

東海大學化學研究所

碩士論文

指導老師：黃承文 教授

固相微萃取結合氣相層析/火焰光度偵測法

應用於金屬鉻的分析

Determination of Chromium by

Solid-Phase Microextraction and

Gas Chromatography/Flame Photometric Detection

Method

研究生：丁佐蕙 撰

中華民國九十一年一月

摘要

固相微萃取(Solid-phase microextraction ; SPME)為近年來發展迅速之免溶劑萃取技術，目前已廣泛應用於多種物質的分析。本研究首次利用自製之 SPME 裝置，以 polyimide 高分子物質做為萃取靜相，萃取水溶液樣品中經 Htfa(1,1,1,-trifluoroacetylaceton)衍生之 Cr^{3+} — $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ ，並以氣相層析配合火焰光度偵測器(GC/FPD)分析金屬鉻。

本研究針對影響鉻的 SPME 效率之各項參數、衍生反應條件、 Cr^{6+} 的還原及可能造成干擾之其他金屬作探討。結果顯示 30 mL 20ppb Cr^{3+} 樣品溶液，以醋酸鈉緩衝劑控制 pH=6.0，添加 100 μ L Htfa 衍生劑在 75~80 衍生 50 分鐘後，再以自製之 polyimide 纖維靜相在室溫下萃取 20 分鐘，可得最大信號強度。金屬干擾部分則分別探討可能造成干擾的六種可與 Htfa 衍生的金屬：Al、Be、Co、Fe、Mn 及 Zn。六種金屬中，Al 會造成 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 信號衰減，而 Be、Fe 則會使訊號增強，其他金屬則無明顯影響。於最佳實驗條件下分析精確度(RSD)為 11% (n=5)，檢量線線性範圍為 5~150 ppb Cr^{3+} (r=0.878)，濃度偵測極限為 3 ppb。

本研究顯示 SPME 方法可成功的自水溶液樣品中萃取經 Htfa 衍生之金屬鉻，SPME 配合 GC/FPD 亦可應用於電鍍廢水中鉻的分析。

目錄

摘要	
目錄	
表目	
圖目	

內容

壹 緒論	1
1.1 鉻的簡介	3
1.1.1 鉻的應用	
1.1.2 鉻的分析方法	
1.2 固相微萃取	8
1.2.1 SPME 裝置	
1.2.2 SPME 原理	
1.2.3 SPME 操作模式	
1.2.4 SPME 脫附方式	
1.2.5 SPME 的應用	
1.3 影響 SPME 效率的參數	25
1.3.1 SPME 靜相之選擇	
1.3.2 溶液酸鹼值	
1.3.3 攪拌方法	
1.3.4 萃取時間	

1.3.5 萃取溫度	
1.3.6 鹽類的添加	
1.4 研究目的	37
貳 實驗	38
2.1 化學藥品	38
2.2 儀器裝置	40
2.3 氣相層析儀條件	41
2.4 自製 SPME 纖維製作流程	42
2.4.1 測試 polyimide 靜相萃取效率之纖維製作方法	
2.4.2 測試熔融矽靜相萃取效率之纖維製作方法	
2.4.3 固定靜相纖維長度之製作方法	
2.4.4 接商品化固定器之纖維製作方法	
2.5 實驗步驟	50
2.5.1 標準溶液的配製	
2.5.2 鉻化合物的還原、衍生及萃取步驟	
2.5.3 萃取瓶醃化處理	
2.5.4 NIST 水樣	
2.5.5 電鍍廢水水樣	
參、結果與討論	53
3.1 鉻的萃取	56
3.1.1 靜相的選擇	
3.1.2 樣品溶液的酸鹼值	
3.1.3 萃取方法	
3.1.4 萃取時間	

3.1.5 萃取溫度	
3.1.6 分佈係數(K_{fs})之探討	
3.2 鉻的衍生	75
3.2.1 衍生溫度	
3.2.2 衍生時間	
3.2.3 緩衝劑的選擇	
3.2.4 衍生劑用量	
3.3 鉻的還原	89
3.3.1 酸化	
3.3.2 添加還原劑	
3.4 定量、干擾及分析方法的應用	94
3.4.1 分析檢量線與偵測極限	
3.4.2 干擾的探討	
3.4.3 干擾的克服	
3.4.4 分析方法的應用	
肆、結論	108
伍、參考資料	110

表目

表(1-1)、國內外勞工作業環境空氣中鉻物種容許濃度及標準.	2
表(1-2)、不同樣品前處理法之比較	10
表(1-3)、吸附與吸收型靜相纖維之比較	26
表(1-4)、商品化 SPME 塗覆於纖維靜相的萃取型態及其應用	28
表(3-1)、Cr(tfa) ₃ 在 polyimide 之分佈係數..	74
表(3-2)、MERCK 公司提供之高純度醋酸鈉含量保證.	83
表(3-3)、ALDRICH 公司提供之高純度醋酸鈉含量保證	84
表(3-4)、鉻衍生異構物之分析檢量線結果	95
表(3-5)、鉻衍生異構物信號面積總和之分析檢量線結果	96
表(3-6)、添加衍生劑量去除鋁干擾之結果	103
表(3-7)、SPE 去除鋁干擾之結果.....	103
表(3-8)、NIST 標準參考水樣(1643c)中元素含量表..	106
附表(一) 佳美環境科技股份有限公司以 NIEA M104.00T 方法檢測鉻總量之結果報告	116

圖目

圖(1-1)、環境中鉻的循環過程	4
圖(1-2)、Pawliszyn 實驗室最初所使用之 SPME 裝置... ..	12
圖(1-3)、Supelco 公司生產之商品化手動式 SPME 裝置.	13
圖(1-4)、SPME 之操作模式	16
圖(1-5)、DI-SPME、HS-SPME 之操作步驟及其適用之脫附方 式	22
圖(1-6)、Carboxen/PDMS fiber 放大圖... ..	29
圖(1-7)、商品化 SPME 纖維依鍵結方式分類	31
圖(1-8)、SPME 萃取過程示意圖	34
圖(2-1)、SPME 內部纖維裝置	43
圖(2-2)、初期自製之 SPME 裝置	45
圖(2-3)、固定 polyimide 靜相長度之纖維製作方式	46
圖(2-4)、自製之 SPME 裝置圖示	48
圖(2-5)、自製 polyimide 靜相纖維裝置與商品化固定架	49
圖(2-6)、鉻的還原、衍生及萃取流程	51
圖(3-1)、衍生劑(Htfa)之結構式及其與 Cr^{3+} 衍生反應... ..	54
圖(3-2)、 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 異構物之化學結構	55

圖(3-3)、以 PDMS 與 PA 靜相纖維萃取 Cr(tfa) ₃ 之層析圖	57
圖(3-4)、 polyimide 之化學結構式	59
圖(3-5)、 polyimide 靜相萃取 Cr(tfa) ₃ 衍生物之層析圖.....	61
圖(3-6)、三種萃取裝置之萃取圖示	62
圖(3-7)、無包覆 polyimide 之融熔矽纖維萃取 Cr(tfa) ₃ 標準品之層析 圖	64
圖(3-8)、頂空萃取與直接萃取之層析圖比較	66
圖(3-9)、萃取時間對信號面積之影響	68
圖(3-10)、萃取溫度對信號面積之影響.. ..	69
圖(3-11)、直接注射法之層析圖	73
圖(3-12)、衍生溫度對信號面積之影響.. ..	77
圖(3-13)、衍生時間對信號面積之影響	78
圖(3-14)、使用不同緩衝劑進行 Cr(tfa) ₃ 衍生之層析圖	80
圖(3-15)、試藥級醋酸鈉緩衝溶液空白實驗.....	82
圖(3-16)、MERCK 高純度醋酸鈉緩衝溶液空白實驗	85
圖(3-17)、ALDRICH 高純度醋酸鈉緩衝溶液空白實驗.....	86
圖(3-18)、Htfa 衍生劑量對信號面積之影響.. ..	88
圖(3-19)、酸化時間對信號面積之影響	91
圖(3-20)、添加還原劑之還原時間對信號面積之影響	92

圖(3-21)、 [Cr(tfa) ₃]順、反異構物之分析檢量線	95
圖(3-22)、 [Cr(tfa) ₃]順、反異構物總和之分析檢量線	96
圖(3-23)、 [Cr(tfa) ₃]在低濃度之層析圖譜	97
圖(3-24)、 六種金屬經 Htfa 衍生後之層析圖	99
圖(3-25)、 各干擾金屬對 Cr(tfa) ₃ 信號之影響	101
圖(3-26)、 NIST 水樣之層析圖譜	105
圖(3-27)、 電鍍廢水水樣之層析圖譜	107

壹、緒論

環境中污染物質的種類相當多，其來源大多是工業製造過程所排放的廢料或廢氣，而養殖業排放之污水、家庭廢水、廢棄物、廚餘、垃圾滲出水等亦為環境污染的來源。污染物質會隨著自然界的循環，進入大氣、土壤、河川、湖泊、海洋、地下水，遍及人類的生活環境中，藉由水、飲食、空氣、粉塵等途徑直接或間接被人體及動植物吸收，而影響人類和動植物的健康。

就重金屬污染而言，環保單位所關切之重金屬污染物有 8 種：砷、鉛、鋅、鉻、鎳、鎘、汞、銅。重金屬皆屬累積性之污染物，根據環保署毒物管理資料顯示^[1,2]，砷食用過量會造成烏腳病；鉛會造成神經中毒，對幼兒更可能引發腦部發育不全的危害；至於鋅與鉻結合形成的鉻酸鋅，會造成皮膚潰瘍、蛋白尿、腎臟壞死等嚴重後遺症；鎳則會灼燒皮膚及傷害眼睛和鼻子；鎘可能導致人類罹患前列線癌及腎癌；汞會造成肺部功能受損及腎衰竭等危害。其中，工業上應用廣泛的金屬鉻為致癌物質，會引起不利於生物和生態的效應，例如：電鍍過程所產生的鉻酸霧滴，會對勞工的皮膚、眼睛及上呼吸道粘膜產生刺激等危害^[3]；而大量的鉻化物存在於液體，固體或氣體廢棄物中，若未妥善處理便排放入環境中，更可能造成環境污染。表(1-1)列出國內外對勞工作業環境中的鉻物種容許濃度及標準^[4]

表(1-1)、國內外勞工作業環境空氣中鉻物種容許濃度及標準^[4]。

ROC 勞委會 PEL :	0.1 mg Cr/m ³ TWA (Cr(VI) and compounds) 草案 0.5 mg Cr/m ³ TWA (Cr metals 、 Cr(II) and Cr(III) compounds) 0.05 mg Cr/m ³ TWA (Cr(VI) compounds)
USA ACGIH TLV :	0.5 mg Cr/m ³ TWA (Cr metals 、 Cr(II) and Cr(III) compounds) 0.05 mg Cr/m ³ TWA (water-soluble Cr(VI) compounds) 0.05 mg Cr/m ³ TWA (certain water-insoluble Cr(VI) compounds ; recognized human carcinogen) 0.05 mg Cr/m ³ TWA (chromate ore processing ; recognized human carcinogen)
USA NIOSH REL :	0.001 mg Cr/m ³ TWA (carcinogenic Cr(VI) compounds) 0.025 mg Cr/m ³ TWA (other Cr(VI) compounds) 0.05 mg Cr/m ³ TWA ; 0.2 mg Cr/m ³ ceiling (chromic acid and CrO ₃)
USA OSHA PEL :	0.1 mg Cr/m ³ TWA ceiling (chromic acid/chromates) 1 mg Cr/m ³ TWA (chromium metal and insoluble salts) 0.5 mg Cr/m ³ TWA (Cr(II) 、 Cr(III) salts)
Germany DFG TRK :	0.1 mg Cr/m ³ TWA (Cr(VI) compounds)
UK HSE MEL :	0.5 mg Cr/m ³ TWA (Cr(II) 、 Cr(III) compounds) 0.05 mg Cr/m ³ TWA (Cr(VI) compounds)
Japan	0.1 mg Cr/m ³ TWA (Cr and compounds)
Sweden	0.02 mg Cr/m ³ TWA (Cr and compounds) 0.06 mg Cr/m ³ STL (Cr and compounds)

TWA : 時量平均

PEL : 暴露容許極限

TLV : 暴露上限值

REL : 建議暴露極限

TRK : 技術性指示容許濃度

MEL : 最高暴露容許濃度

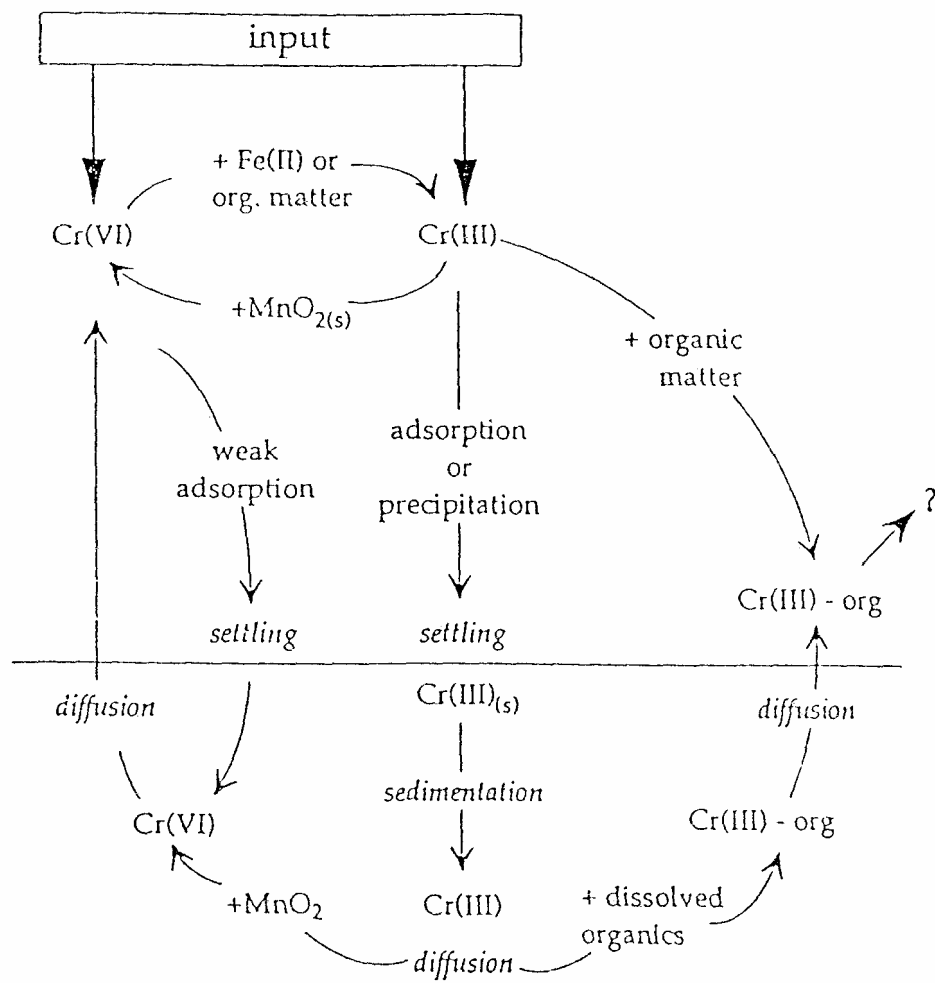
STL : 短時間暴露容許濃度

，圖(1-1)顯示環境中鉻的循環過程^[5]。因此，檢測環境及飲用水中鉻的含量是必要的。

1.1 鉻的簡介 ^[6,7,8]

鉻是 1797 年由法國化學家福克蘭(L. N. Vanquelin) 發現，因該金屬的各種化合物五彩繽紛，故命名為鉻 (Chromium；希臘文 chroma 是“顏色”的意思)。鉻原子序 24，為週期表 B 族的過渡元素，原子量 51.996，電子組態： $[\text{Ar}]3d^54s^1$ ，熔點 1890 ，沸點 2482 ，密度 7.20 mg/cm³。在地殼中含量約為 110 ppm 左右，以鉻鐵礦($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; FeCr_2O_4)的形式存在，分布於天然礦藏中。

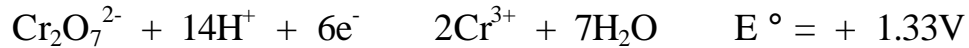
自然界中，鉻有四種同位素—⁵⁰Cr(4.31%)、⁵²Cr(83.79%)、⁵³Cr(9.55%)、⁵⁴Cr(2.38%)。常見的氧化態為 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} ，也有已知存在少數的 Cr^{2+} 、 Cr^{4+} 和 Cr^{5+} 不穩定化合物。然而，鉻實際的氧化態則依所處的環境而異，其中包括基質及酸鹼值的影響。一般土壤中的鉻常以 Cr^{3+} 存在並吸附於黏土和有機物上，易與不同的配位基形成八面體錯合物，如氨、尿素及乙烯基二胺和一些能提供電子的有機配位基。當溶液中沒有錯合性離子存在， Cr^{3+} 會與水形成水合離子— $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ ，但是 pH 大於 7 時， Cr^{3+} 則會形成氫氧化物沈澱。而水中可溶性的鉻大部分為 Cr^{6+} ，一般以重鉻酸鹽($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)及鉻酸鹽(CrO_4^{2-})兩種形式存在，並有下列的平衡關係^[9]：



圖(1-1)、環境中鉻的循環過程^[5]



氫離子對鉻物種氧化態的影響由下列方程式可知^[8,10]：



根據勒沙特列原理，當氫離子濃度增加時反應會趨向右邊，意即增加 Cr^{3+} 的形成。

不同氧化態的鉻其生物活性亦不相同。美國農業部的科學家證實，鉻為人體內必需的微量元素， Cr^{3+} 是葡萄糖耐量因子 (glucose tolerance factor ; GTF) 的重要成分^[11,12]，能調節脂質，改善糖耐量的作用，同時也是胰島素的輔助因子，能使胰島素效能增加，降低血清膽固醇。

相較於 Cr^{3+} ， Cr^{6+} 具高毒性，會使生物系統中毒，且暴露在 Cr^{6+} 化合物的環境中會導致臨床上的問題，如鼻腔黏膜發炎、潰瘍、鼻中膈穿孔、支氣管炎、氣喘咳嗽^[1,2,8]。若不慎滲入皮膚或接觸眼睛會引起過敏性皮膚炎、潰瘍、皮膚黑斑及結膜炎，流行病學及動物試驗已證實 Cr^{6+} 為致癌物質。

1.1.1 鉻的應用

金屬鉻硬度高、耐高溫且耐大氣腐蝕，廣泛應用在工業上，如合金，冶金，顏料、染料製造、電鍍及皮革鞣製工業。在合金、冶金工業方面，主要是利用在金屬中添加鉻後，可增加金屬的硬度、抗腐蝕性及提高耐熱

程度。經過氧化劑的處理，使鉻在金屬表面氧化，所形成的氧化物可保護金屬，常見的有鉻-鋁合金、鉻-鈦合金、鉻-銅合金及鉻-鎳合金等。

另外可將鉻電鍍於物件表面，增加其美觀及耐用性，或添加於冷卻水中抑制鏽蝕。除以上的應用，許多鉻化合物在工業上有其特殊用途，如皮革鞣製所用的醋酸鉻；氟化鉻可當作防蟲劑；硼化鉻具高熔點，高硬度及抗腐蝕性，用於噴射機，砲彈，裝甲板，火箭引擎及防火材料的製造^[13]。

1.1.2 鉻的分析方法

不同氧化態的鉻對於生物及環境的影響並不相同，關於鉻物種的性質及其檢測已有許多研究報告，然而分析化學的領域中，學者仍努力研究開發更快速，便捷的鉻分析方法。

利用原子光譜法偵測金屬鉻是最普遍的分析方法。然而以原子光譜法分析的結果為鉻總量，無法區別不同型態的鉻，因此需利用前處理方式將物種分離後，再導入原子光譜儀測得各型態之鉻含量。文獻報導配合原子光譜法的樣品前處理方式包含：1.液相萃取法(Liquid-liquid extraction；LLE)^[14]—利用 APCD-MIBK(ammonium pyrrolidinecarbodithionate-methylisobutyl ketone)將 Cr^{6+} 自水樣中分離，配合原子吸收光譜儀(atomic absorption spectrometer；AAS)偵測。2.固相萃取法(solid phase extraction；SPE)^[15]—使用充填 trimethylaminopropyl chloride 的強陰離子固相萃取管

柱，萃取 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 物質以及經 EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) 錯合之 Cr^{3+} 錯合物，藉改變沖提液組成將鉻物種分離，並以 AAS 偵測。

3. 超臨界流體萃取法 (supercritical fluid extraction; SFE)^[16]—將 TBADBDTC (tetrabutylammonium dibutyldithiocarbamate) 或 LiFDDC (lithium bis(trifluoroethyl)dithiocarbamate) 錯合劑加入樣品中，以甲醇為修飾劑，由固態基質中萃取 Cr^{6+} ，再以感應偶合電漿-原子放射光譜儀 (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; ICP-AES) 分析。

4. 共沈澱技術 (co-precipitation techniques)^[17]—利用 Pb/8-quinolinol/tannic acid 可與 Cr^{6+} 結合形成共沈澱物，將鉻物種自水中分離後，直接以固體樣品型態由石墨爐原子吸收光譜儀 (Graphite furnace atomic absorption spectrometry; GFAAS) 偵測。

另外，以光譜法針對單一氧化態鉻的分析方法有：利用 1,5-DPC (1,5-diphenylcarbazide)^[18] 或 5,5-DiMe-1,3-CHDT.HCl (5,5-dimethyl 1,3-cyclohexanedione monohydrochloride)^[19] 與 Cr^{6+} 錯合，分別形成紅紫色及粉紅色的錯合物，配合紫外-可見光光譜儀 (UV-VIS) 偵測。或是利用 SPE，以活性鋁為萃取相，萃取經 1,5-DPC 錯合之 Cr^{6+} ，進行線上預濃縮，再以 UV-VIS 偵測^[20]。

離子層析 (ion chromatography; IC) 是另一種普遍使用的分離技術，此方法不僅可簡化實驗步驟、縮短分析時間，還能同時分析 Cr^{3+} 與 Cr^{6+} 。

Prokisch 報導^[21]以 Polispher AN 陰離子交換管柱將 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 滯留，使 Cr^{3+} 通過或將 Cr^{3+} 轉換成負電荷錯合物滯留於管柱中，達到分離的效果，再配合 ICP-AES 偵測各種型態的鉻。Pantsear-Kallio^[22] 研究將 —NR_3^+ 陽離子管柱與 —SO_4^{2-} 陰離子管柱串聯，以感應偶合電漿-質譜儀(inductively coupled plasma-mass spectrometry ; ICP-MS)同時分析 Cr^{3+} 與 Cr^{6+} 。Šikovec 等人^[23] 分別於管柱前與管柱後利用 PDCA(pyridine-2,6-dicarboxylic acid)及 DPC(diphenylcarbazine)錯合劑與 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 錯合，再以 thermal lens spectrometry 偵測。

利用氣相層析儀(gas chromatographic ; GC)分析金屬時，需以合適的衍生劑將金屬離子衍生成具揮發性的錯合物。在鉻的 GC 分析方面，1969 年 Ross 與 Sieners^[24] 報導使用 Htfa(1,1,1,-trifluoroacetylaceton)衍生劑將鐵合金中之 Cr^{3+} 衍生成具揮發性的產物 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ ，再以 LLE 將衍生產物萃取出以 GC/ECD 偵測。其後 Savory^[25] 與 Booth^[26] 利用相同衍生劑分別以 GC/ECD GC/MS 分析生物體中鉻的含量 另外在 1973 年 Boss 與 Shafik^[27] 首次利用 GC/FPD 偵測經 Htfa 衍生的 Cr^{3+} 。Lovett^[28] 與 Mugo 等人^[29] 也曾報導以 GC/ECD 分析海水中經 Htfa 衍生的 Cr^{3+} 。

1.2 固相微萃取

傳統的樣品前處理方法常需使用大量有機溶劑，不僅有害人體健康且

易造成環境污染。再者，繁複的萃取步驟易使樣品中的分析物流失。固相微萃取(solid-phase microextraction; SPME)是由加拿大 Waterloo 大學 Janusz Pawliszyn 教授實驗室在 1990 年所開發出的免溶劑萃取技術，為近十年來普遍受到重視的新萃取方法。相較於傳統的 LLE 及 SPE，SPME 的操作步驟相當簡單，表(1-2)為 LLE、SPE 及 SPME 萃取方法之比較^[30]。

LLE 是將適當的有機溶劑加入水相樣品中，經分液漏斗將水相與有機相分離，分析物因分配原理自樣品基質萃取至有機溶劑中，接著移出有機層，將多餘的有機溶劑揮發或將有機層進行濃縮後再導入儀器中分析。SPE 則是利用類似 HPLC 管柱填充固定相為吸附載體，當樣品流過針筒狀管柱或碟狀的 SPE 薄膜，分析物即吸附於載體上，脫附時再選擇適當的溶劑將吸附於固相上的分析物流洗出來，最後再導入儀器進行分離與偵測。

SPME 主要是使用一支表面塗覆高分子靜相的纖維伸入樣品中，使分析物平衡分佈於樣品相及靜相，達到萃取的目的。接著再將吸附分析物的纖維直接轉移至分析儀器，如 GC 或高效能液相層析(high-performance liquid chromatographic; HPLC)的注射口中，以高溫或溶劑將分析物脫附後進行分離與偵測。

1.2.1 SPME 裝置

早期 Pawliszyn 教授的實驗室中所自製的 SPME 裝置為一段塗覆特定

表(1-2)、不同樣品前處理法之比較：液相-液相萃取(LLE)；固相萃取(SPE)；固相微萃取(SPME)^[29]

LLE	SPE	SPME
<ul style="list-style-type: none"> ● 添加有機溶劑至樣品中 ● 搖動分液漏斗 ● 將有機層分離 ● 移出 ● 有機層 ● 導入儀器中分析 	<ul style="list-style-type: none"> ● 活化 SPE 管柱 ● 載入樣品 ● 清洗 ● 以適當的溶劑沖提出分析物 ● 導入儀器中分析 	<ul style="list-style-type: none"> ● 將 SPME 纖維暴露於樣品中一段時間 ● 分析物直接脫附於儀器中

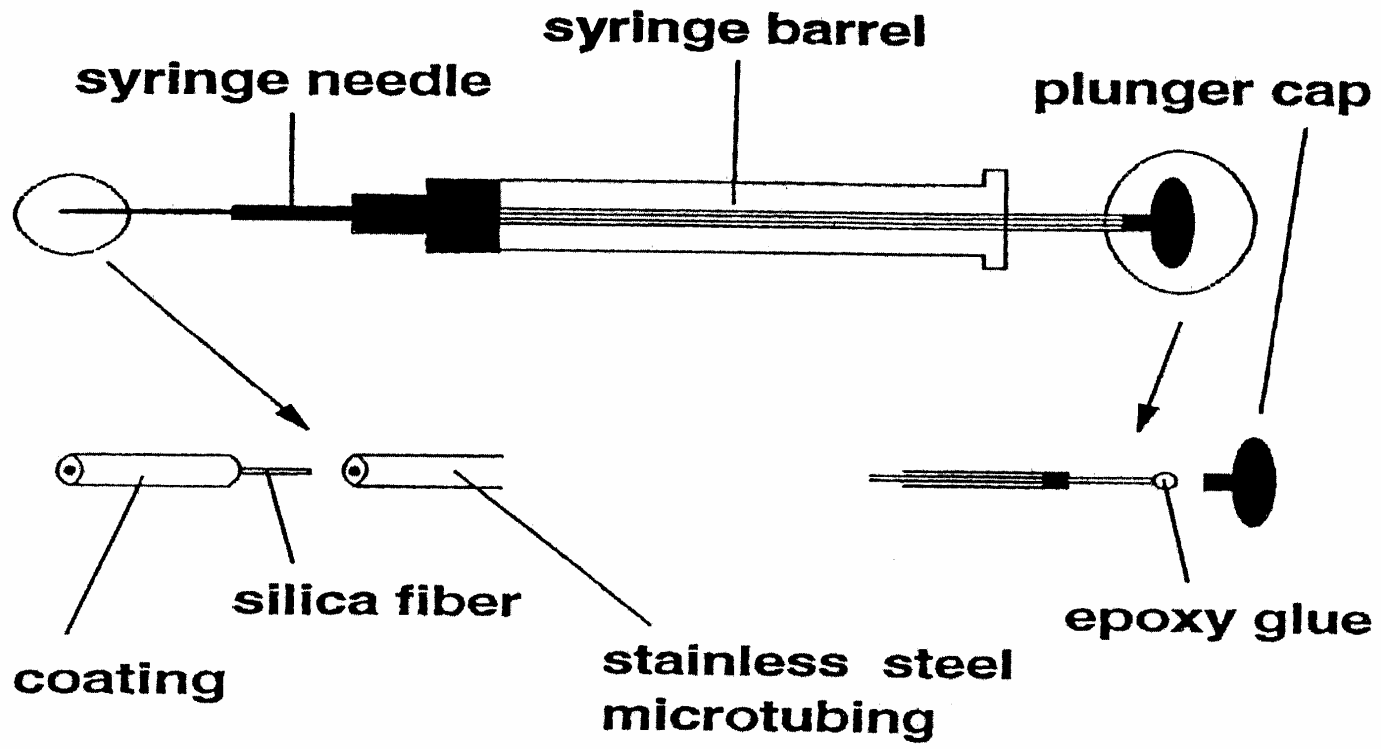
高分子靜相的熔融矽纖維，以耐高溫之環氧樹脂將纖維固定在不鏽鋼管末端，再將不鏽鋼管穿過 Hamilton 7000 型的注射針筒，並使纖維突出於針頭之外，在不鏽鋼管另一端黏一帽蓋，以便萃取操作，見圖(1-2)^[31]。

