

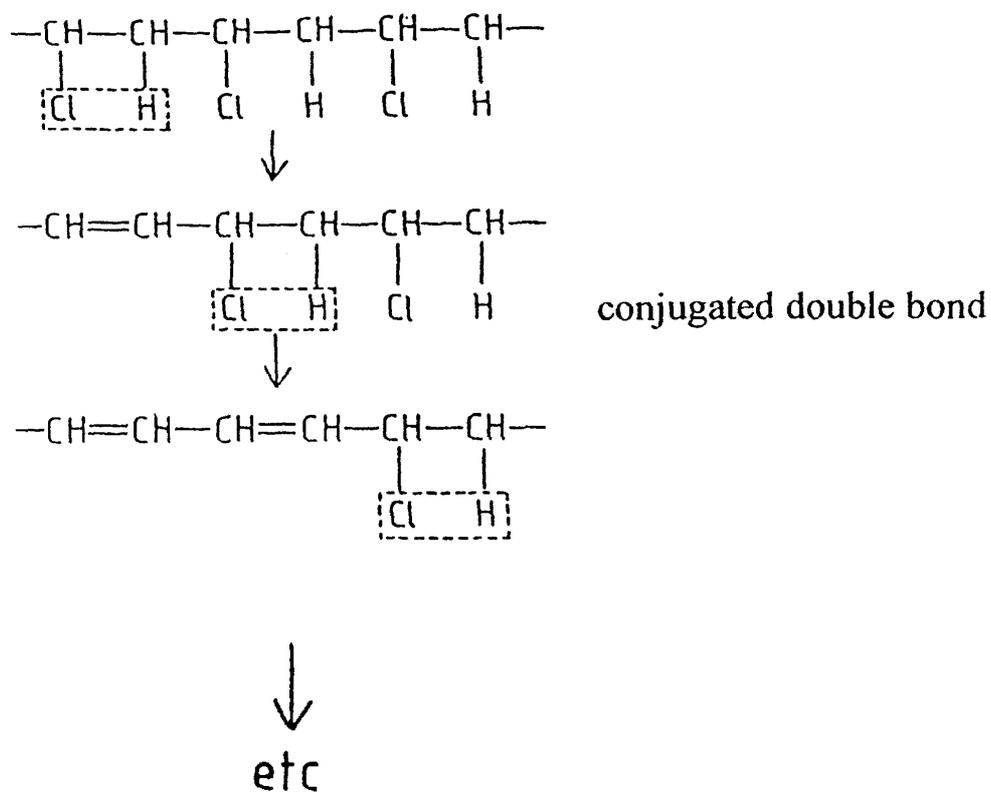
壹、緒論

1.1 有機錫在聚氯乙炔工業上的應用

聚氯乙炔是人造聚合物中最重要且使用最普遍的一種，主要是因為它具有很大的變異性，在製造聚氯乙炔產品的過程中可配合不同的用途和需要，加入各種添加劑來改變其物理或化學性質^[1]。聚氯乙炔的缺點是易受熱與光的影響而變質，產生降級反應。即使最終成品並非用於高溫環境下，但在加工製造軟質聚氯乙炔過程中所需的溫度為150~170°C，製造硬質聚氯乙炔更高達200°C，在此高溫下也會造成聚氯乙炔的分解。文獻中曾提到將聚氯乙炔置於熱天秤加熱時，在130~150°C時開始減少重量，超過200°C則熱分解進行更為劇烈^[2,3]。

聚氯乙炔分解的方式有三種，一是熱分解（thermal degradation）；二是光分解（photolytic degradation）；三是生物分解（biodegradation），其中以熱分解為聚氯乙炔加工時最主要的困擾。根據文獻上關於聚氯乙炔熱分解現象的研究指出，聚氯乙炔熱分解時有兩個過程發生，一為氯化氫分子的逸失；二為自發性氧化（autoxidation），而第二個過程又會促使第一個過程加速進行，此二過程顯示於圖1.1和圖1.2。聚氯乙炔在加熱時會產生去氯化氫反應的原因有幾種：(a) 在合成聚氯乙炔的終止（termination）步驟，有

A



B

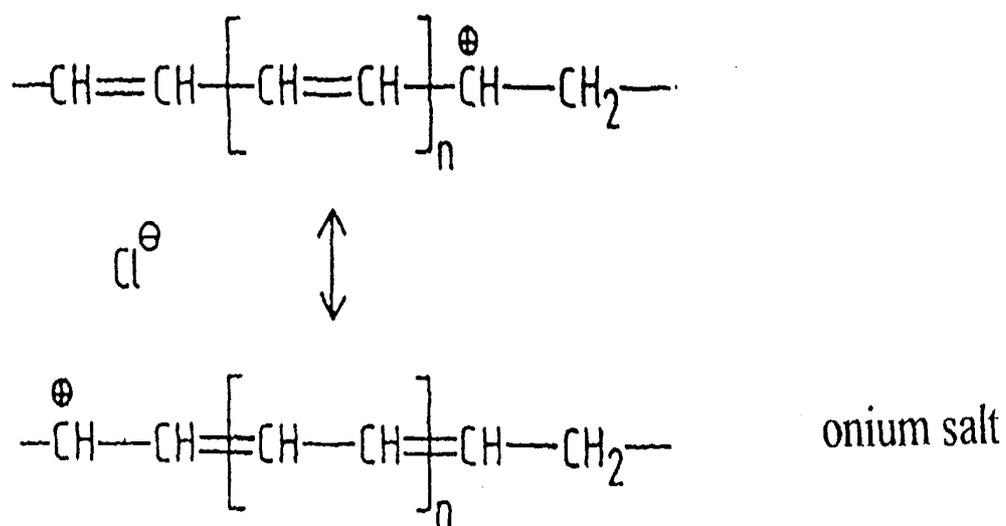
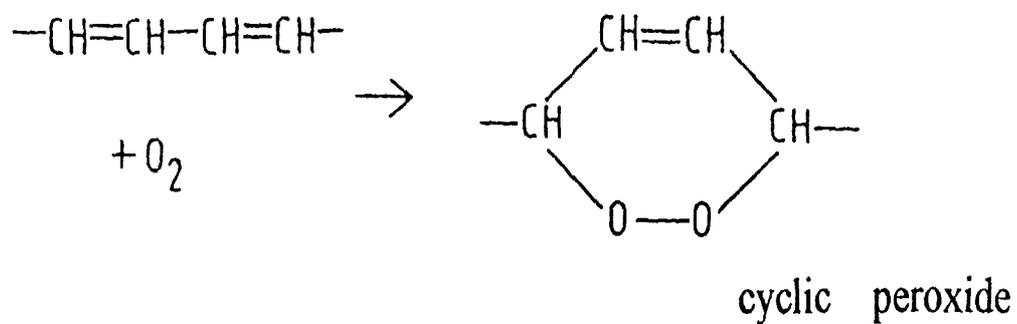


圖 1.1 氯化氫分子的逸失^[1]

A



B

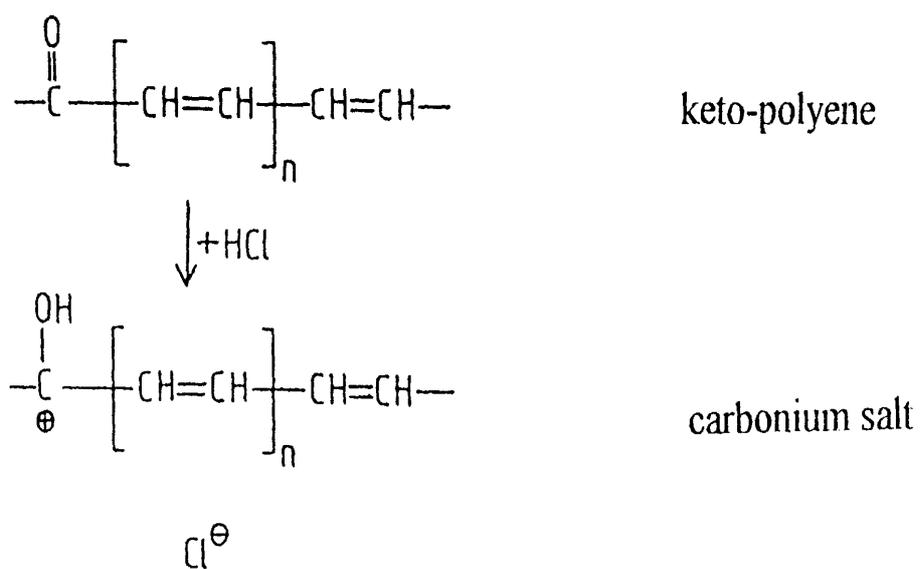


圖 1.2 自發性氧化 (autoxidation)^[1]

不均勻化 (disproportionation) 反應，使鏈的終端產生不飽和鍵；(b) 在聚合過程中形成支鏈，支鏈上如果有氯原子，此氯原子對熱不穩定；(c) 聚合或加工時會形成雙鍵，研究發現聚氯乙烯分子中每 1000 個碳原子間就存在 15 個任意分佈的雙鍵，此雙鍵能促使鄰近的原子活化，因而造成進一步氯化氫的析出；(d) 因為氧的存在造成氧化現象，先形成 hydroperoxides ($\sim\text{C-O-O-H}$)，受熱退化再形成烯類 (polyene) 或酮類 (keto) 結構，而產生去氯化氫反應。當氯化氫繼續脫落便產生共軛雙鍵 (conjugated double-bond；圖 1.1 A)，此時會有拉鏈效應 (zipper reaction) 發生，導致共軛程度變大，聚氯乙烯分子顏色因而漸漸變暗。此外，愈長的共軛雙鍵使熱分解所產生的碳陽離子 (carbonium ion) 電荷有愈大的非定域性 (delocalization) 程度 (見圖 1.1 B)，並會形成 onium salts。

聚氯乙烯的加工是在空氣中進行的，有氧原子的存在，因此當共軛雙鍵形成後，會發生自發性氧化的現象，氧分子與 diene 反應形成環過氧化物 (cyclic peroxide；圖 1.2 A)，受熱時會進一步反應而釋出氯化氫。或者雙鍵旁的 $-\text{CH}_2$ 或 $-\text{CHCl}$ 基會自動與氧分子反應形成 hydroperoxide，然後鍵斷裂而產生具有酮烯 (keto-polyene) 結構分子，此分子會與脫落的氯化氫反應形成碳氧離子鹽 (carbonium salt；圖 1.2 B)。

聚氯乙炔光分解的反應機構類似熱分解，研究指出聚氯乙炔對於 340 nm 以上波長的光相當安定，但 300 nm 以下的光則會導致光分解，波長愈短反應愈激烈。太陽光中僅含有限 300 nm 以下的波長，一般並不會發生光分解反應，但如果聚氯乙炔因熱分解使結構上有缺陷，產生去氯化氫反應，則易伴隨發生光分解反應。

由於存在上述熱分解及光分解現象，在製造聚氯乙炔產品過程中必須加入適當的安定劑以防止或抑制熱分解及光分解發生。聚氯乙炔工業上所使用的安定劑種類很多，包括鉛鹽（如 $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 等）；金屬脂肪酸鹽（如 $\text{Cd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ 及 $\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ 等）與有機錫（如 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{COOC}_{12}\text{H}_{23})_2$ 等），其中以鉛鹽和有機錫安定劑對熱安定效果最好，並且具有耐光及耐候性。鉛鹽價格較低，使用上較經濟，但製品透明度很差。有機錫安定劑的價格較貴，但有較佳的透明度。依據文獻^[4]報導，有機錫化合物全球每年產量高達 50000 噸以上，其中作為聚氯乙炔安定劑的消耗量佔最大部份（>70%），常用的二有機錫安定劑列於表 1.1^[1]。

有機錫安定劑穩定聚氯乙炔的功能有下列三項^[1]：

- 一、氯化氫的捕捉：有機錫化合物可與聚氯乙炔退化過程釋出的氯化氫產生如下反應：

表 1.1 工業上常用的二有機錫安定劑^[1]

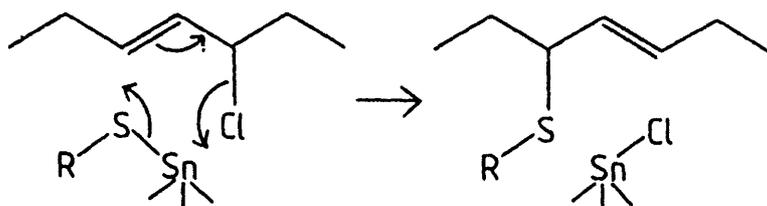
Compound	Formula	
Dialkyltin diisooctylthioglycolate	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{SCH}_2\text{COO.iC}_8\text{H}_{17} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{SCH}_2\text{COO.iC}_8\text{H}_{17} \end{array}$	$\text{R} = \text{CH}_3^-$ nC_4H_9^- $\text{nC}_8\text{H}_{17}^-$
Dialkyltin maleate	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{---Sn---OOC.CH=CH.COO---} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n$	$\text{R} = \text{nC}_4\text{H}_9^-$ $\text{nC}_8\text{H}_{17}^-$
Dialkyltin maleate ester	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{OOC.CH=CH.COOR}' \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{OOC.CH=CH.COOR}' \end{array}$	$\text{R} = \text{nC}_4\text{H}_9^-$ $\text{nC}_8\text{H}_{17}^-$
Dialkyltin dilaurate	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{OOC.C}_{11}\text{H}_{23} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{OOC.C}_{11}\text{H}_{23} \end{array}$	$\text{R} = \text{nC}_4\text{H}_9^-$ $\text{nC}_8\text{H}_{17}^-$
Dibutyltin β -mercaptopropionate	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{S---CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{OOC.CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\text{R} = \text{nC}_4\text{H}_9^-$
Diestertin diisooctylthioglycolate	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{SCH}_2\text{COO.iC}_8\text{H}_{17} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{SCH}_2\text{COO.iC}_8\text{H}_{17} \end{array}$	$\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9\text{OOC.CH}_2\text{CH}_2^-$



(R_2SnX_2 : R 為甲基，丁基或辛基，X 為有機陰離子)

氯化氫被移除後，便無法對聚氯乙炔進一步脫除氯化氫反應產生催化效果。同時，反應後所形成的有機錫氯化物可與聚氯乙炔上的丙烯基氯原子形成保護性錯合物。

二、抑制共軛雙鍵的形成：有機錫安定劑上的有機陰離子部份可以取代聚氯乙炔上不安定的氯原子，以二有機錫硫化物為例，反應機構如下^[1]：



此取代基 (RS-) 比氯原子對熱更穩定，更不容易進行消去反應，因此可以抑制共軛雙鍵的形成。

三、抗氧化作用：氧的存在會加速聚氯乙炔脫除氯化氫反應的進行，並且使聚氯乙炔在熱退化過程中形成 hydroperoxide 基，導致聚氯乙炔結構上有缺陷而容易發生光分解反應。由於有機錫安定劑可破壞熱退化過程中聚氯乙炔分子上形成的 hydroperoxide 基，而有安定的作用。

1.2 有機錫化合物的毒性

有機錫化合物在聚氯乙炔工業上雖然重要，但其缺點是有機錫一般均具有毒性，其毒性大小取決於有機錫化合物陽離子的種類及數目不同而有差異（詳如表 1.2）。就相同有機基而言，毒性一般以三有機錫最大，其順序依次為 $R_3Sn^+ > R_2Sn^{+2} > RSn^{+3}$ [1,3]。以相同數目有機基而言，不同種類的有機基會對不同生物造成不同程度的毒害。在進行二有機錫對老鼠毒性影響實驗中，發現二丁基錫化合物毒性最高，不僅會造成老鼠死亡，特別是膽汁導管會有嚴重的破壞。若改變有機錫化合物上的陰離子取代基，毒性變化不明顯。

圖 1.3 為有機錫對人體造成傷害的污染來源 [3]，由圖中可知有機錫對人體的傷害分為兩條路徑。一是由環境導致海鮮類等生物受到污染，如果人類食用受污染的海鮮，會因生物累積作用而受到毒害。另一路徑是由聚氯乙炔製品所造成，在日用商品方面，尿布包裝及海綿製品等都含有機錫安定劑，甚至衣服也有可能因烘乾或溶劑使紡織品產生變化，釋出有機錫安定劑。聚氯乙炔也可作為食品、飲料包裝及水管製品。文獻曾報導在利用微波加熱時，包裝上的有機錫安定劑會轉移至食品上，並且加拿大的學者也曾在不同種類的葡萄酒及飲水中發現有機錫化合物 [4~7]。

這些有機錫的污染都會使人體產生傷害，研究指出有機錫會造成

表 1.2 工業用有機錫化合物對老鼠的半致死量^[1]

Compound	LD ₅₀ [*] mg/kg	Test animal m = mouse r = rat
Tetrabutyltin	> 4000	r
Bis(tri-n-butyltin) oxide	148-234	r
Tri-n-butyltin fluoride	200	r
Tri-n-butyltin acetate	125-380.2	r
Tri-n-propyltin oxide	120	r
Triphenyltin fluoride	486	m
Triphenyltin chloride	118-135	r
Triphenyltin hydroxide	108-360	r
Triphenyltin acetate	125-491	r
Tricyclohexyltin hydroxide	235-540	r
Fenbutatin oxide	2630	r
1-tricyclohexylstannyl-1,2,4-triazole	631	r
Di-n-octyltin-S,S'-bis (isooctylthioglycolate)	1200-2100	r
Di-n-octyltin maleate	4500	r
Di-n-butyltin isooctylthioglycolate	500-1037	r
Di-n-butyltin oxide	487-520	r
Di-n-butyltin diacetate	109.7	m
Di-n-butyltin dilaurate	175-1600	r
Mono-octyltin trichloride	2400-3800	r
Mono-octyltin isooctylthioglycolate	3400->4000	r

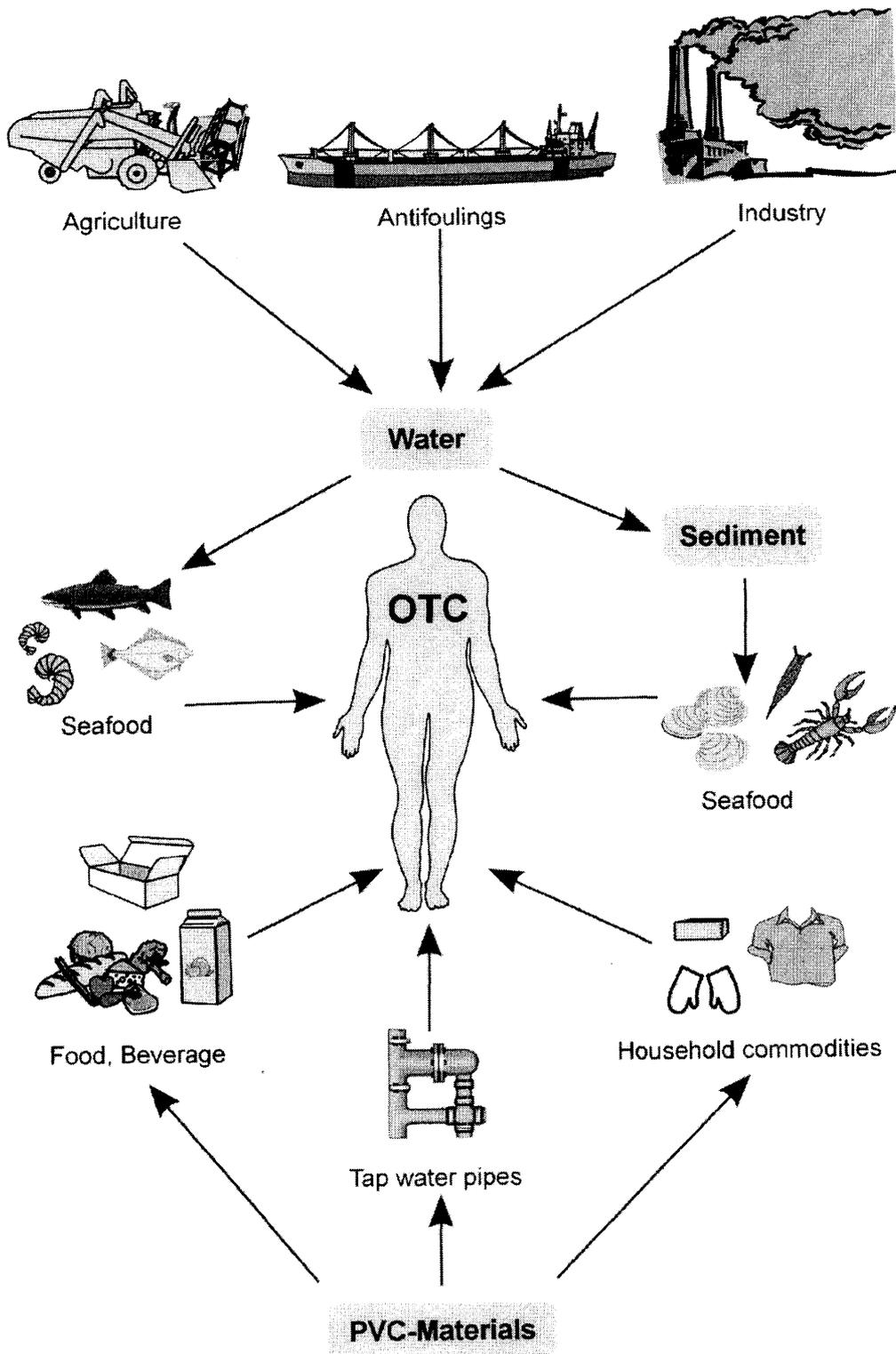


圖 1.3 有機錫對人體造成傷害的污染來源^[3]

