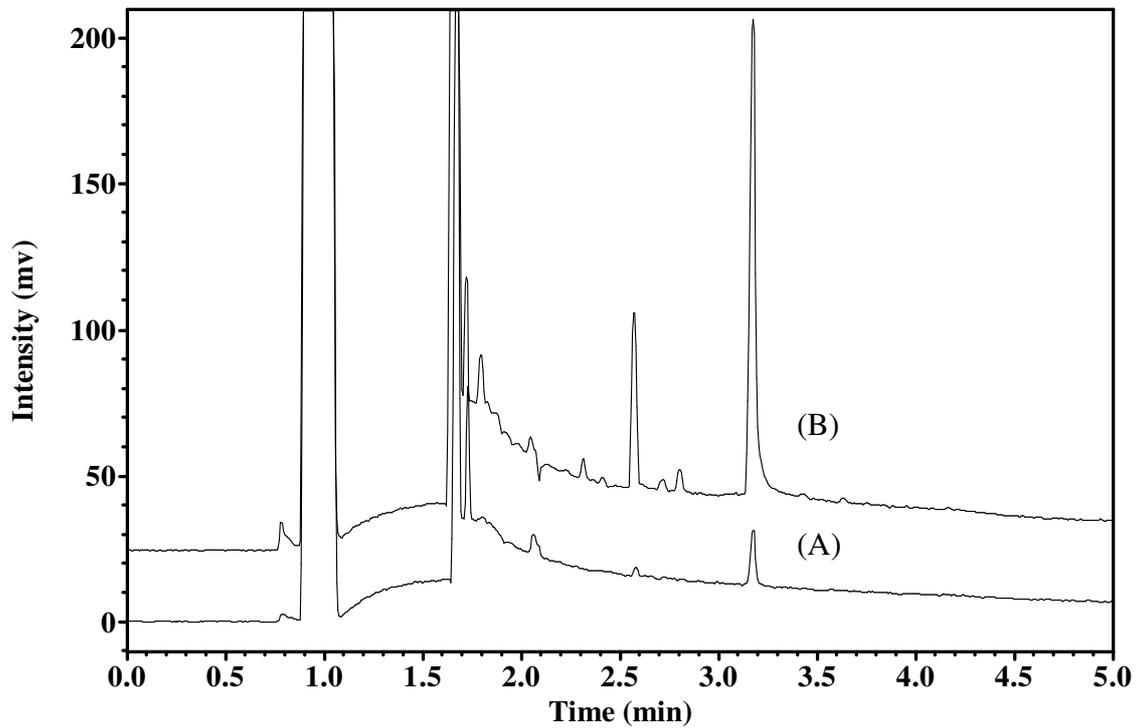


圖 3- 12 液滴同步衍生萃取 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 之層析圖譜

1. 緩衝溶液：0.5 M 醋酸鈉，pH = 5.0
2. 樣品：2.5 mL 200 ppb Al^{3+} 水溶液
3. 衍生劑：75 μL 20% methanolic Htfa
4. 萃取模式：SDME
5. 有機液滴體積：2 μL 甲苯
6. 條件：(A) 微波加熱衍生萃取 2 min

(B) 傳統水浴加熱衍生萃取 15 min

挑選分析再現性佳的萃取時間亦是可行的^[33]

本研究使用 2 μL 甲苯液滴配合水浴加熱方式進行同步衍生與萃取，探討衍生萃取時間由 15 ~ 50 分鐘對 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 萃取效率的影響，結果顯示於圖 3-13。由圖可明顯看到在 30 分鐘前，信號面積隨時間快速增加，而在 30 分鐘之後，信號面積增加的趨勢較為緩慢，顯示逐漸接近平衡。當萃取 50 分鐘時，其標準偏差值明顯較大，顯示長時間萃取導致液滴的不穩定及損失。由於 50 分鐘以上的平衡時間太長，可將萃取時間設定在未達平衡前一個萃取穩定且精密度較好的時間。萃取 30、40 及 50 分鐘所得的精密度分別為 3.7%、4.1% 和 5.9% ($n = 3$)。萃取 40 與 50 分鐘雖然有較好的萃取效率，但液滴的穩定性不佳，因此選擇 30 分鐘作為後續實驗的萃取時間，不僅可獲得不錯的萃取效率，也避免長時間萃取時溶劑液滴的溶解或掉落的可能。

3.1.10 鹽類的添加

液相萃取時在水樣中添加鹽類常會產生鹽析效應 (salting-out effect) 以提高萃取效率，普遍應用於 SPME 與 LLE。一般添加鹽類主要是減少分析物在水相樣品中的溶解度與提高分析物分配 (partitioning) 進入 SPME 纖維或有機相 (LLE) 中。但實際上，根據分析物本身的特性，添加鹽類對萃取效率的影響可能為增加^[44,65]、減少^[60,66]或沒有影響^[25,59]。在 SDME 中，萃取效率常會隨著水樣中離子強度的增加而降低，原因可能是水溶液中添加鹽後，除了鹽析效應外，還有第二種效應存在，此效應可能改變水相和有機液滴相間質量交換薄膜層 (或稱為能士特擴散薄膜; Nernst diffusion film) 的物理性質，使得分析物進入有機相中的擴散速率降低^[48,54]。換言之，隨著鹽類濃度的增加，水溶液中分析物擴散進入液滴變得困難。此種效應對於極性高的分析物萃取效率影響不明顯，但對於極性低的分析物會造成萃取效率的降低。