由 Pawliszyn 教授所開發之 SPME 裝置經 Supelco 公司改良後得一操作更為方便準確的商品化萃取裝置，圖(1-3)是手動式裝置。手動式萃取裝置主要有兩個部分，一為固定器(holder)，另一則是裝置在固定器內塗覆有高分子吸附靜相的熔融矽纖維(fused silica fiber)。固定器的作用是固定支撐熔融矽纖維，在固定器上的推桿(plunger)是為了方便控制纖維的伸縮，可微調控制 SPME 纖維進出保護鋼管；而纖維部分則依分析物不同而選擇不同的高分子靜相塗覆於纖維上進行萃取與濃縮。此外，在纖維外罩一不鏽鋼針頭，以保護脆弱的纖維。

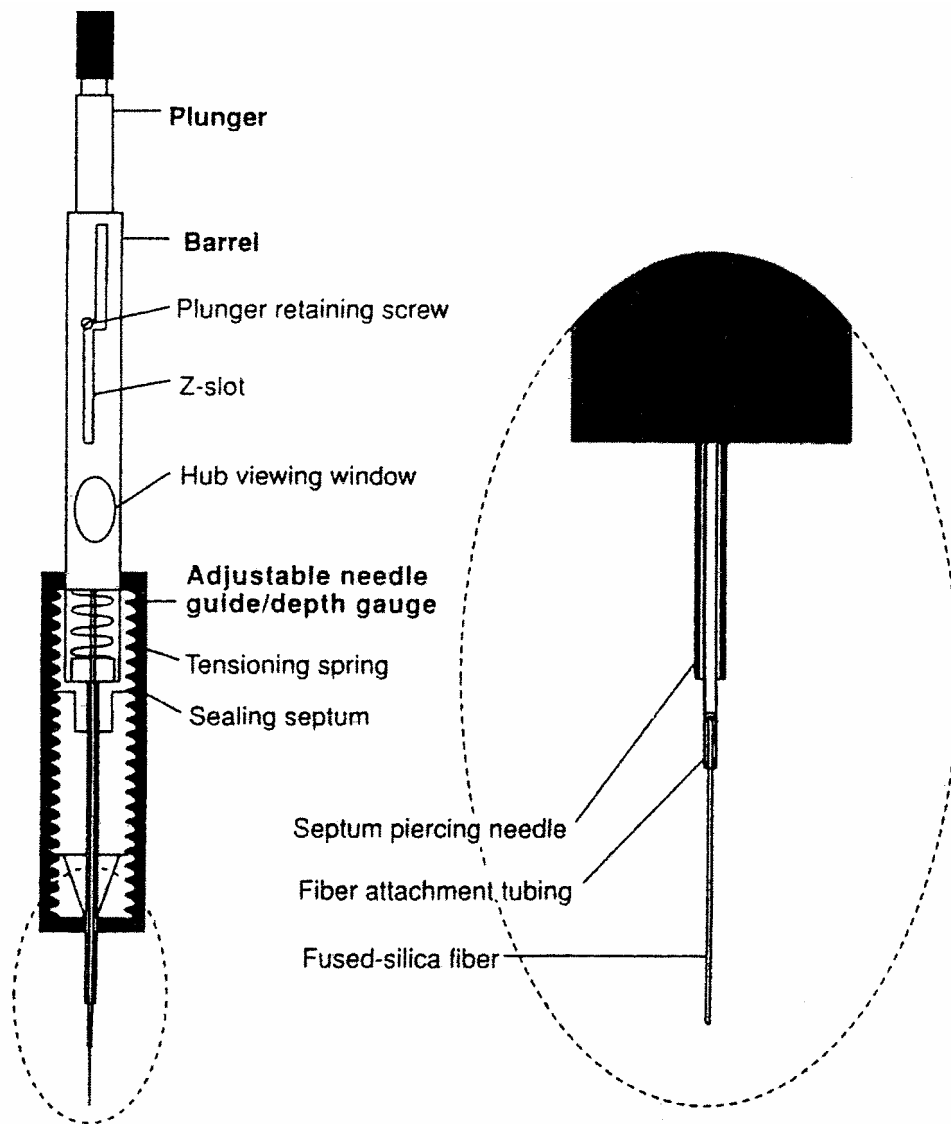
商品化 SPME 裝置尚有搭配瓦里安公司(Varian)自動注入系統的自動式萃取裝置，將手動採樣與進樣方式提升至全自動採/進樣，減少人為誤差及縮短分析時間。

1.2.2 SPME 原理^[31]

SPME 是以高分子聚合物當作萃取靜相，利用分析物與高分子聚合物之間的親和力不同，使溶液中的待測分析物平衡分佈於樣品基質與靜相間達到萃取及濃縮之目的。SPME 是一種平衡分配萃取法(equilibrium extrac-



圖(1-2)、Pawliszyn 實驗室最初所使用之 SPME 裝置^[30]



圖(1-3)、Supelco 公司生產之商品化手動式 SPME 裝置^[11]

tion), 不同於傳統的 LLE 及 SPE 之完全萃取(exhaustive extraction)。若樣品量少且分析物與纖維上靜相作用力相當大時, SPME 亦可能發生完全萃取。

當萃取達平衡時, 分析物在溶液與 SPME 纖維靜相上的平衡關係可由(1-1)式分佈係數(K_{fs})表示:

$$K_{fs} = \frac{C_f}{C_s} \dots\dots\dots (1-1)$$

其中 C_f : 靜相上分析物的平衡濃度

C_s : 樣品中分析物的平衡濃度

在萃取的過程中, 分析物分佈於各相的總量應與初始量相同, 如方程式(1-2)示:

$$C_0V_s = C_f^\infty V_f + C_s^\infty V_s \dots\dots\dots (1-2)$$

其中 C_0 : 分析物在樣品中的初始濃度

C_f^∞ : 分析物在靜相的平衡濃度

C_s^∞ : 分析物在樣品的平衡濃度

V_f : 塗覆靜相的體積

V_s : 樣品的體積

根據(1-1)式及靜相吸附分析物的量: $n_f = C_f^\infty V_f$, 則分析物吸附於靜

相上的量與基質樣品中的濃度關係如(1-3)式：

$$n_f = \frac{K_{fs} V_f C_0 V_s}{K_{fs} V_f + V_s} \dots\dots\dots(1-3)$$

其中 n_f ：纖維上分析物的吸附量

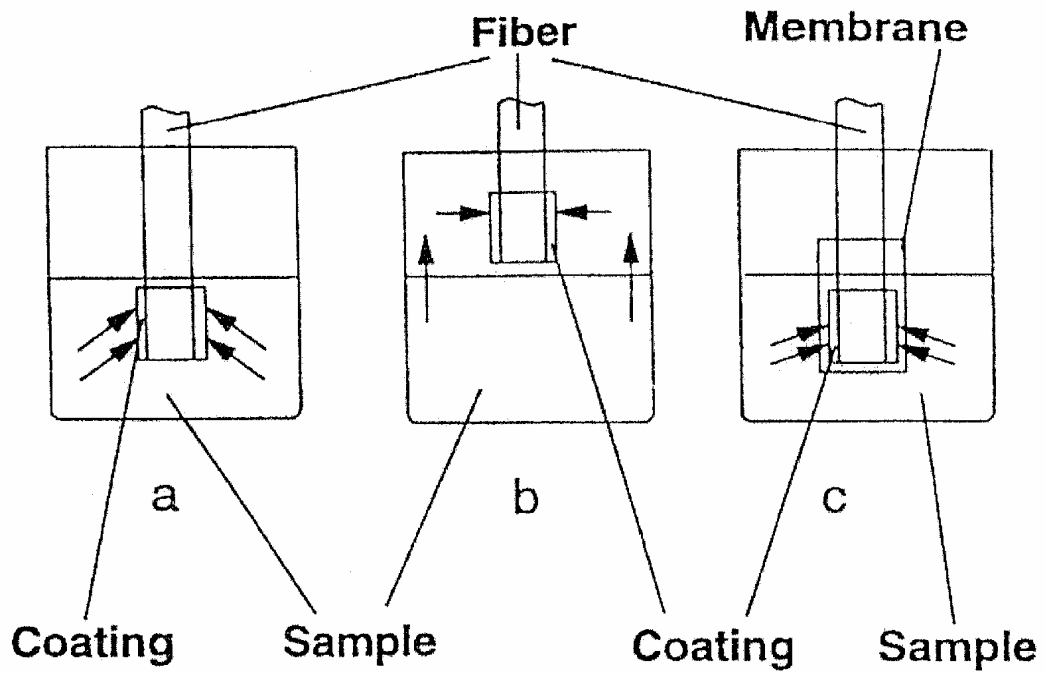
由式(1-3)可知在靜相上分析物含量與樣品中分析物初始濃度呈線性關係。由於靜相體積相對於樣品體積而言幾乎可被忽略($V_s \gg V_f$)，(1-3)式可簡化成(1-4)式：

$$n_f = K_{fs} V_f C_0 \dots\dots\dots(1-4)$$

由(1-4)式得知靜相上分析物的吸附量與分配係數(K_{fs})、樣品濃度(C_0)及纖維上塗覆的靜相體積(V_f)有關，但與樣品體積無關，因此 SPME 可應用於現場實際採樣與分析。採樣時無需將大量樣品帶回實驗室進行分析，僅需將 SPME 裝置帶至採樣地點即可進行萃取與樣品濃縮，是相當有效率的採樣及樣品前處理之方法。

1.2.3 SPME 操作模式

SPME 的操作模式有三種：1.直接萃取(direct immersion extraction；DI-SPME)；2.頂空萃取(headspace extraction；HS-SPME)；3.薄膜萃取(membrane-protected SPME)，見圖(1-4)^[31]。



圖(1-4)、SPME 操作模式^[30]

- (a) 直接萃取(DI-SPME)
- (b) 頂空萃取(HS-SPME)
- (c) 薄膜萃取

DI-SPME 是將纖維靜相直接浸入樣品溶液中，使分析物在纖維與樣品基質間進行平衡分配，見圖(1-4-a)。由於所塗覆的靜相纖維相當薄(7~100 μm)，因此可快速達到萃取的目的。萃取時靜相與溶液臨界面會形成一靜態水層，分析物須藉擴散先通過水層才能被靜相吸附，所以一般常利用超音波震盪或是攪拌溶液的方式加速分析物的傳遞，以節省平衡萃取時間。DI-SPME 主要用於氣態樣品或基質簡單的水樣，藉由靜相直接伸入樣品中萃取即可得到不錯的萃取效果。對於複雜基質的樣品，如污水、血液、油脂類等，或是固體樣品，DI-SPME 則不適用。

HS-SPME 的萃取是將纖維靜相置於樣品溶液的上方，再使分析物揮發至頂部空間中，分析物則在樣品頂部空間與纖維進行平衡分配，見圖(1-4-b)。在氣相中分析物的擴散係數較在液相中為大，所以萃取時間較 DI-SPME 短。一般而言，揮發性物質容易自樣品基質中揮發至頂部空間，最適合使用 HS-SPME。若欲分析揮發性較低或是分子結構較大的化合物，因其揮發速率較慢，可藉由提高溫度或是延長萃取時間以增加萃取的效率。以 HS-SPME 取代 DI-SPME，不僅在樣品基質複雜的情況下可減少基質干擾，亦可延長靜相的使用壽命。

使用 HS-SPME 時，平衡分配與靜相、樣品基質及樣品頂部空間三相有關，分析物會分佈在此三相中，方程式(1-2)中分析物的總量可改寫成：

$$C_0V_s = C_f^\infty V_f + C_s^\infty V_s + C_h^\infty V_g \dots\dots\dots(1-5)$$

其中 C_h^∞ : 分析物在頂部空間的平衡濃度

V_g : 頂部空間的體積

平衡時，分析物在頂部空間與纖維靜相間的濃度分佈係數，與分析物在樣品中與頂空之分佈係數，可分別定義為 $K_{fh} = C_f^\infty / C_h^\infty$; $K_{hs} = C_h^\infty / C_s^\infty$ 。因此，靜相纖維所吸附的分析物量可改寫成(1-6)式：

$$n_f = \frac{K_{fh}K_{hs}V_fV_sC_0}{K_{fh}K_{hs}V_f + K_{hs}V_g + V_s} \dots\dots\dots(1-6)$$

其中 V_f : 纖維表面靜相的體積

V_g : 頂部空間體積

V_s : 樣品水相體積

分析物在各相中的化學位能(chemical potential)可分別以式(1-7~1-9)表示：

$$m_h = m^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_h}{P^0}\right) \dots\dots\dots(1-7)$$

$$m_f = m^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_f}{P^0}\right) \dots\dots\dots(1-8)$$

$$m_s = m^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_s}{P^0}\right) \dots\dots\dots(1-9)$$

其中 μ_h 、 μ_f 、 μ_s : 分別為分析物在頂部空間、纖維靜相與樣品基質中的化學位能

P_h 、 P_f 、 P_s ：分別為分析物在頂空、靜相與樣品基質平衡時之蒸氣壓

μ^0 ：分析物在標準壓力($P^0 = 1\text{atm}$)及溫度 T 下的化學位能

T ：絕對溫度

R ：理想氣體常數

若分析物在此三相中達分配平衡，表示分析物在此三相中的化學位能相等，即：

$$m = m = m \dots\dots\dots (1-10)$$

由方程式(1-7~10)可得：

$$P_h = P_f = P_s \dots\dots\dots (1-11)$$

再根據理想氣體定律(ideal gas law)、亨利定律(Henry's law)以及分配係數的關係，可得：

$$K_{fh} = \frac{C_f^\infty}{C_h^\infty} = \frac{RT}{K_F} \dots\dots\dots (1-12)$$

$$K_{hs} = \frac{C_h^\infty}{C_s^\infty} = \frac{K_H}{RT} \dots\dots\dots (1-13)$$

其中 K_F ：分析物在纖維表面靜相中的亨利常數

K_H ：分析物在水相中的亨利常數

將(1-12)、(1-13)兩式相乘得：

$$K_{fs} = \frac{C_f^\infty}{C_s^\infty} = \frac{K_H}{K_F} = K_{fh}K_{hs} \dots\dots\dots(1-14)$$

將式(1-14)代入式(1-6)可得(1-15)式:

$$n_f = \frac{K_{fs}V_fV_sC_0}{K_{fs}V_f + K_{hs}V_g + V_s} \dots\dots\dots(1-15)$$

將此方程式與方程式(1-3)比較可知，HS-SPME 與 DI-SPME 的差異在於方程式(1-15)多出一項由頂部空間所貢獻的 $K_{hs}V_g$ 。對於大多數的分析物而言， K_{hs} 值相對於 K_{fs} 值較小，例如甲苯的 $K_{fs}=818$ ； $K_{hs}=0.26^{[31]}$ 。再者，若系統中頂部空間的體積遠小於水樣的體積時($V_g \ll V_s$)，則(1-15)式可簡化成(1-16)式如下：

$$n_f = \frac{K_{fs}V_fV_sC_0}{K_{fs}V_f + V_s} \dots\dots\dots(1-16)$$

所得之(1-16)式與式(1-3)相同，因此 HS-SPME 的靈敏度與 DI-SPME 相當。

HS-SPME 與 DI-SPME 兩種萃取方法各有其優點，選擇何種方法萃取是依分析物性質與樣品基質而定。一般在水溶液中 DI-SPME 的靈敏度比 HS-SPME 好，然而 HS-SPME 的背景干擾較低，且適合高揮發性分析物，DI-SPME 則適用於低揮發性及半揮發性分析物。當萃取氣態樣品及基質單純之水樣時，以 DI-SPME 進行即可。若為固態樣品或含油污及高分子量腐質酸之污水樣品，使用 DI-SPME 則易損壞纖維表面的靜相。因此當萃取這一類樣品，應先將分析物揮發至頂部空間，以 HS-SPME 進行萃取與濃縮較

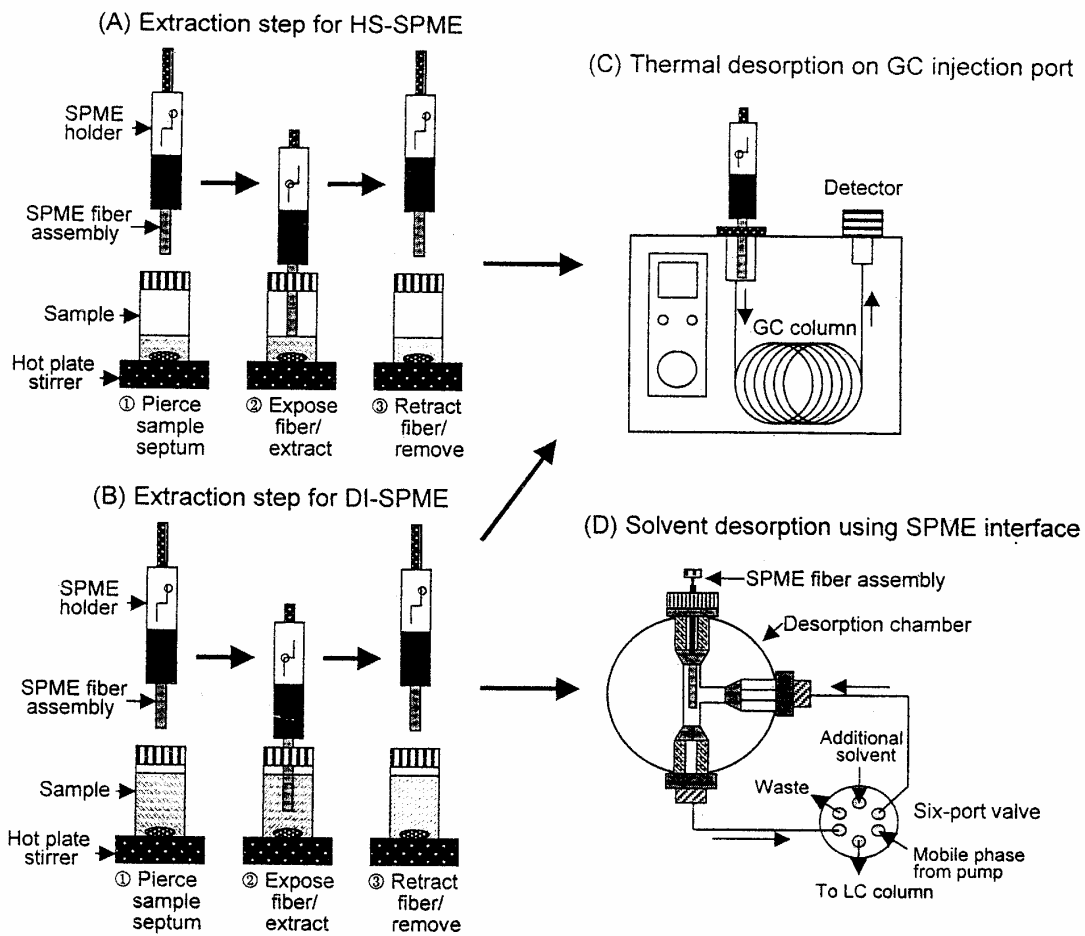
為合適。

薄膜萃取法(圖(1-4-c))一般僅用於萃取基質複雜的樣品中低揮發性分析物，外覆之薄膜主要是避免塗覆於纖維表面的靜相在萃取時損壞。

1.2.4 SPME 脫附方式

SPME 與 SPE 均屬於載體萃取法，以固體做為萃取分析物的吸附載體，但是 SPME 的萃取與脫附步驟卻比 SPE 簡單(參考表(1-2))。SPE 在脫附時需選擇適當的溶劑，將吸附於固相上的分析物流洗出來，再導入儀器中進行分析。而 SPME 在完成萃取後，只需將吸附有分析物的纖維收回保護鋼管內，即可直接轉移至分析儀器的注射口中，如 GC 或 HPLC，利用高溫或溶劑將分析物脫附於分析儀器中進行分離與偵測。由於 HS-SPME 主要萃取揮發性分析物，因此適於結合 GC 以加熱方式將分析物自靜相上脫附下來，進入 GC 管柱中分離。DI-SPME 對於高溫脫附或溶劑脫附皆適用。圖(1-5)為兩種萃取模式及其適用的脫附方式之操作步驟。

毛細管 GC 有分流及不分流(split/splitless)兩種樣品注射方式。當注射時樣品受熱瞬間氣化，溶劑揮發體積膨脹，注射口內需要有足夠的體積空間。因此，GC 注射口一般使用內徑約 3-5mm 的玻璃或熔融矽材質的襯管(liner)，以提供充分的空間使溶劑氣化。分流注射方式則可移除多餘溶劑，並降低注射帶變寬。當 SPME 結合 GC 的高溫注射口脫附分析物時，由於 SPME



圖(1-5)、DI-SPME、HS-SPME 之操作步驟，及其適用之脫附方式^[10]

(A)HS-SPME 萃取步驟

(B)DI-SPME 萃取步驟

(C)加熱脫附

(D)SPME 溶劑脫附界面

並沒有萃取多餘的溶劑，因此不需使用分流注射法。事實上在將分析物脫附進入 GC 管柱前，必須先將 GC 的分流閥關閉，以免分析物流失，並且需將 GC 注射口的襯管換成管徑較窄的直管(內徑 0.8mm)，使分析物能快速的由注射口進入管柱中，減低樣品帶變寬效應^[31]。

此外，在進行 SPME 萃取前，必須先確定纖維靜相上沒有吸附任何物質，且在連續萃取時，也必須確認沒有前一次萃取的分析物殘留在靜相上。通常在第一次萃取完成脫附後，需做靜相的殘留測定(carryover test)，以確定靜相上沒有未脫附之分析物。若分析物未完全自纖維表面脫附乾淨就繼續下一次的萃取，則會影響下一次分析結果的正確性與再現性。

1.2.5 SPME 的應用

SPME 具有下列多項特色：1.免溶劑；2.萃取過程簡單、快速；3.儀器裝置簡單；4.減少樣品的損失；5.有自動化配備；6.靈敏度高；7.偵測極限低；8.可現場採樣；9.樣品適用性廣等，故為目前廣為應用之樣品前處理方法。

SPME 可應用於許多領域，在環境污染物分析方面，例如酚類化合物、有機氯和有機磷殺蟲劑、除草劑、多氯聯苯(PCBs)、揮發性有機化合物(VOCs)以及多環芳香族碳氫化合物(PAHs)等^[32-38]。在藥物分析方面，利用 SPME 分析血液樣品中麻醉劑的含量^[39]及血液、尿液樣品中安非他命^[40]

等禁藥的檢驗。在食品分析方面，萃取果汁中的揮發性化合物^[41]，醇類、醛類、酯類等物質，酒類氣味中的聯乙醯(diacetyl)之分析^[42]及水果、果汁中殺蟲劑的殘留檢測^[43]。還有植物油中揮發性化合物的分析^[44]。

SPME 技術亦曾應用於金屬的分析，包括鉛(Pb)、汞(Hg)、錫(Sn)三種金屬。1994 年 Morcillo 及 Cai 等人^[45]使用 SPME 萃取經 NaBEt₄ (sodium tetraethylborate) 衍生之丁基-、苯基-及環己基錫化合物，以 DI-SPME 將衍生產物由水溶液中萃取出來，但他們的實驗結果並不理想，相對標準偏差(relative standard deviation; RSD)約 24.1~68.8%。

1995 年 Cai 和 Bayona^[46]分別以 DI-SPME 與 HS-SPME 配合 GC/MS，分析河水與魚肉中經 NaBEt₄ 衍生的甲基汞(CH₃Hg⁺)。結果由 DI-SPME 所得的偵測極限，以 20mL 樣品而言 CH₃Hg⁺與 Hg²⁺分別為 6.7 和 8.7 ng/L；HS-SPME 的偵測極限，1.5mL 樣品 CH₃Hg⁺與 Hg²⁺分別為 7.5 和 3.5 ng/L，RSD 約 3~11%。

1996 年 Górecki 與 Pawliszyn^[47]以 NaBEt₄ 將水溶液中的無機鉛衍生成四乙機鉛(Pb(C₂H₅)₄)，再利用 SPME 萃取後以 GC 分離/火焰游離偵測器(flame-ionization detector; FID)分析，所得之偵測極限為 100 ng/L，RSD 為 2.43%。同年 Snell、Frech 與 Thomassen^[48]使用 SPME 配合 GC/微波電漿-原子放射光譜法(microwave induced plasma-atomic emission spectrometry; MIP-AES)分析汞物種，所得之偵測極限為 0.005 ng/L。

1997 年 Moens、Smaele 及 Dams 等人^[49]以 SPME 結合 GC/ICP-MS 同時偵測經 NaBEt₄ 衍生的汞、鉛、錫三種金屬，三者之偵測極限分別為 4.3 ng/L、0.19 ng/L 及 0.34~2.1 ng/L，而 RSD 約 5.2~14%。隔年 Lespes 等人^[50]使用 SPME 萃取水溶液中經 NaBEt₄ 衍生後所得之丁基-及苯基錫，以 GC/火焰光度偵測器(flame-photometric detector；FPD)分析，偵測極限為 2~4 ng/L，RSD 為 7~10%。

1999 年 Yu 及 Yuan 等人^[51]使用 SPME 結合 GC/FID，檢測人體血液與尿液中鉛的含量，偵測極限為 3~4 ng/L 且 RSD 小於 10%。同年，Aguerre 等人^[52]以 NaBEt₄ 衍生劑將環境中有機錫污染物衍生後以 SPME 萃取並以 GC/FPD 分析，丁基錫與苯基錫之偵測極限分別為 6~31 ng/L 與 200~600 ng/L。

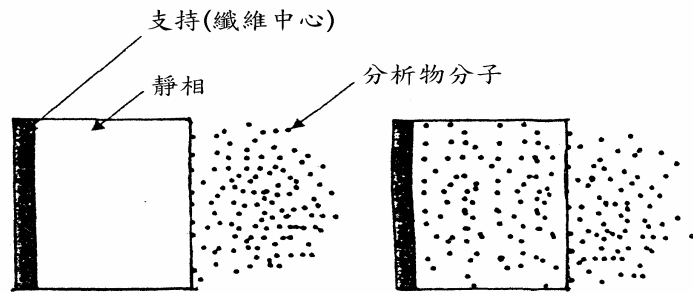
1.3 影響 SPME 效率的參數

1.3.1 SPME 靜相之選擇

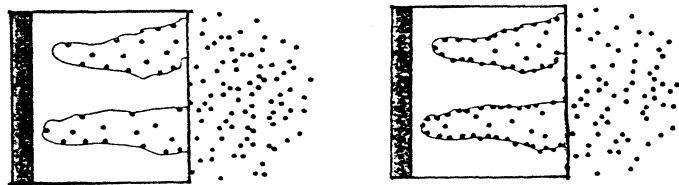
靜相的選擇是依據分析物性質而定，基本上可參照「極性溶於極性；非極性溶於非極性」的原則。一般塗覆在纖維上的靜相又可分為吸收型(adsorbent type)與吸附型(adsorbent type)兩種，吸收型靜相是液態型式，分析物藉著在樣品基質與靜相間的分配作用而被萃取。吸附型靜相為多孔性或表面積大的固相，藉由物理性捕捉或化學鍵結進行分析物的萃取，表(1-3)

表(1-3)、 吸附與吸收型靜相之比較^[53,54]

吸收型靜相	吸附型靜相
<ul style="list-style-type: none"> ● 靜相藉分配原理萃取分析物 -液體材質 -靜相之厚度 ● 分析物不會完全佔滿萃取位置 ● 靜相具高容量 	<ul style="list-style-type: none"> ● 靜相藉物理捕捉或化學鍵結萃取分析物 -多孔性物質 -高表面積 ● 分析物可能完全佔滿萃取位置 ● 靜相有容量限制