人體皮膚刺激及中樞神經的病狀，並且在中毒二、三天會有急性腎衰竭現象。因此甲基錫與丁基錫通常被禁止使用於製造盛裝食品與飲料的聚氯乙稀容器、包裝盒及兒童玩具，以免殘餘的安定劑滲出。辛基錫化合物較不具毒性，故可使用於此方面。

1.3 有機錫化合物的分析

一般分析有機錫化合物常利用液相層析法、超臨界流體層析法與氣相層析法幾種方式。以液相層析法分離有機錫物種時，不需考慮其揮發性及熱穩定性等因素。由於有機錫在水溶液中可形成陽離子 (R_3Sn^+ 、 R_2Sn^{+2} 、 RSn^{+3})，因此液相層析分離有機錫大多選用陽離子交換層析管^[8~11]，但正相與逆相層析管亦有使用^[12~16]。液相層析的優點在於樣品不需經衍生處理，但缺點為靈敏度及解析度較差。

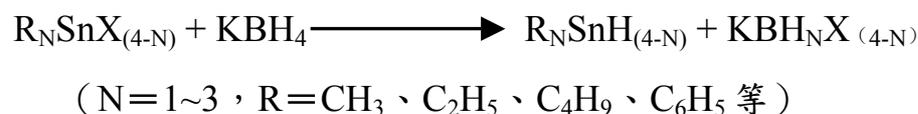
超臨界流體層析法具有較高的分離效率及可低溫操作，適合分析對熱不穩定的有機錫化合物^[17~20]。超臨界流體層析受到重視的原因是其兼具液相層析及氣相層析的優點，且適用於固體樣品。文獻曾報導^[18]利用超臨界流體萃取連接超臨界流體層析 (SFE-SFC)，配合火焰游離偵測分析聚氯乙稀樣品，以 CO_2 添加甲酸修飾當做移動相，分析二甲基錫化合物的回收率達 90% 以上，相對標準偏差 (relative standard deviation ; RSD) 為 2.9%。超臨界流體層析法的缺點是流體

種類少，操作變數多及價格昂貴。

氣相層析法是目前分析有機錫化合物最普遍的方式。由於有機錫在高溫下易產生熱分解^[1]及再分布反應 (redistribution)^[21]，因此以氣相層析分離有機錫時，通常需先將樣品中的有機錫做衍生處理，以提高其穩定性與揮發性，並減少分子極性。一般常用的衍生方法有三種：

一、氫化物衍生 (Hydride generation)

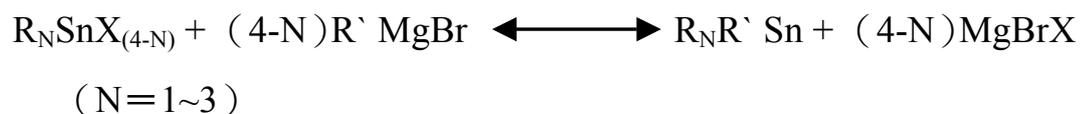
利用 NaBH₄ 或 KBH₄ 將有機錫還原，使其形成具揮發性的氫化物^[22~28]。反應方程式如下：



反應生成的有機錫氫化物具高揮發性且不穩定，需立刻以溶劑萃取^[21]或以 Cold-Trap^[27] 收集後再脫附進入儀器分析。

二、葛林鈉烷化衍生 (Alkylation by Grignard reagents)

葛林鈉試劑如：MeMgBr^[29,30]、EtMgBr^[31,32]、PrMgBr^[33,34]、PeMgBr^[35,36]、HexMgBr^[37]，會將單、二及三有機錫化合物衍生成為較穩定的四有機錫化合物^[39]，其反應如下：



但利用葛林鈉試劑烷化衍生前，樣品需經萃取、濃縮及除水等繁瑣又

耗時的步驟。

三、四乙基硼酸鈉鹽乙基化衍生 (Ethylation by NaBEt_4)^[39~67]

此方法是近年來常被使用於有機錫化合物衍生的方法，其優點是能減少像葛林鈉試劑烷化衍生時，樣品需先經萃取、濃縮及除水等繁瑣的步驟，同時沒有氫化物衍生易受基質干擾等問題。進行乙基化衍生一般選用 NaBEt_4 與單、二或三有機錫反應形成較穩定的四有機錫化合物^[38]。衍生反應可於水相中進行，故衍生後可直接利用溶劑萃取。

文獻^[58]指出在丁基錫進行乙基化衍生反應時，若增加溶液中醋酸含量可以提高轉化率。由於乙基化衍生方法非常快速簡單，因此本研究將利用 NaBEt_4 進行聚氯乙烯中有機錫化合物的衍生。

經衍生處理之有機錫化合物，可藉由適當的氣相層析管柱分離，並可配合高解析度及高靈敏度與具有選擇性的偵測器進行偵測。目前以氣相層析儀分析有機錫化合物，火焰光度偵測是最普遍的方式。火焰光度偵測 (flame photometric detection, FPD)，原理是利用氫氣/空氣混合產生低溫火焰 (300~600°C)，有機錫與火焰中的氫原子形成具 Sn-H 鍵的激發態分子，經化學放光作用放射出 610 nm 的紅光^[22~24,33,34,37,42,45,54,59,60,63,64,66,68]。若選擇適當的波長濾光鏡 (一般採用 600~2000 nm band-pass 濾鏡或是 610 nm 干涉濾鏡)，配合 PMT 即可

偵測。其他配合氣相層析常用的偵測方式還有 (A) 火焰游離偵測【17,18,44,55,】；(B) 質譜偵測【6,7,43,49,52,56,57,65,69,70】；(C) 感應耦合電漿質譜法【25,41,46,53,67,71】，ICP-MS；(D) 原子吸收光譜法【27~29,58】及 (E) 原子放射光譜法【32,35,47,48,50,51,61,62,72】。氣相層析法的優點為高解析度及可配合高靈敏度與具有選擇性的偵測器進行偵測，但缺點是有機錫在高溫下易產生熱分解及再分布反應 (redistribution)，因此樣品需經繁複的衍生萃取步驟。文獻中 Becker^[62] 等人曾利用 GC-AED 成功分析聚氯乙烯中的有機錫安定劑，但此方法需要昂貴的裝置。

1.4 固相微萃取

一般在進行儀器分析之前，複雜基質的樣品常需經過淨化及萃取等步驟。傳統的萃取法有液相萃取 (LLE) 和固相萃取 (SPE)。液相萃取是將適當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，濃縮後再導入儀器中分析。固相萃取則是利用類似 HPLC 管柱填充固定相為吸附載體，先將樣品流過針筒狀管柱或碟狀的 SPE 薄膜，使分析物吸附於載體上，接著選擇適當的溶劑將分析物洗出，再導入儀器中分析。

此兩種樣品前處理方法均需使用多量有機溶劑，不僅有害人體且

對環境造成二次污染。再者，繁瑣的萃取步驟更浪費時間，並易造成分析物流失，影響分析結果的準確性，故近幾年來樣品前處理技術多朝著使用少量溶劑或免溶劑 (solvent-free) 的方向改進。1990 年加拿大 Waterloo 大學 Pawliszyn 教授研究室開發出固相微萃取 (Solid-phase microextraction; SPME^[73]) 免溶劑萃取技術，立刻受到廣泛的重視。相較於傳統的 LLE 和 SPE，SPME 技術整合了取樣、萃取及濃縮，且具有裝置簡單、攜帶方便、採樣時間短、選擇性高與偵測極限佳等優點。

1.4.1 SPME 裝置

Pawliszyn 教授所開發之 SPME 裝置經 Supelco 公司改良發展後，已有兩種商品化裝置上市，一種是手動式裝置 (見圖 1.4^[39,74])，一種為適用於 GC 及 HPLC 自動化裝置。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)。圖中固定器上的推桿 (plunger) 是為了控制纖維的位置，一般進行萃取時會下壓至 Z 型溝槽 (z-slot) 的轉角，此時纖維伸出之長度即可固定，接著再利用 adjustable needle guide/depth gauge 微調 septum piercing needle 所露出的長度。

纖維部分則依分析物不同而選擇不同的靜相纖維，基本上可參照

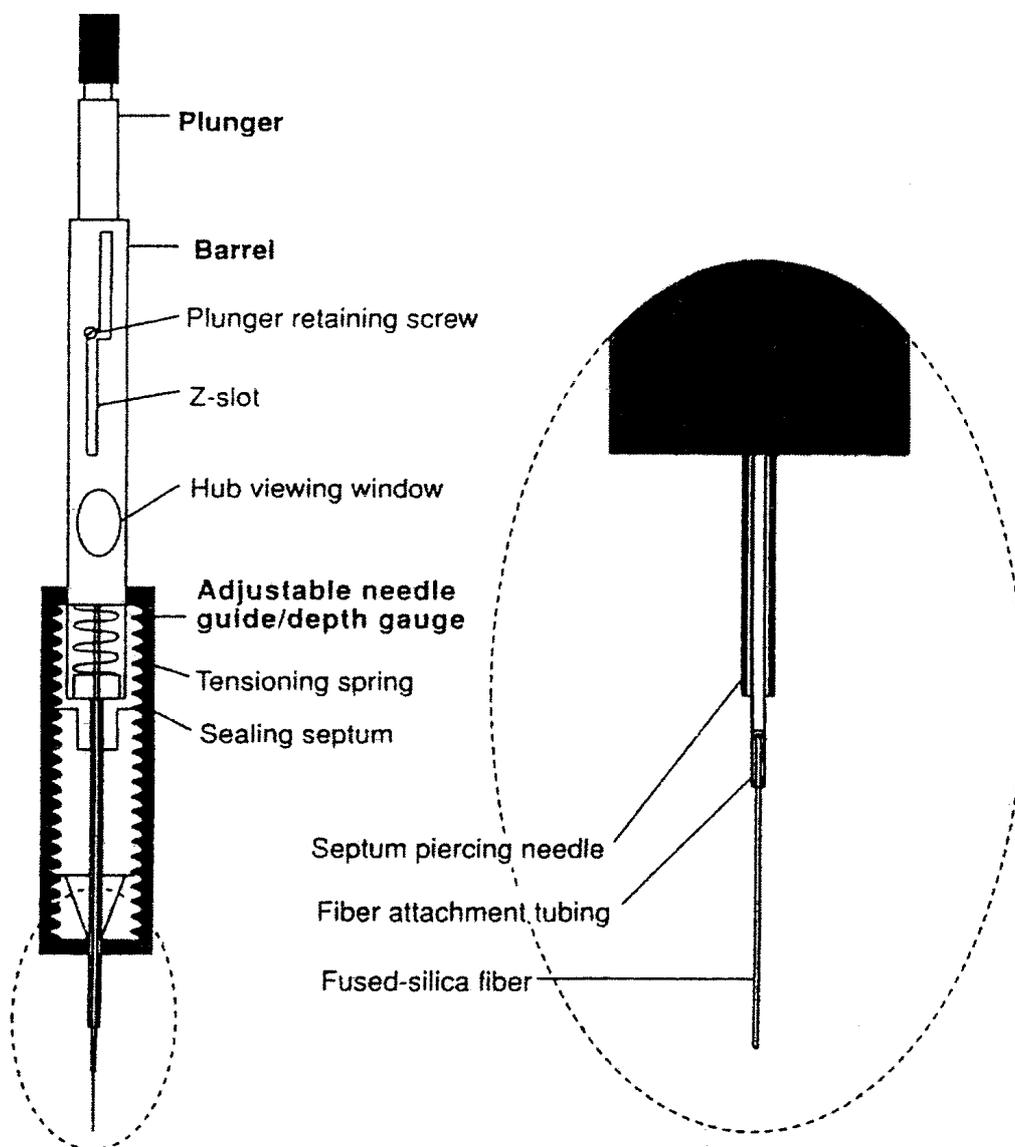


圖 1.4 商品化手動式 SPME 裝置 [39,74]

「極性溶於極性；非極性溶於非極性」的原則。目前 Supelco 公司生產六種不同商品化的靜相纖維，表 1.3 列出商品化纖維之萃取型態及其應用^[75,76]，圖 1.5 為其適合萃取的樣品分子量範圍。吸收型的靜相是液態型式，分析物藉著在樣品基質與纖維表面靜相間的分配作用而被萃取；吸附型靜相則為多孔性或表面積大的固相，藉由物理性捕捉進行分析物的萃取^[76]。

1.4.2 SPME 原理和操作模式

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，使分析物於樣品基質與纖維表面靜相間進行平衡分配 (equilibrium partition)，達到萃取及濃縮之目的。SPME 的平衡萃取不同於傳統 soxhlet extraction 及 SPE 的完全萃取 (exhaustive extraction)。但若樣品量少且分析物與纖維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，纖維靜相上所吸附分析物的量與分析物在原始樣品中的濃度有關。分析物分佈在各相的總量應與分析物在樣品中初始量相同，如方程式 (a) 所示：

$$C_0V_s = C_f^\infty V_f + C_s^\infty V_s \quad (\text{a})$$

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

表 1.3 商品化 SPME 纖維靜相的萃取型態及其應用【75,76】

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($^{\circ}\text{C}$)	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/xylene s、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

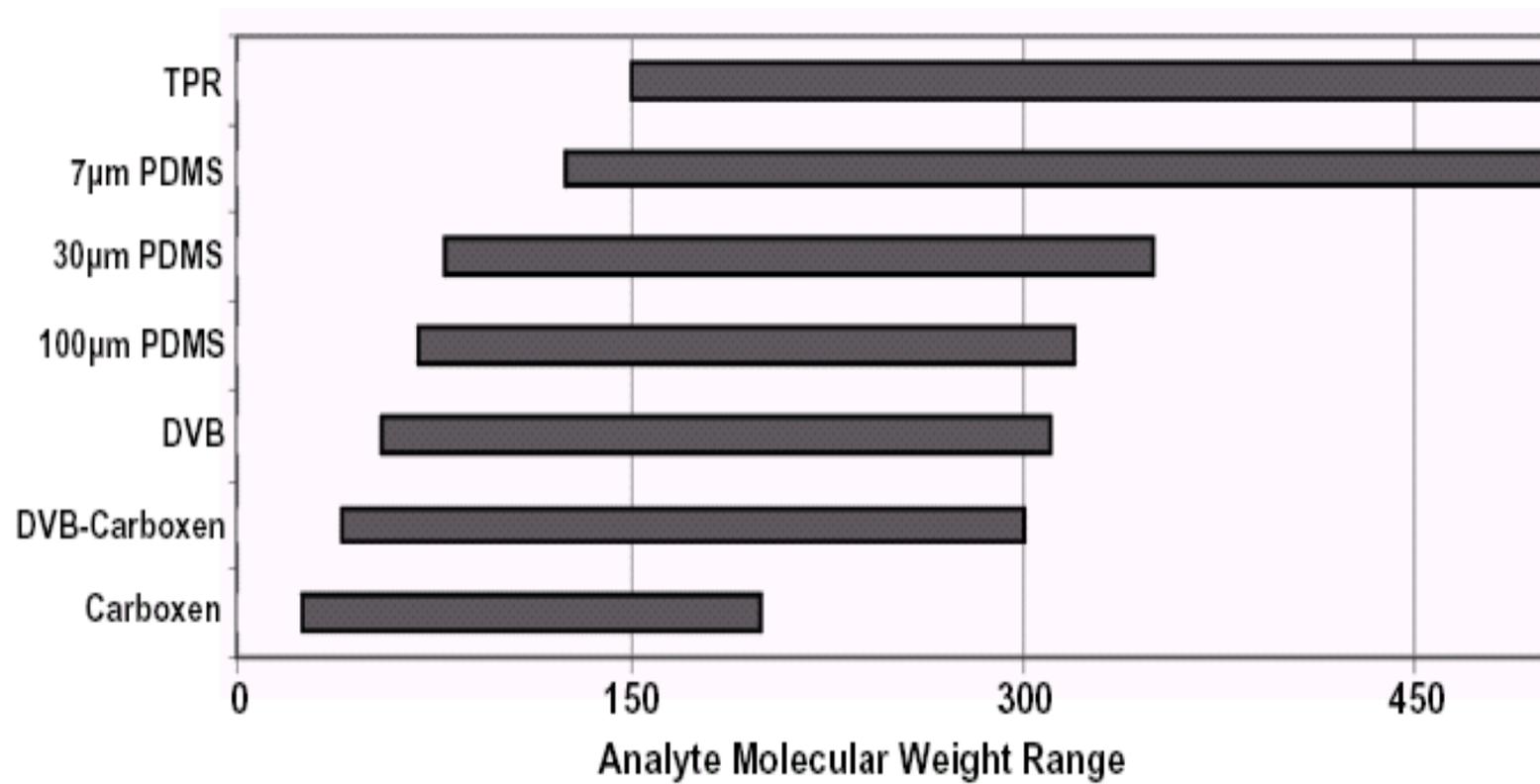


圖 1.5 商品化纖維萃取樣品分子量範圍

V_f : 塗覆靜相的體積

V_s : 樣品的體積

分析物在樣品溶液與纖維靜相上的平衡關係可由 (b) 式分配係數 (K_{fs}) 表示 :

$$K_{fs} = \frac{C_f}{C_s} \quad (\text{b})$$

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

根據 (b) 式及靜相吸附分析物的量 : $n_f = C_f V_f$, 分析物吸附於靜相上的量與樣品中的濃度關係如 (c) 式 :

$$n_f = \frac{K_{fs} V_f C_0 V_s}{K_{fs} V_f + V_s} \quad (\text{c})$$

n_f : 纖維上分析物的吸附量

由 (c) 式可知在靜相上分析物含量 (n_f) 與樣品中分析物初始濃度 (C_0) 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 ($V_s \gg V_f$) , 所以 (c) 式可簡化成 (d) 式 :

$$n_f = K_{fs} V_f C_0 \quad (\text{d})$$

由 (d) 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, 但與樣品體積多寡無關。因此 SPME 適合於野外實地採樣分析環境樣品, 可縮短樣品前處理的時間, 是相當有效率的採樣及樣品前處理方法。

SPME 的操作模式可分為直接萃取 (direct immersion extraction ;

DI-SPME)、頂空萃取 (headspace extraction; HS-SPME) 及薄膜萃取 (membrane-protected SPME) 三種方式, 如圖 1.6^[77]。利用 DI-SPME 萃取分析物時, 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 1.6 A。由於樣品為液體, 萃取時靜相與溶液鄰界處會形成一靜態水層膜, 分析物透過此水層膜至纖維靜相的擴散速率決定萃取的快慢, 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, 以減少平衡萃取時間。DI-SPME 主要用於氣態樣品或基質簡單的水樣, 對於基質複雜的樣品, 如污水、血液、油酯類等或是固體樣品, DI-SPME 方式則不適用。因為纖維靜相直接接觸基質複雜的樣品, 會導致纖維靜相表面污染, 減短使用壽命, 並且會有基質干擾造成萃取效率變差。例如萃取環境水樣時, 基質內常含有腐殖質, 若利用 DI-SPME 會造成腐殖質包覆著纖維靜相, 在 GC 熱脫附時導致纖維靜相變黑壞死^[78]。

當樣品基質很複雜的情形下, 大多利用 HS-SPME 的方式進行萃取。HS-SPME 是將纖維靜相置於樣品溶液的上方, 不與樣品溶液接觸。當分析物揮發至溶液頂部空間達平衡時, 分析物則在樣品頂部空間與纖維進行平衡分配, 見圖 1.6 B。一般而言, 具揮發性物質容易脫離樣品基質, 揮發至頂部空間, 故較適合使用 HS-SPME。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