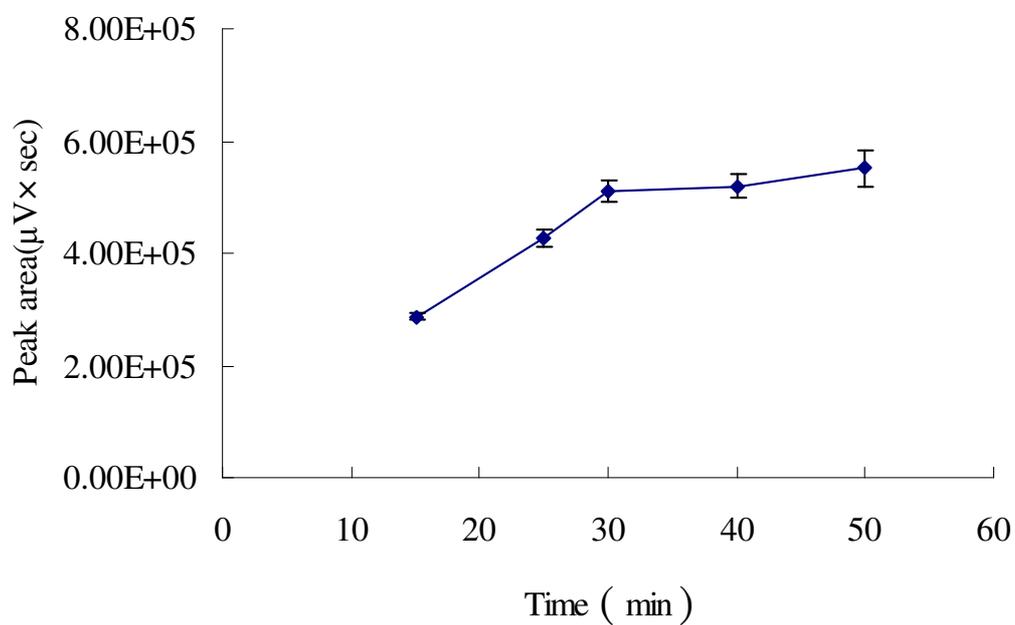


圖 3- 13 衍生萃取時間對 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 訊號面積的影響

1. 緩衝溶液：0.5 M 醋酸鈉，pH = 5.0
2. 樣品：2.5 mL 200 ppb Al^{3+} 水溶液
3. 衍生劑：75 μL 20% methanolic Htfa
4. 萃取模式：SDME
5. 有機液滴體積：2 μL 甲苯
6. 條件：55 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下以 1200 rpm 轉速萃取
15~50 min

本研究先對水樣中緩衝液濃度進行探討，分別配製 0.1、0.3 與 0.5 M 三種濃度的醋酸鈉緩衝液進行實驗。結果發現三種濃度所得的訊號面積差異不大，但 0.1 M 緩衝液可能因為離子濃度較小，使得緩衝效果不好，導致訊號再現性不佳，因此選用 0.3 M 為往後實驗的緩衝液濃度。為探討鹽類對萃取效率的影響，分別添加氯化鈉濃度為 0 (不添加)、0.2、1、2 及 2.5 M 至 50 ppb Al^{3+} 樣品溶液。圖 3-14 顯示，隨著鹽類濃度的增加，萃取效率急遽的下降。由於 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 為非極性的化合物，當氯化鈉的濃度增加，其擴散至有機液滴的速率減慢，使得萃取效率不佳，所以往後的研究進行 SDME 時均不添加鹽類。

綜合以上各項實驗結果，同步衍生與萃取 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 的最佳條件列於表 3-2。

3.2 定量、干擾及分析方法的應用

3.2.1 分析檢量線與偵測極限

本研究採用同步衍生 SDME 萃取，將 3 ~ 300 ppb Al^{3+} 標準溶液分別配製於 0.3 M 醋酸鈉緩衝溶液 (pH = 5.0) 中，每個濃度重複三次實驗，在最佳條件下進行檢量線的製作。以 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 信號面積對 Al^{3+} 濃度作圖，結果如圖 3-15。在 3 ~ 300 ppb 的濃度範圍內，所得的線性方程式為 $y = 2092(\pm 11)x + 642(\pm 232)$ ($n = 6$)，線性相關係數為 $r = 0.9996$ 。

鋁的濃度偵測極限可由信號雜訊比等於 3 (S/N=3) 估計。將低濃度 3 ppb Al^{3+} 樣品溶液經衍生萃取及 GC/FPD 分析，所得之層析圖譜顯示於圖 3-16。圖 3-16(A) 為空白溶液經衍生萃取後之層析圖譜，在 3 分鐘前為溶劑與衍生劑產生的背景訊號。圖 3-16 (B) 約 3.1 分鐘處則出現分析物 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 之信號。以分析物之信號高度對雜訊比等於 3 推算 Al^{3+} 之偵測極限為 2 ppb。