吸收型萃取模式



吸附型萃取模式-大孔洞



吸附型萃取模式-小孔洞

為吸收型與吸附型靜相之比較^[53,54]。

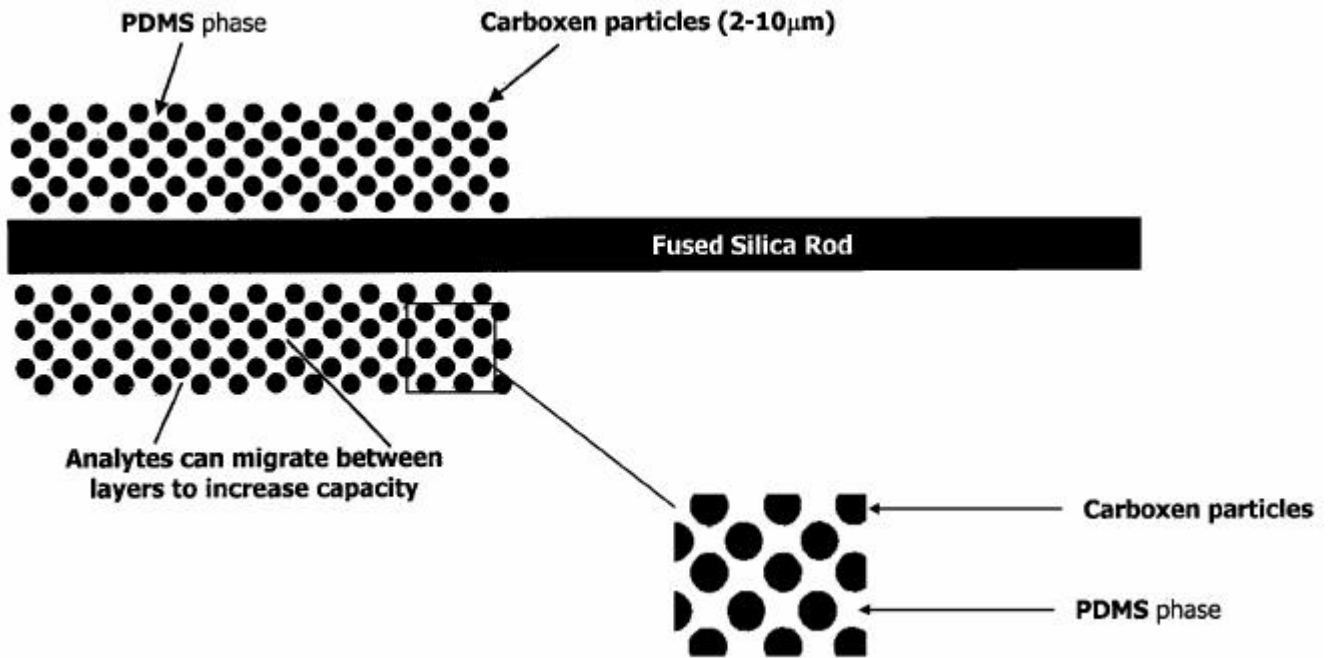
目前 Supelco 公司生產六種不同的靜相纖維，表(1-4)列出商品化纖維之萃取型態及其應用^[30,55]。其中聚二甲基矽氧烷(polydimethylsiloxane；PDMS)及聚丙烯酯(polyacrylate；PA)靜相分別屬於非極性與極性的吸收型纖維。對於非極性碳氫化合物一般可利用低極性的 PDMS 作為萃取靜相，而對於極性分析物，如酚類或羧酸類化合物等，則可選擇 PA 作為吸收靜相。

另外四種摻混兩種材質之高分子靜相均屬吸附型纖維。吸附型靜相是在製作時加入另一種吸附物質，如在二乙烯苯(divinylbenzene；DVB)聚合物上塗覆一層高極性的 Carbowax，增加靜相萃取表面積，並增進對小的極性分子的萃取效果。此外，摻混於 PDMS 中的 Carboxen 具小孔洞亦可使靜相的表面積增加，小分子可擴散至靜相內層而增加萃取量^[30]，圖(1-6)為 Carboxen-PDMS 纖維放大圖。

整體而言分析物的萃取效率受靜相的極性、厚度、多孔性及表面積影響。其中吸附型靜相的分析物萃取量取決於靜相的多孔性與表面積；而吸收型靜相的分析物萃取量則與靜相的極性與體積有關。厚的靜相適用於萃取揮發性高之化合物，可減少在萃取完成後至脫附前的過程中分析物的損失。厚的靜相比薄的靜相能萃取更多分析物，因此能降低方法偵測極限；而薄的靜相則適用於高沸點化合物，那是因為在熱脫附時分析物會較快擴

表(1-4)、商品化 SPME 塗覆於纖維靜相的萃取型態及其應用^[30,55]

纖維靜相	萃取型態	膜厚 (μm)	適用儀器	GC 注射口最大容許 溫度()	應用
Poly(dimethylsiloxane)(PDMS)	吸收	100	GC, HPLC	280	非極性有機化合物, 如: VOCs、 polycyclic aromatic hydrocarbons、 benzene/toluene/ethylbenzene/xylenes、 organochlorine pesticides
		30	GC, HPLC	280	
		7	GC, HPLC	340	
Polyacrylate(PA)	吸收	85	GC, HPLC	320	極性有機化合物, 如: triazines、 organophosphorous pesticides 及 phenols
Poly(dimethylsiloxane)-divinylbene(PDMS-DVB)	吸附	65	GC, HPLC	270	高極性半揮發物種, 如: Aromatic hydrocarbons、aromatic amines、VOCs
		60	GC	270	
Carboxen-Poly(dimethylsiloxane)(CAR-PDMS)	吸附	75	GC	320	揮發性物質, 如: VOCs、hydrocarbons
Carbowax-divinylbene(CW- DVB)	吸附	65	GC	260	極性有機化合物, 如: alcohols, ketones、 nitroaromatics
Carbowax-templated resin(CW-TR)	吸附	50	HPLC		介面活性劑, 如: Anionic surfactants、 aromatic amines



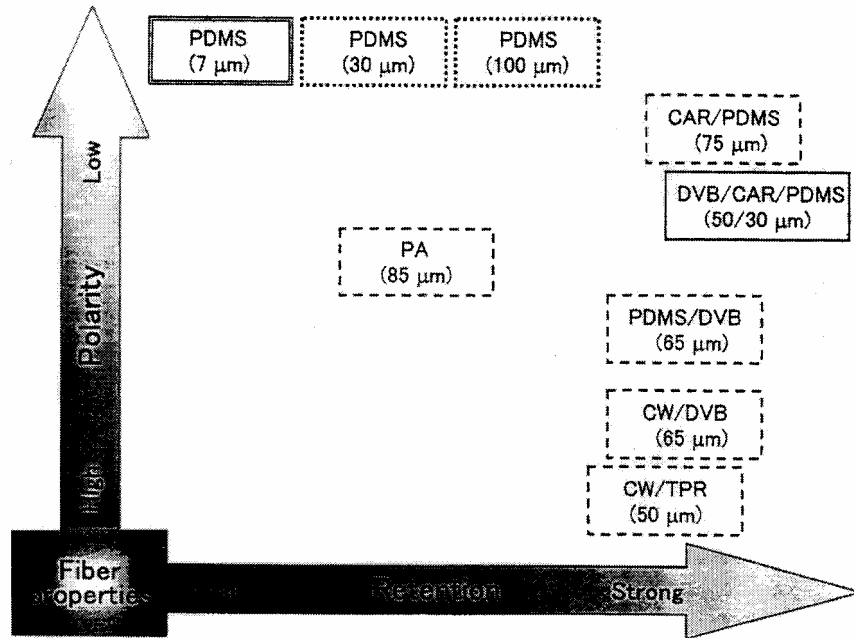
圖(1-6)、Carboxen/PDMS fiber 放大圖^[30]

散與釋放出來。

若依鍵結形式將纖維上靜相區分，可分為 bonded phase ; non-bonded phase ; partial crosslinked phase 及 high crosslinked phase 四種。其中 non-bonded phase 靜相在一些與水可互溶的有機溶劑中很穩定，但是在一些非極性溶劑中則可能發生輕微的膨脹現象。除了一些非極性有機溶劑以外，bonded phase 靜相幾乎在所有的有機溶劑中都很穩定。Partial crosslinked 與 high crosslinked 靜相則可使用於含有與水可互溶的有機溶劑或非極性溶劑的樣品中^[10,56]。圖(1-7)列出各種纖維的特性差異，可作為選擇靜相時的參考。

1.3.2 溶液酸鹼值

對某些化合物而言，改變水溶液樣品的 pH 值會影響分析物的解離平衡，因此可藉由調整樣品 pH 值來增進 SPME 對酸性及鹼性分析物的萃取效率。針對酸性化合物，當降低溶液的 pH 值時，可促使酸性化合物以中性型態存在。反之，對於鹼性化合物而言，若提高 pH 值，則會增加鹼性化合物以中性型態存在，萃取量相對而言也就會增加。例如：對溶液中酚類化合物進行萃取，在酸性情況下的萃取效果較好^[57]，此乃因酚類化合物會受 pH 值的改變，使氫的解離程度不同，而影響萃取效率；但若是鹵化醚類、硝基苯類化合物或芳香族的碳氫化合物，溶液 pH 值的改變對萃取



圖(1-7)、商品化 SPME 纖維依鍵結方式分類^[11]

- Bonded
- Non-bonded
- partially crosslinked
- highly crosslinked

效果並無明顯的影響，那是因為鹵化醚類等化合物則不受 pH 值的影響，故萃取效果無明顯變化。

為了使分析物維持在未解離態，溶液 pH 值可調整成與分析物的 pK_a 值差 2 的狀態下進行萃取^[31]。對酸性分析物來說，溶液的 pH 值要小於 $pK_a - 2$ ；對鹼性分析物來說，pH 值則需調整在大於 $pK_a + 2$ 。為維持溶液酸鹼度的穩定，可在樣品中加入緩衝劑，然而需考慮此緩衝劑是否會影響分析物分配係數，以及所調整的 pH 值是否會破壞纖維表面靜相。如目前較常使用的 PDMS 靜相，所適用的 pH 範圍在 4~10 之間，當 pH 值低於 4 或高於 10 時會造成靜相的損壞^[58]。

1.3.3 攪拌方法

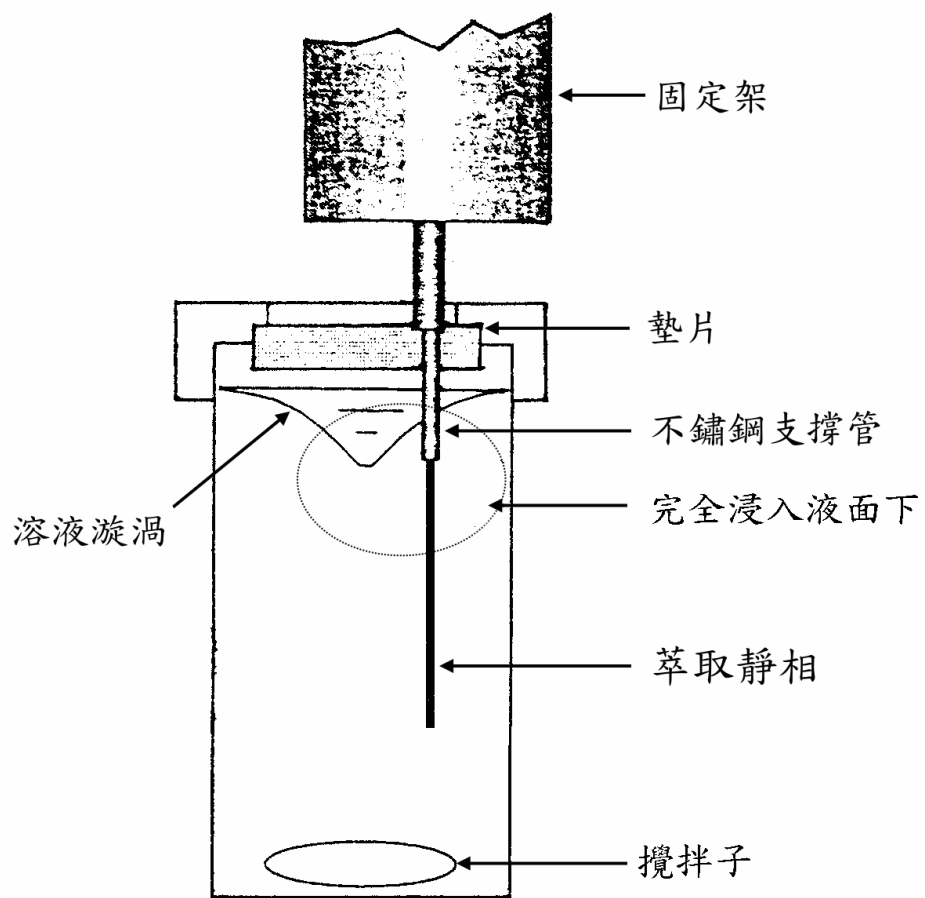
當樣品處於靜止狀態時，吸附平衡時間直接與溶質分配係數及靜相體積有關。分析樣品處於攪動狀態時，質量傳輸性質改變，故攪拌程度對平衡時間、偵測極限及回收率皆有影響。萃取時樣品水溶液會在 SPME 纖維表面形成一消耗層(depletion zone)，分析物需經擴散通過消耗層才能到達纖維表面的靜相而被吸附^[57,59]。通常用於 SPME 的攪拌方式有：磁石攪拌及超音波震盪。一般而言，超音波震盪較磁石攪拌所需之平衡萃取時間短，但由於樣品溶液於超音波震盪的過程中溫度會上升，增加分子的動能，提高揮發性分析物自萃取墊片上的細縫逸失的可能性，所以一般仍採

磁石攪拌的方式進行 SPME^[60]。

理論上攪拌速率的快慢會影響分析物在樣品溶液與 SPME 表面纖維靜相之間達分配平衡時間的長短，轉速越快，達分配平衡時間越短。文獻曾探討在萃取過程中攪拌速度對萃取的影響^[61]，結果發現均勻且定速的攪動有助於萃取過程的準確性。因此，當以磁石攪拌進行萃取時，需注意磁石的大小、轉速及轉動的均勻性。此外還需注意萃取靜相能完全在溶液中萃取，且靜相進入樣品的萃取位置與深度應盡可能控制一致，如圖(1-8)所示^[31]。

1.3.4 萃取時間

SPME 是一種平衡萃取法，理論上平衡萃取需無限長的時間，隨著萃取時間增加，靜相所吸附的分析物總量亦增加，當接近萃取飽和量時吸附速率減緩。分配係數越大者，靜相所能吸附的分析物量也越多，相對的達吸附平衡時間也越長^[31]。此外，萃取的溫度、攪拌的情況、及纖維靜相的厚度皆會對吸附時間造成影響。因此，一般估計吸附平衡時間可由萃取量對萃取時間做圖，由所得萃取曲線之斜率變化判斷萃取是否達平衡。通常選在曲線斜率變化平緩處為接近平衡萃取，萃取再現性也較佳。根據文獻報導指出，只要將攪拌速率及萃取時間固定，亦可在未達平衡前結束萃取，不影響定量分析結果^[59]。因此當平衡時間過長，為了控制實驗操作時



圖(1-8)、SPME 萃取過程(靜相須完全沒入樣品中)^[31]

間，可選擇一個較短的萃取時間，但須注意實驗中其他因子的控制，以減少變異發生，維持良好的精確度。

1.3.5 萃取溫度

靜相吸附分析物的量常受萃取溫度的影響而有所改變，若樣品及纖維的溫度自 T_0 改變至 T 時，分配係數會依照下列方程式改變^[31]：

$$K_{fs} = K_0 \exp \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \dots\dots\dots (1-17)$$

其中 K_0 ：當溫度為 T_0 時之分配係數

ΔH ：分析物由樣品遷移至靜相上之莫耳變化熱

R ：氣體常數

T ：K 氏溫度

分析物分配至靜相上之萃取是一放熱過程，意即 $\Delta H > 0$ ，當萃取溫度上升時，萃取速率增加，但分配係數會下降。上述情形可由動力學與熱力學兩個部分加以討論，若從動力學方面考慮，萃取溫度上升會使得分析物擴散速率增加，因此纖維靜相在相同萃取條件下，增加溫度會使萃取效率增加，靈敏度也可提高。然而，若從熱力學方面考量，分析物被靜相吸附的行為屬於放熱反應，故當萃取溫度上升時，此吸附作用會變差，即靜相所吸附之分析物量減少，靈敏度下降。

在萃取的過程中，這兩個因素會相互競爭，一般在未達到萃取平衡前是由動力學因素控制吸附量多寡^[62,31]，即萃取溫度上升，靜相所吸附分析物的量較多。達平衡後，熱力學因素主控整個萃取機制，增加萃取溫度會使原本已被吸附之分析物再度脫附，故分析物的萃取量下降。

1.3.6 鹽類添加

在進行萃取前樣品中加入鹽類可增加樣品溶液的離子強度(ionic strength)，而有鹽析(salting out)的效果產生，常使得萃取量增加。這是由於水溶液中的水分子會將鹽類所解離的陽離子與陰離子包圍而形成水合離子，這時不解離或解離程度較鹽類差的有機分析物在水中的溶解度會下降，而以中性分析物的狀態存在於溶液中，使纖維表面靜相的分析物萃取量增加。

1.4 研究目的

本實驗室以往曾利用 Htfa 與 Cr^{3+} 進行衍生反應，生成具有揮發性的 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ ，配合 LLE 及 GC/FPD 偵測，發展出鉻的 GC 分析方法^[13]。隨著減少有機溶劑使用的環保趨勢及萃取技術的進步，本研究擬嘗試以近年快速發展的 SPME 技術結合 GC/FPD，開發水溶液樣品中鉻的新分析方法。

由於 SPME 應用於金屬分析的研究報告並不多，且目前尚無文獻報導使用 SPME 萃取金屬鉻，本研究將主要以實驗室中自行製作的 SPME 纖維，進行鉻的固相微萃取。

貳、實驗

2.1 化學藥品

1. 醋酸鈉(CH_3COONa ; sodium acetate) , E. Merck 公司產品 , 純度 > 99.0 %。
2. 高純度醋酸鈉(CH_3COONa ; suprapur sodium acetate) , E. Merck 及 Aldrich 公司產品 , 純度 > 99.99%。
3. 磷酸二氫鈉($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; sodium dihydrogen phosphate monohydrate) , E. Merck 公司產品 , 純度 99.0%。
4. 1,1,1,-trifluoroacetylacetone($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$; Htfa) , Fluka 公司產品 , 純度 > 99%。
5. Cr() trifluoroacetylacetonate 標準品 $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_3;\text{Cr}(\text{tfa})_3]$, TCI 公司產品。
6. 亞硫酸鈉(Na_2SO_3 ; sodium sulfite) , E. Merck 公司產品 , 純度>98%。
7. 甲醇(CH_3OH ; methyl alcohol) , E. Merck 公司產品 , HPLC 級 , 純度 99.99%。
8. 硝酸(HNO_3 ; nitric acid) , J. T. Barker 公司產品 , 濃度 70%(w/w)。
9. 醋酸(CH_3COOH ; acetic acid) , E. Merck 公司產品 , 純度 99.8%。
10. 氫氧化鈉(NaOH ; sodium hydroxide) , E. Merck 公司產品 , 純度 99.0

%。

11. 硝酸鋁($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; aluminium nitrate nonahydrate), E. Merck 公司產品, 純度 95%。
12. 鈹標準溶液(Be in 2% HNO_3), Inorganic ventures 公司產品, 1002mg/L。
13. 鐵標準溶液($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 0.5M HNO_3), E. Merck 公司產品, 1000 mg/L。
14. 鋅標準溶液($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 0.5M HNO_3), E. Merck 公司產品, 1000 mg/L。
15. 錳標準溶液($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 0.5M HNO_3), E. Merck 公司產品, 1000 mg/L。
16. 鈷標準溶液($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), E. Merck 公司產品, 純度>99%。
17. 氮氣(N_2), 三福化工公司產品, 純度 99.99%以上。
18. 氫氣(H_2), 三福化工公司產品, 純度 99.99%以上。
19. 空氣(Air), 三福化工公司產品, 純度 99.99%以上。
20. 實驗所用的純水是將自來水經軟化與蒸餾後, 再以 NANO pure deionization system (Sybron/Barnstead, Boston, USA)純化處理所得。
21. 標準參考水樣(standard reference material 1643c), NIST 公司產品。

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 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-210(15m×0.25mm×0.5 μm film)，固定相為 50%trifluoropropyl methyl polysiloxane。

2. VWR Scientific(San Francisco, CA, USA)公司產品，Model 400HPS。

3. 加熱器：IKA 公司(Wilmington, USA)產品，Model RH basic。

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. 天平：日本電子科學株式會社(Kyoto, Japan)產品。

9. Nikon 公司(Tokyo, Japan)產品，Model SMZ-1。

10.SPME 裝置：實驗室自製所用之材料包括：

毛細管纖維-萃取靜相：Polymicro Technologies 公司(Phenix, AZ, USA)

產品，外覆 polyimide 保護層的熔矽(fused silica)

毛細管，內徑 50 μm ；外徑 147 μm 。

注射針頭：HAMILTON 公司(Reno, Nevada, USA)產品，Model 91080，

長 14 吋；內徑 150 μm ；外徑 320 μm 。

高溫膠：Epoxy Technology 公司(Billerica, MA, USA) 產品，環氧樹脂

(epoxy glue)，Part no. ER35226JQ。

毛細鋼管：取自 Supelco 公司(Bellefonte, PA, USA)，支撐纖維靜相所

用毛細鋼管。

螺旋帽蓋、彈簧：取自 Supelco 公司(Bellefonte, PA, USA)之 SPME 裝

置。

SPME 固定器：Supelco 公司(Bellefonte, PA, USA)產品，手動式萃取裝

置，Model 5-7330。

2.3 氣相層析儀條件

1. 層析管柱：DB-210(15m \times 0.25mm \times 0.5 μm film)，塗覆固定相為 50

% trifluoropropyl methyl polysiloxane。

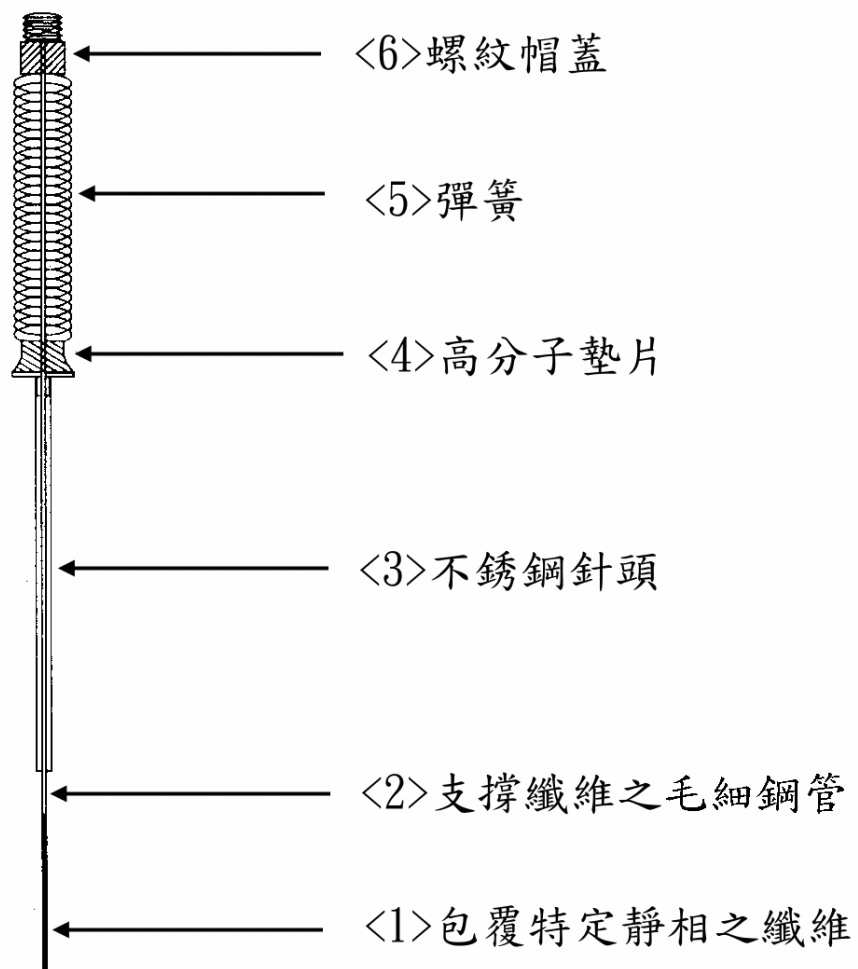
2. 注射方式：不分流注射(splitless)。

3. 注射口溫度：210 。
4. 3 分鐘。
5. 載流氣體流速：氮氣- 4mL/min。
6. 層析升溫程式：初溫 60 ，維持 3 分鐘，再以每分鐘 40 升溫，至 140 ，維持 5 分鐘。
7. 偵測器溫度：210 。
8. 燃燒氣體流速：空氣-120mL/min；氫氣-80mL/min。
9. FPD 偵測器濾鏡：385nm long-pass filter。
10. -600 伏特

2.4 自製 SPME 纖維製作流程：

本研究所用之 SPME 纖維靜相是利用一段外覆 polyimide 的融熔矽毛細管及實驗室中已報廢之商品化 SPME 萃取裝置，經改裝後而得。商品化 SPME 裝置扣除外部固定器(Holder)共包含六個部分：<1>包覆特定靜相之纖維；<2>支撐纖維之毛細鋼管；<3>不銹鋼針頭；<4>高分子墊片(防止漏氣)；<5>彈簧；<6>螺紋帽蓋，見圖(2-1)。

整個研究過程中曾製作過 5 種纖維靜相裝置，其製作流程分別描述於 2.4.1~2.4.4 節。



圖(2-1)、SPME 內部纖維裝置^[56]

2.4.1 測試 polyimide 靜相萃取效果之纖維製作方法

取一段內徑 180 μm 、外徑 336 μm 、長 14 cm 的毛細管，將其穿過報廢之商品化 SPME 裝置的不銹鋼針頭及高分子墊片，再以少量高溫膠將毛細管末端密封並在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥 3 小時使其固化，見圖(2-2-a)。

以高溫膠將毛細管末端密封目的是讓分析物只在 polyimide 表面吸附，避免萃取時，樣品溶液進入毛細管內造成誤差。此外，若未將毛細管口密封，會造成分析階段 GC 氣體外漏。

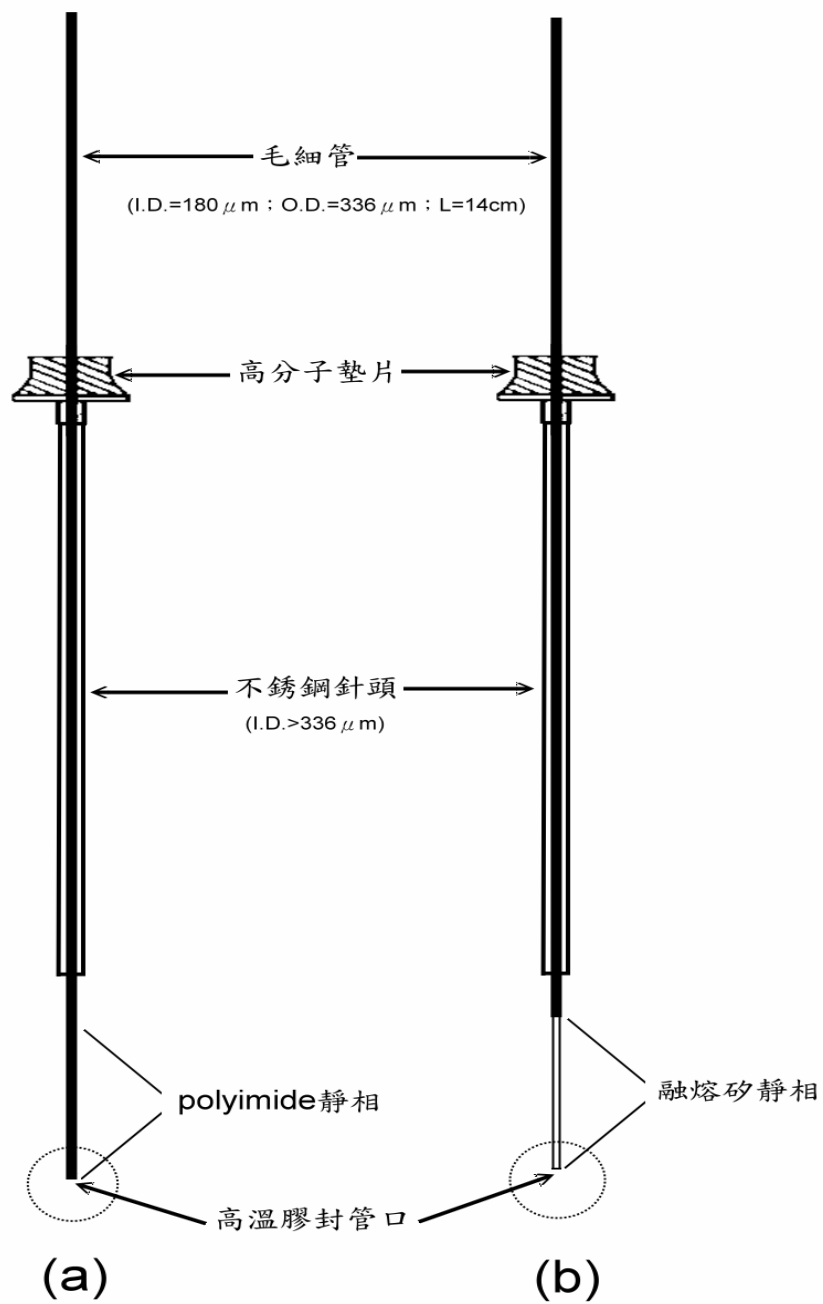
2.4.2 測試熔融矽靜相萃取效果之纖維製作方法

使用一 14 cm 長，外徑 336 μm 的毛細管，去除約 2 cm polyimide 包覆層。以高溫膠將管口密封，並在 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 3 小時，使高溫膠固化。以裸露的熔融矽直接萃取 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ ，見圖(2-2-b)。