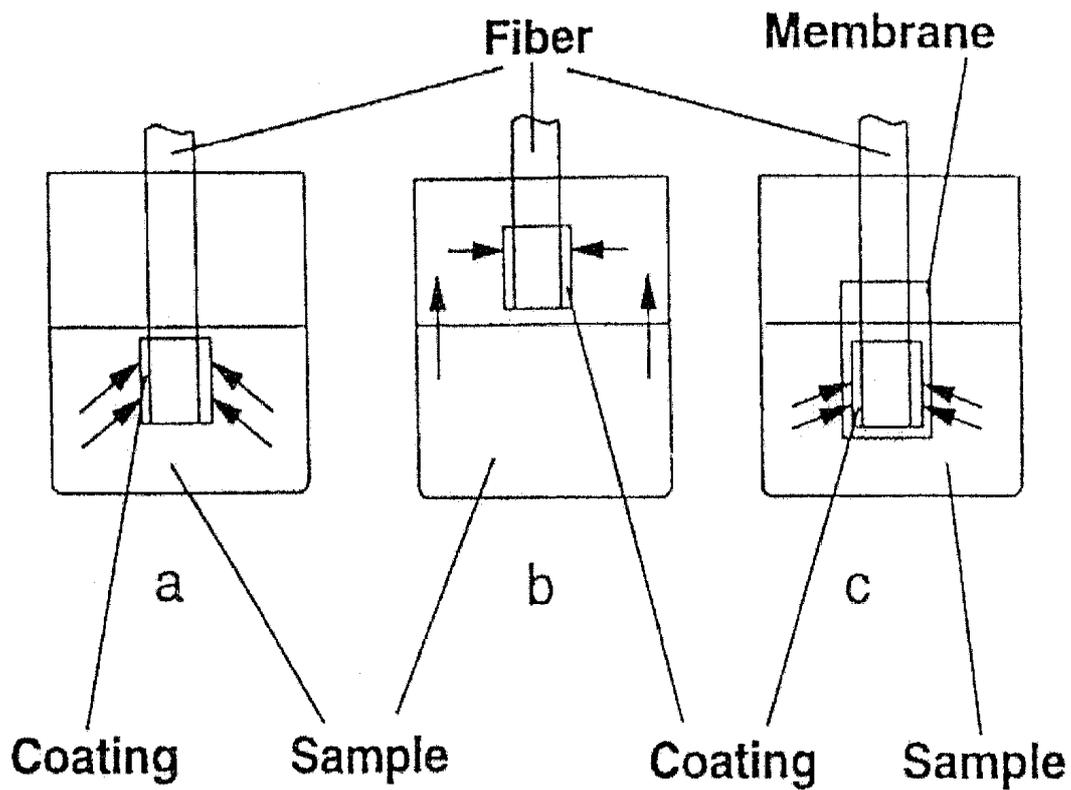


圖 1.6 SPME 操作模式^[77]

(A) 直接萃取(DI-SPME)

(B) 頂空萃取(HS-SPME)

(C) 薄膜萃取

干擾，亦可延長纖維靜相的使用壽命。

HS-SPME 與 DI-SPME 最大的差異在於 HS-SPME 是在頂空相萃取，整個系統由兩相增加為三相，分析物的平衡分佈與靜相、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，而分析物的總量為：

$$C_0V_s = C_f^\infty V_f + C_s^\infty V_s + C_h^\infty V_g \quad (\text{e})$$

C_h^∞ ：分析物在頂部空間的平衡濃度

V_g ：頂部空間的體積

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，纖維靜相所吸附的分析物量可改成 (f)：

$$n_f = \frac{K_{fh}K_{hs}V_fC_0V_s}{K_{fh}K_{hs}V_f + K_{hs}V_g + V_s} \quad (\text{f})$$

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

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 (chemical potential) 相等。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，經換算後可得：

$$n_f = \frac{K_{fs}V_fC_0V_s}{K_{fs}V_f + K_{hs}V_g + V_s} \quad (\text{g})$$

將此方程式與方程式 (c) 比較可知，HS-SPME 與 DI-SPME 的

差異在於分母多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。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 (g) 式又可簡化成 (h) 式：

$$n_f = \frac{K_{fs}V_f C_o V_s}{K_{fs}V_f + V_s} \quad (\text{h})$$

由此可知 HS-SPME 的靈敏度與 DI-SPME 相當。

薄膜萃取法見圖 1.6 C，一般僅用於直接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纖維表面的靜相在萃取時受污染或損壞。

1.4.3 SPME 脫附

SPME 脫附步驟相當簡單，在萃取完成後，即可直接轉移至分析儀器（如 GC 或 HPLC）的注射口中，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 主要萃取具揮發性分析物，適宜結合 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 1.7 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 的樣品注射方式有分流及不分流 (split/splitless) 兩種。當 SPME 結合 GC 的高溫注射口脫附分析物時，由於 SPME 並未使用溶劑，因此不需分流注射，在圖譜中也不會有溶劑的訊號。唯一

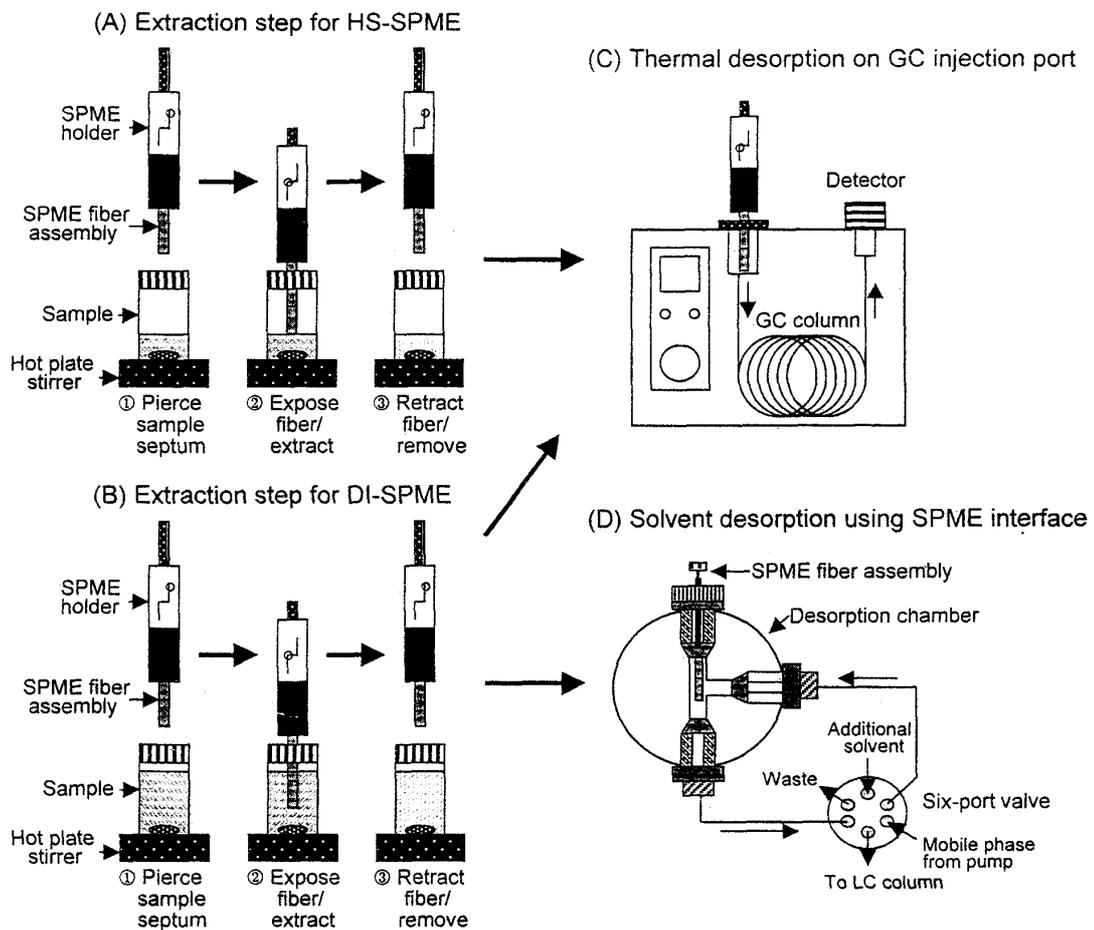


圖 1.7 DI-SPME、HS-SPME 之操作步驟，

及其適合之脫附方式 [77]

(A) HS-SPME 萃取步驟

(B) DI-SPME 萃取步驟

(C) GC 熱脫附

(D) HPLC 溶劑脫附界面

要注意的是需將 GC 注射口的襯管換成管徑較窄的直管（內徑 0.75mm），才能使汽化後的分析物快速的由注射口進入管柱中，減少因無溶劑效應導致樣品帶變寬^[79]。

當 SPME 結合 HPLC 利用溶劑脫附分析物時，有兩種脫附方式。一為靜態脫附，做法是先將溶劑導入介面內，靜置一段時間使分析物自靜相纖維脫附進入溶劑中，再將溶劑注入 HPLC。另一種為動態脫附，即不斷以新鮮溶劑沖洗靜相纖維，分析物一脫附即立刻進入分離管柱內。但由於 HPLC 溶劑脫附界面需另外購買，且容易造成層析帶變寬，使用上不如 GC 熱脫附普遍。

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。

1.5 SPME 在有機錫化合物的應用

目前 SPME 已廣泛的應用於許多領域。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^[80,81]。在食品分析方面，萃取果汁中的揮發性化合物，如醇類、醛類、酯類等物質，酒類氣味中的聯乙醯 (diacetyl) 之分析^[82]及水果、果汁中殺蟲劑的殘留檢測^[80]，還有植物油中揮發性化合物的分析^[83]。在藥物分析方面，利用 SPME 分析血液樣品中麻醉劑的含量及血液、尿液樣品中安非他命^[84]等禁藥的檢驗。

SPME 應用於監測環境中有機錫化合物的報導也相當多。1995 年，Morcillo^[85]等人利用 SPME 配合 GC/FPD 分析水中及海水中甲基錫化合物。1996 年，Tutschku^[39]等人以 DI-SPME 配合 GC-AED，分析污泥中經 NaBEt₄ 衍生的有機錫及有機鉛化合物。1997 年，Dams^[41]等人成功利用 HS-SPME 配合 GC-ICPMS 分析衍生後的有機錫及有機鉛化合物，並比較 SPME 與液相萃取法在標準參考樣品中的準確度。1998 年，Desauziers^[42]等人利用 SPME 配合 GC/FPD 分析河水中的有機錫化合物，並比較三種商品化的纖維靜相對有機錫化合物的萃取效果。1999 年，De Smaele^[53]等人利用 HS-SPME 配合 GC-ICPMS 分析水中與底泥中的有機錫、鉛及汞化合物。同年 Dunemann^[43]等人也利用 HS-SPME 配合 GC/MS-MS 分析人體尿液中的汞 (II) 及有機錫、鉛及汞化合物。

2000 年，Millán 與 Pawliszyn^[44]利用 SPME 配合 GC/FID，偵測

水及沉澱物中丁基錫化合物的含量。同年 Aguerre^[45] 等人也利用 SPME 配合 GC/FPD，分析河水與下水道污泥中經 NaBEt₄ 衍生的丁基及苯基錫化合物。Vercauteren^[46] 等人也曾利用 HS-SPME 配合 GC-ICPMS，分析馬鈴薯與貝類中有機錫化合物。B. Jiang^[22] 等人及 Jiang^[23] 等人同樣的利用氫化物衍生，再以 HS-SPME 配合 GC/FPD，分析多種水樣中的有機錫化合物。2001 年，Rosenberg^[48] 等人以 SPME 配合 GC-AED，分析水樣中經不同衍生劑（NaBEt₄ 與 NaBPr₄）衍生後的有機錫及有機鉛。同年 Jiang^[24] 等人與 Cardellicchio^[49] 等人亦以 SPME 萃取海洋與湖泊底泥中的有機錫化合物，再分別利用 GC-MS 及 GC/FPD 進行分析。

2002 年，Torrijos^[50] 等人利用 HS-SPME 配合 GC-MIP（Microwave-Induced Plasma）-AED，分析水與海水中的丁基錫化合物。同年 Wise^[51] 等人利用 SPME 配合 GC-MIP-AES，分析貝類、魚類與底泥中的甲基汞及丁基錫化合物。Bancon-Montigny^[52] 等人以 HS-SPME 配合 GC-MS 分析底泥中的丁基錫化合物，並比較液相萃取與 SPME 的回收率及 RSD%。Mester^[25] 等人也曾利用 HS-SPME 配合 GC-ICPMS，分析海水與底泥經氫化物衍生的有機錫、鉛、汞、砷化合物。Azenha^[6,7] 等人與 Jiang^[26] 等人發現酒類溶液在運送過程中因接觸到聚氯乙烯製品，其有機錫安定劑釋出而進入酒內，所以酒中

含有有機錫安定劑。他們利用 HS-SPME 配合 GC-MS 與 GC/FPD，分析經 NaBEt₄ 及 KBH₄ 衍生後的丁基錫化合物，發現大部分酒中都含有少量的丁基錫化合物。

2003 年，Gac^[54] 等人利用 HS-SPME 配合 GC/PFPD，同時分析 14 種有機錫化合物（甲基、丁基、苯基與辛基），其 RSD 為 9~25%。同年 Millán^[55] 等人也利用 HS-SPME 配合 GC/FID，分析西班牙河流入海口底泥中丁基錫化合物含量。2004 年，S. Medel^[56] 等人利用 HS-SPME 配合 GC-MS 分析河水中的有機錫、鉛及汞化合物。同年 Pawliszyn^[57] 等人開發出自動化 dual-arm SPME system，可讓水樣中的有機錫、鉛及汞化合物由衍生經萃取到進入儀器分析完全自動化，不僅可減少人為誤差還可縮短分析時間。相關文獻報導整理歸納於表 1.4。

1.6 研究目的

傳統分析聚氯乙烯中有機錫安定劑，通常是依靠薄層色層分析法（TLC）和比色法^[86,87]。雖然 Marta^[88] 等人及 Becker^[62] 等人曾分別利用 graphite-furnace-AAS 與 GC-AED 成功分析聚氯乙烯中的有機錫安定劑，但這些方法不是需要複雜的樣品前處理，就是需要昂貴的裝置。本實驗室以往曾利用 8-hydroxyquinoline 與二有機錫化

表 1.4 SPME 在有機錫化合物分析上的應用

年代	樣品	衍生方式	SPME 方式	fiber	分析方法	偵測極限	Reference
1995	Water Seawater	NaBEt ₄ /acetic acid buffer pH 4.0	HS-SPME	100 μm PDMS	GC/FPD	TeMT TMT DMT MMT 41 ng/L 15 ng/L 8.4 ng/L 8.6 ng/L	Y. Morcillo, et al. 【85】
1996	Slurry of Sediment	NaBEt ₄ /acetate buffer pH 5.0	DI-SPME	100 μm PDMS 7 μm PDMS	GC-AED	Sn Pb 0.09 pg 0.08 pg	S. Tutschku, et al. 【39】
1997	Sediment	NaBEt ₄ /acetate buffer pH 5.3	HS-SPME	100 μm PDMS	GC-ICPMS	MBT DBT TBT Met-Hg 0.34~2.1 ng/L 4.3 ng/L	R. Dams, et al. 【41】
1998	River water	NaBEt ₄ /ethanoic acid buffer pH 4.8	DI-SPME	100 μm PDMS	GC/FPD	MBT DBT TBT MPhT DPhT TPhT 2 ng/L 2 ng/L 4 ng/L 1 ng/L 2 ng/L 3 ng/L	V. Desauziers, et al. 【42】
1999	Surface water Sediment	NaBEt ₄ /acetate buffer pH 5.0	HS-SPME	100 μm PDMS	GC-ICPMS	Alkylmercury Alkyltin Alkyllead 3.7 ng/L 0.38~1.2 ng/L 0.13~0.15 ng/L	T. De Smaele, et al. 【53】
	Body fluids	NaBEt ₄ /acetate buffer pH 5.3	HS-SPME	100 μm PDMS	GC-MS-MS	MBT DBT TBT Met-Hg Hg ²⁺ TML 9 ng/L 13 ng/L 9 ng/L 22 ng/L 18 ng/L 7 ng/L	L. Dunemann, et al. 【43】
2000	Environmental Sediment	NaBEt ₄ /acetate buffer pH 4.0	HS-SPME	100 μm PDMS	GC/FID	MBT DBT TBT 1.0 μg/L 1.2 μg/L 0.9 μg/L	J. Pawliszyn, et al. 【44】

年代	様品	衍生方式	SPME 方式	fiber	分析方法	偵測極限	Reference		
2000	Sediment Sewage sludge	NaBEt ₄ /ethanoic acid buffer pH 4.8	DI-SPME	100 μm PDMS	GC/FPD	MBT	0.031 ng/L	S. Aguerre, et al. 【45】	
						DBT	0.007 ng/L		
						TBT	0.006 ng/L		
						MPhT	0.114 ng/L		
DPhT	0.167 ng/L								
					TPhT	0.583 ng/L			
	Potatoes Mussels	NaBEt ₄ /ammonium buffer pH 8.0	HS-SPME	100、30、7 μm PDMS 65 μm PDMS-DVB	GC-ICPMS	TPhT	0.125 ng/L	J. Vercauteren, et al. 【46】	
	River water Seawater Waste water	NaBH ₄ /acetate buffer pH 3.3	HS-SPME	100 μm PDMS	GC/FPD	MBT	0.2 μg/L	G. B. Jiang, et al. 【22】	
					DBT	0.2 μg/L			
					TBT	0.1 μg/L			
					TeBT	0.02 μg/L			
	Chinese seawater	NaBH ₄ /acetate buffer pH 3.3	HS-SPME	100、30、7 μm PDMS 80 μm PA 65 μm PDMS-DVB	GC/FPD	MBT	19.4 ng/L	V. Desauziers, et al. 【23】	
					DBT	1.5 ng/L			
					TBT	0.5 ng/L			
2001	Water	NaBEt ₄ /acetate buffer pH 5.0 NaBPr ₄ /acetate buffer pH 5.0	HS-SPME	100 μm PDMS	GC-AED	MBT	0.20 ng/L	E. Rosenberg, et al. 【48】	
						DBT	0.15 ng/L		
	TBT	0.22 ng/L							
	MPhT	0.20 ng/L							
	DPhT	0.20 ng/L							
	TPhT	0.17 ng/L							
	TML	0.19 ng/L							
	TEL	0.22 ng/L							
	Marine sediment	NaBEt ₄ /acetate buffer pH 5.3	HS-SPME	100 μm PDMS	GC-MS	MBT	730 pg/g		N. Cardellicchio, et al. 【49】
					DBT	969 pg/g			
					TBT	806 pg/g			

年代	様品	衍生方式	SPME 方式	fiber	分析方法	偵測極限	Reference	
2001	Lake water	NaBH ₄ /acetate buffer pH 3.3	HS-SPME	100 μm PDMS	GC/FPD	MBT	28 ng/L	G. B. Jiang, et al. 【24】
	Rivers water					DBT	1.5 ng/L	
	Coastal water					TBT	0.5 ng/L	
2002	Water	NaBEt ₄ /acetate buffer pH 5.0	HS-SPME	100 μm PDMS	GC-MIP-AED	MBT	5.0 ng/L	R. C. Torrijos, et al. 【50】
	Seawater					DBT	1.5 ng/L	
						TBT	1.0 ng/L	
	Sediment	NaBEt ₄ /acetate buffer pH 4.0~5.0	DI-SPME	100 μm PDMS	GC-MIP-AES	MBT、DBT	0.01~0.1 μg/kg	S. A. Wise, et al. 【51】
	Mussel and oyster tissue					TBT	10~30 ng/L	
	Mussel、oyster and fish tissue	NaBPht ₄ /acetate buffer pH 4.0~5.0				MeHg	1~2 μg/kg	
	Sediment	NaBEt ₄ /acetate buffer pH 5.0	HS-SPME	100 μm PDMS	GC-MS	MBT	0.2 ng/L	C. Bancon-Montigny, et al. 【52】
					DBT	0.3 ng/L		
					TBT	0.2 ng/L		
Seawater Sediment	NaBH ₄ /acidified with HCl	HS-SPME	65 μm PDMS-DVB	GC-ICPMS	MBT	ng/L range	Z. Mester, et al. 【25】	
					DBT			
					TBT			
					TML			
					TEL			
					MeHg			
Alcoholic Beverage	KBH ₄ /acidified with HCl pH 2.0	HS-SPME	100 μm PDMS	GC/FPD	MBT	16 ng/L	G. B. Jiang, et al. 【26】	
					DBT	2.2 ng/L		
					TBT	1.5 ng/L		
Wines	NaBEt ₄ /acidified with acetic acid pH 5.0	HS-SPME	100 μm PDMS	GC-MS	MBT	0.1 μg/L	M. Azenha, et al. 【6】	
					DBT	0.1 μg/L		
					TBT	0.05 μg/L		
Wines	NaBEt ₄ /acidified with acetic acid pH 5.0	HS-SPME	100 μm PDMS	GC-MS	MBT	0.05~0.2 μg/L	M. Azenha, et al. 【7】	
					DBT	0.02~0.1 μg/L		
					TBT	0.01~0.05 μg/L		

年代	様品	衍生方式	SPME 方式	fiber	分析方法	偵測極限	Reference	
2003	Water Fish	NaBEt ₄ /acetate buffer pH 4.8	HS-SPME	100 μm PDMS 75 μm CAR-PDMS	GC/PFPD	MMT	0.08 ng/L	M. L. Gac, et al. 【54】
						DMT	0.03 ng/L	
						TMT	0.14 ng/L	
						MBT	0.04 ng/L	
						DBT	0.02 ng/L	
						TBT	0.07 ng/L	
						TeMT	0.50 ng/L	
						TeBT	4.25 ng/L	
						MPhT	0.01 ng/L	
						DPhT	11.34 ng/L	
						TPhT	0.01 ng/L	
						MOT	0.03 ng/L	
						DOT	17 ng/L	
						TOT	56 ng/L	
	Sediment	NaBEt ₄ /acetate buffer pH 4.3	HS-SPME	100 μm PDMS	GC/FID	MBT	μg/L range	E. Millán, et al. 【55】
						DBT		
						TBT		
2004	Rivers water	NaBEt ₄ /acetate buffer pH 5.3	HS-SPME	100 μm PDMS 50 μm、30 μm DVB-CAR-PDMS	GC-MS	MBT	1.4 ng/L	A. Sanz-Medel, et al. 【56】
						DBT	7.0 ng/L	
						TBT	16.8 ng/L	
						MeHg	3.1 ng/L	
						Hg ²⁺	2.3 ng/L	
						TML	0.4 ng/L	
						TEL	0.2 ng/L	
	Water	NaBEt ₄ /acetate buffer pH 4.0~4.3	HS-SPME	100 μm PDMS	GC-MS	Alkylmercury	0.3 μg/L	J. Pawliszyn, et al. 【57】
						Alkyltin	0.9 μg/L	
						Alkyllead	0.7 μg/L	