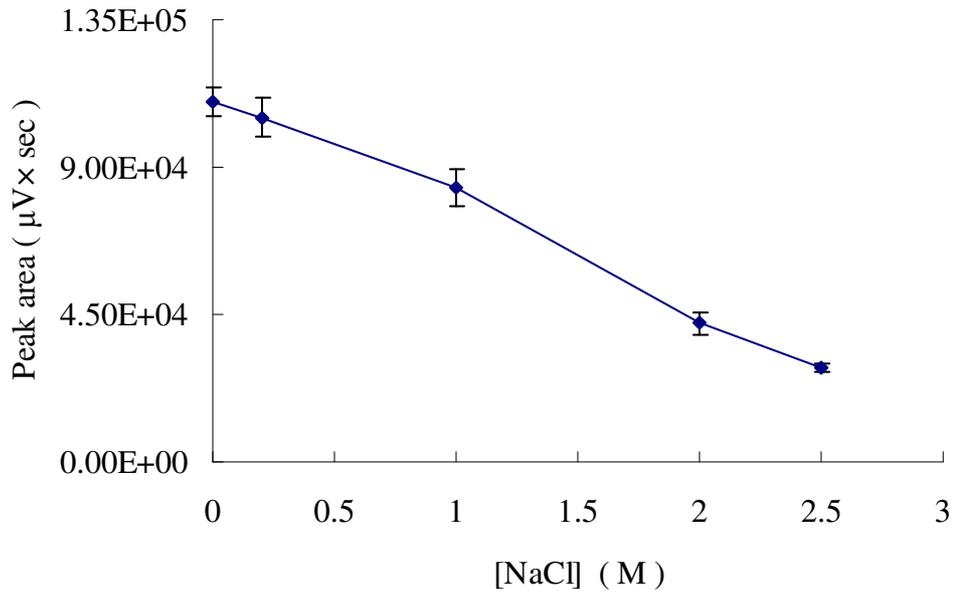


圖 3- 14 水樣中添加氯化鈉濃度對 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 訊號面積的影響

1. 緩衝溶液：0.3 M 醋酸鈉，pH = 5.0
2. 樣品：2.5 mL 50 ppb Al^{3+} 水溶液
3. 衍生劑：75 μL 20% methanolic Htfa
4. 萃取模式：SDME
5. 有機液滴體積：2 μL 甲苯
6. 萃取條件：55°C 水浴下以 1200 rpm 轉速萃取 30 min

表 3-2 同步衍生萃取最佳條件

有機溶劑液滴	2 μ L 甲苯
緩衝溶液	0.3 M 醋酸鈉緩衝溶液
溶液 pH	pH = 5.0
衍生劑用量	75 μ L 20% methanolic Htfa
樣品溶液體積	2.5 mL
攪拌速率	1200 rpm
衍生萃取溫度	55 $^{\circ}$ C 水浴加熱
衍生萃取時間	30 分鐘
鹽類添加	不添加

3.2.2 干擾的探討與克服

在分析真實樣品前需先考慮樣品基質中可能存在的干擾，並且加以消除，才可得到準確的分析結果。然而真實樣品的基質一般相當複雜，無法一一探討，本研究僅根據文獻中提到可與 Htfa 衍生劑產生反應的金屬元素及常見且容易與鋁結合的陰離子進行干擾的探討。

1963 年 Robert^[53]以 Htfa 與三價金屬(鉻、鈷、錳、鐵、鋁、銻、鎳、銻、銻、銻)合成 $M(tfa)_3$ 配位化合物，並就其結構進行分析。文獻中亦曾報導利用 Htfa 衍生隕石^[67]及水樣^[68]中的鈹，以及海水中的鉻^[69]，分別以苯和甲苯溶劑萃取衍生產物 $Be(tfa)_2$ 、 $Cr(tfa)_3$ ，再利用 GC/ECD 分析。Measures^[25]曾利用 EDTA 錯合 Fe^{3+} 以避免 Fe^{3+} 與 Htfa 形成不穩定的 $Fe(tfa)_3$ 。Mugo^[69]亦曾報導以甲苯萃取海水中與 Htfa 衍生的 $Cr(tfa)_3$ ，當利用 GC/ECD 分析時，在 $Cr(tfa)_3$ 的信號前會出現 $Al(tfa)_3$ 的信號。本實驗室學長姐^[70,71]