2.4.3 固定 polyimide 靜相長度之纖維製作方法

固定萃取時 polyimide 靜相的長度(或表面積)之三種纖維製作方法如下：

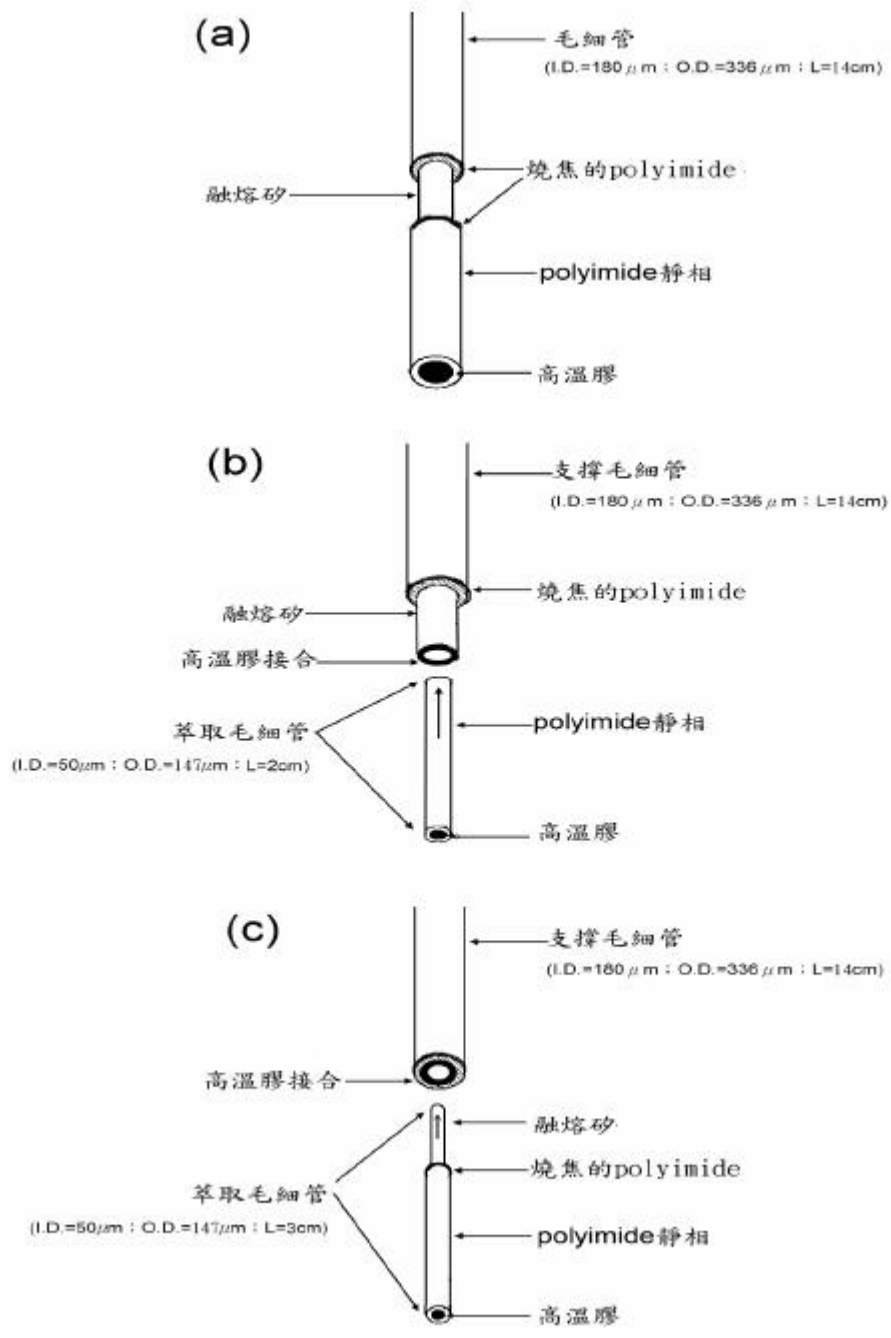
1. 第一種纖維製作方法：在一內徑 180 μm 、外徑 336 μm 、長 14cm 毛細管上燒去一段 polyimide 包覆層，露出約 0.5~0.8 cm 熔融矽區隔，萃取靜相長度約 1.0 ± 0.2 cm，見圖(2-3-a)。
2. 第二種纖維製作方法：用一內徑 180 μm 、外徑 336 μm 、長 14 cm 毛細



圖(2-2)、初期自製 SPME 裝置

(a) polyimide 纖維

(b) 融熔矽纖維



圖(2-3)、固定 polyimide 靜相長度之纖維製作方法

- (a) 法
 (b) 第二種纖維製作方法
 (c) 法

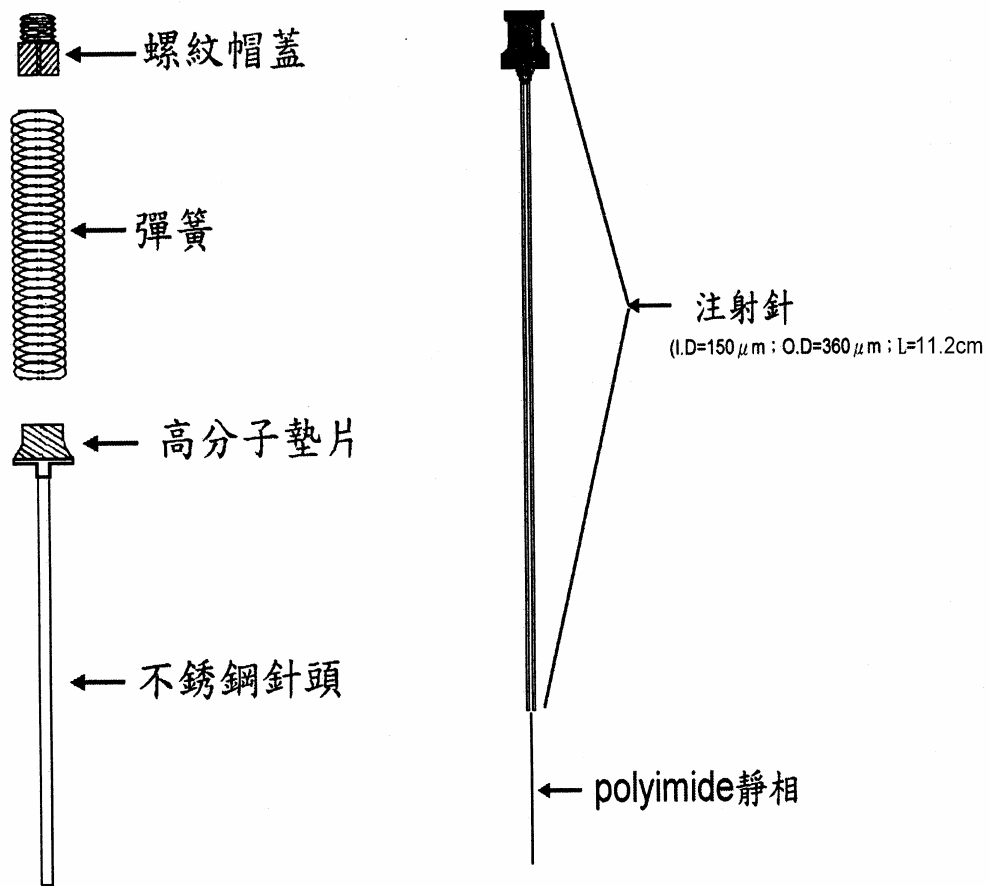
管，將一端的 polyimide 去除約 0.5~0.8 cm，再將一內徑 50 μ m、外徑 147 μ m、長 1.5~2.0 cm 的毛細管以高溫膠固定於粗毛細管口(去除 polyimide 端)，露出 1.0 \pm 0.2 cm polyimide 靜相進行萃取，見圖(2-3-b)。

3. 第三種纖維製作方法：取一小段內徑 50 μ m、外徑 147 μ m、長 3 cm 的毛細管，以燃燒方式將一端 polyimide 去除，保留 1.0 \pm 0.3 cm 當作萃取靜相。將去除 polyimide 之一端穿入且固定在內徑 180 μ m、外徑 336 μ m、長 14 cm 毛細管內，見圖(2-3-c)。

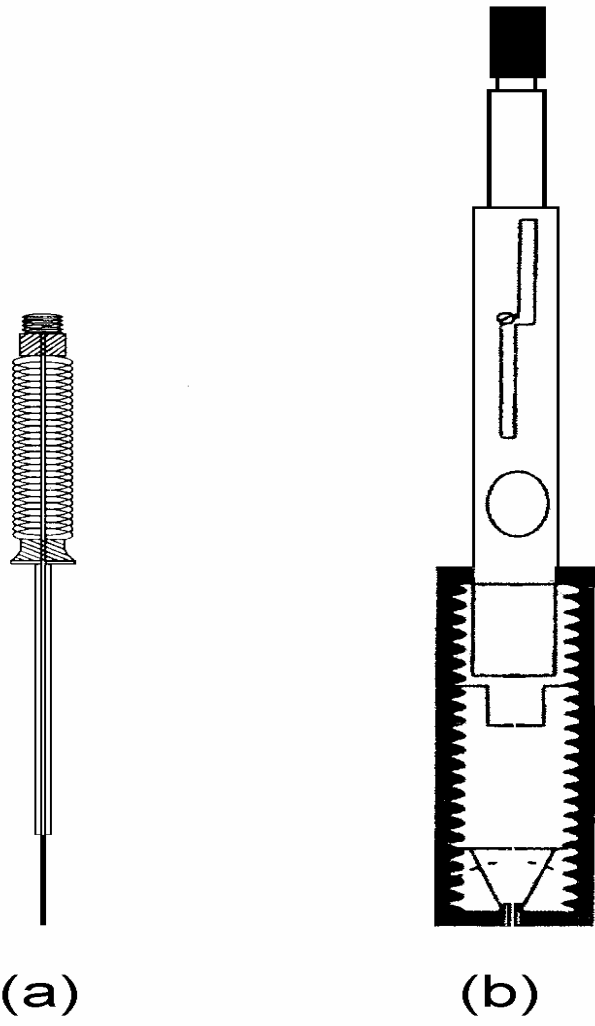
2.4.4 接商品化固定器之纖維製作方法

取一段內徑 50 μ m、外徑 147 μ m、長 1.5 cm 的毛細管，以高溫膠將一端密封，並在 60 烘烤 3 小時，使高溫膠固化。利用實驗室中報廢的商品化 SPME 纖維，拆除接有靜相纖維的毛細鋼管，保留螺紋帽蓋、彈簧、高分子墊片及不銹鋼針頭，見圖(2-4)。

先將內徑 150 μ m；外徑 360 μ m；長 11.2 cm 的注射針穿過高分子墊片及不銹鋼針頭中，再將 1.5 cm 毛細管未封口之一端穿進注射針頭，留 1.0 cm 於針頭外，接合處以高溫膠固定，在 60 烘烤 3 小時使高溫膠固化。將螺紋帽蓋固定在針上未接纖維的一端，最後將彈簧旋在注射針上，完成 polyimide 纖維的製作。接上商品化 SPME 固定器，如圖(2-5)。



圖(2-4)、自製 SPME 裝置圖



圖(2-5)、自製 polyimide 靜相纖維裝置與商品化固定架

(a) polyimide 靜相纖維

(b) 商品化固定架

2.5 實驗步驟

2.5.1 標準溶液的配製

實驗中所使用之各種濃度的 Cr^{3+} 及 Cr^{6+} 水溶液皆是由 1000mg/L 的標準溶液以去離子水稀釋成 100mg/L，再進一步稀釋成 10mg/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製備於緩衝溶液中而得。

$\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 標準溶液則是秤取 23.9mg $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 標準品，以 5mL 甲醇溶解，得 486mgCr/L 標準溶液。

2.5.2 鉻化合物的還原、衍生及萃取步驟

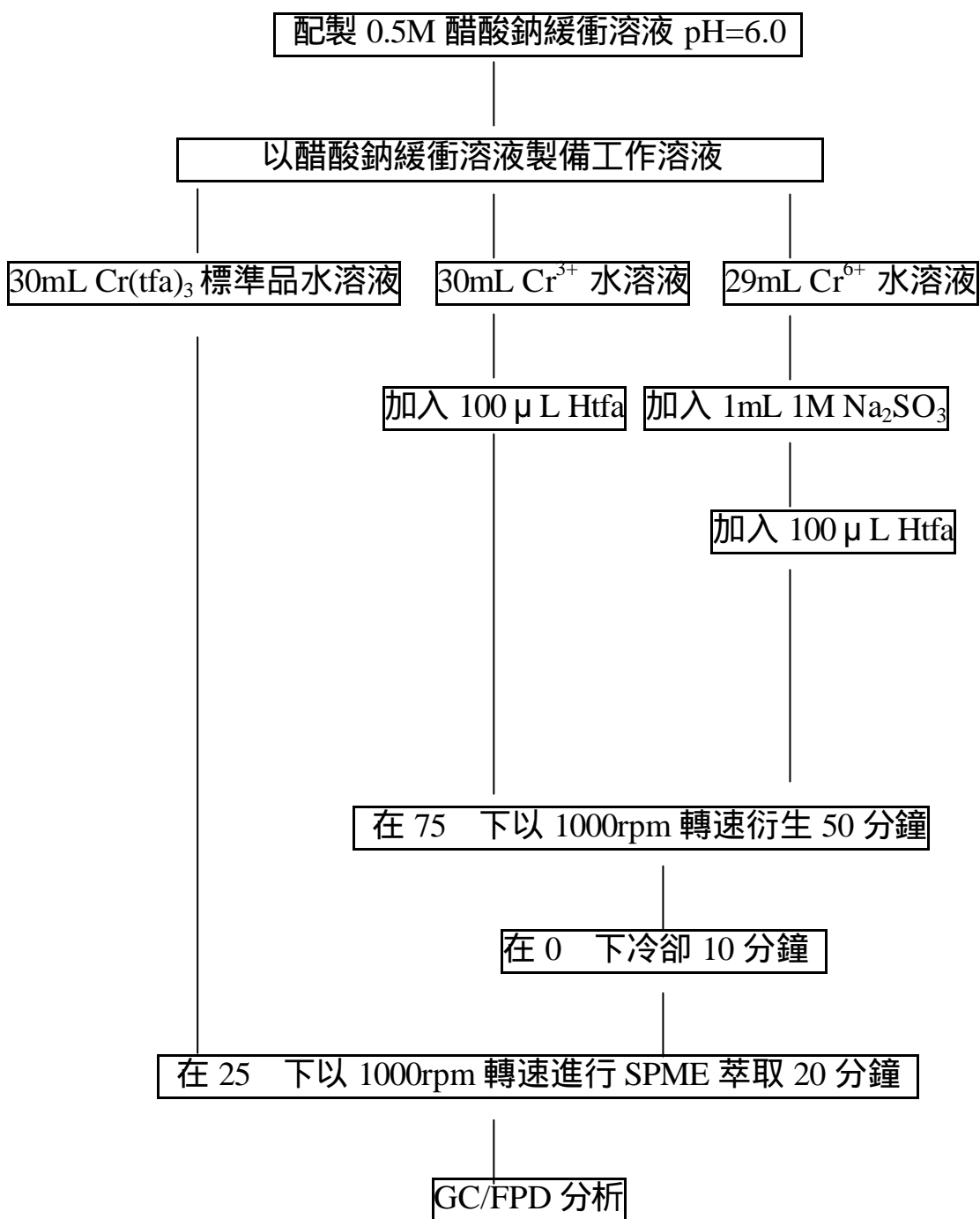
標準品的萃取，及 Htfa 與不同氧化態之鉻物種的衍生及萃取步驟流程見圖(2-6)。

2.5.3 萃取瓶醃化處理

以甲苯溶劑配製 10% dimethyldichorosilane 溶液，將此溶液倒入萃取瓶中，放置隔夜(12 小時以上)後倒出，以甲苯及甲醇沖洗，最後再置於烘箱中以 105 烘乾備用。

2.5.4 NIST 水樣

取 60mL NIST 水樣，加入 1.183g 氫氧化鈉及 4.926g 高純度醋酸鈉，



圖(2-6)、鉻的還原、衍生及萃取流程

將 pH 調整至 5.5~6.0，自其中取水樣 30mL，加入 100 μ L Htfa 後，在 75 下進行衍生反應 50 分鐘，冷卻 10 分鐘，再以 SPME 纖維萃取 20 分鐘，重複分析 3 次。另取 30mL NIST 水樣，添加 100 μ L 10ppm Cr^{3+} 標準溶液 (33ppb)，重複衍生及萃取步驟。

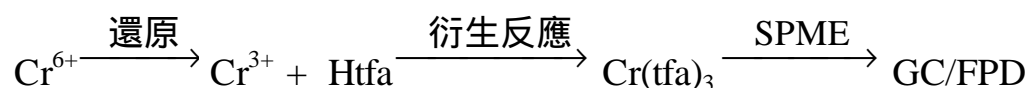
2.5.5 電鍍廢水水樣

將電鍍廢水水樣以 0.45 μ m 孔徑的濾膜過濾後，取 2 mL 水樣以 0.5M 硝酸稀釋至 100 mL。在 100 mL 水樣中加入 1.99 g 氫氧化鈉及 8.20 g 高純度醋酸鈉，將 pH 調整至 5.5~6.0。自其中取水樣 30 mL，加入 100 μ L Htfa 後，在 75 下進行衍生反應 50 分鐘，冷卻 10 分鐘，再以 SPME 纖維萃取 20 分鐘，另取 30mL 水樣，分別添加 25、50 μ L 10ppm Cr^{3+} 標準溶液 (33ppb)，重複衍生及萃取步驟，重複分析 3 次。

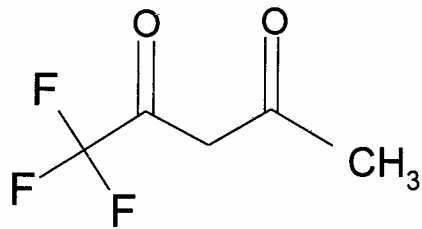
參、結果與討論

GC 分析金屬鉻時，大多以 Htfa 試劑與 Cr^{3+} 衍生，並藉 LLE 萃取。本研究採用相同衍生劑先將鉻衍生成具揮發性 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ ，再利用 SPME 將衍生物萃取後以 GC/FPD 分析。衍生劑 Htfa 在 20 微溶於水，沸點約 105~107，密度為 1.28 g/cm^3 ，圖(3-1)顯示其結構式與鉻結合之反應式。根據文獻^[13,27,63]報導，鉻與 Htfa 反應後會生成兩極性不同的 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 異構物，見圖(3-2)，且異構物的產量比為一定值，順式異構物產量佔總量的 17%，反式異構物佔 83%。

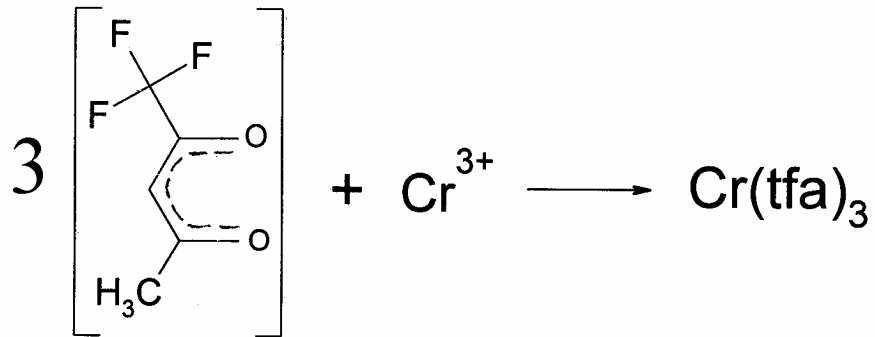
依前述鉻的性質可知，在自然環境中，鉻主要以 Cr^{3+} 及 Cr^{6+} 兩種氧化態存在，然而本研究所使用的衍生劑 Htfa 僅與 Cr^{3+} 反應，因此若欲分析鉻總量，則需將樣品中的 Cr^{6+} 先還原成 Cr^{3+} 再進行衍生。若進行物種分析則可先測量樣品中的 Cr^{3+} ，再將樣品中之 Cr^{6+} 還原，測量鉻之總量，由總量扣除 Cr^{3+} ，即可得 Cr^{6+} 含量。分析流程如下：



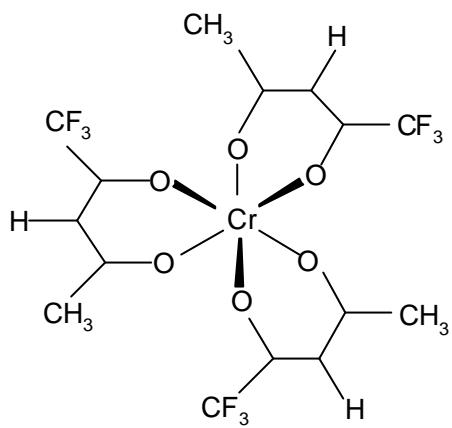
研究過程大致分成五個部分：鉻的萃取、鉻的衍生、鉻的還原、定量、干擾及分析方法的應用。實驗進行時，為了減少誤差，在探討鉻的萃取時，均以 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 標準品做為分析物，可避免衍生與還原不完全的影響。



b.p.=105~107°C
d=1.28 g/cm³

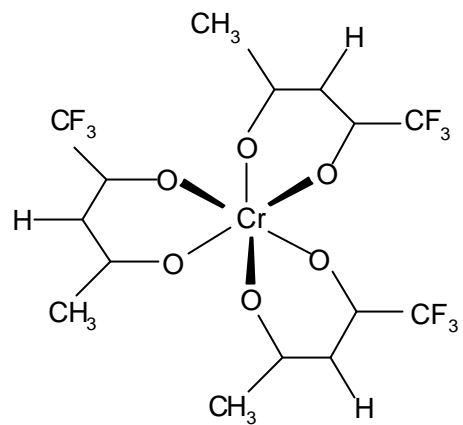


圖(3-1)、衍生劑(Htfa)之結構式及其與 Cr³⁺ 衍生反應^[63]



(A) cis-Cr(tfa)_3

(17%)



(B) trans-Cr(tfa)_3

(83%)

圖(3-2)、 Cr(tfa)_3 異構物之化學結構^[63]

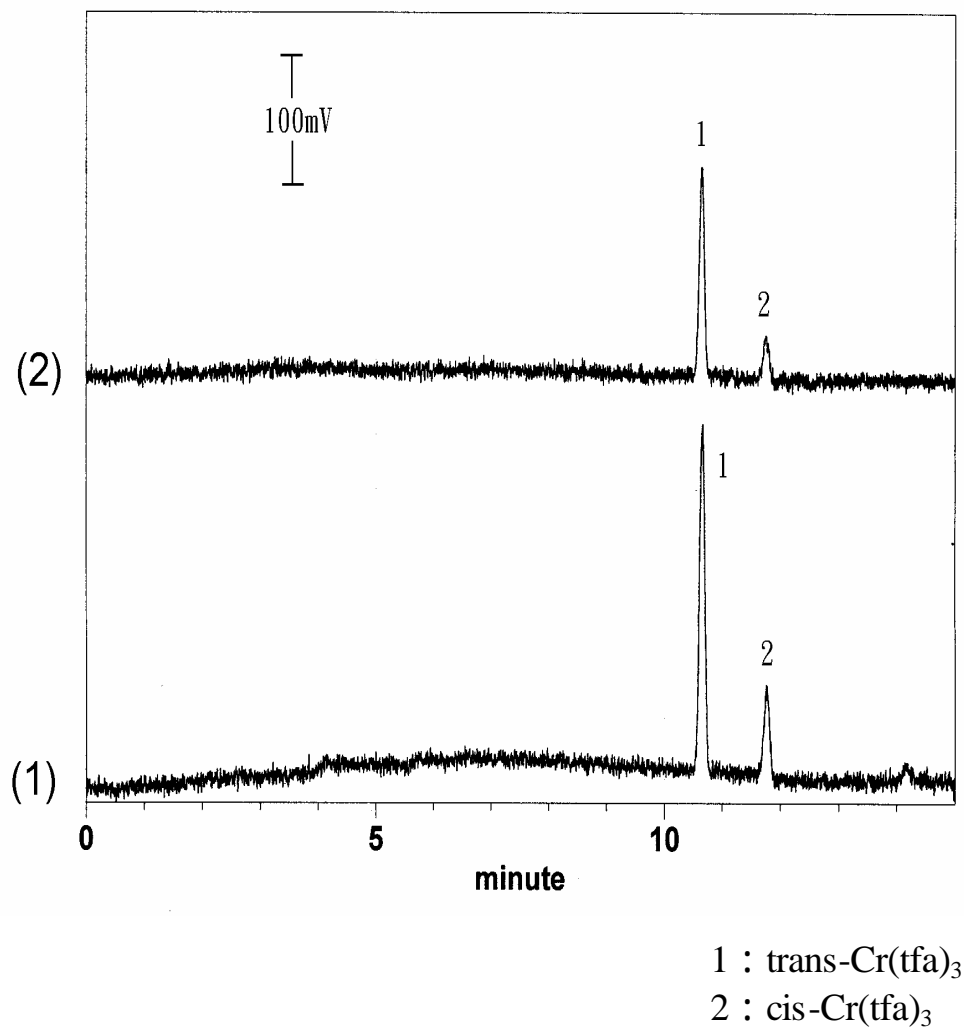
在選擇萃取靜相時需考量衍生劑對靜相的影響，則以 Cr^{3+} 進行實驗。同理，當探討鉻的衍生條件時，亦以 Cr^{3+} 進行實驗，可避免還原不完全所造成的影響。此外，雖然文獻報導可利用信號較大的反式異構物作為定量的依據^[13]，但由於 SPME 是一種平衡萃取法，需考慮分析物在樣品溶液與纖維靜相間的分配作用，且分析物 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 具順、反異構物，在溶液中異構物含量亦不均等，因此本研究以順、反異構物的信號強度(面積或高度)總和代表 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 的總濃度作為定量上的依據。

3.1 鉻的萃取

當以 SPME 進行樣品前處理時，首先要選擇一個適當的靜相。不同的靜相特性各異，所適用之分析物種類也不同。除了靜相影響萃取效率外，其他影響參數還包括：樣品溶液的酸鹼值；萃取方法；萃取時間；萃取溫度，在此將針對這些參數逐項討論。

3.1.1 靜相的選擇

靜相的選擇是依據分析物性質而定，在本研究中 Cr^{3+} 與 Htfa 衍生後會得到順式、反式兩種產物，由其立體結構可看出順式衍生物較反式衍生物的極性大，(參考圖(3-2))。研究初期曾使用商品化 100 μm PDMS 及 75 μm PA 纖維直接萃取 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 標準品，結果顯示於圖(3-3)。此兩種纖維皆可



圖(3-3)、以 PDMS 與 PA 靜相纖維萃取 Cr(tfa)₃ 之層析圖

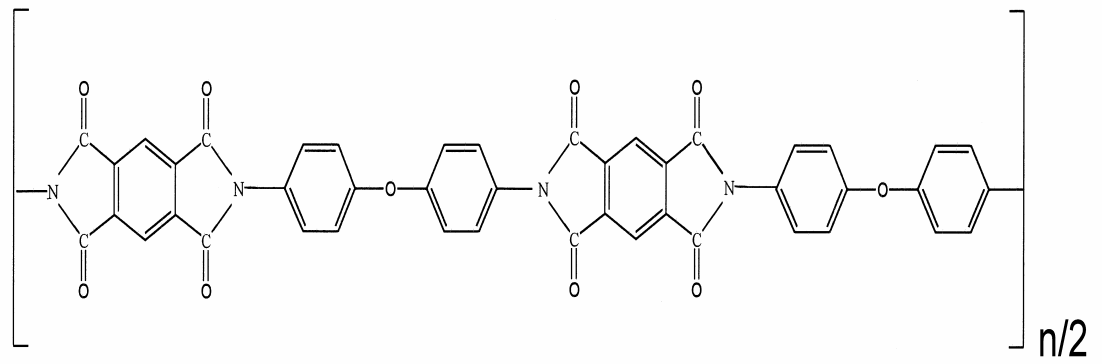
1. 緩衝劑：0.5 M NaH₂PO₄ , pH=6.0
2. 樣品：10 mL 48 ppb Cr(tfa)₃ 標準品
3. 纖維靜相：(1)PDMS
(2)PA
4. 萃取模式：DI-SPME
5. 萃取條件：在室溫下以 1000 rpm 轉速萃取 20 分鐘