合衍生形成吸光性或螢光性錯合物，藉液相層析配合紫外光及螢光偵測器分析聚氯乙烯樣品中二丁基錫及二辛基錫^[14,15]，也曾利用化學放光試劑 TCPO (bis (2,4,6-trichlorophenyl) oxalate) 發展有機錫化合物的液相層析/化學放光偵測方法^[15]。液相層析的優點在於不需顧慮有機錫化合物的揮發性及熱穩定性，但缺點為靈敏度及解析度較差，且需要耗用大量有機溶劑。

近年來樣品前處理技術多朝向使用少量溶劑或免溶劑 (solvent-free) 目標改進，本研究嘗試以免溶劑的 SPME 前處理技術結合 GC-MS 及 GC/FPD，開發定性與定量聚氯乙烯製品中有機錫安定劑的分析方法。據了解，此研究主題在文獻中尚未曾報導。

貳、實驗

2.1 試劑

1. 醋酸鈉 (Sodium acetate ; CH_3COONa) , Riedel-de Haën 公司產品 , 純度 99.0% 。
2. 磷酸二氫鈉 (Sodium dihydrogen phosphate monohydrate ; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) , E. Merck 公司產品 , 純度 99.0% 。
3. 四乙基硼酸鈉鹽 (Sodium tetraethylborate ; NaBEt_4) , STREM Chemicals 公司產品 , 純度 98.0% 。
4. 四氫呋喃 (Tetrahydrofuran ; THF) , Pharmcö 公司產品 , HPLC 級 , 純度 99.99% 。
5. 二苯甲酮 (Benzophenon ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$) , E. Merck 公司產品 , 純度 99.0% 。
6. 甲醇 (Methyl alcohol ; CH_3OH) , E. Merck 公司產品 , HPLC 級 , 純度 99.99% 。
7. 鹽酸 (Hydrochloric acid ; HCl) , E. Merck 公司產品 , 濃度 37.0% (w/w) 。
8. 醋酸 (Acetic acid ; CH_3COOH) , E. Merck 公司產品 , 純度 99.8% 。

9. 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide ; NaOH) , E. Merck 公司產品 , 純度 99.0% 。
10. 三氯單丁基錫 (Monobutyltin trichloride ; MBT) , Aldrich 公司產品 , 純度 95% 。
11. 二氯二丁基錫 (Dibutyltin dichloride ; DBT) , Aldrich 公司產品 , 純度 97% 。
12. 三氯單辛基錫 (n-Octyltrichlorotin ; MOT) , Lancaster 公司產品 , 純度 98% 。
13. 二氯二辛基錫 (Dioctyltin dichloride ; DOT) , Lancaster 公司產品 , 純度 98% 。
14. 二溴二環己錫 (Dicyclohexyltin dibromide ; DCHT) , Alfa Aesar 公司產品 。
15. 氮氣 (N₂) , 三福化工公司產品 , 純度 99.99% 以上 。
16. 氫氣 (H₂) , 三福化工公司產品 , 純度 99.99% 以上 。
17. 空氣 (Air) , 三福化工公司產品 , 純度 99.99% 以上 。
18. 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) NANO pure II deionization system 純化處理所得 。

2.2 儀器裝置

1. 氣相層析儀/火焰光度偵測器：

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 600 nm cut-on 濾鏡，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，25 m 長×0.32 mm 內徑×0.52 μ m 膜厚，固定相為 DB-1 (100% polydimethylsiloxane)。

2. 氣相層析/質譜儀：

氣相層析/質譜儀：Hewlett-Packard 公司 (Palo Alto, CA, USA) 產品，Model 6890 Series GC 連接 Model 5973 質譜儀 (GC-MS)；質譜儀採用電子撞擊游離方式 (EI) 及四極柱式質量分析器。

毛細層析管：Restek 公司 (Bellefonte, PA, USA) 產品，30 m 長×0.25 mm 內徑×0.25 μ m 膜厚，固定相為 Rtx[®]-1 (100% polydimethylsiloxane)。

3. 數位加熱攪拌器：VWR Scientific (San Francisco, CA, USA) 公司

產品，Model 400HPS。

4. 加熱器：IKA 公司 (Wilmington, USA) 產品，Model RH basic。
5. 烘箱：Kwang Shen 公司 (Taipei, Taiwan) 產品，Model KS-21。
6. 過濾薄膜：Titan 公司 (San diego, CA, USA) 產品，Model 44525-NN，孔隙大小 $0.45 \mu\text{m}$ ，直徑 25 mm。
7. 水循環真空抽氣裝置：EYELA 公司 (Tokyo, Japan) 產品，Model A-3S。
8. 超音波震盪器：Branson 公司 (Danbury, CT, USA) 產品，Model B1200R-4。
9. 酸鹼度計：Suntex 公司 (台北,台灣) 產品，Model SP-701。
10. 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)。
11. 天平：日本電子科學株式會社 (Kyoto, Japan) 產品，Model-AJ100。
12. 立體解剖顯微鏡：Nikon 公司 (Tokyo, Japan) 產品，Model SMZ-1。
13. 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。
SPME 纖維披覆靜相：Polydimethylsiloxane (PDMS)，膜厚為 100 μm 。

2.3 氣相層析/火焰光度偵測器條件

1. 層析管柱：DB-1 (25 m×0.32 mm×0.52 μ m film)，塗覆固定相為 100% polydimethylsiloxane。
2. 注射方式：不分流注射 (splitless)。
3. 注射口玻璃襯管：內徑 0.75 mm。
4. 注射口溫度：270°C。
5. 分流閥開啟時間：3 分鐘。
6. 載流氣體流速：氮氣 5 mL/min。
7. 層析升溫程式：初溫 50°C，維持 3 分鐘，以每分鐘 40°C 升溫，至 110°C，再以每分鐘 5°C 升溫，升至 200°C，最後以每分鐘 40°C 升溫至 300°C 維持 2 分鐘。
8. 偵測器溫度：270°C。
9. 燃燒氣體流速：空氣 90 mL/min；氮氣 130 mL/min。
10. FPD 偵測器濾鏡：600 nm cut-on filter。
11. 光電倍增管電壓：-600 伏特。

2.4 氣相層析/質譜儀條件

1. 層析管柱：Rtx[®]-1 (30 m×0.25 mm×0.25 μ m film)，塗覆固定相為 100% polydimethylsiloxane。

2. 注射方式：不分流注射 (splitless)。
3. 注射口玻璃襯管：內徑 0.75 mm。
4. 注射口溫度：270°C。
5. 分流閥開啟時間：3 分鐘。
6. 載流氣體流速：氦氣 1 mL/min。
7. 層析升溫程式：初溫 50°C，維持 3 分鐘，以每分鐘 40°C 升溫，至 110°C，再以每分鐘 5°C 升溫，升至 200°C，最後以每分鐘 40°C 升溫至 300°C 維持 2 分鐘。
8. 離子源：電子游離方式 (EI)。
9. 質量分析器：四極柱式質量分析器。
10. 偵測器溫度：280°C。

2.5 實驗步驟

2.5.1 緩衝溶液的配製

利用去離水配製 1 M 及 0.2 M 醋酸鈉緩衝溶液，1 M 醋酸鈉緩衝溶液以 6 M HCl 溶液調整 pH=4.5 (為配合聚氯乙烯樣品氯化步驟將使用濃 HCl，所以用 HCl 調整 pH)，於 4°C 的冰箱內保存，每星期更新儲存溶液。0.2 M 醋酸鈉緩衝溶液不需調整 pH 值，同樣於 4°C 的冰箱內保存，每星期更新儲存溶液。

2.5.2 有機錫標準溶液及衍生劑的配製

分別取 0.01 mL 三氯單丁基錫 (MBT) 及三氯單辛基錫 (MOT) 溶於 10 mL 甲醇中，形成 1693 及 1350 ppm 的標準溶液。取 0.01 克二氯二丁基錫 (DBT)、二氯二辛基錫 (DOT) 及內標物二溴二環己錫 (DCHT) 溶於 10 mL 的甲醇中，形成 1000 ppm 的標準溶液，全部儲存於棕色小瓶中，保存於 4°C 的冰箱內。較低濃度的各種有機錫標準溶液以甲醇稀釋適量的儲存溶液而得，並且每 3 個月更新儲存溶液。

衍生劑四乙基硼酸鈉鹽 (sodium tetraethylborate; NaBEt_4) 極易與水氣和氧氣反應而分解，因此在氮氣箱中個別精稱 0.01 克分小瓶密封包裝儲存。實驗時添加 1 mL 去離子水於小瓶中，形成 1% (w/v) 的四乙基硼酸鈉鹽溶液，立即使用。

2.5.3 固相微萃取纖維活化步驟

SPME 纖維在使用之前需先將靜相經過活化 (condition) 處理，活化所需的時間及溫度參考 Supelco 公司隨產品附贈的資料。本實驗所使用的 100 μm PDMS 纖維進行活化時是將纖維插入氣相層析儀的注射口，在 250°C 下活化 1 小時。

2.5.3 有機錫標準溶液的衍生及萃取

不同種類的有機錫化合物衍生及萃取流程如圖 2.1。

2.5.4 聚氯乙烯樣品前處理

SPME 通常適用於萃取水溶液樣品，因此聚氯乙烯樣品需經前處理，使其溶解後才能利用 SPME 加以萃取。聚氯乙烯樣品先以去離子水清洗乾淨，經面紙擦拭後，讓其自然乾燥。精稱 0.01~0.05 克聚氯乙烯樣品置於 100 mL 圓底燒瓶中，加入 10 mL tetrahydrofuran (THF)，利用水浴加熱使之完全溶解。

待其冷卻後，加入 10 mL 濃鹽酸 (~12 N)，此時因聚氯乙烯溶解度降低而有固態薄膜形成，再度加熱至 50°C，反應 30 分鐘。冷卻後，將此溶液經 0.45 μ m 過濾膜過濾後保存於棕色瓶中。分析時取此溶液 0.25 mL 加入 14 mL 0.2 M 醋酸鈉緩衝溶液中，並添加 NaBEt₄ 衍生劑溶液後，即可進行 SPME 萃取。

2.5.5 聚氯乙烯樣品的衍生及萃取

聚氯乙烯樣品衍生及萃取流程如圖 2.2。

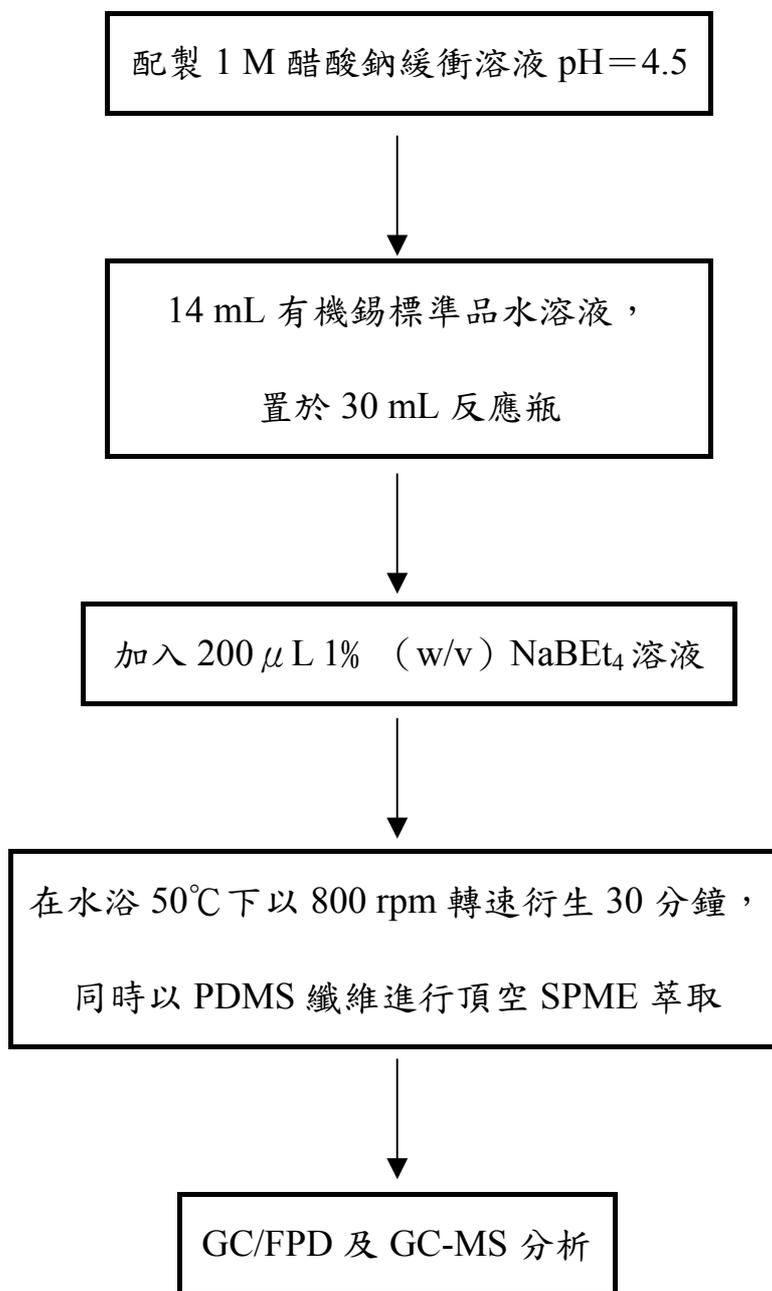


圖 2.1 有機錫標準溶液的衍生及萃取流程

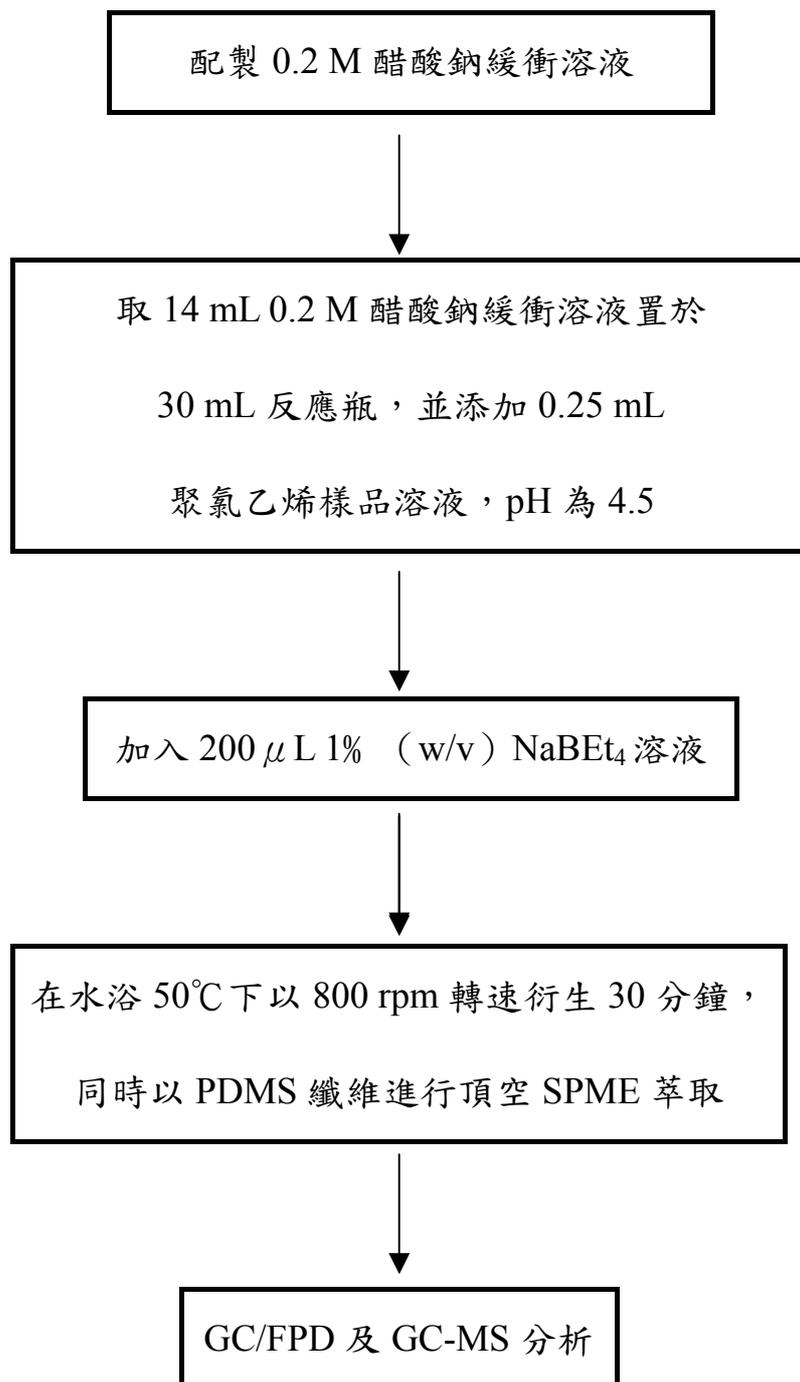


圖 2.2 聚氯乙烯樣品的衍生及萃取流程

參、結果與討論

有機錫化合物 ($R\text{SnX}_3$ 、 $R_2\text{SnX}_2$) 在聚氯乙烯工業上雖然重要，但缺點是一般均具有毒性，尤其以 R 基越短者毒性越高。甲基錫化合物目前已被禁止當作聚氯乙烯製品的安定劑。丁基錫化合物則禁止使用於製造盛裝食品與飲料的聚氯乙烯容器及兒童玩具，以免殘餘的安定劑滲出，危害人體健康。辛基錫化合物較不具毒性，故可使用於此方面。因此，本研究將針對丁基錫及辛基錫化合物加以探討。

本研究在初步分析有機錫標準水溶液時，發現二辛基錫 (DOT) 標準品中含有微量單辛基錫 (MOT) 訊號。根據文獻報導^[62] 應用液相萃取法萃取二氯二辛基錫，配合 GC 分析，二辛基錫並不會在 GC 管柱中產生熱裂解反應。經進一步實驗證實，在二辛基錫標準品中所測得之單辛基錫訊號是來自於藥品中所含的不純物。因此往後進行定量分析時，必須個別探討二辛基錫及單辛基錫。

傳統利用 GC 分析有機錫化合物，大多先以葛林鈉試劑或 NaBH_4 與有機錫化合物分別進行烷化衍生或氫化衍生。本研究則使用四乙基硼酸鈉衍生劑 (sodium tetraethylborate; NaBEt_4) 與溶液中有機錫化合物反應，形成具揮發性的乙基化四有機錫化合物，再利用 SPME 萃取。進行 SPME 首先要選擇一個適當的靜相，不同的靜相特性各異，

所適用的分析物種類也不同。除了纖維靜相會影響萃取效率外，由於衍生和萃取同時進行，亦將針對影響衍生效率及萃取效率的幾項參數分別討論，包括：緩衝劑的選擇、樣品溶液的 pH 值、添加鹽類的效應、衍生劑用量、衍生萃取溫度、衍生萃取時間、GC 注射口脫附溫度及脫附時間。

3.1 SPME 靜相的選擇

SPME 纖維靜相由於其極性、厚度、多孔性及表面積的差異，對於不同種類和特性之分析物，其吸附或吸收的能力也有所不同。一般而言，膜愈厚吸附量愈大，偵測極限較佳，但相對的其脫附時間必須延長，以避免殘留效應發生。膜薄的纖維靜相適用沸點較高之分析物，除了可承受較高的脫附溫度外，亦能快速脫附高沸點之分析物。因此，欲以 SPME 進行樣品前處理時，必須先決定實驗所使用纖維靜相的種類與膜厚。

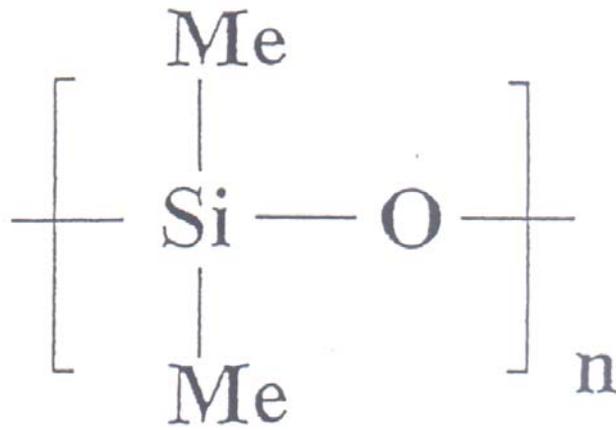
目前 Supelco 公司生產六種不同的 SPME 纖維靜相，文獻^[23]曾比較 PDMS (膜厚 100 μm 、30 μm 及 7 μm)、PDMS-DVB (膜厚 65 μm) 及 PA (膜厚 80 μm) 纖維靜相，進行環境樣品中有機錫化合物的萃取，結果發現以 100 μm PDMS 作為靜相對有機錫化合物有最好的萃取效果，並且沒有殘留效應。大多數文獻上有關以 SPME 萃取