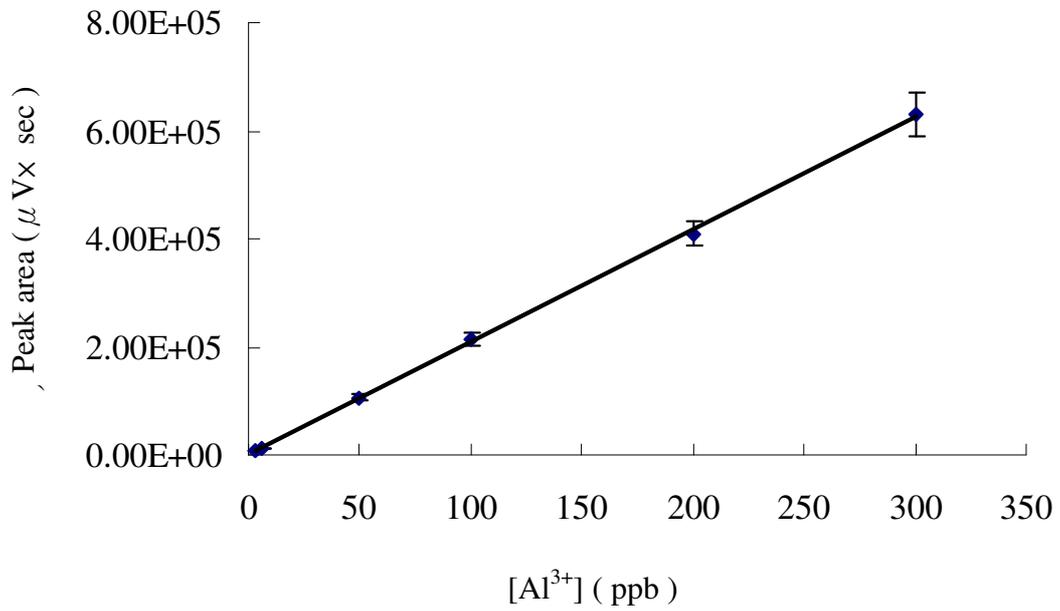


圖 3-15 Al³⁺之分析檢量線

濃度範圍：3 ~ 300 ppb (n = 6)

實驗條件：依表 3-2 最佳衍生萃取條件及表 2 最佳
GC/FPD 分析條件

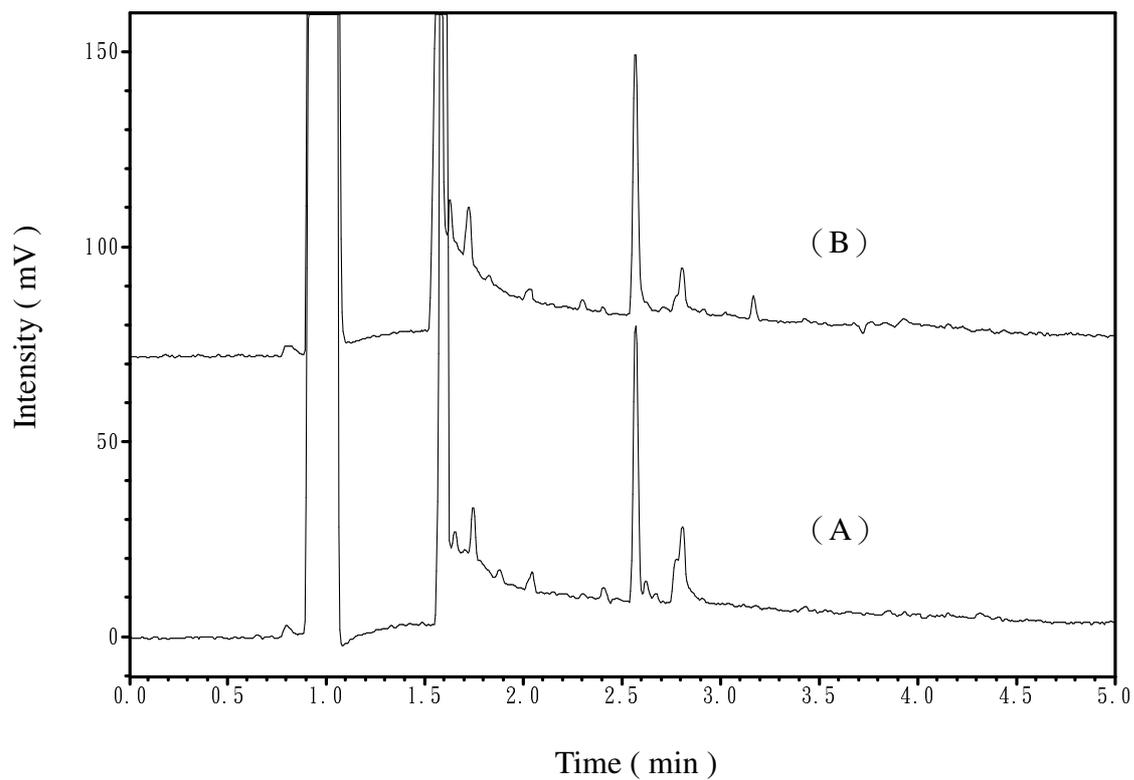


圖 3-16 低濃度 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 之層析圖譜

1. 緩衝溶液：0.3 M 醋酸鈉，pH = 5.0
2. 樣品：2.5 mL (A) 空白
(B) 3 ppb Al^{3+} 標準溶液
3. 衍生劑：75 μL 20% methanolic Htfa
4. 萃取模式：SDME
5. 有機液滴體積：2 μL 甲苯
6. 條件：55°C 水浴下以 1200 rpm 轉速衍生萃取 30 min

亦曾針對以下金屬離子： Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Be^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 及 Fe^{3+} 在最佳條件下進行 Htfa 衍生及 SPME 與 SDME 萃取，再以 GC/FPD 分析，結果顯示以 SPME 與 SDME 進行萃取時，在 GC/FPD 層析圖譜上只觀察到鉻的訊號出現，可能是 SPME 與 SDME 萃取其他金屬衍生物的效率不佳，或是使用 385 nm long-pass filter 情況下 FPD 觀察不到干擾元素的放射光。