萃取 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ ，且 PDMS 的萃取效果似乎稍優於 PA。但萃取含 Cr^{3+} 與 Htfa 的樣品溶液時，發現 PDMS 與 PA 靜相均會被殘餘的 Htfa 衍生劑溶解侵蝕而損壞，因此，無法使用此兩種商品化之纖維靜相。

當添加 Htfa 與 Cr^{3+} 進行衍生反應時，可觀察到少量的衍生劑會吸附至玻璃容器壁上，推斷玻璃材質的物質應可萃取鉻的衍生產物。文獻中曾報導使用包覆 polyimide 及未塗覆任何物質之熔融矽當作 SPME 的靜相，分別萃取 chlorinated hydrocarbons 與 polychlorinated biphenyls^[64] 等疏水性化合物，因此本研究嘗試以包覆及未包覆 polyimide 層的熔融矽纖維萃取 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 。

Polyimide 高分子是由 pyromellitic dianhydride 和 4,4'-diaminophenyl ether 製備所得，其結構式如圖(3-4)所示，為非極性之高分子聚合物，在 420 °C 以下熱穩定性佳，超過 420 °C 時才會揮發。Polyimide 適用的溫度範圍很廣，是機械穩定性強的高溫介電體。將 polyimide 長時間暴露於高溫下仍能保持其機械及絕緣性質，例如：在空氣中 300 °C 下暴露 1000 小時，其張力強度及介電強度仍能保持原來強度的 90%。在室溫下 polyimide 的物理性質和電性質與 poly(ethylene terephthalate) 相當，且大部分有機溶劑不會溶解 polyimide。Polyimide 常使用於內燃機零件的絕緣和包覆於高溫下使用的 magnet wire^[65]。

為探討利用毛細管外覆之 polyimide 萃取 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 的效果，起初使用一

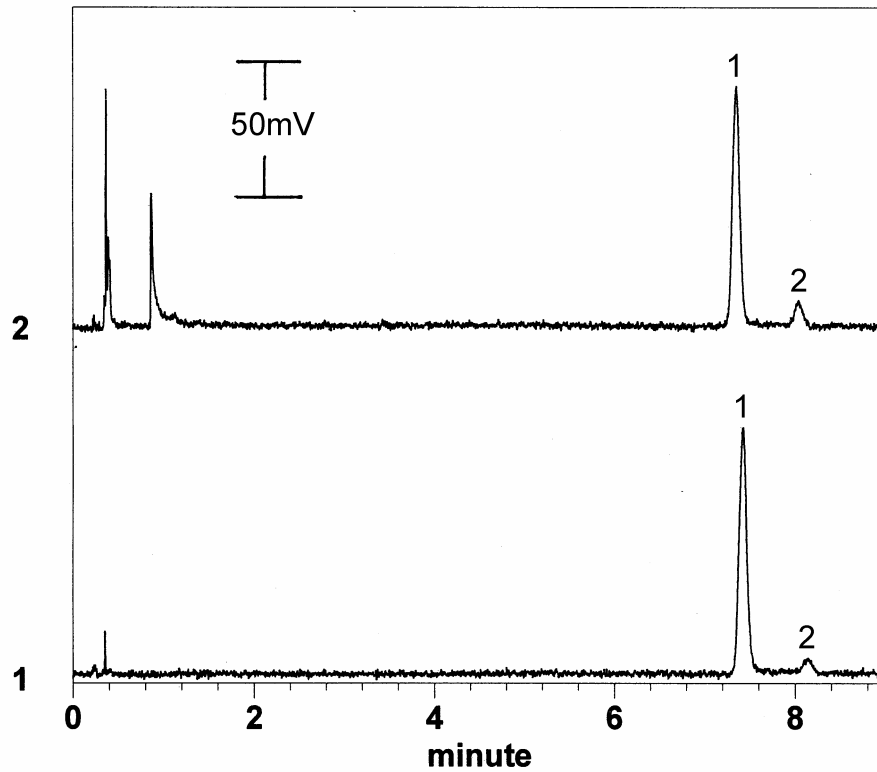


圖(3-4)、polyimide 結構式^[65]

簡單的萃取裝置，參考實驗部分-2.4.1 節。圖(3-5)顯示以此裝置分別萃取 10mL 0.1ppm Cr(tfa)₃ 標準溶液及添加 25 μ L Htfa 衍生劑與 0.1ppm Cr³⁺ 樣品溶液之圖譜，由圖可知 polyimide 可萃取 Cr(tfa)₃ 衍生物。當 polyimide 纖維完成 Cr³⁺ 樣品溶液的萃取後，在顯微鏡下觀察 polyimide 靜相層，發現表面並無明顯改變，判斷 Htfa 衍生劑對 polyimide 無不良影響。

由於整支毛細管外覆之 polyimide 皆可作為萃取靜相，若未將靜相長度固定則可能造成 polyimide 浸入樣品溶液中的深度不定而導致誤差，因此需將毛細管作為萃取靜相部分之 polyimide 長度(或表面積)固定。嘗試三種纖維製作方法並比較其再現性，製作步驟見實驗部分之 2.4.3 節。分別用此三種裝置萃取 10mL 0.1ppm Cr(tfa)₃ 標準溶液，結果發現第一種纖維製作方式在靜相的長度上不易控制，且萃取結果的 RSD 大於 35%(n=5)。再現性不佳的原因可能是燒除 polyimide 部分時，殘留燒焦的 polyimide 在萃取時亦浸入溶液中而影響萃取結果，參考圖(3-6-a)。第二種纖維製作方法的實驗結果 RSD 亦有 31%(n=5)。第二種纖維在萃取時，高溫膠接合部分也會浸入樣品溶液中，推測高溫膠可能是造成再現性不佳的原因，參考圖(3-6-b)。第三種纖維製作方法雖可減少高溫膠浸入樣品溶液，但仍有少部分燒焦的 polyimide 進入溶液中，實驗結果之 RSD 亦有 32%(n=5)，參考圖(3-6-c)。

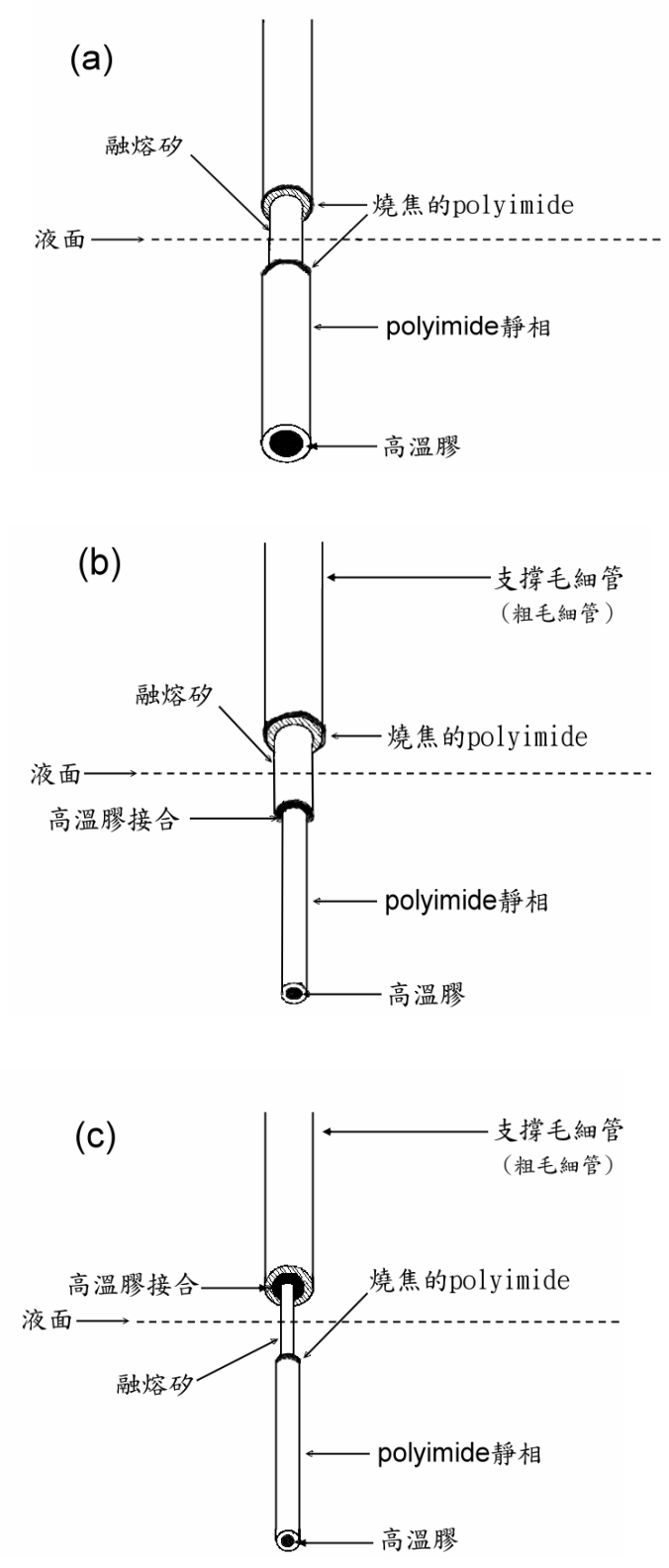
以上三種固定靜相面積的方法所製作的纖維在進行萃取時，皆可能使



1 : trans-Cr(tfa)₃
 2 : cis-Cr(tfa)₃

圖(3-5)、Polyimide 靜相萃取 Cr(tfa)₃ 衍生物之層析圖

1. 緩衝劑：0.5 M NaH₂PO₄ , pH=6.0
2. 樣品：(1)10mL 0.1ppm Cr(tfa)₃ 標準品
 (2)10mL 0.1ppm Cr³⁺添加 25 μ L Htfa 衍生劑，以
 75 衍生 60 分鐘後冷卻至室溫
3. 纖維靜相：Polyimide 靜相
4. 萃取模式：DI-SPME
5. 萃取條件：在室溫下以 1000 rpm 轉速萃取 20 分鐘



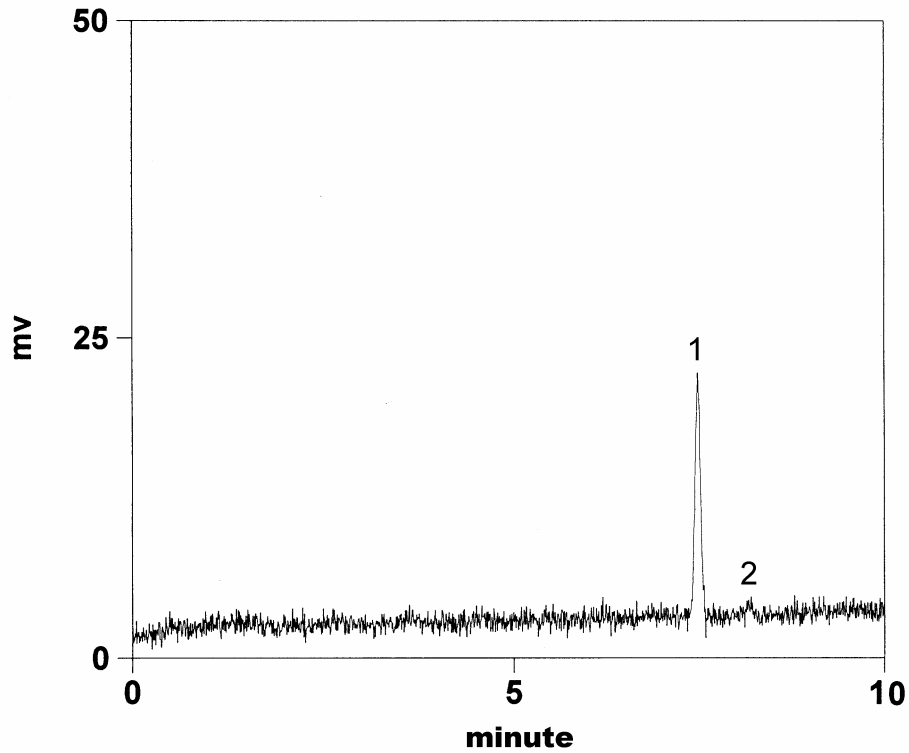
圖(3-6)、三種萃取裝置之萃取圖示

熔融矽部分(不含 polyimide 包覆層)浸入液面下約 0.1~0.2 cm。由於三種纖維在最佳狀態下經重複 5 次實驗結果的 RSD 都大於 30%，懷疑無塗附任何靜相的熔融矽亦能萃取 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 。為證實此一推測，製作一熔融矽靜相 SPME 裝置(見實驗 2.4.2 節)，以裸露的熔融矽為靜相直接萃取 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ ，結果如圖(3-7)，顯示熔融矽亦可萃取 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ ，但比 polyimide 靜相的萃取效率差。

為避免熔融矽的干擾，改以不銹鋼注射針頭作為 polyimide 纖維的支撐管，且將 SPME 萃取纖維製成與商品化相似的裝置，則可將自製的萃取裝置接上商品化固定器，以降低人為操作的誤差，製作步驟見實驗 2.4.4 節。自製的 SPME 纖維與商品化纖維的差別在於商品化纖維是以實心的熔融矽塗覆特定萃取靜相，自製的纖維則是以中空毛細管外覆 polyimide 高分子做為萃取靜相。以下萃取條件的探討均以自製的萃取裝置進行實驗。

3.1.2 樣品溶液的酸鹼值

進行 SPME 時，分析物通常需維持在未解離態以增加分析物分佈至 SPME 纖維靜相表面，因此必須將樣品溶液的酸鹼度調整在適合分析物以中性存在的 pH 值。根據文獻報導^[27,28]，利用 LLE 萃取 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 時 pH 值在 5.6~6.5 範圍內，回收率可達 100%，pH 低於 5.6 和高於 6.5 皆會使回收率下降，因此本研究在進行衍生及萃取時，將溶液 pH 調整在 6.0。



1 : trans-Cr(tfa)₃
2 : cis-Cr(tfa)₃

圖(3-7) 無包覆 polyimide 之融熔矽纖維萃取 Cr(tfa)₃ 標準品之層析圖

1. 緩衝劑：0.5 M NaH₂PO₄ , pH=6.0
2. 樣品：10 mL 0.1 ppm Cr(tfa)₃ 標準品
3. 纖維靜相：融熔矽
4. 萃取模式：DI-SPME
5. 萃取條件：在室溫下以 1000 rpm 轉速萃取 20 分鐘

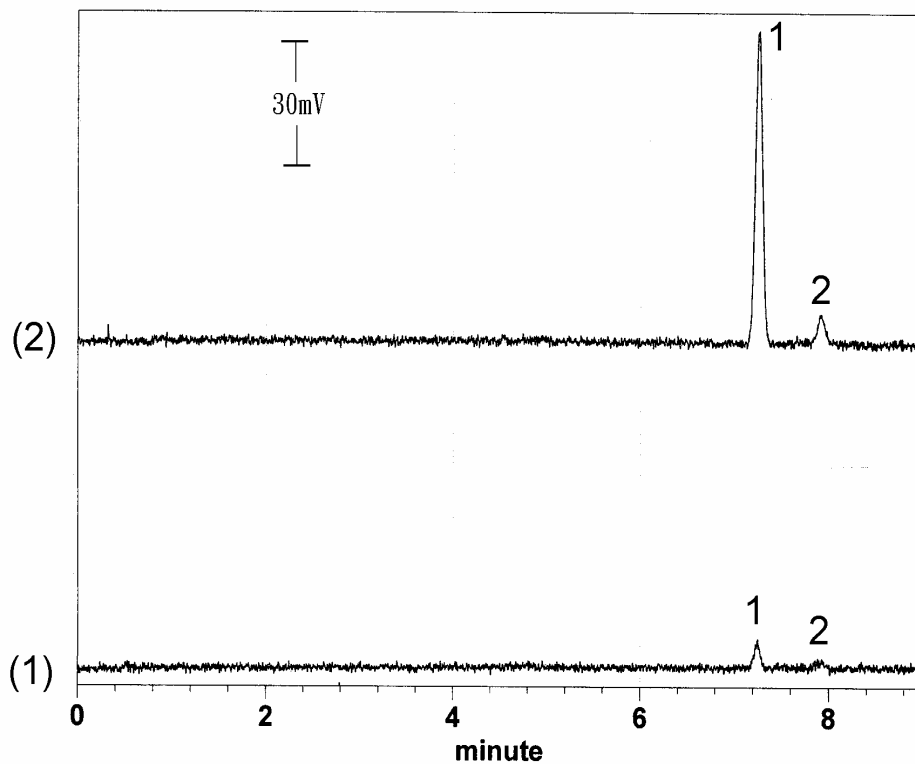
3.1.3 萃取方法

在選擇 SPME 操作方式時，需考慮分析物是否具揮發性、樣品基質是否乾淨及樣品的型態等。HS-SPME 一般適用於揮發性較高之分析物以及固態樣品或基質複雜之樣品，而 Cr^{3+} 經衍生後可形成具揮發性的產物 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ ，因此在探討操作方式時，同時比較 HS-SPME 與 DI-SPME 兩種方式。

高溫下有利於 HS-SPME，即增加萃取溫度可增加 HS-SPME 的萃取量^[66]，因此將樣品溫度控制在 80~90℃，分別以 HS-SPME 與 DI-SPME 萃取 10mL 50ppb $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 標準品，結果見圖(3-8)。HS-SPME 所得之信號比 DI-SPME 小了約 10 倍。文獻^[31]指出 DI-SPME 較適用於揮發性低的分析物，HS-SPME 則較適合萃取高揮發性分析物。對於半揮發性分析物，其揮發性較低且分子結構較大，分析物由樣品基質傳遞至頂部空間的速率慢，以 HS-SPME 萃取時雖可藉由增加萃取時間來增加頂部空間分析物萃取量，但圖(3-8)中信號太小可能是 20 分鐘的萃取時間仍未達平衡。另一原因可能是萃取溫度不夠高，以致 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 並未大量揮發至頂部空間。因此本研究仍選擇以 DI-SPME 的方式進行實驗。

3.1.4 萃取時間

由於 SPME 是一種平衡萃取法，當靜相浸入樣品中，靜相所吸附分



1 : trans-Cr(tfa)₃
 2 : cis-Cr(tfa)₃

圖(3-8)、頂空萃取與直接萃取的層析圖比較

1. 緩衝劑：0.5 M NaH₂PO₄ , pH=6.0
2. 樣品：10 mL 50 ppb Cr(tfa)₃ 標準
3. 纖維靜相：Polyimide 靜相
4. 萃取模式：(1)HS-SPME
 (2)DI-SPME
5. 萃取條件：在 80~90 範圍內，以 1000 rpm 轉速萃取 20 分鐘

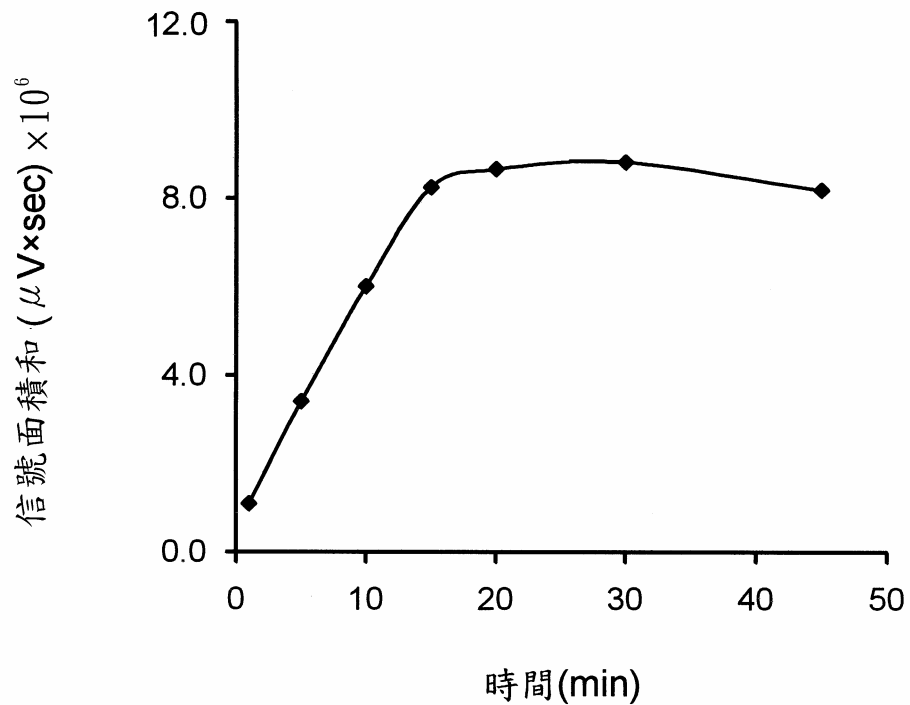
析物的總量隨著萃取時間增長而增加，直到分析物在樣品溶液與靜相間達分佈平衡。大部份分析物於靜相與樣品基質間之分配係數在文獻中並無報導，故在實驗之初必須先評估分析物需多少時間才能被靜相吸附達到平衡。本研究中以長 1 cm、厚 11 μ m polyimide 靜相，在 1000 rpm 的溶液攪拌速率下萃取水溶液中 50ppb $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ ，觀察萃取時間對信號強度的影響，結果顯示於圖(3-9)。由圖可知 15 分鐘後斜率變化趨於平緩，意即分析物在纖維與樣品溶液中分配達平衡狀態。為確保萃取達平衡，將萃取時間固定為 20 分鐘。

3.1.5 萃取溫度

靜相吸附分析物的量常受萃取溫度的影響而有所改變。本研究在探討萃取溫度之影響時，萃取時間固定為 20 分鐘，將溶液溫度控制在 0~90

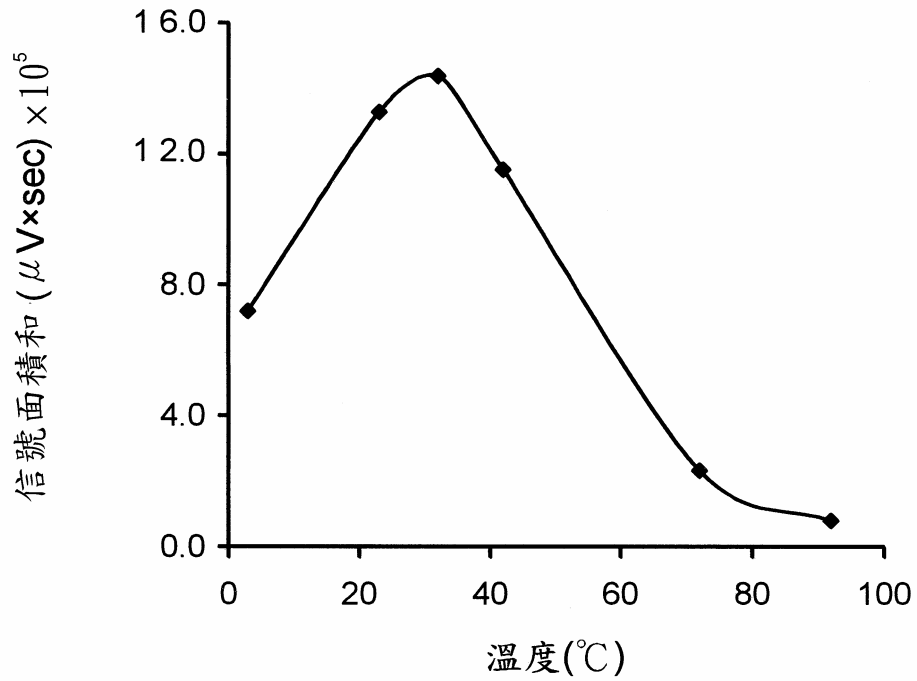
萃取 30mL 20ppb $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 樣品溶液，以萃取溫度對信號面積作圖，結果顯示於圖(3-10)。由圖可看出，當萃取溫度控制在 20~40 時的信號最強，增加萃取溫度至 70 時效率明顯降低，再繼續增高溫度至 90，幾乎看不到 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 順式異構物的信號，因此將溫度控制在 30 進行萃取最適合。

萃取的過程中，萃取溫度高低的影響，可由動力學與熱力學兩個部分加以考量。在未達到萃取平衡前是由動力學因素控制吸附量多寡，溫度上升擴散速率增加，則萃取效率增加。達平衡後，熱力學因素主控整個萃



圖(3-9)、萃取時間對信號面積之影響

1. 緩衝劑：0.5M NaH_2PO_4 , pH=6.0
2. 樣品：12 mL 50 ppb $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 標準品
3. 纖維靜相：Polyimide 靜相
4. 萃取模式：DI-SPME
5. 萃取條件：在室溫下以 1000 rpm 轉速萃取 1~45 分鐘



圖(3-10)、萃取溫度對信號面積之影響

- 1.緩衝劑：0.5M NaH_2PO_4 , pH=6.0
- 2.樣品：30 mL 20 ppb $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 標準品
- 3.纖維靜相：Polyimide 靜相
- 4.萃取模式：DI-SPME
- 5.萃取條件：在 0~90 下，以 1000 rpm 轉速萃取 20 分鐘

取機制，分配係數較大者，增加萃取溫度會使分配係數降低，使原本已被吸附之分析物再度脫附，故分析物的萃取量會下降。根據熱力學理論，高溫不利於平衡後的萃取效率，因此當溫度高於 30 後萃取效率明顯下降，所以往後的萃取溫度皆保持在 25~30（即一般室溫下）。

根據以上各項實驗結果，最適萃取條件如下：

1. 萃取靜相：polyimide
2. 溶液酸鹼度：pH 6.0
3. 萃取方法：DI-SPME
4. 萃取溫度：25~30
5. 萃取時間：20 分鐘
6. 溶液攪拌速度：1000 rpm

以 30mL 20ppb Cr(tfa)₃ 標準品水溶液為測試樣品，在上述條件下重複實驗，經 5 次分析結果，所得信號面積之 RSD 約 7%。

3.1.6 分配係數(K_{fs})之探討

分配係數 K_{fs} 是 SPME 纖維靜相對於分析物吸附效果的一項重要指標，不同分析物在特定靜相上有不同的分配係數。本研究分析物—Cr(tfa)₃ 之順式異構物產量佔總量的 17 %，反式異構物 83 %，因此本研究依此比例分別計算兩者在 polyimide 上之分配係數。由於順式異構物較反式異構物的

極性大，又 polyimide 為非極性之高分子物質，因此 polyimide 對於反式異構物之萃取效果應較順式異構物佳。

根據 SPME 原理，當萃取達平衡時，分析物在溶液與萃取靜相達一分配平衡，其平衡關係式見式(1-1)。當分配係數值很大而樣品溶液體積很小，平衡時可能發生完全萃取，也就是樣品中的分析物均分佈在靜相上。若分配係數值小，分析物大部分會在溶液中，則分配係數以公式(3-1)表示 [30]：

$$K_{fs} = \frac{C_f}{C_{aq}} = \frac{n_f \times V_{aq}}{V_f \times (V_{aq} \times C_0 - n_f)} \dots\dots\dots (3-1)$$

其中 K_{fs} ：分析物在靜相中與溶液中的分配係數

n_f ：分析物吸附於靜相之莫耳數

C_0 ：樣品溶液中分析物之初始濃度

V_f ：萃取靜相體積(扣除熔融矽)

V_{aq} ：水溶液樣品體積

公式(3-1)中，由 SPME 實驗僅能求得 C_0 、 V_f 及 V_{aq} ，無法得知分析物吸附於靜相之莫耳數， n_f ，因此需藉由吸附量與信號強度成正比的關係間接求出 SPME 的萃取量。

吸附量與信號強度成正比的關係，如(3-2)式所示：

$$\frac{n_s}{n_f} = \frac{S_s}{S_x} \dots\dots\dots(3-2)$$

其中 n_s : 分析物絕對量

n_f : SPME 萃取量(即分析物吸附於靜相之莫耳數)