環境水樣中有機錫化合物亦都使用 PDMS 纖維，本研究雖然並非分析環境樣品，但同樣是萃取有機錫化合物，因此本研究也選擇 PDMS（結構如圖 3.1）作為 SPME 的萃取靜相。

3.2 樣品溶液酸鹼值的影響

文獻指出當樣品溶液 pH 值小於 2 時，會對纖維靜相產生侵蝕的現象^[78]，進而影響纖維靜相的萃取效率。本研究採用頂空固相微萃取（HS-SPME）的方式萃取有機錫化合物，纖維靜相並沒有直接接觸到樣品溶液，因此樣品溶液的 pH 值應不會影響纖維靜相。但由於衍生和萃取是同時進行，樣品溶液 pH 值會影響衍生的效率。

理論上緩衝劑的最佳緩衝 pH 區間為 $pK_a \pm 1$ 範圍。磷酸第一~三段解離的 pK_a 值分別為 2.15、7.20 及 12.15，即磷酸在酸性、中性及鹼性的最佳緩衝區間分別為 $pH=1.15\sim3.15$ 、 $6.20\sim8.20$ 、 $11.15\sim13.15$ 。由於磷酸其緩衝區域可從酸性至鹼性，在探討樣品溶液 pH 值和衍生效率的關係時，本實驗採用磷酸鹽緩衝溶液。文獻^[38]曾指出在進行乙基化衍生反應時， $pH=4\sim5$ 間有最好的衍生效率。考慮將來應用於真實樣品分析，其溶液 pH 值常介於酸性至中性間，因此選取 pH 3.0、3.7、4.5、6.0 及 7.0 來探討樣品溶液 pH 值和衍生效率的關係，結果如圖 3.2。從圖中可發現在 pH 4.5 時大多數的有機錫均有最大的訊號



Polydimethyl siloxane (PDMS)

圖 3.1 PDMS 靜相之結構

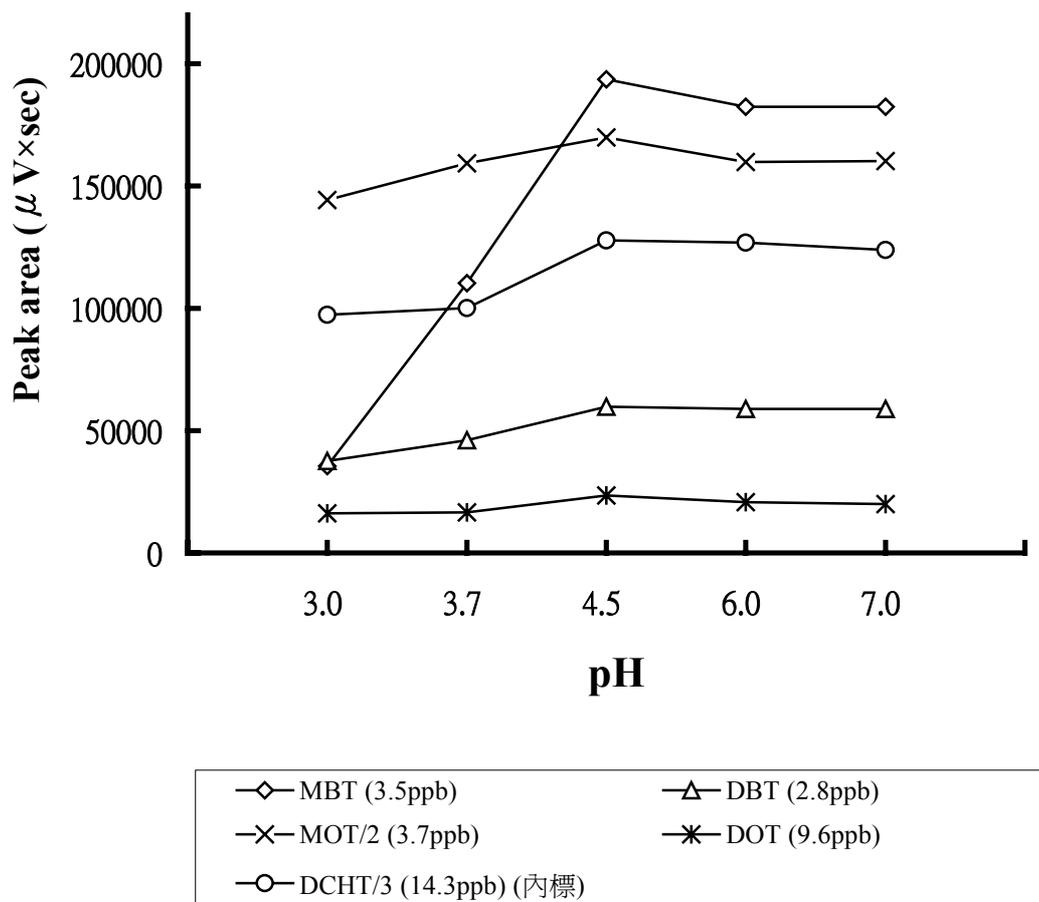


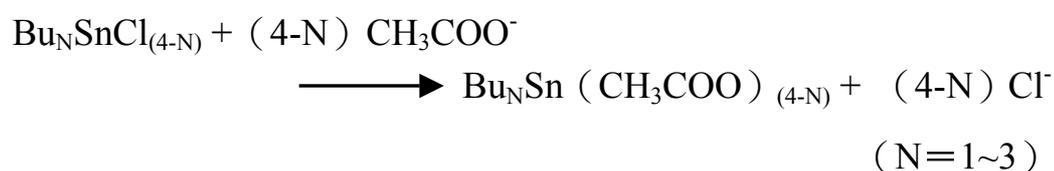
圖 3.2 樣品溶液 pH 對信號面積之影響

- A. 緩衝溶液：1 M NaH_2PO_4 ，pH=3.0、3.7、4.5、6.0、7.0
- B. 樣品：14 mL 含有機錫化合物之緩衝溶液
- C. 衍生劑量：200 μL 1% NaBEt_4 水溶液
- D. 萃取條件：26°C 下以 800 rpm 轉速同時衍生萃取 20 分鐘
- E. 注射口溫度：250°C
- F. 注射方式：不分流注射，3 分鐘後開啟分流閥
- G. 圖列中 MOT/2，表示 MOT 訊號面積除以 2

面積，當 pH 值為 6.0 及 7.0 時訊號面積並無太大的改變，然而在 pH 3.7 及 3.0 時，全部的有機錫訊號面積都減小，尤其是 pH 3.0 時單丁基錫訊號下降達 81 %。根據文獻^[38]報導當 pH 值偏低時，衍生劑會由 NaBEt₄ 轉變成 NaBH₄，導致有機錫形成氫化物而影響乙基化的衍生，使衍生效率降低，因此本實驗選定 pH 4.5 為最佳的緩衝溶液 pH 值。

3.3 緩衝劑的選擇

許多分析環境樣品有機錫化合物的文獻報導中，均使用醋酸鹽緩衝溶液。Cai^[58]指出丁基錫化合物進行乙基化衍生反應時，若增加溶液中醋酸含量，丁基錫氯化物會先與醋酸根反應形成丁基錫醋酸化物。由於丁基錫醋酸化物比丁基錫氯化物更容易進行乙基化衍生反應，因此可以提高乙基化轉化率。反應方程式如下：



本實驗在 pH 4.5 條件下比較磷酸鹽和醋酸鹽緩衝劑對萃取效果的影響，結果如圖 3.3。由圖可發現單丁基錫 (MBT) 在醋酸鈉緩衝溶液中訊號面積明顯增加達 3 倍以上，二丁基錫 (DBT) 和其餘的有機錫化合物訊號面積亦有小幅的增加，證實醋酸鈉溶液的確可以提昇

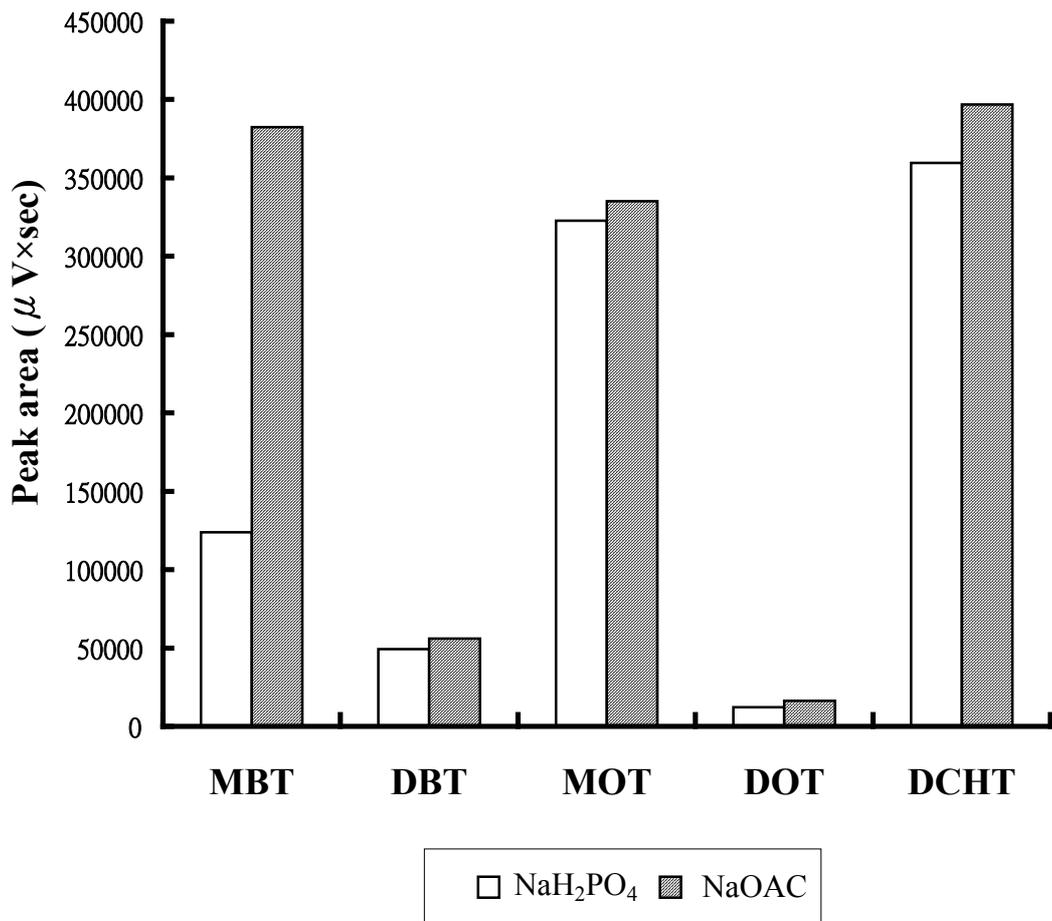


圖 3.3 不同緩衝溶液對信號面積之影響

- a. 緩衝溶液：1 M NaH₂PO₄，pH=4.5；1 M NaOAC，
pH=4.5
- b. 1. MBT 3.4ppb，2. DBT 2.8ppb，3. MOT 3.8ppb，4.
DOT 8.2ppb，I.S. DCHT 14.3ppb
- c. 其他條件同圖 3.2

有機錫衍生效率。為了提高單丁基錫的分析靈敏度，本研究決定更換緩衝溶液，以醋酸鈉配製衍生反應進行時的緩衝溶液。

3.4 添加鹽類的效應

本實驗萃取有機錫衍生物是採用頂空萃取的方式。若溶液中離子強度增加，常會有鹽析的效果產生，此時分析物在水中的溶解度下降，提高進入頂空的機率，SPME 萃取量也會增加，但並不是每一種物質均會有同樣的效果。本實驗分別配製含 1 M、2 M 及 3 M 不同濃度的 NaCl 溶液，觀察添加鹽類是否會影響有機錫化合物的萃取效果，結果見圖 3.4。由圖中可看出內標物二溴二環己基錫 (DCHT) 隨著鹽類濃度增加其訊號面積也顯著增加，單辛基錫 (MOT) 訊號面積雖有增加但變化不大，其餘的有機錫化合物訊號面積則下降 32% ~50%。推測原因是當鹽類濃度增加，溶液中氯離子濃度也相對提高，會穩定內標物失去一個溴而帶正電荷之結構 ($(C_6H_{11})_2SnBr^+$)，此結構較易進行乙基化反應，使內標物隨著鹽類濃度增加其訊號面積也顯著增加。其他有機錫化合物因和鹽類同是氯化物的關係，上述反應不易發生，所以訊號面積變化不大。

由於訊號面積增加最多的化合物 (內標物二環己基錫) 並非主要分析物，而主要的有機錫化合物訊號隨鹽的濃度增加不是沒有顯著的

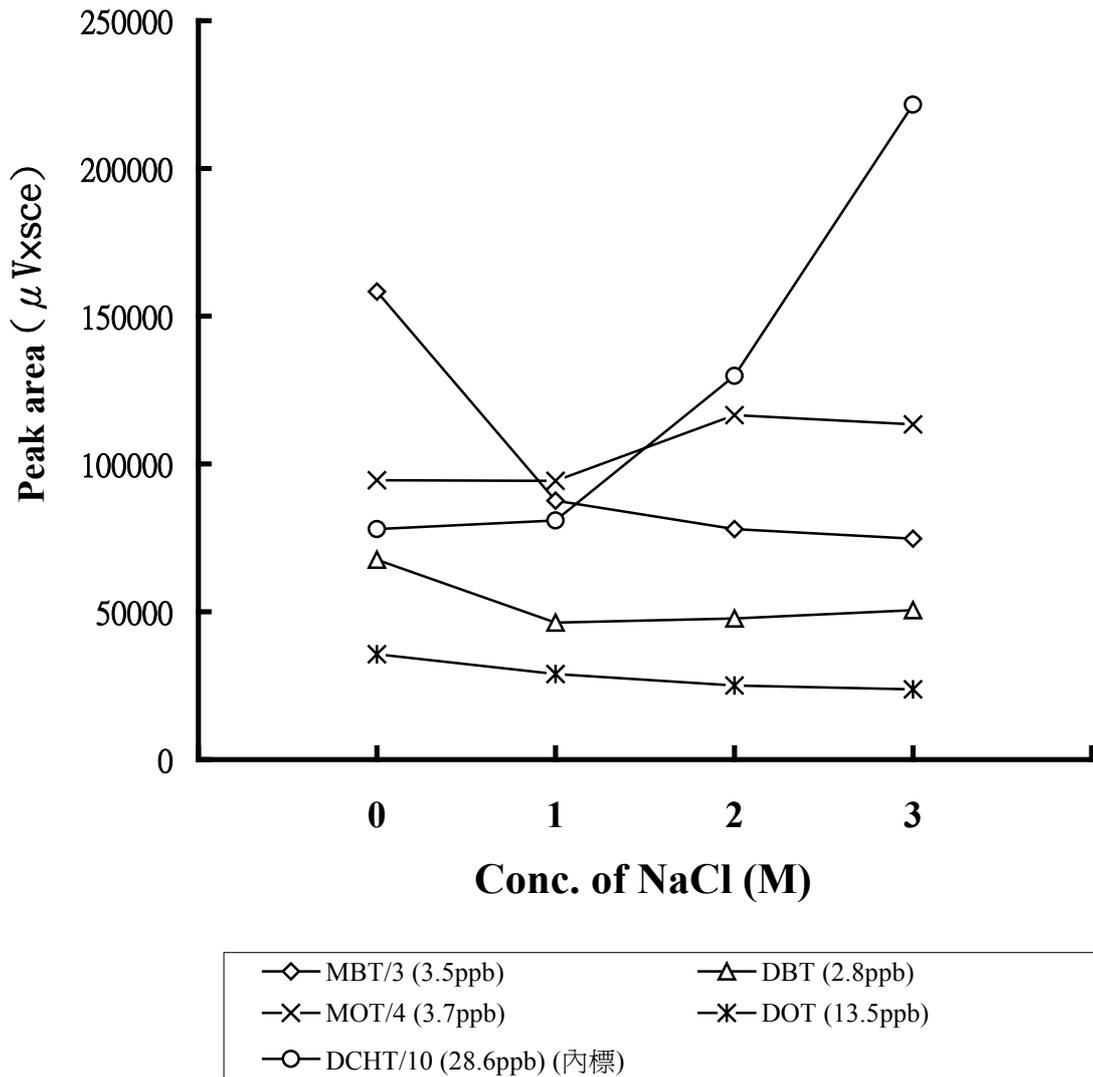


圖 3.4 不同濃度 NaCl 對信號面積之影響

a. 緩衝溶液：1 M NaOAc pH=4.5，含不同濃度 NaCl

溶液

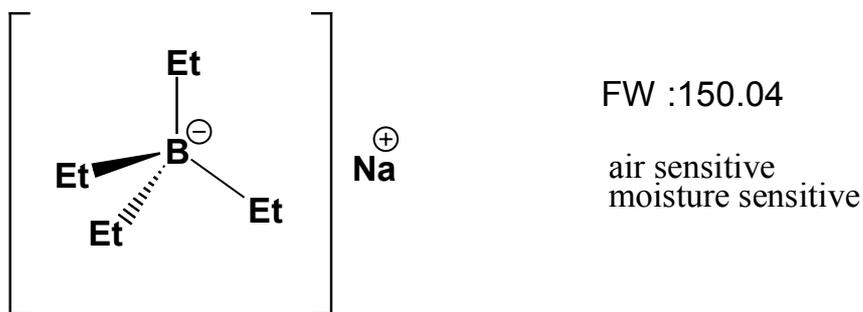
b. 其他條件同圖 3.2

變化就是呈現減小趨勢，並且將來應用於真實樣品時，有可能增加溶液中離子強度產生鹽析效果，但卻使分析物趨向停留於樣品基質中，因此決定往後的實驗不添加鹽類於樣品溶液。

3.5 衍生劑用量

從文獻^[38]中可知，NaBEt₄是近年來以GC分析有機錫化合物最常用的衍生試劑，其最大的特點就是能減少像Grignard reagent 烷化衍生反應時，樣品需先經萃取、濃縮及除水等繁瑣步驟，同時沒有氫化物衍生易受基質干擾等問題。NaBEt₄之結構式與有機錫化合物的乙基化衍生反應見圖 3.5。由圖可知每莫耳單有機錫化合物會消耗三莫耳的衍生劑，每莫耳二有機錫則需要二莫耳的衍生劑，有機錫化合物濃度越高時衍生劑所需的量也越多。

在單丁基錫 9.0 ppb、二丁基錫 5.8 ppb、單辛基錫 6.1 ppb、二辛基錫 39.9 ppb 及二環己基錫 28.6 ppb 濃度下，於 14 mL 含有機錫化合物的水樣中分別添加 10 μ L、50 μ L、100 μ L、200 μ L 及 500 μ L 的 1% NaBEt₄ 溶液進行衍生與 SPME 萃取，結果發現添加 10 μ L 時丁基錫的訊號很小，並且再現性不佳^[38]，判斷應該是衍生劑含量不足。當衍生劑含量超過 50 μ L 時，全部有機錫訊號均可維持一定值。文獻^[38]中提到，使用 NaBEt₄ 於真實樣品衍生時，樣品中的其他金屬及一



Sodium tetraethylborate



圖 3.5 NaBEt₄ 之結構式與有機錫化合物的
乙基化衍生反應

些化合物亦可能消耗 NaBEt_4 。為了將來適用於分析高濃度的有機錫化合物及真實樣品，本實驗決定添加衍生劑的量為 $200 \mu\text{L}$ 1% NaBEt_4 。

3.6 衍生萃取溫度

當探討溫度對於衍生及萃取有機錫化合物之影響時，將萃取時間固定在 20 分鐘，樣品溶液溫度則分別控制在 26°C 、 40°C 、 50°C 及 60°C ，觀察不同溫度下有機錫化合物訊號面積的變化，結果顯示於圖 3.6。

由圖可看出，不同的溫度對於不同的分析物會有不一樣的衍生萃取效果。丁基錫化合物（單丁基錫 MBT；二丁基錫 DBT）訊號面積均隨著溫度上升而下降^[48]。訊號面積隨溫度呈現下降趨勢的原因可能是，在 26°C 的環境下丁基錫化合物的衍生及萃取效率已很好，當溫度上升時，反而導致靜相所吸附之分析物量減少，靈敏度下降。

內標物二環己基錫（DCHT）和單辛基錫（MOT）隨著溫度上升萃取量增加不大，可能是在 26°C 時兩者衍生及萃取效率已達最佳，因此當溫度增加其訊號面積沒有顯著的變化。二辛基錫隨著溫度上升其訊號面積也呈一直增加的趨勢，這是因為二辛基錫在 26°C 下衍生效率差，隨著溫度上升衍生速率增加。二辛基錫是揮發性較低的分析