在本研究中其他金屬可能造成的干擾包括：

- (1) 干擾金屬消耗溶液中加入的衍生劑，降低 Al^{3+} 衍生的效率。
- (2) 進行 SDME 時，呈中性的其他金屬衍生物也一併被萃取，減低了 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 的萃取效率，造成信號下降。

因此，在探討金屬陽離子干擾時，選擇可能會消耗 Htfa 的金屬離子，如： Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Be^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 及 Fe^{3+} ，觀察其對 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 的信號大小影響。

除了金屬陽離子外，自然界中也存在許多易與鋁結合的無機陰離子及有機配位體。根據文獻^[69]報導容易造成干擾的無機陰離子有 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 F^- ；有機配位體為草酸、檸檬酸、EDTA 及腐質酸。因此本研究也針對上述七種物質進行干擾測試。

將干擾金屬陽離子、無機陰離子及有機配位體分別添加在高於 20 ppb Al^{3+} 1~25 倍的濃度範圍下(0.02 ~ 0.5 ppm)，觀察 20 ppb $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 信號面積的改變。圖 3-17 和 3-18 分別顯示六種金屬與七種配位體對 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 信號的影響。在 1~25 倍的干擾物濃度範圍內，除了 Cr^{3+} 、腐質酸與 EDTA 會明顯造成 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 信號面積下降之外，其餘干擾影響皆小於 15%。根據 AOAC (Association of Official Analytical Chemists) ^[72] 的 PVM (Peer-Verified Method) 評估樣品濃度與回收率間的關係，當樣品濃度為 20 ppb 時，合理的回收率容許範圍介於 80%與 110%

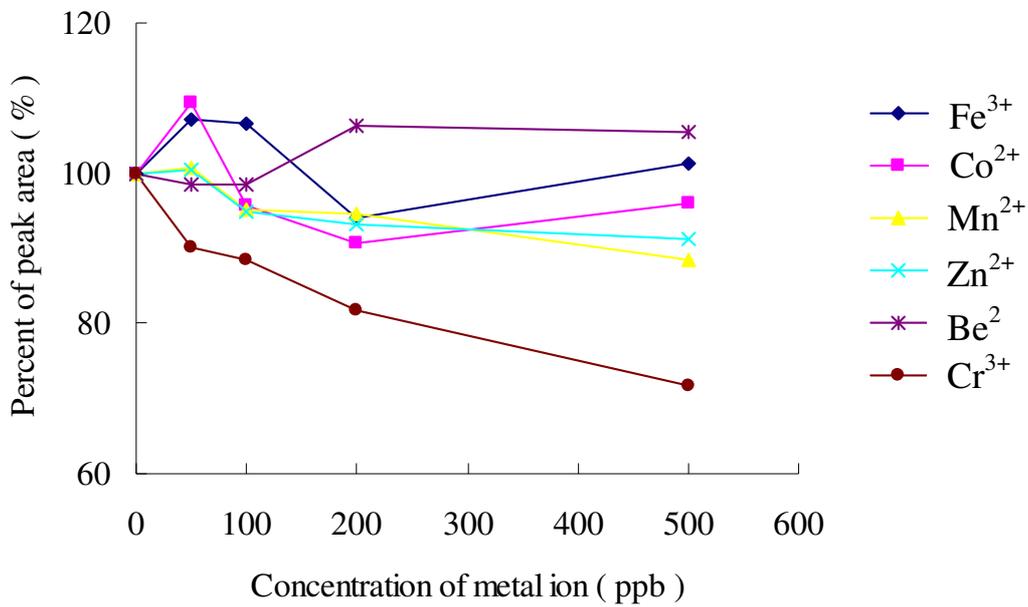


圖 3-17 金屬離子對 Al(tfa)₃ 信號之影響

1. 緩衝溶液：0.3 M 醋酸鈉，pH = 5.0
2. 樣品：2.5 mL 20 ppb Al³⁺ 分別添加不同金屬及 75 μL 20% methanolic Htfa
3. 萃取模式：SDME
4. 有機液滴體積：2 μL 甲苯
5. 萃取條件：55°C 水浴下以 1200 rpm 轉速萃取 30 min