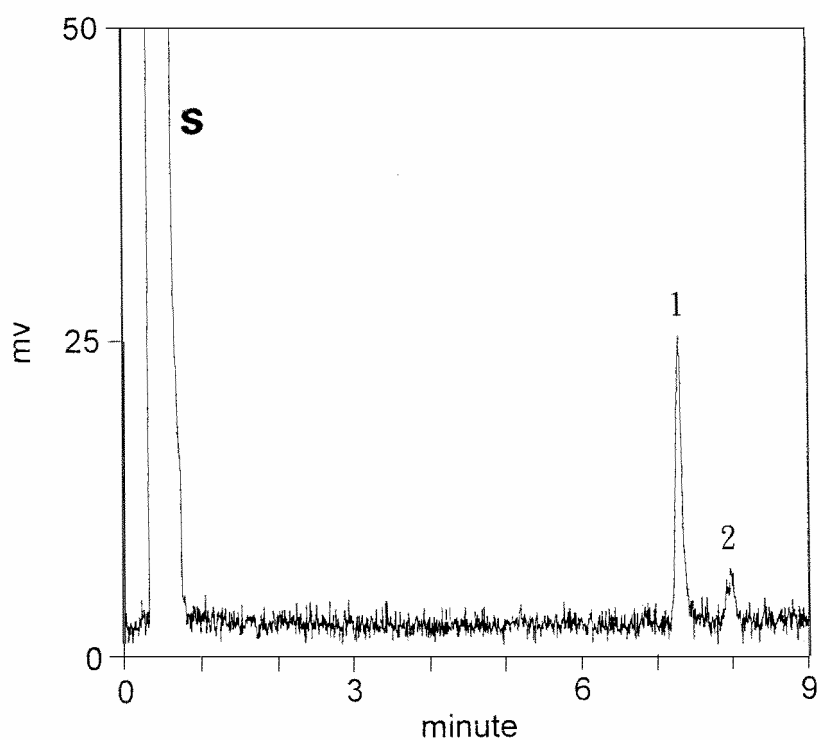
S_s : 絕對量信號面積

S_x : SPME 萃取量所得之信號面積

利用 GC 的不分流注射使分析物完全進入管柱中分析，可求得異構物絕對量的信號強度及使用 SPME 所得的信號強度。利用式(3-2)計算出對應信號強度的萃取量，再將萃取量代入(3-1)式即可求得 Cr(tfa)₃ 在 polyimid 上的分配係數。

將 1.87×10^{-8} mole Cr(tfa)₃ 標準品溶於 1 mL 甲醇中，重複注射 6 次 1 μ L，圖(3-11)為注射 Cr(tfa)₃ 標準品之層析圖。Cr(tfa)₃ 之注射總量為 1.87×10^{-11} mole，其中順、反異構物含量分別為 3.18×10^{-12} mole (cis- n_s)及 1.55×10^{-11} mole(trans- n_s)。經 FPD 偵測後得順、反異構物之平均信號面積 (S_s)，如表(3-1)所示。

以 polyimide 靜相萃取 29 mL 含 20ppb Cr(tfa)₃ 標準品，重複進行 5 次分析，得順、反異構物之平均信號面積(S_x)，列於表(3-1)。分別將順式與反式異構物之 n_s 、 S_s 、 S_x 帶入(3-2)式，求得 SPME 對順、反異構物的萃



1 : trans-Cr(tfa)₃
2 : cis-Cr(tfa)₃

圖(3-11)、直接注射 Cr(tfa)₃ 之層析圖。

直接注射 1 μ L 1.87×10^{-5} M 溶於甲醇之 Cr(tfa)₃ 標準品。

S : solvent peak(甲醇)

GC 條件 :

1. 注射口溫度 : 210
2. 偵測器溫度 : 210
3. 烘箱溫度 : 初始溫度 60 , 以每分鐘升高 40 , 末溫 140
4. 氮氣流速 : 4 mL/min
5. 注射方式 : 不分流注射
6. 分流閥開啟時間 : 0.4 分鐘
7. liner 內徑 : 2 mm

表(3-1) 、 Cr(tfa)₃ 在 Polyimide 上之分佈係數

分析物	絕對量 n_s (mole)	絕對量 信號面積 S_s ($\mu V \times \text{sec}$)	SPME 信號面積 S_x ($\mu V \times \text{sec}$)	靜相吸附分析物 之莫耳數 n_f (mole)	Distribution coeffiction K_{fs} (absolute uncertainty)
Cis-Cr(tfa) ₃	3.18×10^{-12}	29003	60103	6.59×10^{-12}	2012(± 402)
Trans-Cr(tfa) ₃	1.55×10^{-11}	136607	312139	3.54×10^{-11}	2214 (± 443)

**纖維體積 (V_f): $5.17 \times 10^{-11} \text{m}^3$ ($5.17 \times 10^{-8} \text{L}$) ; n=5

L=1.1 cm ; flim=11 μm ; O.D.=147 μm

取量(n_f)： 6.59×10^{-12} mole (cis- n_f)及 3.54×10^{-11} mole (trans- n_f)，再分別代入(3-1)式，計算兩異構物之分配係數(K_{fs})，結果列於表(3-1)。

根據計算結果顯示，順式異構物之分配係數為 $2012(\pm 402)$ ，反式異構物之分配係數為 $2214(\pm 443)$ ，反式異構物之分配係數較順式異構物稍大，顯示反式異構物的確較順式異構物易被 polyimide 靜相萃取。

3.2 鉻的衍生

本研究中使用 Htfa 衍生劑與溶液中的 Cr^{3+} 錯合，形成具揮發性的 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 。由於是以 SPME 進行樣品前處理，不需在溶液中加入有機溶劑，在衍生反應的部分將針對影響衍生效率的幾項參數討論，包括衍生溫度、衍生時間、緩衝劑的選擇及衍生劑用量。

3.2.1 衍生溫度

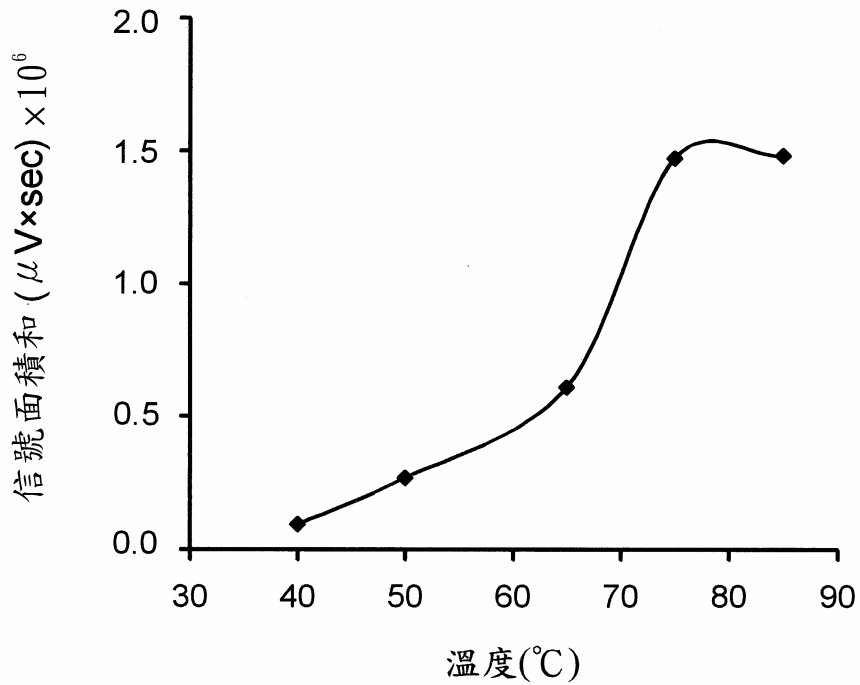
鉻在室溫下與 Htfa 的反應速率相當慢，需 3~4 小時才能反應完全^[28,29]，但可藉提高溫度來加速反應。文獻曾報導^[28]利用微波加熱以縮短反應時間，反應時溫度為 60~70 。另有使用油浴將溫度控制在 70~90 範圍內進行衍生反應^[13]。本研究中反應溫度的控制是使用一台可定溫定轉速之加熱攪拌器，採水浴方式將溫度控制在 40~85 ，進行溫度對衍生效率的影響探討。分析樣品為 10mL 0.2ppm Cr^{3+} (pH=6.0)水溶液，添加 25 μL

Htfa，在不同溫度下衍生 60 分鐘後，在前述萃取條件進行萃取，將所得信號面積對溫度作圖，結果見圖(3-12)。圖中顯示，溫度在 50-70 之間信號明顯增大，當溫度達 75 以上後信號便不再增加，表示溫度大於 75 可使反應完全，因此宜將溶液溫度控制在 75~80 進行衍生反應。

3.2.2 衍生時間

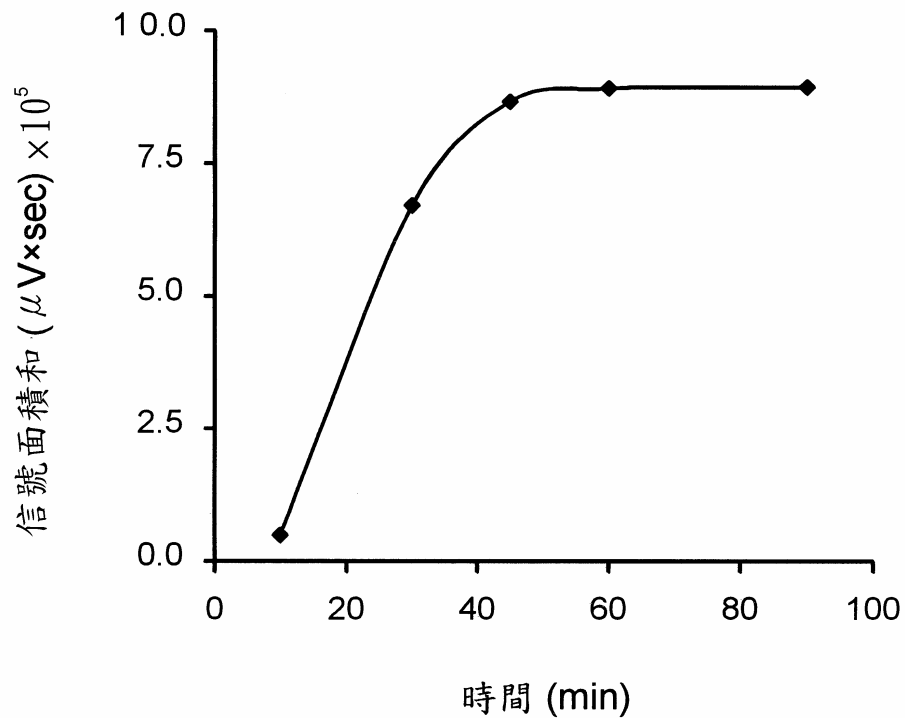
文獻報導^[29]以微波持續在 60~70 高溫下進行衍生反應時，只需 10 分鐘便可使反應完全。以油浴維持溫度在 70-90 進行反應，超過 10 分鐘後反應亦可完全^[13]。本研究中將衍生溫度固定，探討反應時間對衍生效率的影響。取 10mL 含 0.2ppm Cr^{3+} (pH=6.0) 水溶液，加入 25 μL Htfa，將溫度控制在 75~80 範圍，改變衍生時間，以信號強度對衍生時間作圖，結果如圖(3-13)。當衍生時間達 50 分鐘後，信號不再增加，顯示衍生反應完全。

本實驗所得到的結果與文獻報導所需之衍生時間(10 分鐘)有很大的差異。探討可能的原因：1. 衍生反應開始時，在樣品溶液中可清楚看見 Htfa 與水不互溶的情況，溶液中的 Cr^{3+} 無法均勻與 Htfa 反應，導致衍生時間比文獻中報導的時間長；2. 在 LLE 中，衍生產物 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 易溶於有機溶劑，但進行 SPME 時，樣品溶液中並未添加任何有機溶劑，可能導致衍生反應在純水相中不易進行。由於反應時間太長，本研究在進行其他條件的探討



圖(3-12)、衍生溫度對信號面積之影響。

1. 緩衝劑：0.5M NaH₂PO₄ , pH=6.0
2. 樣品：10 mL 0.2 ppm Cr³⁺
3. 衍生劑量：25 μL
4. 衍生時間：60 分鐘
5. 萃取條件：室溫下以 1000 rpm 轉速萃取 20 分鐘



圖(3-13)、衍生時間對信號面積之影響。

1. 緩衝劑：0.5M NaH_2PO_4 , pH=6.0
2. 樣品：10 mL 0.2ppm Cr^{3+}
3. 衍生劑量：25 μL
4. 衍生溫度：75~80
5. 萃取條件：室溫下以 1000 rpm 轉速萃取 20 分鐘

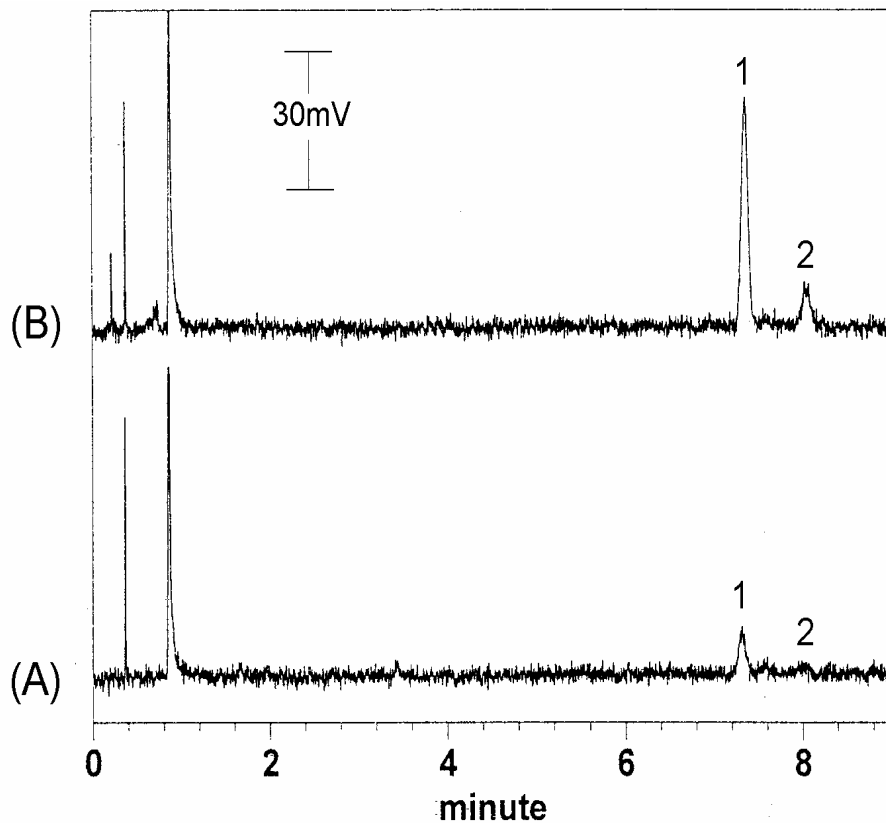
時暫以衍生未完全的 30 分鐘進行實驗，當進行定量分析時則將衍生時間改為 50 分鐘。

3.2.3 緩衝劑的選擇

在文獻^[27,28]上 Htfa 與鉻的衍生反應多用醋酸鈉作為緩衝劑，但 Kozuh 等人^[67]指出萃取水中可溶性的鉻，以 KH_2PO_4 作為緩衝劑可抑制萃取時膠體的形成，提高萃取效率，因此本研究在初期亦使用磷酸鹽作為緩衝劑。當衍生時，發覺信號強度並不理想，無法得到較高的偵測靈敏度，嘗試改用醋酸鈉作為緩衝劑。

分別以磷酸鹽及醋酸鹽緩衝劑，在相同的衍生條件下衍生 10mL 20 ppb 的 Cr^{3+} 樣品溶液，以此兩種緩衝劑進行衍生所得之信號強度顯示於圖 (3-14)，以醋酸鈉衍生可得到較大的信號強度。在此將緩衝劑的影響分兩部分討論：1. 衍生效率；2. 萃取效率。

緩衝劑濃度及離子強度皆為影響緩衝能力的因子，即使兩種緩衝劑在相同濃度下，其離子強度未必相同。理論上緩衝劑的最佳緩衝區間為 $\text{pK}_a \pm 1$ 的 pH 值範圍。磷酸緩衝劑第一~三段解離的 pK_a 值分別為 2.15、7.20 及 12.15，而醋酸緩衝劑的 $\text{pK}_a=4.76$ 。即磷酸在酸性、中性及鹼性的最佳緩衝區間分別為 $\text{pH}=1.15\sim 3.15$ 、 $6.20\sim 8.20$ 、 $11.15\sim 13.15$ ，醋酸緩衝劑則適合在 $\text{pH}=3.8\sim 5.8$ 偏酸性區間使用。本研究中衍生反應進行時溶液 $\text{pH}=6.0$



1: trans-Cr(tfa)₃

2: cis-Cr(tfa)₃

圖(3-14)、使用不同緩衝劑進行 Cr(tfa)₃ 衍生之層析圖。

1. 緩衝劑：(A) NaH₂PO₄ (0.5M , pH=6.0)
(B) NaOAc (0.5M , pH=6.0)
2. 樣品：10 mL 20 ppb Cr³⁺
3. 衍生劑量：25 μL
4. 衍生溫度：75~80
5. 衍生時間：30 分鐘
6. 萃取條件：室溫下以 1000 rpm 轉速萃取 20 分鐘

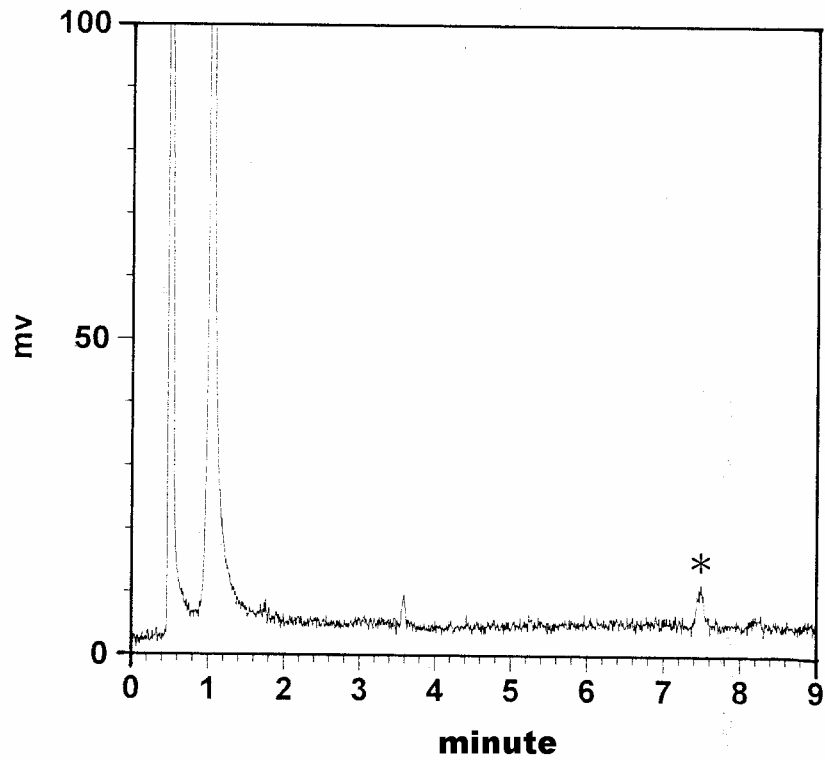
為弱酸性，這可能是醋酸環境的衍生效果較優於磷酸的原因。另一個造成醋酸緩衝劑衍生效率優於磷酸緩衝劑的因素，可能是磷酸與鉻形成磷酸鉻化合物，而導致與 Htfa 衍生的金屬鉻含量下降。

但就萃取效率的影響而言，理論上增加離子強度可使萃取效率增大(請參考第 1.3.6 節)。當磷酸鹽及醋酸鹽緩衝劑的濃度及酸鹼度相同時，磷酸鹽之離子強度大於醋酸鹽，即以磷酸鹽作為緩衝劑的萃取效率應較醋酸鹽緩衝劑好，然而實驗結果卻相反。可能緩衝劑並非單純只是控制溶液的酸鹼度，對於萃取效率亦有影響，然而其影響在本研究中無法明確解釋。

文獻報導^[28]醋酸鈉試劑在使用前需經過再純化的處理，因此本研究亦進行醋酸鈉空白實驗。取 30mL 0.5M 醋酸鈉緩衝溶液(pH=6.0)，加入 100 μ L Htfa，在 75 $^{\circ}$ C 下衍生 30 分鐘，用 polyimide 靜相萃取 20 分鐘後分析，結果顯示於圖(3-15)。在 Cr(tfa)₃ 信號出現的時間(7~8 分鐘)內有干擾峰出現，顯示本研究所使用的試藥級醋酸鈉純度不足，其中可能含有鉻污染。

分別向 MERCK 及 ALDRICH 兩家藥廠訂購高純度醋酸鈉試劑，(純度 99.99%)，表(3-2)、表(3-3)為兩家公司所提供之不純物含量保證。分別再以高純度醋酸鈉進行空白實驗，結果顯示 MERCK 公司之高純度試劑不含干擾信號，見圖(3-16)，而由 ALDRICH 公司所購得之高純度試劑與先前使用試藥級試劑相同，在 7-8 分鐘仍有干擾峰出現，如圖(3-17)顯示。

為節省成本，在進行其他參數探討時，暫時忽略醋酸鈉所造成的干



* 干擾信號峰

圖(3-15)、試藥級醋酸鈉緩衝溶液空白實驗。

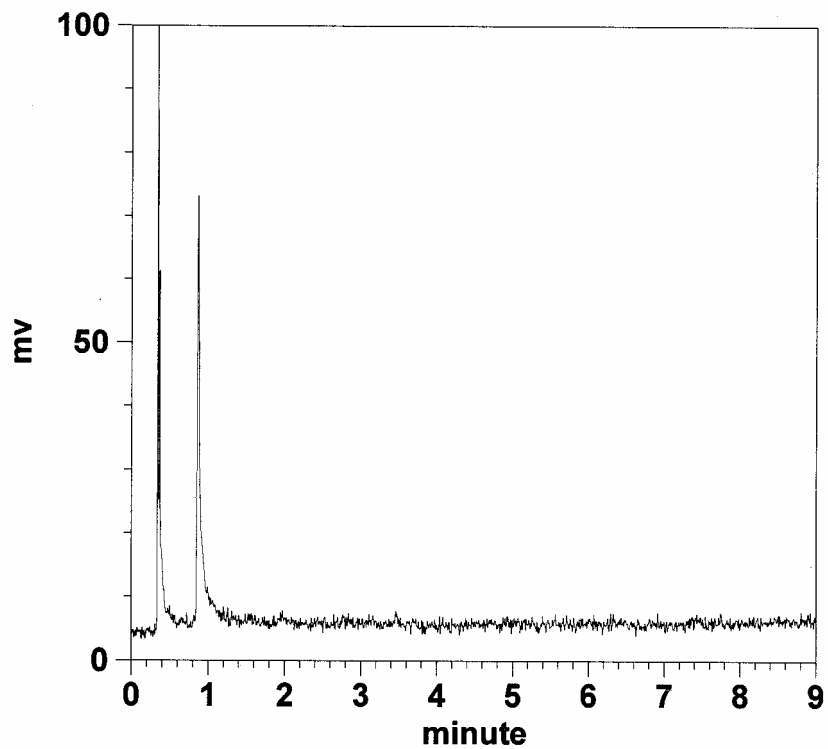
1. 緩衝劑：NaOAC (0.5M , pH=6.0)
2. 衍生劑量：100 μ L
3. 衍生溫度：75
4. 衍生時間：30 分鐘
5. 萃取條件：室溫下以 1000 rpm 轉速萃取 20 分鐘

表(3-2)、MERCK 公司提供之 “suprapur sodium acetate anhydrous”
certificate of guarantee。

Element	Guaranteed Values		
	Purity	Min	99.99%
Chloride(Cl)	max	5	ppm
Phosphate(PO ₄)	max	5	ppm
Sulphate(SO ₄)	max	20	ppm
Al(Aluminum)	max	0.05	ppm
Ba(Barium)	max	5	ppm
Bi(Bismuth)	max	0.01	ppm
Ca(Calcium)	max	0.1	ppm
Cd(Cadmium)	max	0.005	ppm
Co(Cobalt)	max	0.005	ppm
Cr(Chromium)	max	0.01	ppm
Cs(Cesium)	max	2	ppm
Cu(Copper)	max	0.005	ppm
Fe(Iron)	max	0.05	ppm
K(Potassium)	max	5	ppm
Mg(Magnesium)	max	0.1	ppm
Mn(Manganese)	max	0.05	ppm
Ni(Nickel)	max	0.005	ppm
Pb(Lead)	max	0.005	ppm
Rb(rubidium)	max	0.5	ppm
Sr(Strontium)	max	0.1	ppm
Ti(Thallium)	max	0.005	ppm
Zn(Zinc)	max	0.005	ppm

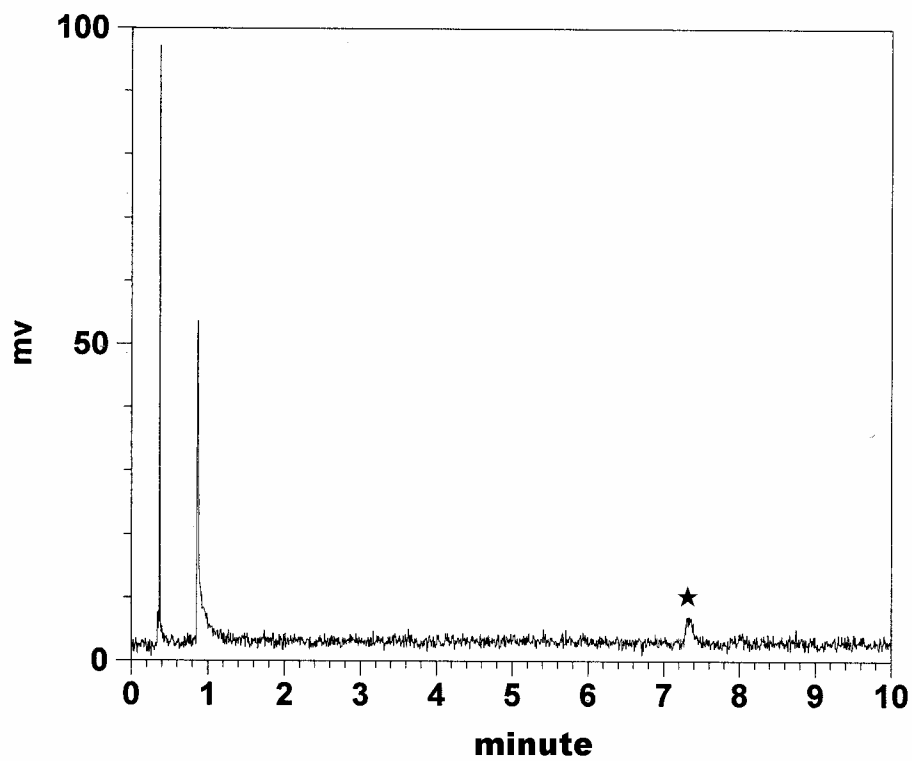
表(3-3)、ALDRICH 公司提供之 “ sodium acetate,99.99% ” certificate of analysis。

TEST	SPECIFICATION	RESULTS
Product Name	Sodium acetate,99.99%	
Formula	CH ₃ CO ₂ Na	
Formula Weight	82.03	
APPEARANCE	White crystalline powder	White crystalline powder
INFRARED SPECTRUM	Conforms to structure	Structure and standard
TITRATION	99.0%(minimum)(with HClO ₄)	99.6% trace metals analysis
LOSS ON DRYING	1.0%(maximum)	0.283%
TRACE ANALYSIS,ICP	100ppm(maximum) total metallic impurities	Se 3.4ppm Ca 0.8ppm Sr 0.7ppm Mg0.2ppm
ATOMIC ASSORPTION	100ppm(maximum) total metallic impurities	K 145ppm Cs 40ppm Rb 0.3ppm
ICP ASSAY	confirms sodium component	Confirms sodium component
INSOLUBLE MATTER	0.01%(maximum)	0.001%(13.33%)
CHLORIDE	0.002%(maximum)	0.0004%
IRON	0.001%(maximum)	0.0004%
HEAVY METALS	0.001%(maximum)(As,Pb)	0.0002%
PH	7.0-9.2	8.51(5% solution)
PHOSPHATE	0.001%(maximum)	0.0003%
CALCIUM	0.01%(maximum)	0.002%
MAGNESIUM & R ₂ O ₃ PRECIPITATE		
SULFATE	0.003%(maximum)	0.0002%
PURITY	Purity based on trace metals analysis of ICP and AA combined of 100ppm(maximum)	99.99% based on trace metals analysis



圖(3-16)、MERCK 高純度醋酸鈉緩衝溶液空白實驗。

1. 緩衝劑：NaOAC (0.5M , pH=6.0)
2. 衍生劑量：100 μ L
3. 衍生溫度：75
4. 衍生時間：30 分鐘
5. 萃取條件：室溫下以 1000 rpm 轉速萃取 20 分鐘