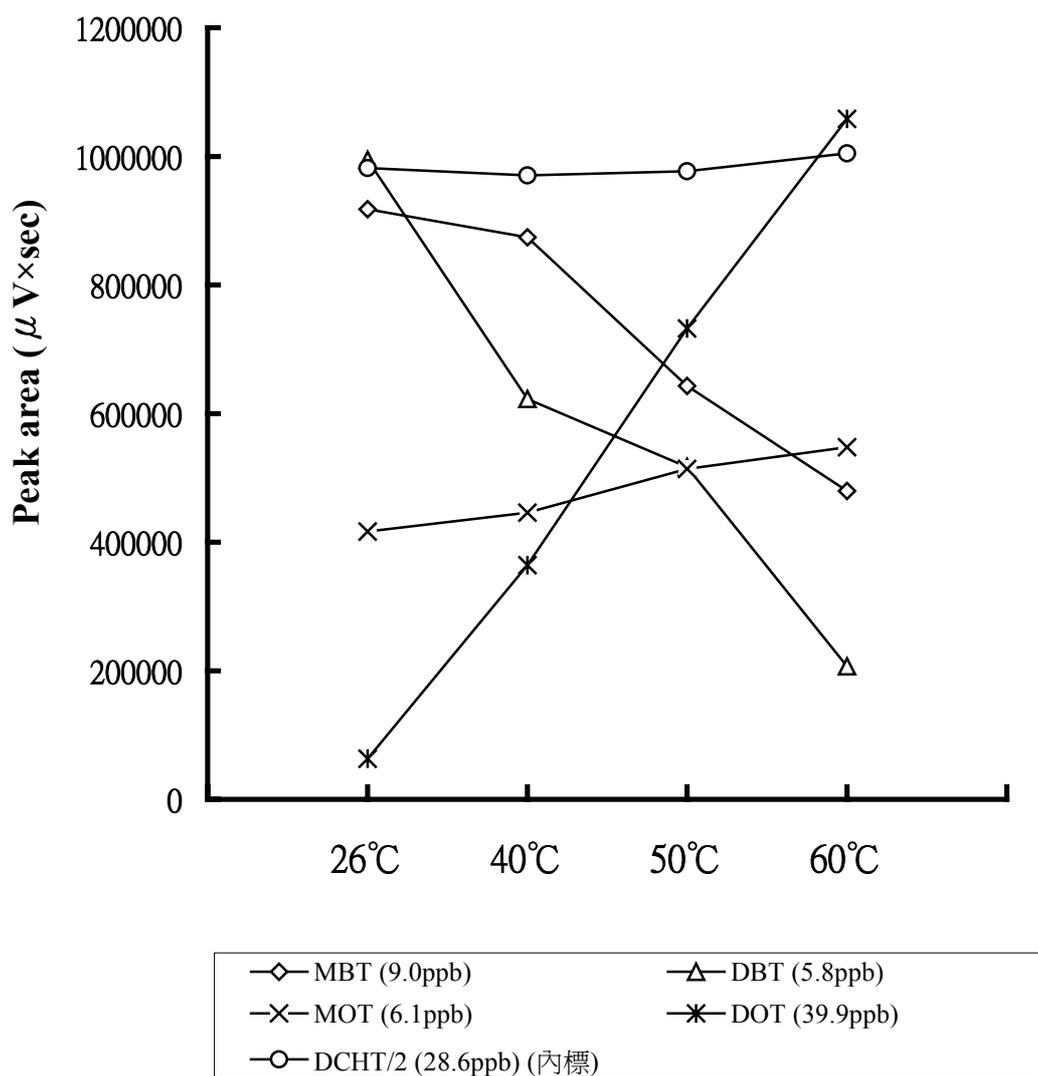


圖 3.6 不同衍生萃取溫度對信號面積之影響

- a. 緩衝溶液：1 M NaOAC，pH=4.5
- b. 萃取條件：不同溫度下以 800 rpm 轉速同時衍生萃取 20 分鐘
- c. 其他條件同圖 3.2

物，當溫度增加時會使蒸氣壓變大、擴散速率增加，故訊號面積顯著上升。各有機錫氯化物及乙基化產物沸點如表 3.1 所示。

表 3.1 760 mm Hg 下，各有機錫化合物之沸點 (°C) ^[54]

化合物	MBT	DBT	MOT	DOT
氯化物	230	286	305~314	——
乙基化物	160	201	265	300~360

本研究決定以 50°C 為有機錫衍生萃取的溫度，原因是丁基錫化合物偵測靈敏度原比辛基錫高，為了將來能適用於多樣性的聚氯乙烯樣品分析，採取折衷條件，稍微犧牲丁基錫化合物分析靈敏度而提昇辛基錫的分析靈敏度。

3.7 衍生萃取時間

SPME 是一種平衡萃取法，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會減緩。分配係數越大者，靜相所能吸附的分析物量也越多，相對的到達吸附平衡時間也越長 ^[74]，理論上平衡萃取完成需無限長的時間。大部分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

評估分析物需要多少時間才能被靜相吸附達到平衡。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。

本實驗在探討時間對於衍生及萃取之影響時，衍生萃取溫度固定為 50°C，攪拌器轉速固定為 800 rpm，將衍生萃取時間控制在 10~120 分鐘，觀察不同時間下有機錫化合物訊號面積的變化，結果顯示於圖 3.7。由圖知，衍生萃取 60 分鐘後訊號面積的曲線斜率沒有很大變化，但仍有上升的趨勢，90 分鐘後曲線斜率變化才呈平緩。而二辛基錫可能是因分配係數較大的緣故，120 分鐘後曲線斜率還未呈現平緩的趨勢。

文獻報導曾指出，在偵測靈敏度許可的情況下，只要將攪拌速率及萃取時間固定，亦可在未達平衡前結束 SPME 萃取，不致影響定量分析結果^[89]。本研究為了縮短實驗操作時間，決定以 30 分鐘為衍生萃取的時間。由圖可知 30 分鐘時各分析物訊號面積的曲線斜率仍未平緩，因此必須注意實驗中其他參數的恆定控制，以減少變異發生，才能維持良好的精確度及再現性。

3.8 脫附溫度及脫附時間

當溫度增加時，分析物在 SPME 纖維靜相與氣相間之分配係數降

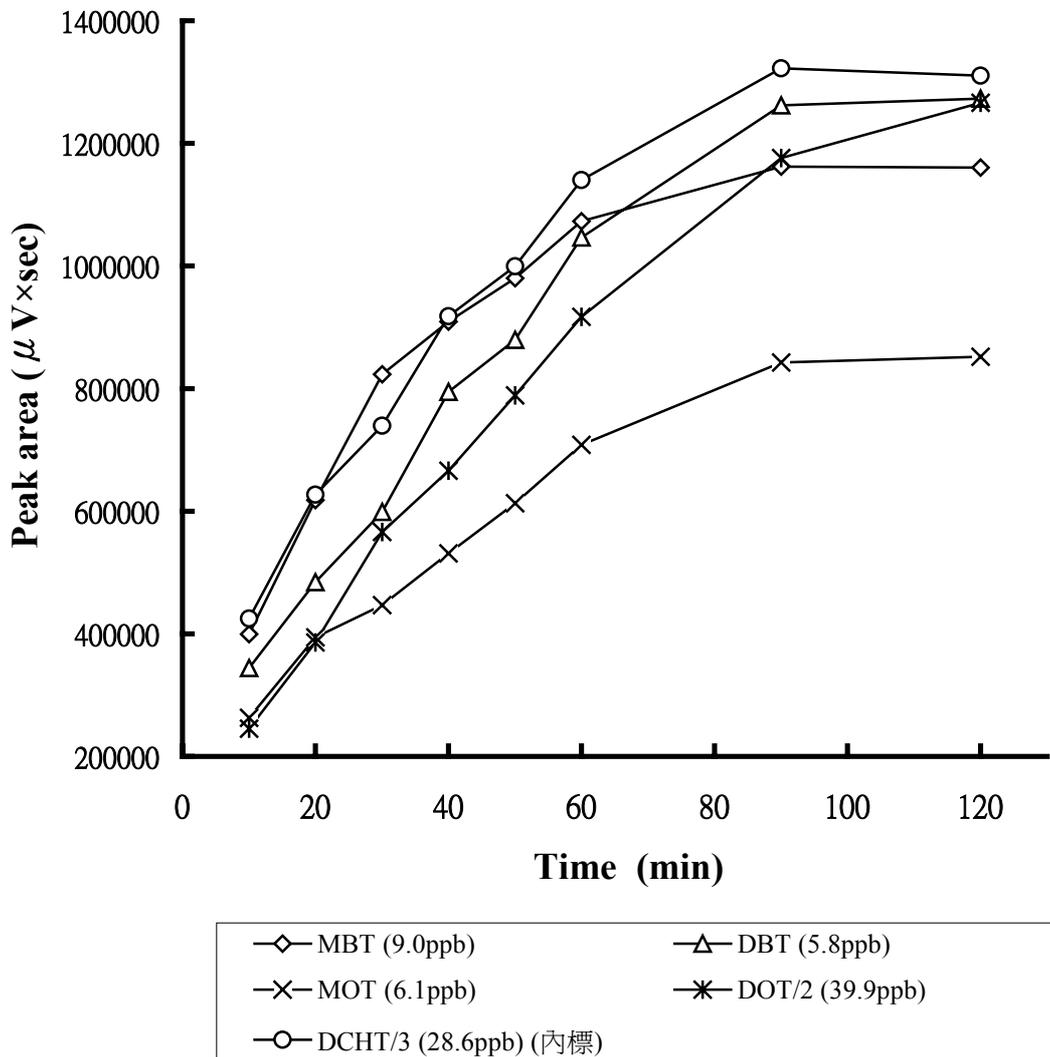


圖 3.7 不同衍生萃取時間對信號面積之影響

- 緩衝溶液：1 M NaOAC，pH=4.5
- 萃取條件：在 50°C 下，以 800 rpm 轉速衍生萃取不同時間
- 其他條件同圖 3.2

低，纖維靜相吸附分析物的能力快速減少，故 SPME 可利用氣相層析儀的注射口，以高溫熱脫附的方式將有機錫化合物導入層析管進行分離與偵測。因纖維靜相吸附各種有機錫化合物的量有差異，且有機錫物種在高溫時脫附的速度也不同，所以脫附溫度及脫附時間需加以探討，以避免靜相有殘留效應 (carry over)。

由 Supelco 公司的資料^[75]得知本研究所使用的 100 μm PDMS 纖維，最佳的操作溫度範圍為 200~270°C。在探討脫附溫度對於有機錫化合物訊號面積之影響時，衍生萃取溫度固定在 50°C，衍生萃取時間固定為 30 分鐘，將氣相層析儀注射口溫度分別控制為 210、230、250 及 270°C，觀察不同脫附溫度下有機錫化合物訊號面積的變化，結果如圖 3.8。由途中可知，除了二辛基錫隨著注射口溫度上升其訊號面積呈現稍微上升的現象，其餘的有機錫化合物訊號面積均沒有變化。

此外，因纖維靜相吸附不同分析物之量有差異，故脫附時間也會有所差別。本實驗在注射口溫度為 270°C 下，進行脫附時間探討。在每一次萃取完成並脫附後，立即做靜相的殘留測定 (carry over test)，以確定靜相上沒有未脫附之分析物。結果發現在注射口溫度為 270°C 下，脫附 3 分鐘後，各種有機錫化合物訊號面積大小呈現固定，而且沒有殘留效應。因此本研究選定有機錫衍生物脫附溫度為 270°C，脫

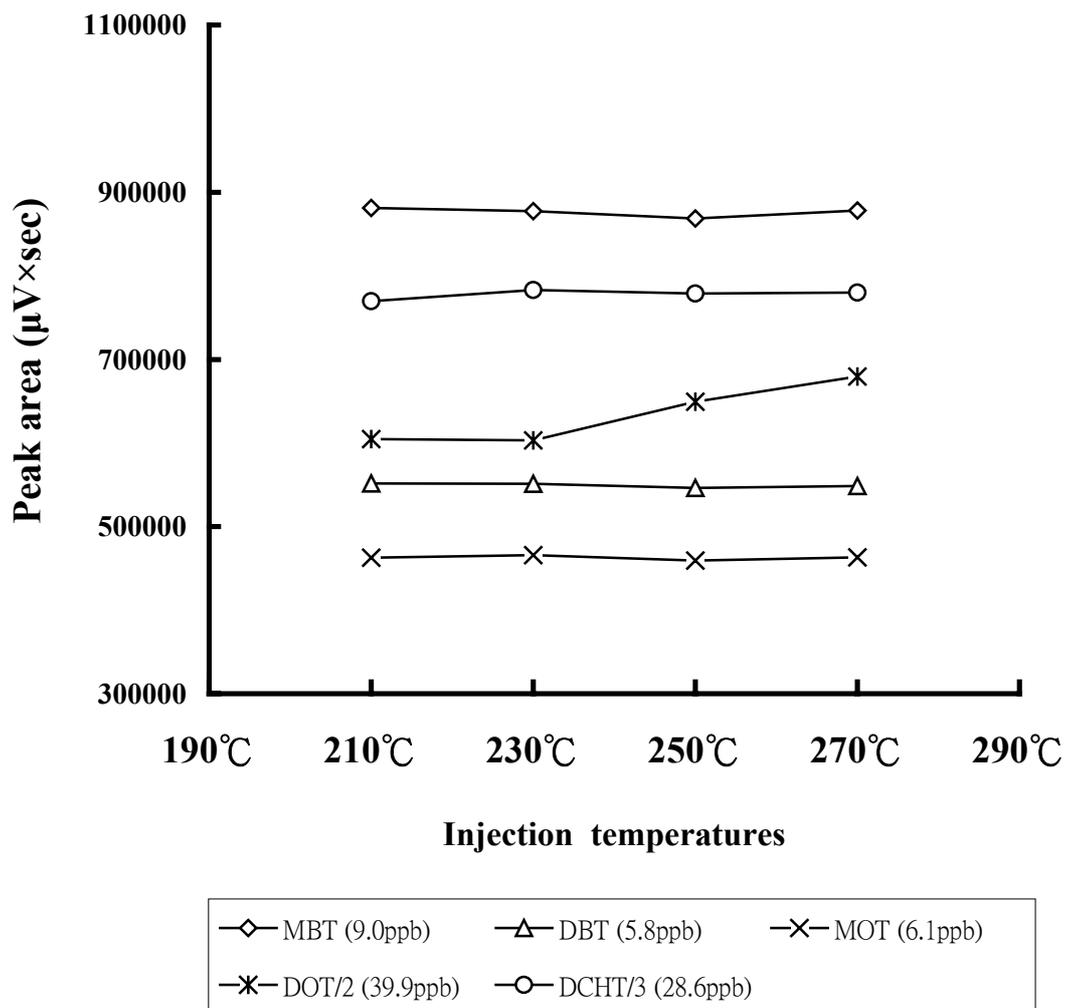


圖 3.8 不同脫附溫度對信號面積之影響

- a. 緩衝溶液：1 M NaOAC，pH=4.5
- b. 萃取條件：在 50°C 下，以 800 rpm 轉速衍生萃取 30 分鐘
- c. 其他條件同圖 3.2

附時間為 3 分鐘。

根據以上各項實驗結果，最佳的衍生萃取及脫附條件整理如下表 3.2

參數	最佳條件
纖維靜相	100 μ m 聚二甲基矽氧烷 (PDMS)
緩衝溶液	1 M 醋酸鈉緩衝溶液
衍生萃取酸鹼值	pH=4.5
鹽類效應	不添加鹽類 (NaCl)
衍生劑用量	200 μ L 的 1 % 四乙基硼酸鈉鹽 (NaBEt ₄)
衍生萃取溫度	50°C
衍生萃取時間	30 分鐘
脫附溫度	270°C
脫附時間	3 分鐘

最佳衍生萃取及脫附條件下的 GC 層析圖，見圖 3.9。從圖中可看出，有機錫化合物滯留時間分別為，單丁基錫 (MBT) 7.3 分鐘；二丁基錫 (DBT) 9.7 分鐘；單辛基錫 (MOT) 14.0 分鐘；內標準物 (I.S.) 二環己基錫 (DCHT) 19.4 分鐘；二辛基錫 (DOT) 23.4 分鐘，五種有機錫化合物可於 25 分鐘內完全分離。

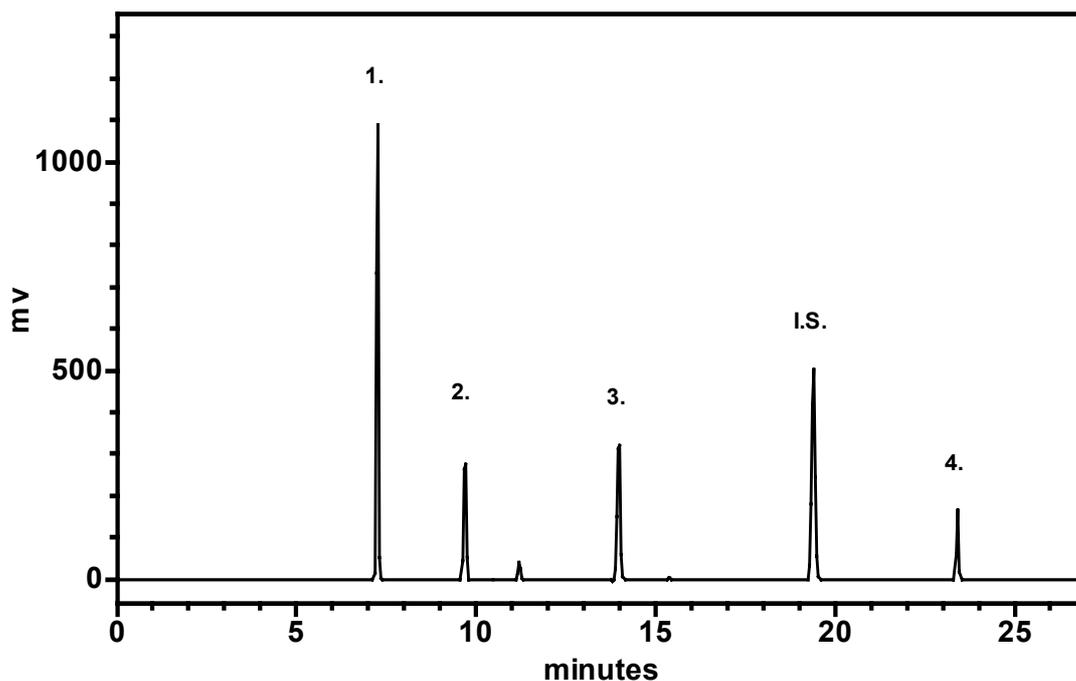


圖 3.9 最佳分析條件下有機錫化合物的 GC/FPD 層析圖

1. MBT(12.3 ppb), 2. DBT(9.7 ppb), 3. MOT(11.4 ppb), 4. DOT
(10.8 ppb), I.S. 內標 DCHT (49 ppb) (as Sn)

實驗條件：層析管柱：DB-1 (25 m×0.32 mm×0.52 μm film)，塗覆固定相

為 100% polydimethylsiloxane。

注射方式：不分流注射 (splitless)。

注射口玻璃襯管：內徑 0.75 mm。

注射口溫度：270°C。

分流閥開啟時間：3 分鐘。

載流氣體流速：氮氣 5 mL/min。

層析升溫程式：初溫 50°C，維持 3 分鐘，以每分鐘 40°C 升溫，
至 110°C，再以每分鐘 5°C 升溫，升至 200°C，
最後以每分鐘 40°C 升溫至 300°C 維持 2 分鐘。

偵測器溫度：270°C。

燃燒氣體流速：空氣 90 mL/min；氮氣 130 mL/min。

FPD 偵測器濾鏡：600 nm cut-on filter。

光電倍增管電壓：-600 伏特。

3.9 有機錫化合物檢量線、偵測極限及再現性

在上述最佳實驗條件下進行各有機錫化合物的檢量線製作，結果如圖 3.10。由表 3.3 可知，各有機錫化合物其線性回歸係數皆在 0.994 以上，單辛基錫 (MOT) 有最佳的靈敏度及線性範圍，單丁基錫和二辛基錫 (DOT) 在濃度為 $50 \mu\text{g/L}$ (as Sn) 時萃取量已達到飽和，無法再進一步提高濃度。各有機錫化合物的偵測極限，是由 SPME 配合 GC/FPD 偵測低濃度有機錫化合物之標準品，以訊號雜訊比等於 3 (S/N=3) 估計。兩種丁基錫的偵測極限為 $0.3 \mu\text{g/L}$ (as Sn)，兩種辛基錫的偵測極限為 $0.1 \mu\text{g/L}$ (as Sn)。

由於有機錫安定劑在聚氯乙烯中含量一般相當高 (約 1~2%)，因此在分析真實樣品時，需注意單丁基錫和二辛基錫濃度是否超出檢量線的範圍。

有機錫化合物的分析再現性依濃度高低分別加以探討，結果顯示如表 3.4。表 3.4 顯示所有有機錫化合物滯留時間的再現性皆在 0.3 % 以內。訊號面積的再現性，單丁基錫及二丁基錫在高濃度及低濃度下 RSD 範圍為 1.6% ~5.9%，顯示兩者的再現性佳。但是單辛基錫及二辛基錫在低濃度的 RSD 均大於 15%，高濃度時 RSD 亦超過 10%。推測再現性不佳的原因可能由於辛基錫化合物含碳鏈較長，相對的分子量與沸點均高，影響其在樣品頂空的濃度分佈與纖維靜相的吸附效