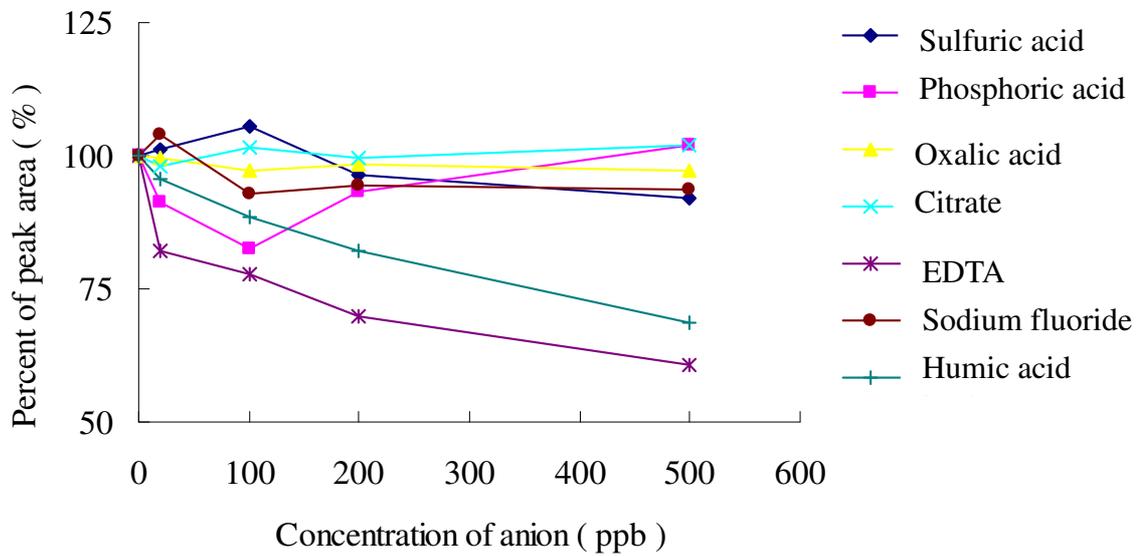


圖 3-18 陰離子對 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 信號之影響

1. 緩衝溶液：0.3 M 醋酸鈉，pH = 5.0
2. 樣品：2.5 mL 20 ppb Al^{3+} 分別添加不同陰離子及 75 μL
20% methanolic Htfa
3. 萃取模式：SDME
4. 有機液滴體積：2 μL 甲苯
5. 萃取條件：55°C 水浴下以 1200 rpm 轉速萃取 30 min

之間。本分析方法所得信號面積均介於此範圍內，表示當上述干擾物濃度不超過樣品濃度的 25 倍時，對本分析方法無明顯的影響。

探討金屬離子對 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 信號大小影響時，發現當 Cr^{3+} 濃度增加到 500 ppb 會導致 20 ppb $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 信號衰減 28%。 Cr^{3+} 在高濃度造成 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 信號面積的衰減，主要原因可能是鉻消耗溶液中之 Htfa 衍生劑量而降低 Al^{3+} 衍生的效率。嘗試增加衍生劑量至 150 μL ，希望藉由衍生劑量的增加，解決金屬陽離子對衍生劑的競爭所造成分析物訊號下降的現象。實驗結果發現，隨著衍生劑量的增加反而使分析物訊號下降，目前原因不明，往後需再針對干擾的解決進行探討。陰離子方面，根據文獻報導^[15]， F^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 及草酸則需濃度大於鋁的 100 倍以上才會有明顯的影響。至於極易與鋁結合的 EDTA 與腐質酸則可藉由其他物質（例如：鐵）的加入來與干擾物結合，而避免與鋁產生反應，防止 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 的訊號下降。

3.2.3 分析方法的應用

為測試本方法的正確性，嘗試分析 NIST 1643e 標準參考水樣中的鋁，樣品前處理及分析步驟見實驗部分第 2.4.3 節。圖 3-19 為分析 NIST 水樣之層析圖譜，圖 3-19(A) 是利用去離子水配製 0.8 M HNO_3 當做空白樣品的層析圖，除了 3 分鐘前所出現的溶劑及衍生劑背景訊號外，並未測得 Al^{3+} 的存在。圖 3-19 中的 (B)、(C) 分別為 NIST 水樣及添加 60 ppb Al^{3+} 的 NIST 水樣經同步衍生 SDME 萃取及 GC/FPD 分析的層析圖。表 3-3 列出 NIST 標準參考水樣中所含之各種元素及其含量，其中鋁的含量確認值為 141.8 ± 8.6 ppb。先前探討過會對 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 信號面積造成干擾的其他金屬離子在 SRM 1643e 中濃度均小於 100 ppb，唯一會使 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 信號明顯衰減的鉻含量亦只有 20.4 ppb，因此應無干擾問題。本研究利用標