- 干擾信號峰

圖(3-17)、ALDRICH 高純度醋酸鈉緩衝溶液空白實驗。

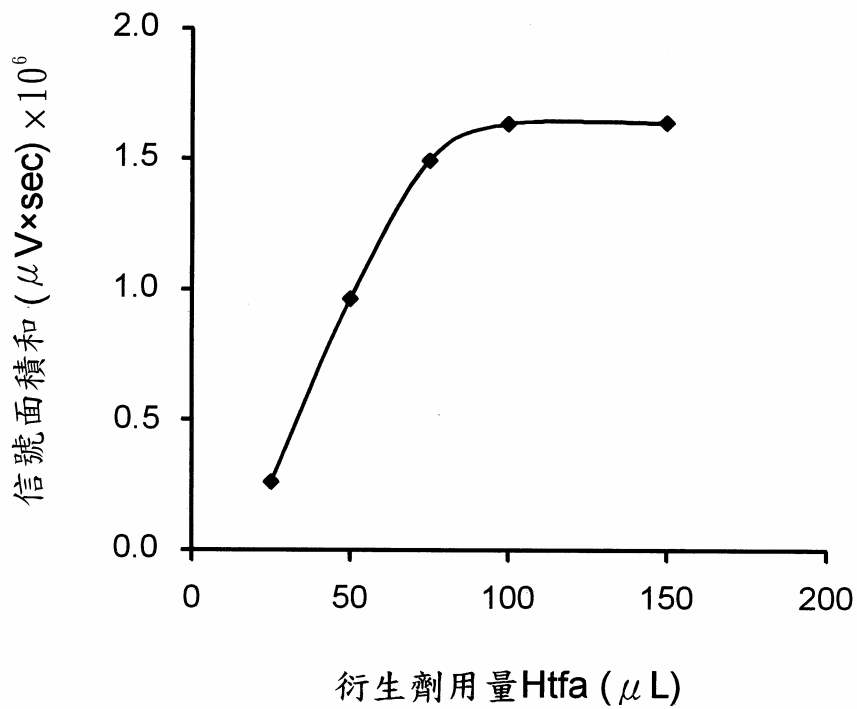
1. 緩衝劑：NaOAC(0.5M pH=6.0)
2. 衍生劑量：100 μ L
3. 衍生溫度：75
4. 衍生時間：30 分鐘
5. 萃取條件：室溫下以 1000 rpm 轉速萃取 20 分鐘

擾，先以試藥級之醋酸鈉進行實驗，當進行定量實驗及估計偵測極限時再使用 MERCK 公司之高純度試劑。

3.2.4 衍生劑用量

由鉻的衍生反應式： $\text{Cr}^{3+} + 3\text{Htfa} \rightarrow \text{Cr}(\text{tfa})_3 + 3\text{H}^+$ ，可估計為達完全反應 Htfa 的莫耳數至少需為分析物鉻的三倍。文獻中^[27]報導對 10 mL 0.1ppm Cr^{3+} (2.0×10^{-8} mole) 樣品而言，當衍生劑量超過 20 μL (1.6×10^{-4} mol) 時，回收率可達最大。若以文獻之數據估計，30mL 20ppb Cr^{3+} (1.2×10^{-8} mole) 樣品溶液，使用 20 μL Htfa 即可得到最大回收率。為探討適合的衍生劑用量，將反應時間及反應溫度固定，改變 Htfa 的添加量，並觀察信號強度的改變，結果如圖(3-18)。圖中顯示以 30mL 20ppb Cr^{3+} 樣品溶液而言，使用 80 μL 以上的衍生劑量才能得到最大信號。

雖然此實驗中分析物濃度低於文獻所報導的濃度，但是樣品體積為文獻報導的三倍，所以分析物含量約為文獻的 1/2。若將樣品量視為等量，本研究中的最佳衍生劑量是文獻報導的 4~5 倍，造成此結果的原因可能是衍生劑與水不互溶，如同前面提過不利於衍生的因素，加上樣品體積大，更使得衍生反應不易進行，因此需使用較大量的衍生劑以利於衍生反應。綜合以上的結果，衍生劑的用量除了大於 Cr^{3+} 含量的三倍外，亦需考量樣品體積的多寡。因此本研究中以 30mL 的樣品體積而言，估計以 100 μL



圖(3-18)、Htfa 衍生劑量對信號面積之影響。

1. 緩衝劑：0.5M NaOAc , pH=6.0
2. 樣品：30 mL 20 ppb Cr^{3+}
3. 衍生溫度：75~80
4. 衍生時間：30 分鐘
5. 萃取條件：室溫下以 1000 rpm 轉速萃取 20 分鐘

(8.3×10^{-4} mol)的衍生劑量應足以使溶液中 Cr^{3+} 完全衍生。

根據以上各項結果，最佳衍生條件如下：

1. 緩衝劑：0.5M 醋酸鈉試劑(pH=6.0)
2. 衍生溫度：75~80
3. 衍生時間：50 分鐘
4. 衍生劑用量：100 μL (30mL 水樣)

在上述條件下以 30mL 20ppb Cr^{3+} 水溶液為測試樣品，重複衍生反應及萃取，經 6 次分析結果，所得之 RSD 約 10%。

3.3 鉻的還原

在自然環境中，鉻主要以 Cr^{3+} 及 Cr^{6+} 兩種氧化態存在，而由鉻的性質可知，在酸性條件下鉻傾向於以 Cr^{3+} 存在，反之，鹼性條件下 Cr^{3+} 則易氧化成 Cr^{6+} 。文獻曾報導^[68]在鹼性條件下 H_2O_2 可將 Cr^{3+} 氧化成 Cr^{6+} ；在 pH=2 的酸性條件下， Cr^{6+} 則會在二十四小時內完全還原成 Cr^{3+} ^[28]。

在鉻的分析研究中，Cesp n-Romero^[69]等人曾使用抗壞血酸(ascorbic acid； $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ，即俗稱的維生素 C)將 Cr^{6+} 還原為 Cr^{3+} ，再利用螯合離子交換流動注射系統(chelating ion-exchange flow injection system)配合 FAAS 分析鉻總量；Lovett^[27]及 Mugo^[28]等人在以 GC/ECD 分析鉻物種時，使用亞硫酸鈉還原劑先將 Cr^{6+} 還原成適合 Htfa 衍生的 Cr^{3+} 。本研究亦針對溶液酸

化及添加亞硫酸鈉還原劑兩種方法探討 Cr^{6+} 的還原效率及其適用時機。

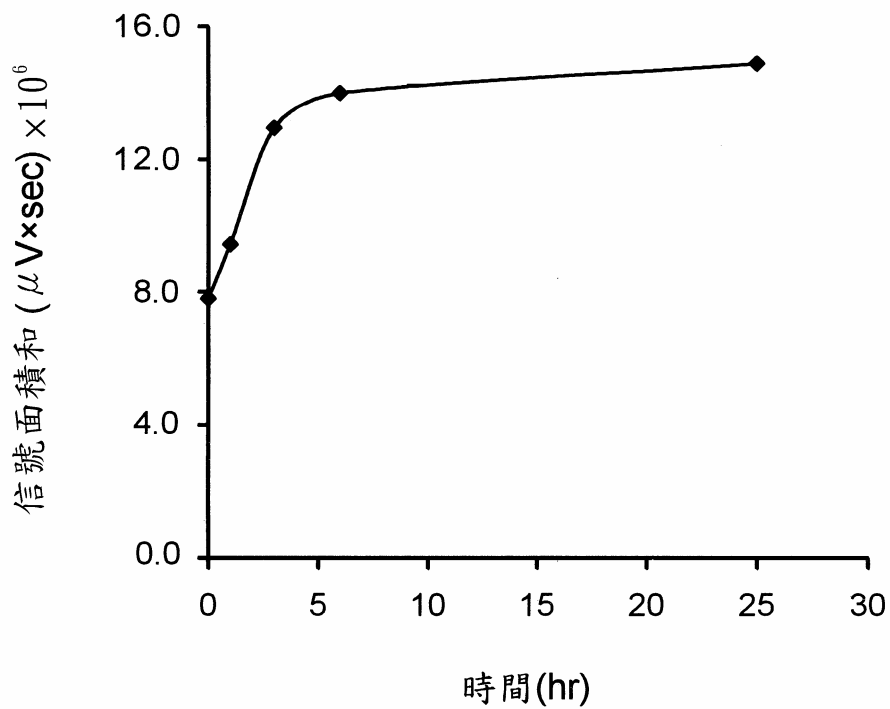
3.3.1 酸化

以 2 %磷酸將 200ppb Cr^{6+} 水樣溶液調整至 $\text{pH}=2$ ，經過不同時間後，取 10mL 水樣以 2mL 1M 磷酸鈉緩衝劑調整 pH 至 6.0，加入 Htfa 衍生劑後在最佳條件下進行衍生及萃取，以信號大小對酸化時間作圖，結果見圖(3-19)。在 3 個小時內信號明顯增加，當經過 5 個小時以後，信號強度不再增加，表示 5 個小時才能將 Cr^{6+} 還原完全。

一般為了避免金屬離子可能發生沈澱或吸附於容器壁，常需在採樣後將樣品酸化至 $\text{pH} < 2$ 儲存待測，因此當分析真實樣品時，若未能及時進行實驗，可將溶液酸化至少 5 小時後再進行鉻總量分析。

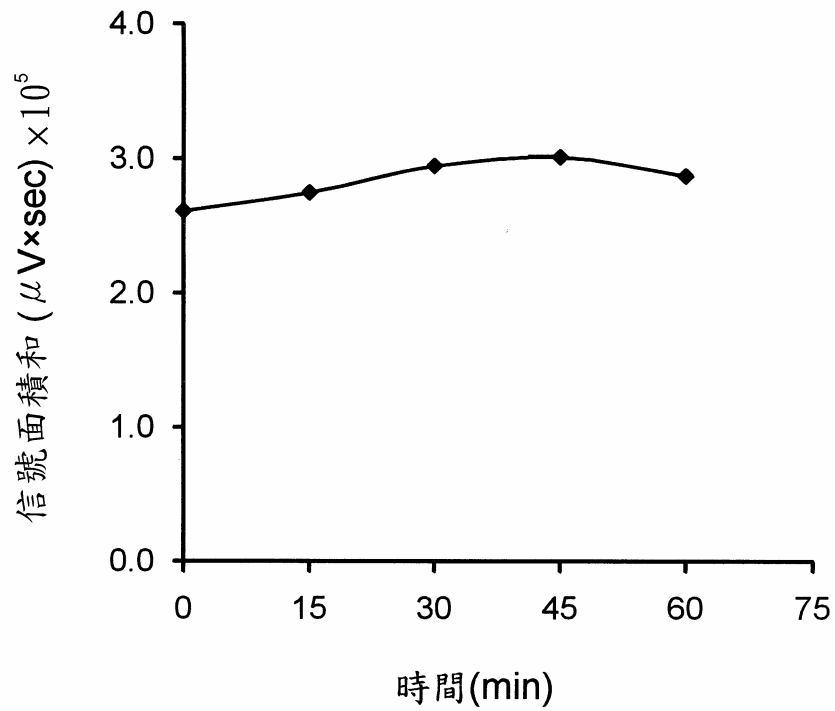
3.3.2 添加還原劑

利用亞硫酸鈉進行 Cr^{6+} 的還原時，取 29mL 20ppb Cr^{6+} ($\text{pH}=6.0$) 樣品溶液，添加 1mL 1M 亞硫酸鈉及 100 μL Htfa，在最佳條件下進行衍生及萃取，以信號面積對還原時間作圖，結果見圖(3-20)。亞硫酸鈉作為還原劑在 1 小時內信號大小並無明顯的改變。因此當進行物種分析時，在採樣後立刻分析，可先測量樣品中的 Cr^{3+} ，再添加亞硫酸鈉將溶液中之 Cr^{6+} 還原，則可分析鉻之總量，再由總量扣除 Cr^{3+} ，即可得 Cr^{6+} 含量。



圖(3-19)、酸化時間對信號面積之影響。

1. 以 2% 磷酸酸化溶液，經不同時間後以 2 mL 1.0M NaH_2PO_4 緩衝劑，調整 pH 值=6.0。
2. 樣品：10 mL 0.2 ppm Cr^{6+}
3. 衍生劑量：25 μL
4. 衍生溫度：75
5. 衍生時間：60 分鐘
6. 萃取條件：室溫下以 1000 rpm 轉速萃取 20 分鐘



圖(3-20)、添加還原劑之還原時間對信號面積之影響。

1. 樣品：29 mL 20 ppb Cr^{6+}
2. 添加 1mL 1M 亞硫酸鈉經不同時間後衍生
3. 衍生劑量：100 μL
4. 衍生溫度：75~80
5. 衍生時間：30 分鐘
6. 萃取條件：室溫下以 1000 rpm 轉速萃取 20 分鐘

在探討以上各項參數時，大多數的實驗的變異性都很大，最大還曾出現 RSD 大於 20% 的情形。由於 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 亦可被熔融矽萃取，在實驗過程中分析物有可能吸附於玻璃材質的容器壁上，因而造成實驗的誤差增加。Doong 與 Chang^[70] 曾將樣品瓶醃化處理，避免 SPME 萃取時樣品瓶的吸附效應。本研究探討再現性時，為降低偏差，曾參考文獻方法將樣品瓶作醃化處理(見實驗部分)，最佳狀況下所得結果之 RSD 仍有 15%。另外亦嘗試以樣品溶液先將萃取瓶潤濕，使萃取瓶的瓶壁飽和吸附分析物，以及使用 1 cm 小磁石以減少衍生劑的吸附，並降低攪拌時造成過大且不穩定的渦流。配合以上各種降低變異度的方法，實驗結果的 RSD 最小仍有 10~13%，未見明顯改善，因此本研究並未持續使用上述之各項方法(樣品瓶醃化處理、潤濕萃取瓶以及使用 1 cm 小磁石)。

整個實驗過程中，萃取的誤差加上衍生反應以及還原的誤差，在最佳條件下的 RSD 仍然至少有 11%。推測造成本方法再現性不佳可能的因素包括：1. 纖維製作時所使用的高溫膠亦可能吸附分析物；2. 本研究中雖無法以 HS-SPME 得到高的萃取效率，但分析物 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 具揮發性，在高溫衍生可能有少部分衍生物自瓶縫逸失；3. 分析物 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 可能吸附於玻璃材質的萃取瓶容器壁上，導致實驗誤差；4. 樣品溶液中未添加有機溶劑，不但不利於衍生反應進行，更使得 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 在溶液中不穩定，而導致變異度增加；5. $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 脫附不完全，纖維上有殘留因而造成變異。

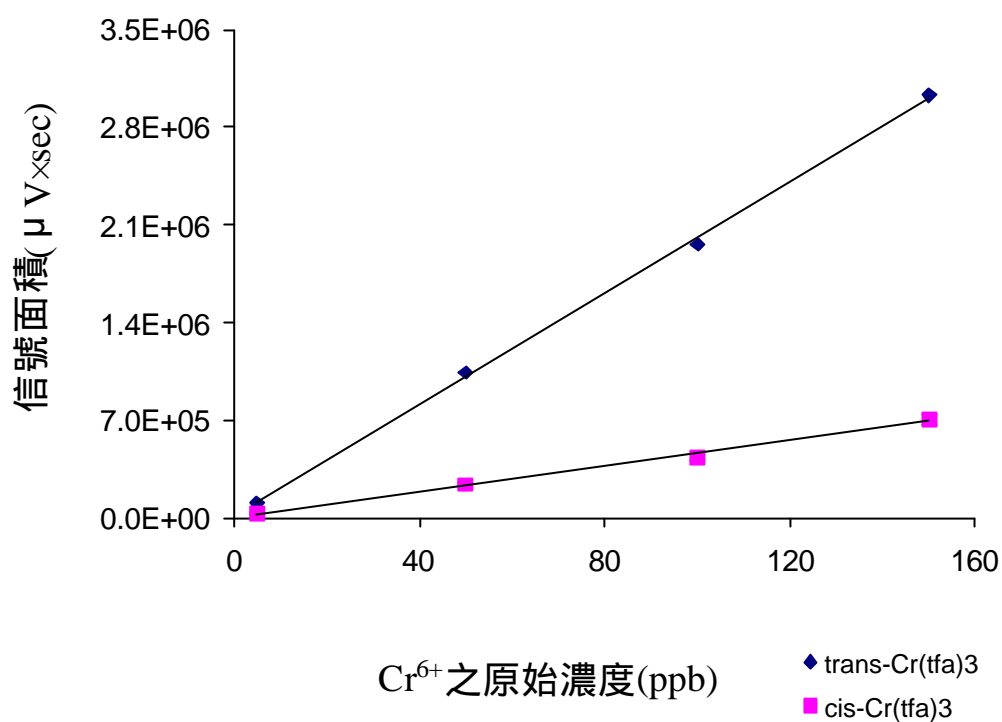
3.4 定量、干擾及分析方法的應用

3.4.1 分析檢量線與偵測極限

由於本研究使用 SPME 萃取，需考慮萃取靜相對於順式、反式異構物的分配係數差異。由前面的實驗結果可知，反式異構物在 polyimide 靜相的分配係數大於順式異構物($cis=2012 \pm 402$ ； $trans=2214 \pm 443$)，意即反式異構物較順式異構物易被 polyimide 萃取。因此，若將順式與反式異構物各作一檢量線，反式異構物檢量線的斜率應比順式異構物檢量線斜率大。

將 5~150 ppb Cr^{6+} 標準溶液分別配製於 0.5M 醋酸鈉緩衝溶液(pH=6.0)中，以最佳還原、衍生及萃取條件，進行檢量線的製作。分別以順、反異構物之信號面積對 Cr^{6+} 濃度作圖，結果如圖(3-21)。表(3-4)分別顯示順、反異構物之線性方程式。在 5~150 ppb 的濃度範圍內，順式異構物與反式異構物檢量線斜率大小與預期的結果相同($trans > cis$)。其線性相關係數分別為 $r_{trans}=0.9992$ 與 $r_{cis}=0.9932$ 。若採用順、反異構物信號面積和定量，則檢量線如圖(3-22)，線性關係 $r = 0.9985$ ，如表(3-5)所列。

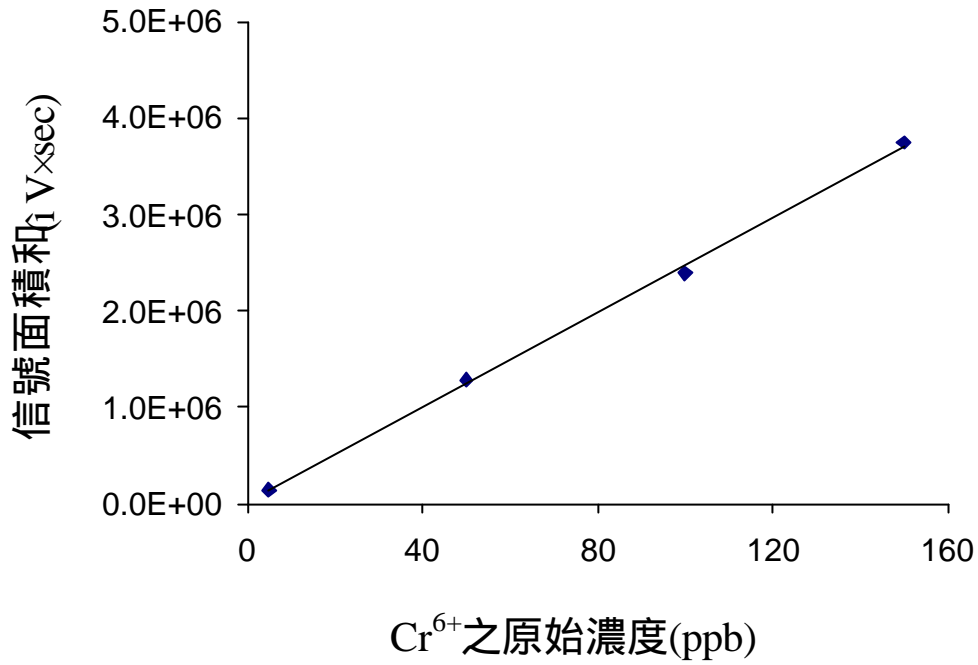
鉻的濃度偵測極限可由信號雜訊比等於 3($S/N=3$)估計。將低濃度 Cr^{6+} 樣品溶液經還原、衍生及萃取，所得之層析圖譜顯示於圖(3-23)。以反式異構物之信號高度對雜訊比等於 3 時，鉻之樣品濃度為 3 ppb，估計為本方法之偵測極限。



圖(3-21)、[Cr(tfa)₃] 順、反異構物之分析檢量線
濃度範圍：5~150 ppb

表(3-4)、鉻衍生異構物之分析檢量線結果。

異構物	線性方程式	相關係數
Trans-Cr(tfa) ₃	y=19980x+12952	r=0.9992
Cis-Cr(tfa) ₃	y=4588x+3405	r=0.9932



圖(3-22)、 [Cr(tfa)₃]順、反異構物總和之分析檢量線
濃度範圍：5~150 ppb

表(3-5)、 鉻衍生異構物信號面積總和之分析檢量線結果。

異構物	線性方程式	相關係數
Cr(tfa) ₃	y=24569x+16357	r=0.9985

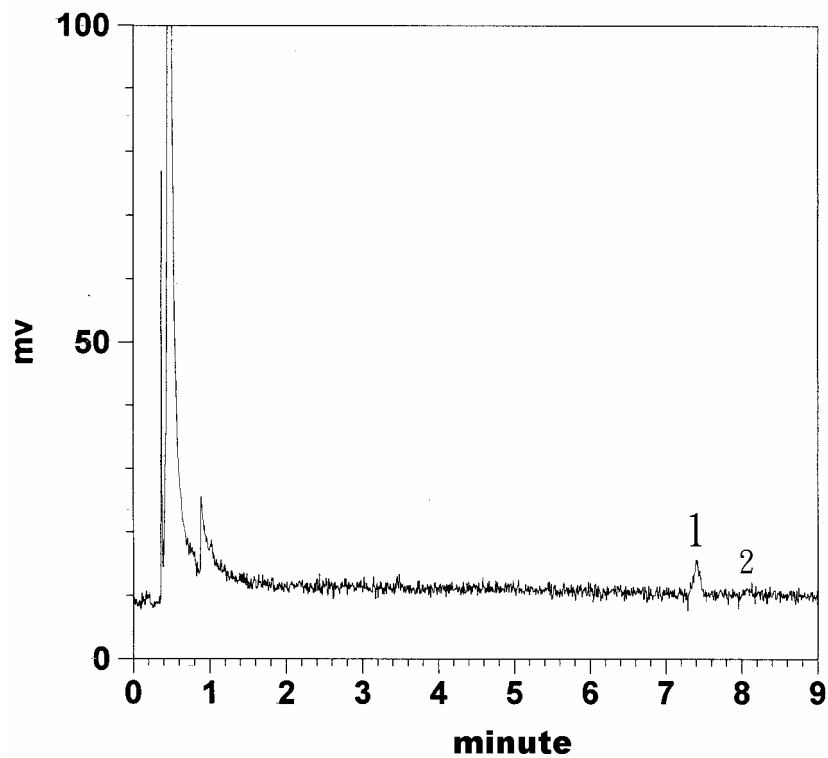
3.4.2 干擾的探討

在分析真實樣品前需先考慮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。然而真實樣品中可能造成干擾的物種太多，研究中無法一一探討，本研究僅根據文獻中所提到可與 Htfa 衍生劑產生反應的金屬元素進行討論。

1963 年 Robert^[63]以 Htfa 與三價金屬(鉻、鈷、錳、鐵、鋁、銻、鎳、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 衍生水樣^[71]及隕石^[72]中的鈹，以及海水中的鋁^[73]，分別以苯和甲苯溶劑萃取衍生產物 $Be(tfa)_2$ 、 $Al(tfa)_3$ ，再利用 GC/ECD 分析。Measures^[71]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^[28]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。

在本研究中其他金屬可能造成的干擾包括：干擾金屬消耗溶液中加入的衍生劑，降低 Cr^{3+} 衍生的效率；SPME 靜相吸附其他金屬衍生產物，減少 $Cr(tfa)_3$ 的吸附，造成信號下降。因此，在探討干擾時選定可能會消耗 Htfa 的六種金屬：鈹、鋁、鐵、錳、鈷及鋅。

分別將六種金屬配製在高純度的醋酸鈉緩衝溶液中(pH=6.0)，濃度為 0.2 ppm，在最佳條件下進行還原、衍生及 SPME，再以 GC/FPD 分析，所得之層析圖譜顯示於圖(3-24)。每一圖中除了在 2 分鐘前出現的衍生劑信



1 : trans-Cr(tfa)₃

2 : cis-Cr(tfa)₃

圖(3-23)、[Cr(tfa)₃]在低濃度之層析圖譜

1. 緩衝劑：0.5M NaOAc , pH=6.0
2. 樣品：29mL 3 ppb Cr⁶⁺ , 添加 1 mL 亞硫酸鈉還原劑
3. 衍生劑量：100 μ L
4. 衍生溫度：75~80
5. 衍生時間：50 分鐘
6. 萃取條件：室溫下以 1000 rpm 轉速萃取 20 分鐘

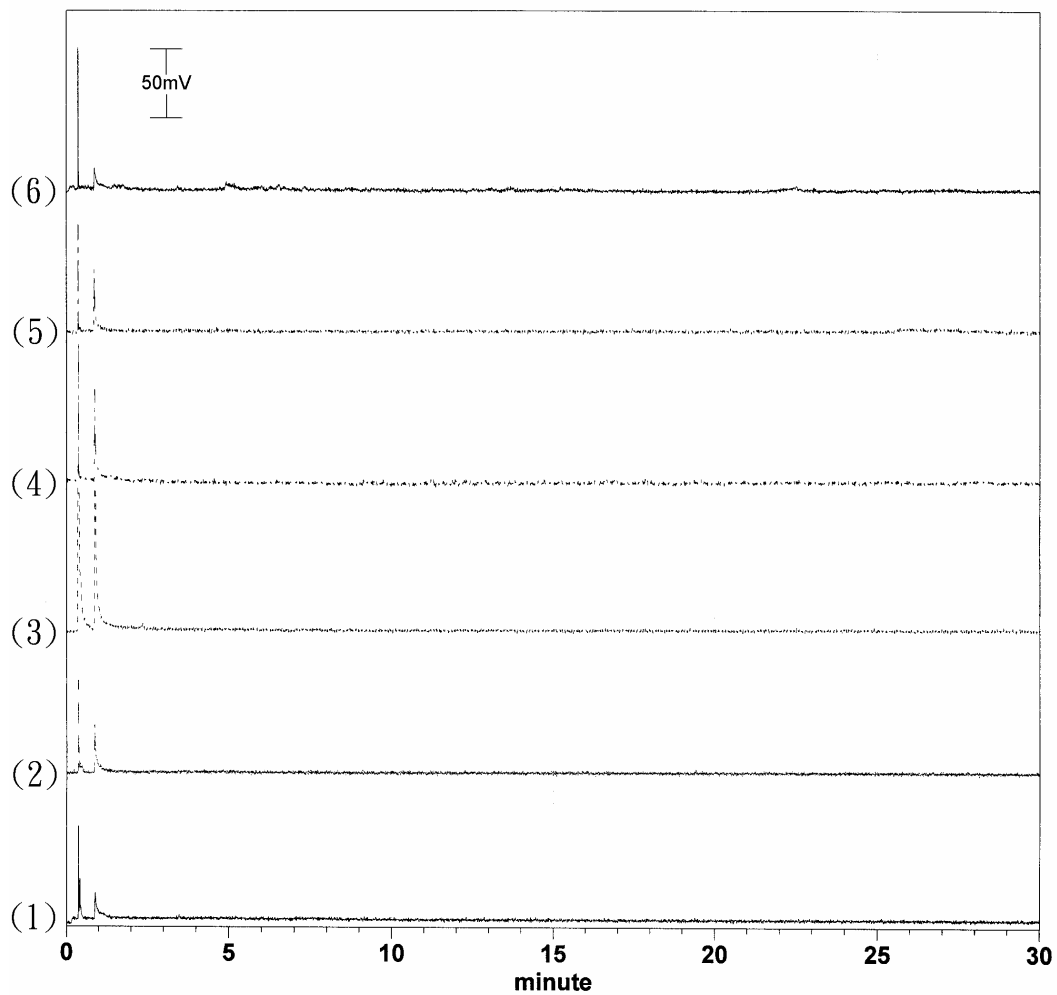
號外並無其他信號出現，表示 FPD 偵測器對各可能的干擾金屬無感應。

當確定六種可能干擾金屬沒有信號出現後，再針對每一金屬對 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 的信號大小影響進行測試。將干擾金屬配製在高於 20 ppb Cr^{6+} 濃度的 1-10 倍的濃度範圍下 (0.02-0.2 ppm)，觀察 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 信號面積的改變。圖(3-25) 為六種金屬對 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 信號的影響，結果顯示在 1-10 倍的濃度範圍內，六種金屬中鋁與 Cr^{6+} 等量時會造成 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 衍生物信號衰減 75%，而鐵則使 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 衍生物信號增強約 60%。鈹與 Cr^{6+} 等量時並無影響，但增加濃度至 200 ppb 時， $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 衍生物信號增加 50%。其餘的鈷、錳及鋅三種金屬對於 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 衍生物信號則無明顯影響。