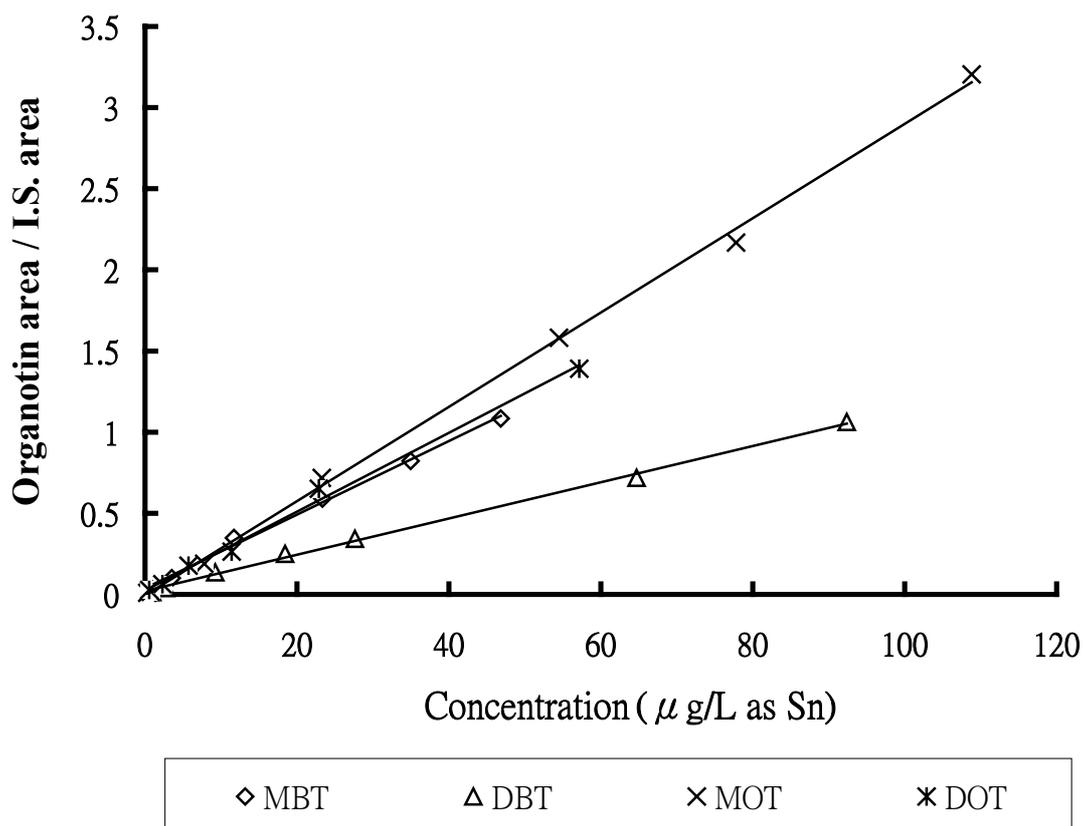


圖 3.10 有機錫化合物之檢量線

表 3.3 有機錫化合物之檢量線

化合物名稱	濃度範圍 ($\mu\text{g/L as Sn}$)	n	線性方程式	回歸係數
單丁基錫 (MBT)	1.0~46.8	6	$Y=0.0230X+0.0279$	0.9954
二丁基錫 (DBT)	0.9~92.3	7	$Y=0.0112X+0.0170$	0.9977
單辛基錫 (MOT)	0.3~108.8	8	$Y=0.0291X-0.0073$	0.9987
二辛基錫 (DOT)	0.6~57.1	6	$Y=0.0243X+0.0238$	0.9944

表 3.4 有機錫化合物之分析再現性

化合物名稱	濃度 ($\mu\text{g/L as Sn}$)	n	RSD % (peak area)	RSD % (retention time)
單丁基錫	9.4	7	5.9	0.3
二丁基錫	7.4	7	3.1	0.3
單辛基錫	6.2	7	15.8	0.3
二辛基錫	4.6	7	17.7	0.1

化合物名稱	濃度 ($\mu\text{g/L as Sn}$)	n	RSD % (peak area)	RSD % (retention time)
單丁基錫	35.0	7	1.8	0.0 ₄
二丁基錫	27.6	7	1.6	0.0 ₄
單辛基錫	23.3	7	9.8	0.0 ₆
二辛基錫	34.3	7	11.5	0.1

RSD% (t_R) = 0.0₄，由於小數點後第一位為零，因此小數點後第二位下標

果。

由於辛基錫化合物再現性不佳，因此往後分析真實樣品及回收率探討時，每一個樣品均重複多次分析求其平均值，以降低誤差。

3.10 真實樣品定性及定量

聚氯乙烯產品的成分一般很複雜，除了聚氯乙烯高分子本體之外，在製造過程中為了不同需求通常還加入各種添加劑，如安定劑 (stabilizer)、抗氧化劑 (antioxidant)、潤滑劑 (lubricant)、可塑劑 (plasticiser)、填充劑 (filler) 及補強劑 (reinforcement) 等^[1,2]。因此欲分析聚氯乙烯樣品中有機錫化合物的成分必須經過前處理，包括溶解、衍生及萃取步驟，目的在使有機錫物種與其他基質分離，以避免分析時受到干擾。

本研究利用四氫弗喃 (THF) 與聚氯乙烯樣品混合加熱，待完全溶解後，再添加濃鹽酸與聚氯乙烯樣品中的有機錫安定劑 (R_2SnX_3 、 R_2SnX_2) 反應，將安定劑轉換成有機錫氯化物的型式 (R_2SnCl_3 、 R_2SnCl_2)，以利與 NaBEt_4 衍生劑進行乙基化衍生。本實驗室以往曾探討二辛基錫氧化物 (dioctyltin oxide, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}=\text{O}$) 與濃鹽酸的氯化反應，經過熔點測試及紅外光吸收光譜鑑定反應物與生成物，結果顯示氯化反應的轉換率超過 90%^[14]。由於二辛基錫氧化物中錫

與氧之間的雙鍵比聚氯乙烯製品中常添加的有機錫安定劑之 Sn-X 單鍵（如錫-硫、錫-氧）更加穩定，因此，判斷濃鹽酸應能使有機錫安定劑完全轉換成有機錫氯化物。

本研究初步利用 GC/FPD 分析南亞塑膠公司提供的聚氯乙烯半成品時，發現 Sample A、Sample B、Sample C 及 Sample D 均含有丁基錫和辛基錫化合物。南亞塑膠公司告知 Sample A、Sample B 僅含辛基錫化合物，Sample C、Sample D 僅含丁基錫化合物，但本研究卻發現丁基錫和辛基錫化合物同時存在。由於 GC/FPD 只能依賴滯留時間作為定性依據，可信度不足，因此決定在分析聚氯乙烯真實樣品時分別利用 GC-MS 定性與 GC/FPD 定量。由於丁基錫、辛基錫及內標準物之質譜圖均含有 BuSnH_2^+ ($m/z=179$)^[90,91] 碎片，決定以 GC-MS 分析真實樣品時利用 SIM mode 追蹤 $m/z=179$ 。

真實樣品包含南亞塑膠公司提供的聚氯乙烯半成品及市面上常見的聚氯乙烯製品，經由實驗部分所敘述的樣品前處理步驟，以 SPME 配合 GC-MS 定性與 GC/FPD 定量，結果分別顯示於圖 3.11~3.18。分析樣品分別為南亞塑膠公司提供之 Sample A，（圖 3.11）；Sample B，（圖 3.12）；Sample C，（圖 3.13）；Sample D，（圖 3.14）；聚氯乙烯水管，（圖 3.15）；工具包裝盒，（圖 3.16）；沙拉油瓶，（圖 3.17）；水龍頭包裝盒，（圖 3.18）。從圖可發現每一種樣品皆

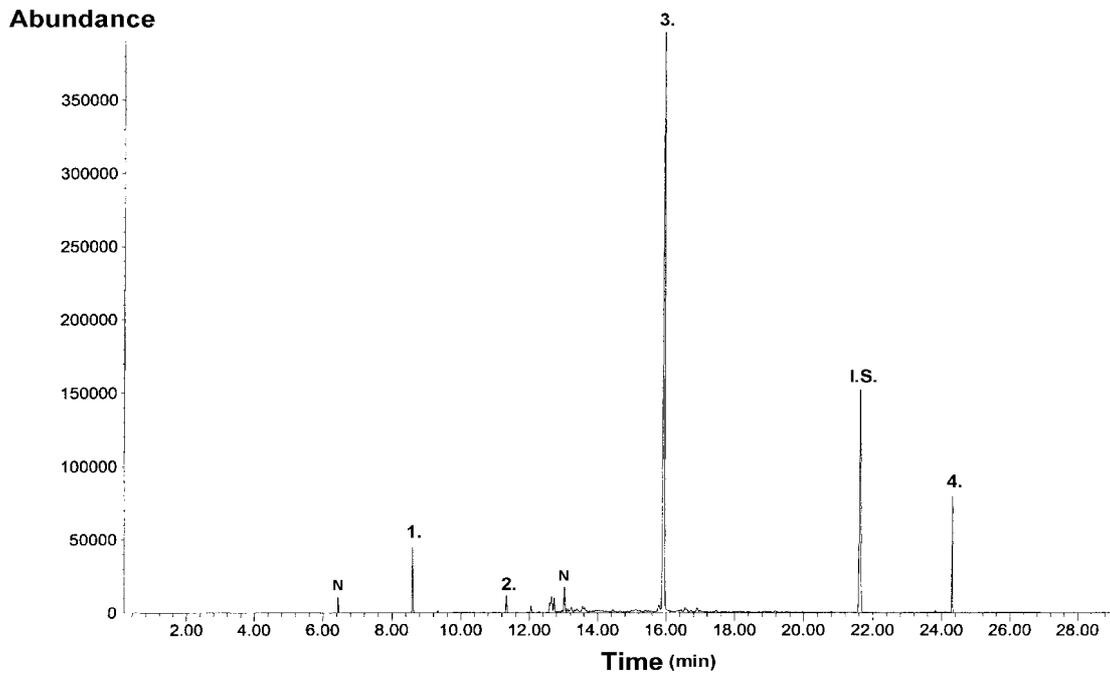
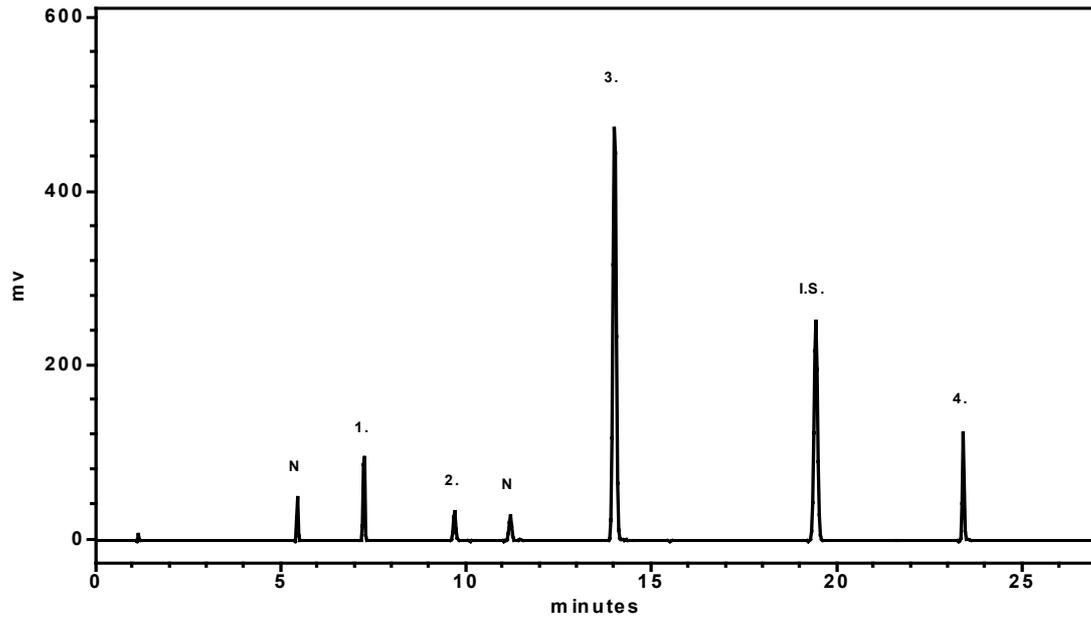


圖 3.11 聚氯乙烯樣品 Sample A 的層析圖

- a. 上圖為 GC/FPD 層析圖，下圖為 GC-MS 層析圖(SIM mode；追蹤 $m/z=179$)
- b. 1. MBT，2. DBT，3. MOT，4. DOT，I.S. 內標 DCHT，N 為不純物，樣品量：0.05g
- c. SPME 與 GC 條件同圖 3.8

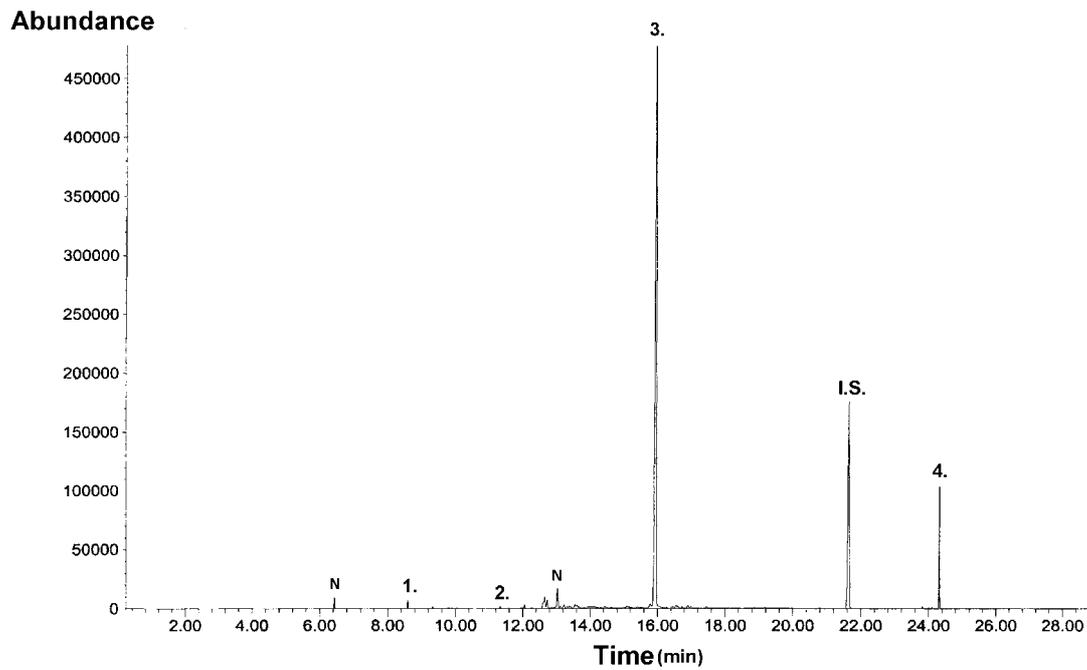
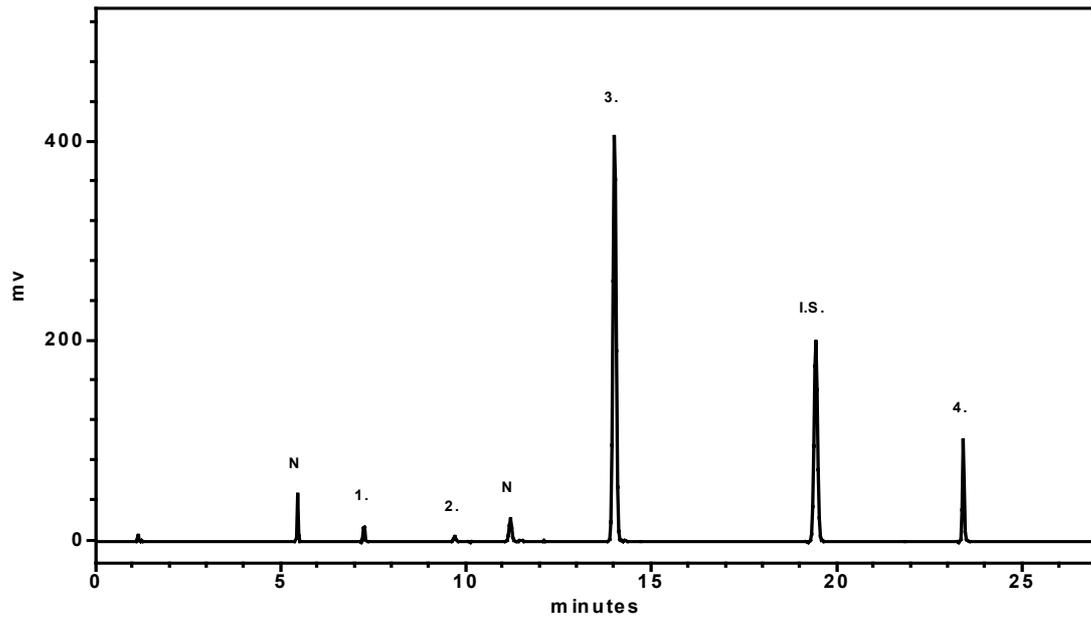


圖 3.12 聚氯乙烯樣品 Sample B 的層析圖

- 上圖為 GC/FPD 層析圖，下圖為 GC-MS 層析圖(SIM mode；追蹤 $m/z=179$)
1. MBT，2. DBT，3. MOT，4. DOT，I.S. 內標 DCHT，N 為不純物，樣品量：0.05g
- SPME 與 GC 條件同圖 3.8

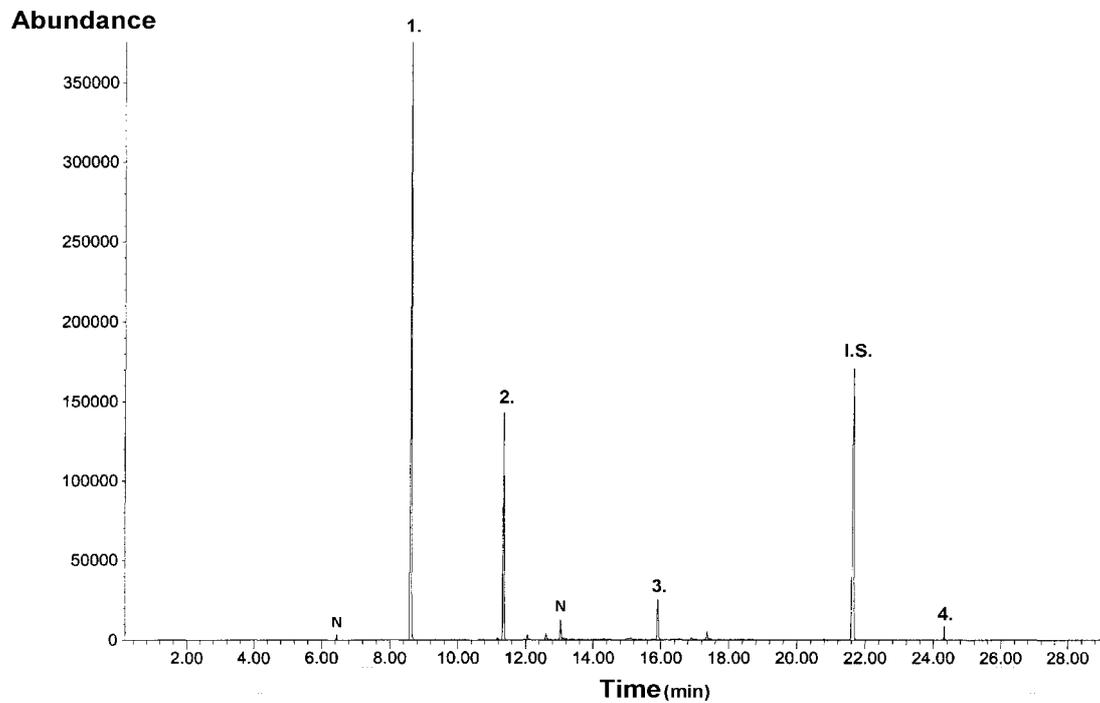
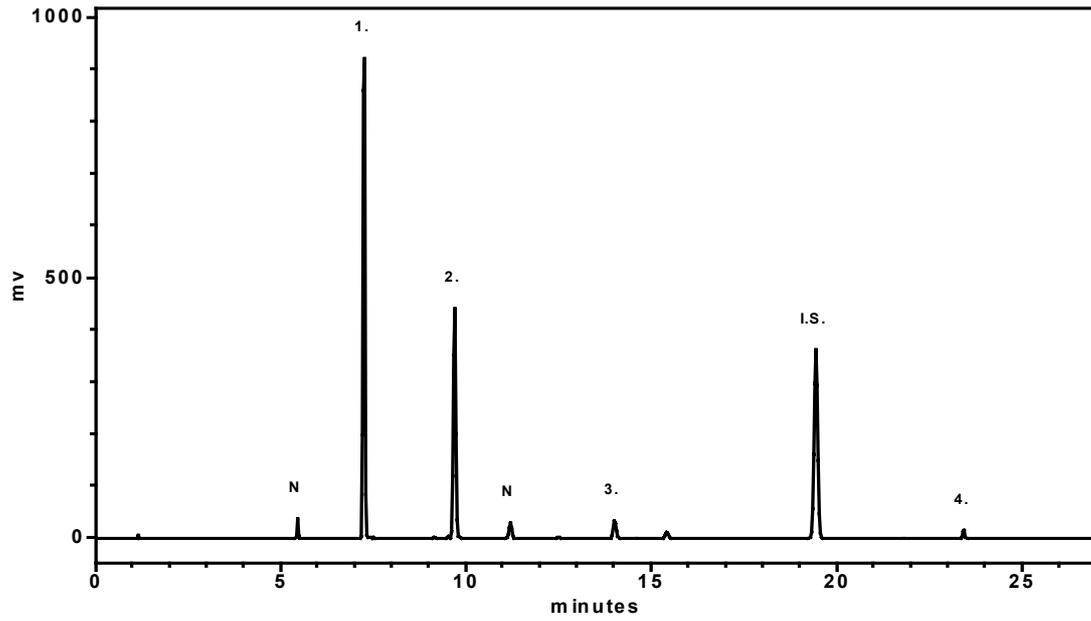