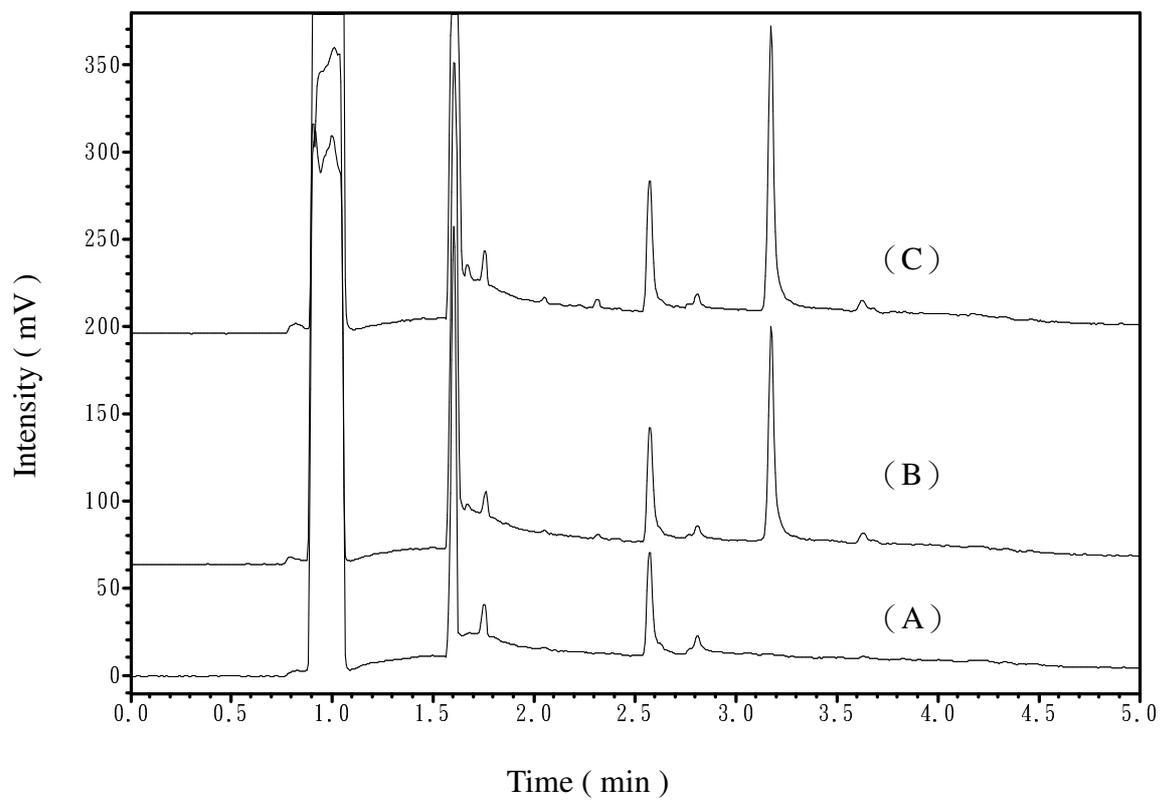


圖 3-19 NIST SRM 1643e 水樣之層析圖

(A) 空白 (以去離子水配製 0.8 M HNO₃)

(B) NIST 水樣

(C) NIST 水樣添加 60 ppb Al³⁺

實驗條件：依表 3-2 最佳條件

表 3-3 NIST 標準參考樣品 1643e 中元素含量表

Certified Values, Expanded Uncertainties, and Coverage Factors for Trace Elements in SRM 1643e

Element	Mass Fraction ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			Mass Concentration ($\mu\text{g}/\text{L}$)			<i>k</i>
	Value	±	U	Value	±	U	
Aluminum	138.33	±	8.4	141.8	±	8.6	3.2
Antimony	56.88	±	0.60	58.30	±	0.61	2.0
Arsenic	58.98	±	0.70	60.45	±	0.72	2.0
Barium	531.0	±	5.6	544.2	±	5.8	2.0
Beryllium	13.64	±	0.16	13.98	±	0.17	2.0
Bismuth	13.75	±	0.15	14.09	±	0.15	2.0
Boron	154.0	±	3.8	157.9	±	3.9	2.4
Cadmium	6.408	±	0.071	6.568	±	0.073	2.0
Calcium	31 500	±	1 100	32 300	±	1 100	2.8
Chromium	19.90	±	0.23	20.40	±	0.24	2.0
Cobalt	26.40	±	0.32	27.06	±	0.32	2.0
Copper	22.20	±	0.31	22.76	±	0.31	2.1
Iron	95.7	±	1.4	98.1	±	1.4	2.0
Lead	19.15	±	0.20	19.63	±	0.21	2.0
Lithium	17.0	±	1.7	17.4	±	1.7	3.2
Magnesium	7 841	±	96	8 037	±	98	2.0
Manganese	38.02	±	0.44	38.97	±	0.45	2.0
Molybdenum	118.5	±	1.3	121.4	±	1.3	2.0
Nickel	60.89	±	0.67	62.41	±	0.69	2.0
Potassium	1 984	±	29	2 034	±	29	2.1
Rubidium	13.80	±	0.17	14.14	±	0.18	2.0
Selenium	11.68	±	0.13	11.97	±	0.14	2.0
Silver	1.036	±	0.073	1.062	±	0.075	3.2
Sodium	20 230	±	250	20 740	±	260	2.0
Strontium	315.2	±	3.5	323.1	±	3.6	2.0
Tellurium	1.07	±	0.11	1.09	±	0.11	3.2
Thallium	7.263	±	0.094	7.445	±	0.096	2.0
Vanadium	36.93	±	0.57	37.86	±	0.59	2.1
Zinc	76.5	±	2.1	78.5	±	2.2	2.6

準添加法，重複三次分析所得的線性方程式斜率為 1975(±47)，鋁總量平均值為 138.6±10.1 ppb，估算平均回收率為 97.8%。若將訊號面積代入前述入檢量線方程式 $y=2092(\pm 11)x + 642(\pm 232)$ 定量，所測得之鋁總量平均值則為 130.4 ± 4.1 ppb，估算平均回收率為 92.0%。以 t-test 檢驗，在 95%信心程度下，兩實驗值與確認值間均無顯著差異，因此本分析方法具有好的正確度。由兩線性方程式的斜率可發現檢量線斜率(2092)與標準添加法所得線性關係之斜率(1975)相差不大，因此可推 NIST 標準參考水樣中並無明顯基質的干擾存在。

為測試本方法的實用性，選擇上游設有養豬場、金屬表面處理廠及電鍍廠的二仁溪支流—鳳山溪溪水，進行分析。其採樣及樣品處理步驟見實驗部分第 2.4.4 節。將處理好的溪水樣品，自其中取水樣 2.5 mL，加入 75 μL 20% methanolic Htfa，在 55°C 水浴中以 1200 rpm 轉速衍生萃取 30 分鐘後經 GC/FPD 分析。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，分析結果顯示於圖 3-20。