3.4.3 干擾的克服

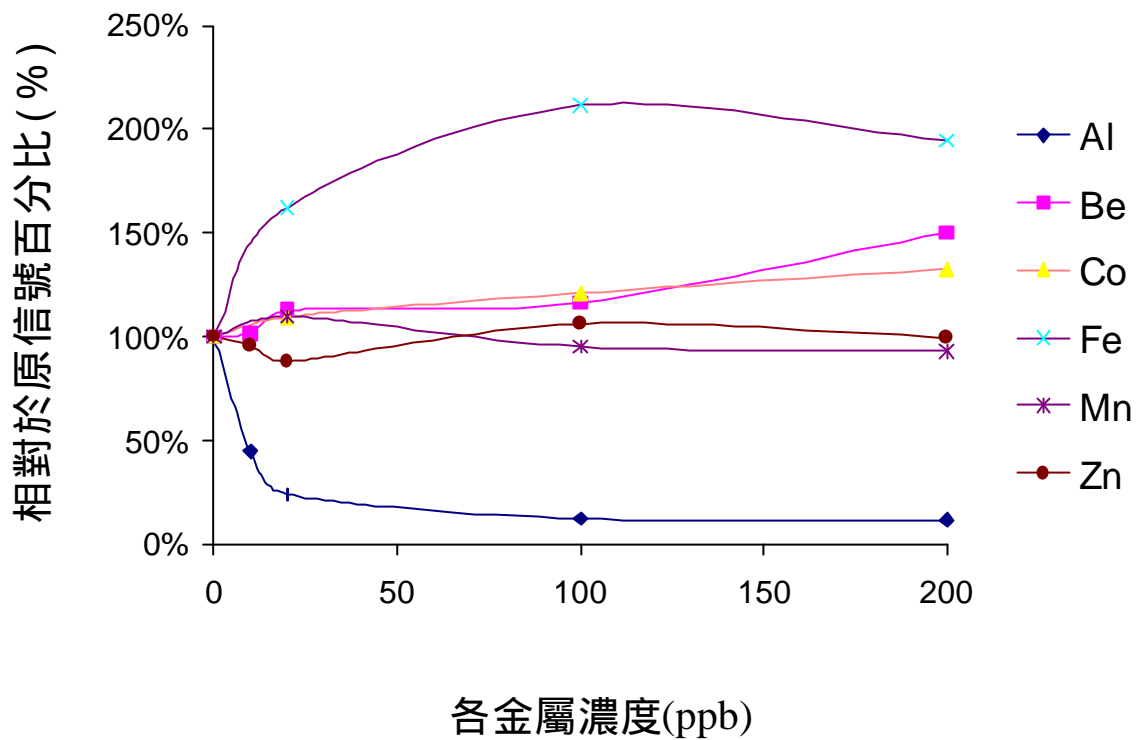
1998 年 Prasad Rao^[74] 等人報導使用 LC/FAAS 分析在不同酸鹼度下經 DDTC(diethyldithiocarbamate) 衍生的 Cr^{6+} 及 Cr^{3+} 時，發現樣品中添加錳、鐵及鋅會使 Cr^{3+} 信號增加，不同的金屬造成的影響程度亦不同。但文獻中未進一步說明其影響因素，而本研究中鐵與鈹造成 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 信號增加，原因亦不清楚。

鋁是唯一造成信號衰減的金屬，原因可能是鋁消耗溶液中之 Htfa 衍生劑，使得經亞硫酸鈉還原的 Cr^{3+} 無法順利衍生，而降低衍生的效率，亦可能是萃取靜相吸附大量鋁的衍生物，無法萃取 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 而造成信號下降。



圖(3-24)、六種金屬經 Htfa 衍生後之層析圖

(1)鋁；(2)鉍；(3)鐵；(4)錳；(5)鈷；(6)鋅



圖(3-25)、各干擾金屬對 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 信號之影響。

7. 緩衝劑：0.5M NaOAc , pH=6.0

8. 樣品：29mL 20ppb Cr^{6+} , 添加不同干擾金屬及 1mL 1M 亞硫酸鈉還原劑

9. 衍生劑量：100 μL

10. 衍生溫度：75~80

11. 衍生時間：50 分鐘

12. 萃取條件：室溫下以 1000 rpm 轉速萃取 20 分鐘

因此針對鋁的干擾做進一步探討，並加以克服。在本研究中嘗試以增加衍生劑量及去除金屬鋁兩種方式改善鋁的干擾。

金屬鋁與 Htfa 的衍生產物為 $\text{Al}(\text{tfa})_3$ ，由其衍生物可知鋁所需之衍生劑量應與 Cr^{3+} 相當。因此，當鋁含量與 Cr^{3+} 相同時，將衍生劑量增加為原劑量的兩倍進行衍生反應，結果如表(3-6)。兩倍的衍生劑量可使 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 信號面積完全回復。再將鋁含量提高為 Cr^{6+} 的 5 倍，先以 3 倍的衍生劑量進行實驗，結果信號僅回復為原信號的 0.57，當繼續增加衍生劑量至 600 μL ，所得之信號面積已回復至 1.10 倍。因此應可利用增加衍生劑量來改善鋁所造成的干擾。

另一去除干擾的方法是使用 SPE 將溶液中金屬鋁滯留於管柱中，收集不含鋁的樣品溶液。配製 Cr^{6+} 與鋁含量比為 1 : 5 之樣品，將含有金屬鋁樣品溶液以 0.5 mL/min 流速，通過靜相為 SO_3H^+ 的陽離子交換萃取管柱，使金屬鋁滯留於管柱中，再將收集的樣品溶液進行還原、衍生及萃取，實驗結果列於表(3-7)。樣品經 SPE 處理之信號強度與原信號強度比約為 0.93，顯示以 SPE 去除鋁干擾亦可。

3.4.4 分析方法的應用

為驗證本方法的實用性與正確性，選擇 NIST 標準參考水樣，進行回收率的實驗。另外自台中工業區污水處理廠取得某電鍍工廠廢水，進行真

表(3-6)、添加衍生劑量去除鋁干擾之結果

No.	Cr ³⁺ 濃度 (ppb)	Al ³⁺ 濃度 (ppb)	Cr ³⁺ 與 Al ³⁺ 濃度比	Htfa 劑量 (μL)	Cr(tfa) ₃ * 信號面積 (μV×sec)	與原信號強度比
1	20	0	1 : 0	100	380098	1.00
2	20	20	1 : 1	100	205040	0.54
3	20	20	1 : 1	200	385582	1.01
4	20	100	1 : 5	100	88080	0.23
5	20	100	1 : 5	300	217804	0.57
6	20	100	1 : 5	600	417868	1.10

* Cr(tfa)₃ 信號面積為分析 3 次之平均值

表(3-7)、SPE 去除鋁干擾之結果

No.	Cr ⁶⁺ 濃度 (ppb)	Al ³⁺ 濃度 (ppb)	Cr ⁶⁺ 與 Al ³⁺ 濃度比	SPE 處理	Cr(tfa) ₃ * 信號面積 (μV×sec)	與原信號強度比
1	20	0	1 : 0	N*	430765	1.00
2	20	100	1 : 5	N	142017	0.33
3	20	100	1 : 5	Y*	401816	0.93

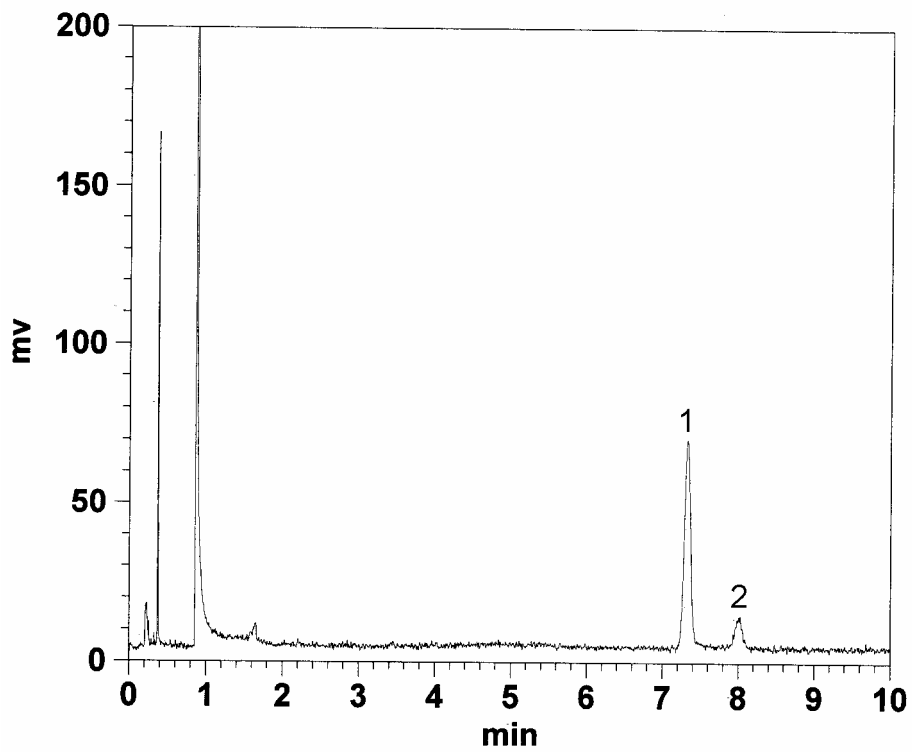
* Cr(tfa)₃ 信號面積為分析 3 次之平均值；N：未經 SPE 處理；Y：經 SPE 處理。

實水樣的分析。

為測試回收率，本研究以 NIST 編號 1643c 的標準參考水樣進行分析。因 NIST 水樣是以 10% HNO₃ 配製，所以樣品中皆為 Cr³⁺，當進行分析時不需還原步驟，樣品前處理見實驗部分第 2.5.4 節。圖(3-26)為 NIST 水樣之層析圖譜，表(3-8)列出 NIST 標準參考水樣中所含之各種元素及其含量，其中鉻的含量為 19.0±0.6 ppb。本研究經三次分析結果所得之鉻總量平均值為 19.6±1.7 ppb，估算平均回收率約為 101%。

自台中工業區污水處理廠取得之某電鍍工廠廢水，在取得樣品時已酸化 24 小時，因此僅能測得鉻之總量，樣品處理見實驗部分第 2.5.5 節。使用標準添加法，分析結果顯示於圖(3-27)。由於本分析方法之再現性不佳，因此將三次分析測得之數據以統計軟體【SAS】計算，所得結果鉻總量平均值約為 1032 ppb。為確實得知電鍍水樣中鉻含量，另將相同的水樣委託佳美環境科技股份有限公司以環保署公告之 NIEA M104.00T 標準方法檢測，得鉻總量為 915 ppb，檢測結果如附表(一)所示。

本分析方法所得之結果與佳美環境科技股份有限公司以 ICP 檢測結果的確有相當的差距。原因可能由於本分析方法的再現性不佳，在基質複雜的樣品中無法得到準確之鉻含量。



1 : trans-Cr(tfa)₃
2 : cis-Cr(tfa)₃

圖(3-26)、NIST(1643c)水樣之層析圖譜
樣品前處理見實驗部分

表(3-8)、 NIST 標準參考水樣(1643c)中元素含量表。

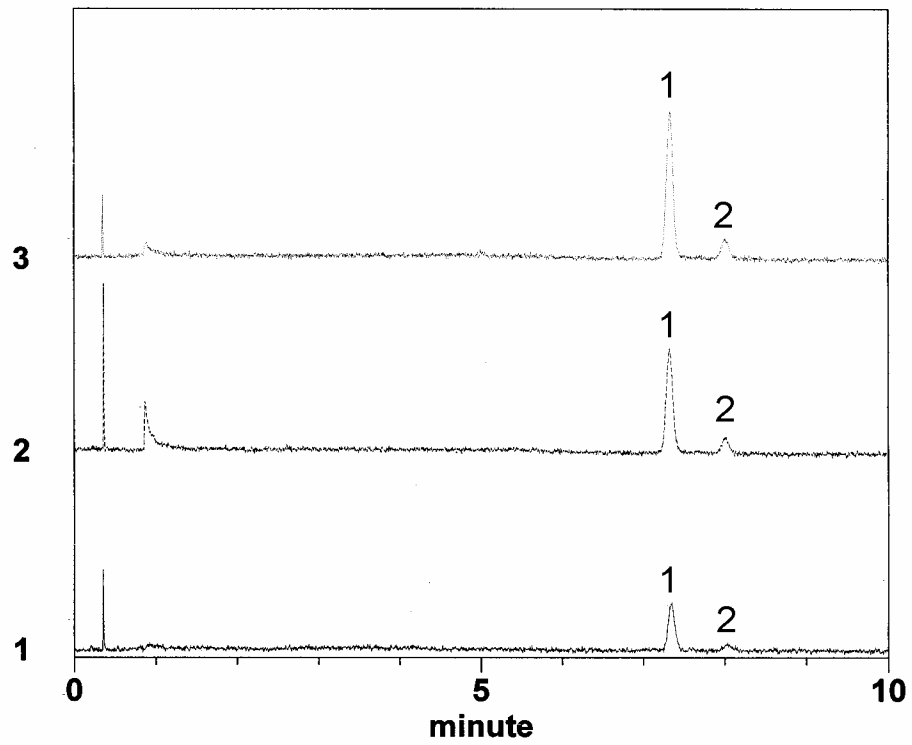
(A) Certified Concentration of Constituent Elements

Element	Concentration(μ g/mL)
1.Calcium	36.8 ± 1.4
2.Magnesium	9.45 ± 0.27
3.Sodium	12.19 ± 0.36

Element	Concentration(ng/mL)
1. Aluminum	114.6 ± 5.1
2. Arsenic	82.1 ± 1.2
3. Barium	49.6 ± 3.1
4. Beryllium	23.2 ± 2.2
5. Boron	119.0 ± 1.4
6. Cadmium	12.2 ± 1.0
7. Chromium	19.0 ± 0.6
8. Cobalt	23.5 ± 0.8
9. Copper	22.3 ± 2.8
10 . Iron	106.9 ± 3.0
11. Lead	35.3 ± 0.9
12. Lithium	16.5 ± 1.0
13. Manganese	35.1 ± 2.2
14. Molybdenum	104.3 ± 1.9
15. Nickel	60.6 ± 7.3
16. Rubidium	11.4 ± 0.2
17. Selenium	12.7 ± 0.7
18. Silver	2.21 ± 0.30
19. Strontium	263.6 ± 2.6
20. Vanadium	31.4 ± 2.8
21. Zinc	73.9 ± 0.9

(B) Uncertified Certified Concentration of Constituent Elements

Element	Concentration
Potassium	2.3μ g/mL
Bismuth	12 ng/mL
Tellurium	2.7 ng/mL
Thallium	7.9 ng/mL



S
-Cr(tfa)₃

2 : cis-Cr(tfa)₃

圖(3-27)、電鍍廢水水樣之層析圖譜

樣品前處理步驟見實驗部分

1. 電鍍廢水水樣
2. 電鍍廢水水樣添加 8 ppbCr³⁺
3. 電鍍廢水水樣添加 16 ppbCr³⁺

肆、結論

本研究首次利用 polyimide 高分子物質為靜相，以 SPME 技術萃取水溶液樣品中經 Htfa 衍生之 Cr^{3+} ，並配合 GC/FPD 分析。結果顯示 30 mL 20ppb Cr^{3+} 樣品溶液以醋酸鈉緩衝劑控制 pH=6.0，添加 100 μL Htfa 衍生劑，於 75~80 衍生 50 分鐘，再以 polyimide 靜相在室溫下使用 DI-SPME 萃取 20 分鐘，可得最大信號強度。探討金屬干擾結果顯示，Al 會造成 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 信號衰減，而 Be、Fe 會使訊號增強，其他金屬則無明顯影響。於最佳實驗條件下所得之 RSD 為 11% (n=5)，金屬鉻分析線性範圍為 5~150 ppb ($r=0.87$)，偵測極限為 3 ppb。此分析方法之偵測極限相較於行政院環保署環境檢驗所公佈之「水中銀、鎳、鉻、銅、鐵、錳、鎳、鉛及鋅檢測方法-火焰式原子吸收光譜法」^[75]之偵測極限—0.020 mg/L(即 20 ppb)低 6-7 倍，亦較「飲用水中鎳、鐵、錳、鋇、鋅、鉛、鎳、鉻、銅檢驗方法-ICP 法」^[76]的偵測極限(7 ppb)低。由以上結果可知 SPME 的確有相當好的濃縮效果，可降低分析方法的偵測極限。

本實驗室以前曾開發 LLE 結合 GC/FPD 偵測之鉻分析方法^[13]，發現以 GC/FPD 分析金屬鉻有不錯的靈敏度，但因樣品前處理費時，需改進樣品前處理步驟以增加分析方法的實用性。本研究使用 SPME 替代 LLE 進行鉻的萃取，由於使用萃取方法不同，故在衍生反應上的條件也與先前的

研究有差異。先前的研究是將萃取溶劑（甲苯）與衍生劑（Htfa）加入含有 Cr^{3+} 之樣品溶液中，在 75–85 °C 下進行衍生反應與萃取，再將有機相與水相分離，以甲苯標定至 1mL 後取適量注入 GC/FPD 中分析；本研究則是將衍生劑加入 Cr^{3+} 樣品溶液中在高溫下進行衍生反應，接著將溫度降至室溫完成 SPME 後直接以 GC/FPD 分析。本研究顯示 SPME 可簡化萃取步驟，並且可避免有機廢液的問題，但由於本分析方法的衍生時間較久，使得分析一個樣品所花費的總時間較先前研究的時間長。

SPME 雖然能將金屬鉻自水樣中分離，但由於萃取再現性不理想，因此未能準確測得複雜基質水樣中金屬鉻之正確含量。推測樣品瓶內壁吸附非極性 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ 是造成再現性不佳最可能的原因，往後的研究應先克服樣品瓶吸附分析物的問題。將再現性提高後，未來亦可嘗試使用其他類型的 GC 偵測器(如：ECD)，配合 polyimide 靜相進行多種金屬的 Htfa 衍生物同時分析，以增加此方法的應用性。

伍、參考文獻

1. <http://www.iosh.gov.tw/>
2. 勞委會, 物質安全資料表.
3. <http://www.dfm.gov.tw/dasp/dfaux/a7-n.htm>
4. 勞工安全衛生報告-作業環境空氣中六價鉻與三價鉻定量分析技術之研究, 行政院勞委會勞工安全衛生研究所, **1996**.
5. F. C. Richard and A. C. M. Bourg, *Wat. Res.*, **1991**, 25, 807.
6. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, **1984**.
7. 黃榮茂, 王禹文, 林聖富, 楊得仁, *化學化工百科辭典*, 曉園出版, **1989**.
8. J. Kota's and Z. Stasicka, *Environm.Pollu.*, **2000**, 107, 263-283.
9. J. A. Dean, *Lang's Handbook of Chemistry*, 11th end., McGraw-Hill, **1973**.
10. D. A. Skoog, D. M. West and F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical chemistry*, 6th end, Saunders College Publishing, **1992**.
11. H. Kataoka, H. L. Lord and J. Pawliszyn. *J. Chromatogr. A*, **2000**, 880, 35-62.
12. H. Ding, L. K. Olson and J. A. Caruso. *Spectro. Chim. Acta, Part B*, **1996**,

511, 801-1812.

13. 林晃輝, 東海大學碩士論文, **1997**.
14. K. S. Subramanian, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 11-15.
15. D. M. Adria-Cerezo, M. Llobat-Estelle's and A. R. Mauri-Aucejo, *Talanta*, **2000**, *51*, 531-536.
16. G. P. Foy and G. E. Pacey, *Talanta*, **2000**, *51*, 339-347.
17. Q. Zhang, H. Minami, S. Inoue and I. Atsuya, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, *40*, 277-282.
18. S. Hoshi, K. Konuma, K. Sugawara, M. Uto and K. Akatsuka, *Talanta*, **1998**, *47*, 659-663.
19. C. S. Devaragudi and K. H. Reddy, *Talanta*, **1997**, *44*, 1973-1978.
20. M. C. Pannain and R. E. Santelli, *Talanta*, **1995**, *42*, 1609-1617.
21. J. Prokisch, B. Kovács, Z. Györi and J. Loch, *J. Chromatogr. A*, **1994**, *683*, 253-260.
22. M. Päätsä-Kallio and P. K. G. Manninen, *J. Chromatogr. A*, **1996**, *750*, 89-95.
23. M. Šikovec, M. Novič, V. Hudnik, and M. Franko, *J. Chromatogr. A*, **1995**, *706*, 121-126.
24. W. D. Ross and R. E. Sievers, *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1109-1112.

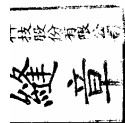
25. J. Savory, P. Mushak, F. W. Sunderman, Jr., R. H. Estes, and N. O. Roszel, *Anal. Chem.*, **1970**, *42*, 294-297.
26. G. H. Booth, Jr. and W. J. Darby, *Anal. Chem.*, **1971**, *43*, 831-834.
27. R. Ross and T. Shafik, *J. Chromatogr. Sci.*, **1973**, *11*, 46.
28. R. J. Lovett and G. F. Lee, *Environ. Sci. Technol.*, **1976**, *10*, 69.
29. R. K. Mugo and K. J. Orians, *Anal. Chim. Acta*, **1993**, *271*, 1-9.
30. M. de F' atima Alpendurada, *J. Chromatogr. A*, **2000**, *889*, 3-14.
31. J. Pawliszyu, *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, Wiley-VCH, Inc., New York, **1997**.
32. M. Llompart, K. Li and M. Fingas, *J. Chromatogr. A*, **1998**, *824*, 53-61.
33. M. R. Lee, Y. C. Yeh, W. S. Hsiang and B. H. Hwang, *J. Chromatogr. A*, **1998**, *806*, 317-324.
34. A. L. Simplicio, L. V. Boas, *J. Chromatogr. A*, **1999**, *833*, 35-42.
35. R. Ferrari, T. Nilsson, R. Arena, P. Arlati, et al., *J. Chromatogr. A*, **1998**, *795*, 371-376.
36. M. Llompart, K. Li and M. Fingas, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 2510-2515.
37. G. Gmeiner, C. Krassning, E. Schmid and H. Tausch, *J. Chromatogr. B*, **1999**, *833*, 35-42.
38. M. E. Miller and J. D. Stuart, *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 23-27.

39. T. Watanabe, A. Namera, M. Yashiki, Y. Iwasaki and T. Kojima, *J. Chromatogr. B*, **1998**, 709, 225-235.
40. H. L. Lord and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 3899-3906.
41. M. E. Miller, J. D. Stuart, *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 23-27.
42. M. Mestres, O. Busto, J. Guasch, *J. Chromatogr. A*, **1998**, 808, 211-218.
43. A. L. Simplicio, L. V. Boas, *J. Chromatogr. A*, **1999**, 833, 35-42.
44. A. Keszler, K. Heberger, *J. High Resol. Chromatogr.*, **1998**, 21, 368-370.
45. Y. Morcillo, Y. Cai, C. Porte, J. M. Bayona, Sixteenth International Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda (Italy), September **1994**, 27-30, 804.
46. Y. Cai, J. M. Bayona, *J. Chromatogr. A*, **1995**, 696, 113-122.
47. T. Greck and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 3008-3014.
48. J. P. Shell, W. Frech and Y. Thomassen, *Analyst*, **1996**, 121, 1055-1060.
49. L. Moens, T. De Samaele and R. Dams. *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 1604-1611.
50. G. Lespes, V. Desauziers, C. Montigny, M. Potin-Gautier, *J. Chromatogr. A*, **1998**, 826, 67-76.
51. X. Yu, H. Yuan, T. Grecki and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 2998-3002.

52. S. Aguerre, C. Bancon-Montigny, G. Lespes and M. Potin-Gautier, *Analyst*, **2000**, 125, 263-268.
53. R. E. Shirey, R. F. Mindrup, “*SPME-Adsorption versus Absorption : Which Fiber is Best for Your Application?*” 1-31, PITTCON **2000**.
54. T. Górecki, X. Tu and J. Pawliszyn, *Analyst*, **1999**, 124, 643-649.
55. 葉佳俊, 交通大學碩士論文, **1999**.
56. Supelco 公司之 SPME 纖維裝備說明書.
57. 朱殷生, 東海大學碩士論文, **2000**.
58. H. Prosen, L. Zupanèiè -Kralj, *Trends in Anal. Chem.*, **1999**, 18, 272-282.
59. J. Ai, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 1230-1236.
60. K. D. Buchholz and J. Pawliszyn, *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, 27, 2844.
61. D. Louch, S. Motlagh, and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **1992**, 64, 1187-1199.
62. 黃敬德, 謝有容, *CHEMISTRY*, **2000**, 56, 311-318.
63. R. C. Fay and T. S. Piper, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 500-504.
64. C. L. Arthur, J. Pawliszyn, *Anal Chem.*, **1990**, 62, 2145-2148.
65. K. J. Saunders, *ORGANIC POLYMER CHRMISTRY*, London, Chapman and Hall, **1973**.
66. J. Ai, *Anal Chem.*, **1997**, 69, 3260-3266.

67. N. Kožuh, J. Štupar, R. Milaèiè and B. Gorenc, *J. Environ. Anal. Chem.* **1994**, *56*, 207-217.
68. C. H. Collins, S. H. Pezin, J. F. L. Rivera, P. S. Bonato, C. C. Windmöller, C. Archundia, K. E. Collins, *J. Chromatogr. A*, **1997**, *789*, 469-478.
69. R. M. Cespón-Romero, M. C. Yebra-Biurrun, M. P. Barrera, *Anal. Chim. Acta*, **1996**, *327*, 37-45.
70. R. A. Doong and S. M. Chang, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 3647-3652.
71. C. I. Measures and J. M. Edmond, *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 2065-2069.
72. K. J. Eisentraut, D. J. Griest, and R. E. Sievers, *Anal. Chem.*, **1971**, *43*, 2003-2007.
73. C. I. Measures and J. M. Edmond, *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 544-547.
74. T. P. Rao, S. Karthikeyan, B. Vijayalekshmy, C. S. P. Iyer, *Anal. Chim. Acta*, **1998**, *369*, 69-77.
75. 行政院環境保護署環境檢驗所告,中華民國 83 年 3 月 24 日環檢署字第 00555 號 NIEA W306.50A.
76. 行政院環境保護署環境檢驗所告,中華民國 80 年 9 月 17 日環檢署字第 27048 號 NIEA M104.00T.

附表(一)



佳美環境科技股份有限公司

CHI MEI ENTECH CO.,LTD.

行政院環保署認可字號：第025號
 地址：總公司：台北市愛國西路9號7樓 TEL：(02)2370-7007 FAX：(02)2370-0917
 檢驗室：台中市台中工業區32路5號 TEL：(04)2359-5762 FAX：(04)2359-5772
 專案編號：EY90B1649

水質樣品檢驗報告

受測單位：* 委託單位：東海大學化學所
 業別：* 採樣時間：* *時*分
 樣品名稱：電鍍水 收樣時間：90年06月26日
 樣品編號：W90062612-01 報告日期：90年07月04日
 採樣單位：東海大學化學所 報告編號：EY90B1649
 採樣地點：* 聯絡人：陳資聰

是否經認可	檢驗項目	檢驗值 (單位)	檢驗方法	備註
*	總鉻	0.915 mg/L	NIEA M104.00T	
	以下空白			

備註：
 1. 本報告共 1 頁，分離使用無效。
 2. 檢驗項目有標示"*"者係指該檢驗項目本公司之檢驗能力已經行政院環保署認可，並依其公告之檢驗方法分析，未標示"*"者表示未經認可。
 3. 低於方法偵測極限之測定以"N.D"表示，並註明其方法偵測極限值(MDL)及單位。
 4. 本報告僅對該樣品負責，並不得隨意複製及作為宣傳廣告用。
 5. 檢測濃度高於方法偵測極限，但小於檢量線第一點時，則表示測值，並以"小於QDL"表示。
 6. 樣品由委託單位自行送樣，本報告僅供參考。

聲明書
 (一) 茲保證本報告內容完全依照行政院環境保護署及有關機關之標準方法及品保品管等相關規定，秉持公正、誠實進行採樣、檢測。絕無虛偽不實，如有違反，就政府機關所受損失願負連帶賠償責任之外，並接受主管機關依法令所為之行政處分及刑事處罰。
 (二) 吾人瞭解如自身受政府機關委任從事公務，亦屬於刑法上之公務員，並瞭解刑法上圖利罪、偽造公文書罪、偽造私文書罪、登載不實偽造公文書及貪污治罪條例之相關規定，如有違反，亦為刑法及貪污治罪條例之適用對象，願受最嚴厲之法律制裁。

公司名稱：佳美環境科技股份有限公司
 負責人(簽名)：陳水交
 檢驗室主任(簽名蓋章)：

陳水交
 陳資聰