由於溪水組成複雜，無法配製空白溶液。圖 3-20 中(A)至(C)分別為處理過後的溪水水樣及添加 20、40 ppb Al³⁺ 的溪水水樣層析圖。以標準添加法，重複三次分析所得的線性方程式斜率為 1909(±46)，鋁總量平均值為 19.1 ± 3.1 ppb。若將訊號面積以前述檢量線方程式定量，所得之鋁總量平均值為 16.8 ± 4.2 ppb。由兩線性方程式的斜率可發現檢量線斜率 2092 稍大於標準添加法所得線性關係之斜率(1909)，推測溪水水樣中可能存在基質的干擾，導致以標準添加法分析所得的結果稍高於檢量線定量所得的結果。

3.2.4 分析方法的比較

從分析時間、結果精密度與方法偵測極限三點比較本方法與文獻

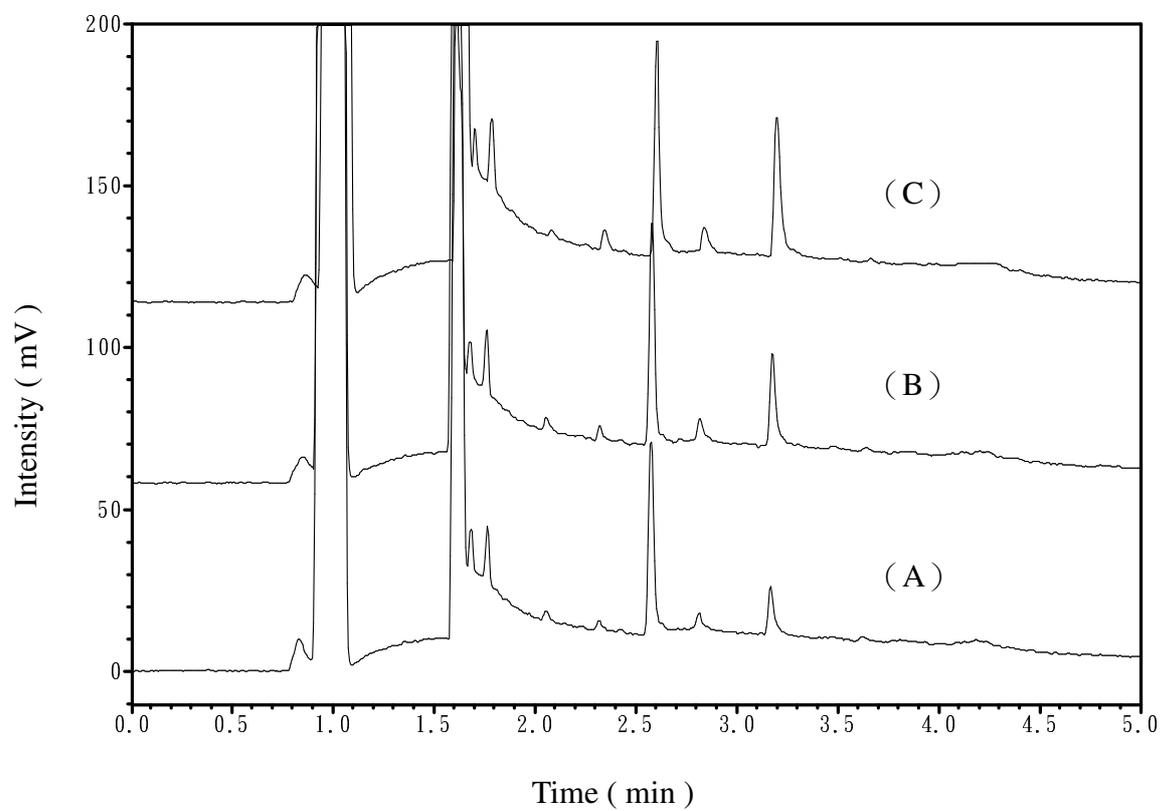


圖 3-20 鳳山溪水之層析圖

(A) 溪水水樣

(B) 溪水水樣添加 20 ppb Al^{3+}

(C) 溪水水樣添加 40 ppb Al^{3+}

實驗條件：依表 3-2 最佳條件

報導利用 GC 分析鋁的方法，結果列於表 3-4。本方法相較於傳統液相萃取，在分析時間上， $\text{Al}(\text{tfa})_3$ 之層析時間僅需 3.1 分鐘，且傳統液相液相萃取方式衍生萃取至少需 1~2 小時，本研究利用加熱提高衍生萃取效率並縮短衍生萃取時間。

表 3-4 不同方法應用在鋁分析的比較

分析方法	分析時間(min)		偵測極限	精密度 (%)	參考資料
	衍生萃取	層析			
LLE-GC-ECD	60	2.3	0.02 ng/mL	3.8	[25]
LLE-GC-FID	120	1	1.7 nmol	—	[26]
LLE-GC-TCD	120	3.5	—	2.3	[28]
LLE-GC-FPD	—	—	2.0 nmol	—	[23]
SDME-GC-FPD	30	3.1	2 ng/mL	5.4	本研究