圖 3.13 聚氯乙烯樣品 Sample C 的層析圖

- a. 上圖為 GC/FPD 層析圖，下圖為 GC-MS 層析圖(SIM mode；追蹤 $m/z=179$)
- b. 1. MBT，2. DBT，3. MOT，4. DOT，I.S. 內標 DCHT，N 為不純物，樣品量：0.05g
- c. SPME 與 GC 條件同圖 3.8

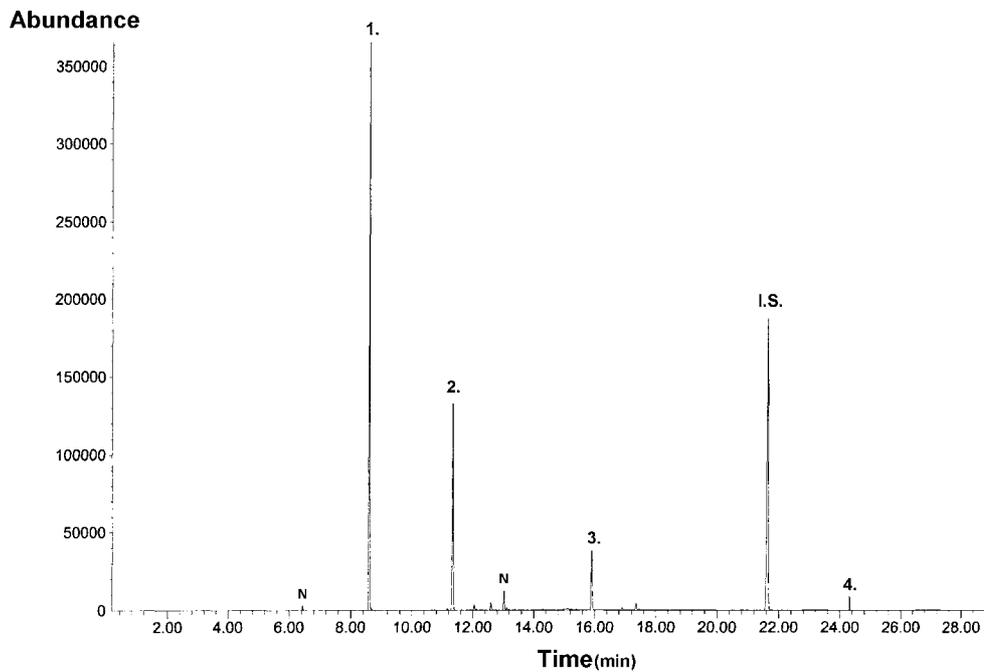
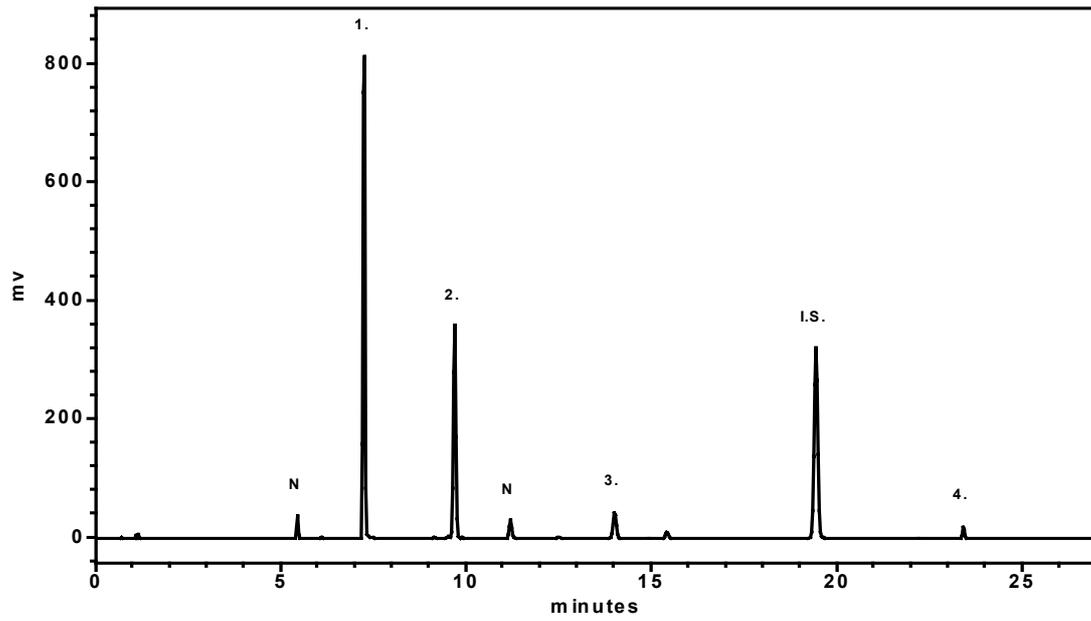


圖 3.14 聚氯乙烯樣品 Sample D 的層析圖

- a. 上圖為 GC/FPD 層析圖，下圖為 GC-MS 層析圖(SIM mode；追蹤 $m/z=179$)
- b. 1. MBT，2. DBT，3. MOT，4. DOT，I.S. 內標 DCHT，N 為不純物，樣品量：0.05g
- c. SPME 與 GC 條件同圖 3.8

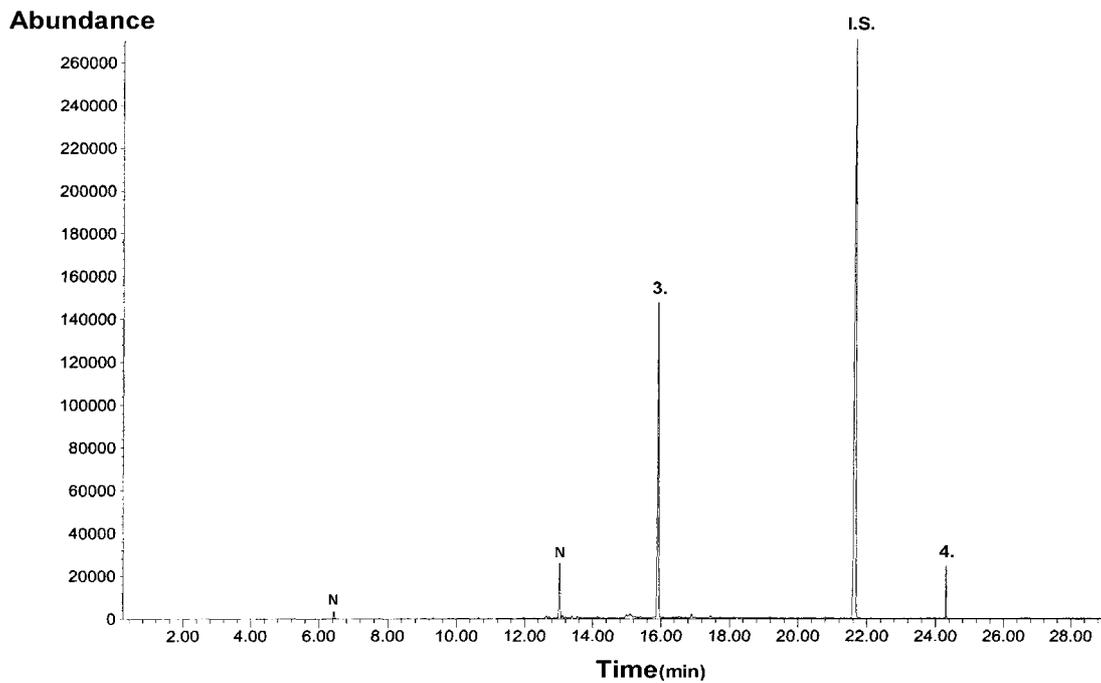
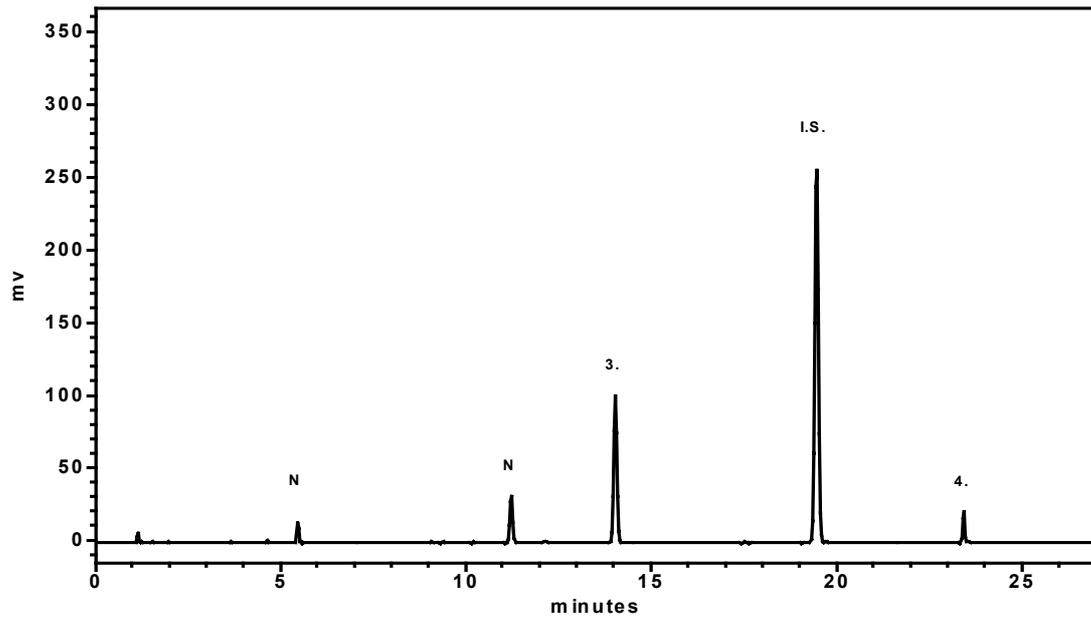


圖 3.15 聚氯乙烯水管樣品的層析圖

- a. 上圖為 GC/FPD 層析圖，下圖為 GC-MS 層析圖(SIM mode；追蹤 $m/z=179$)
- b. 3. MOT，4. DOT，I.S. 內標 DCHT，
N 為不純物，樣品量：0.02g
- c. SPME 與 GC 條件同圖 3.8

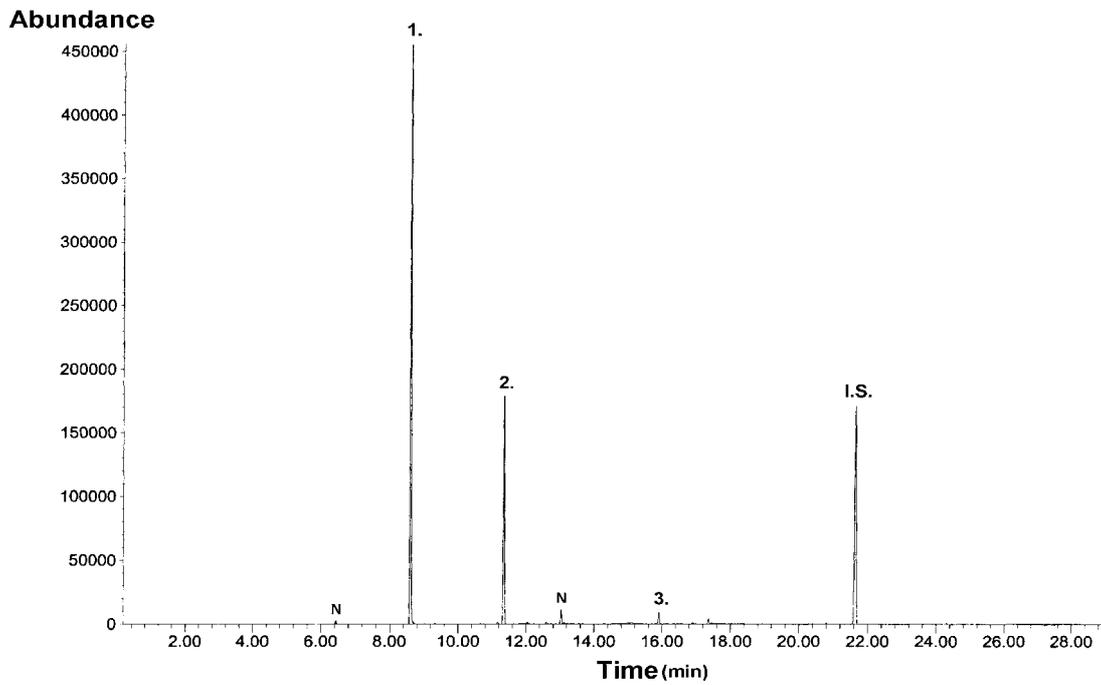
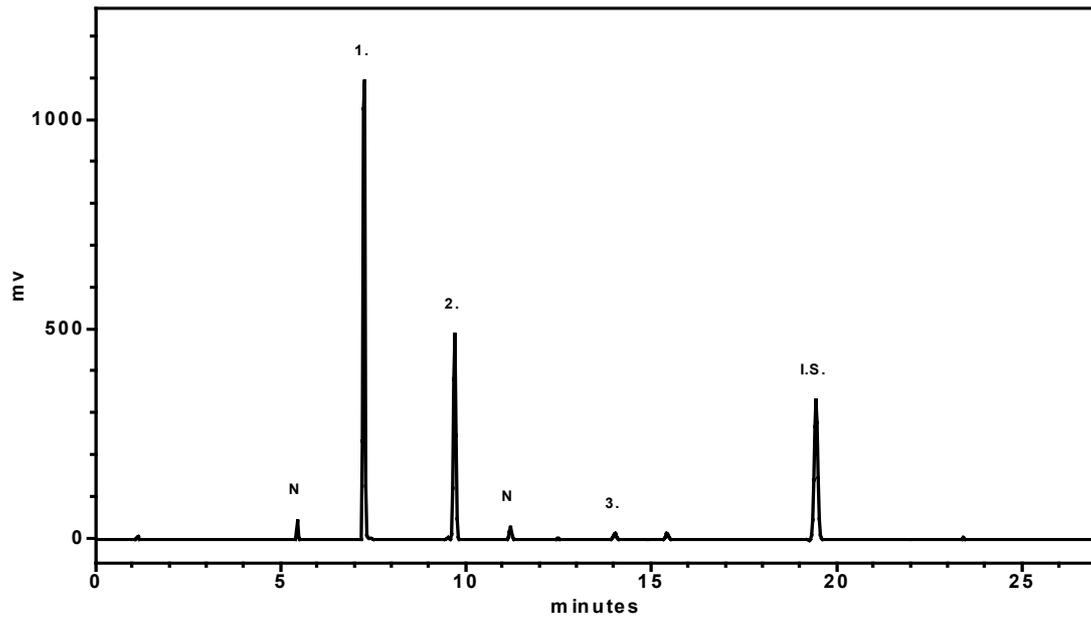


圖 3.16 工具包裝盒的層析圖

- a. 上圖為 GC/FPD 層析圖，下圖為 GC-MS 層析圖(SIM mode；追蹤 $m/z=179$)
- b. 1. MBT，2. DBT，3. MOT，I.S. 內標 DCHT，
N 為不純物，樣品量：0.05g
- c. SPME 與 GC 條件同圖 3.8

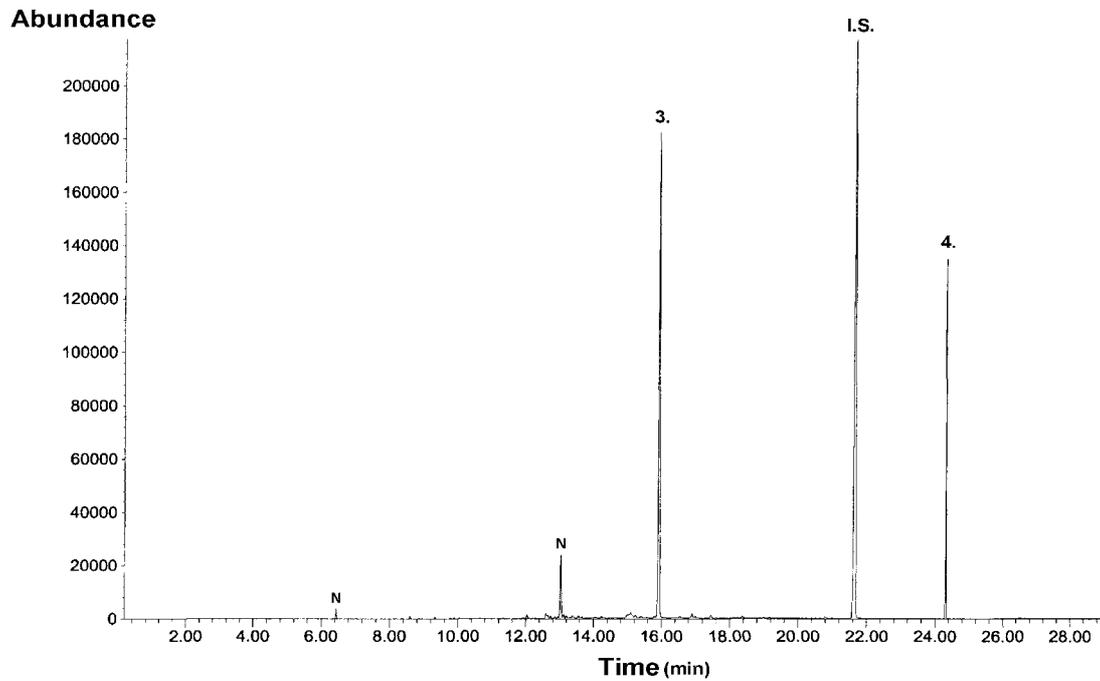
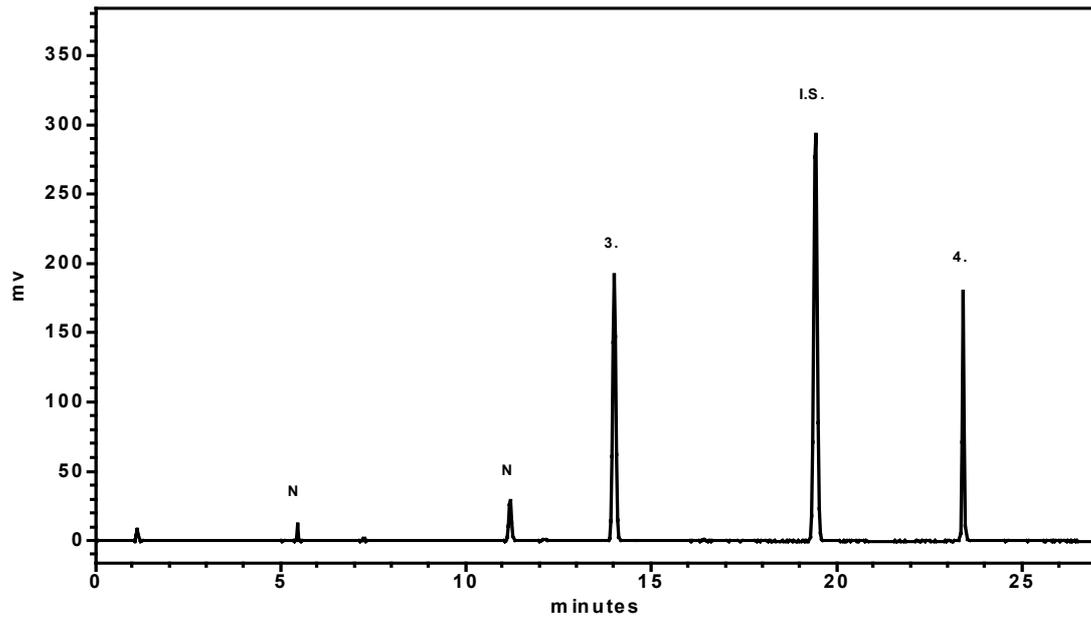


圖 3.17 沙拉油瓶的層析圖

- a. 上圖為 GC/FPD 層析圖，下圖為 GC-MS 層析圖(SIM mode；追蹤 $m/z=179$)
- b. 3. MOT，4. DOT，I.S. 內標 DCHT，
N 為不純物，樣品量：0.01g
- c. SPME 與 GC 條件同圖 3.8

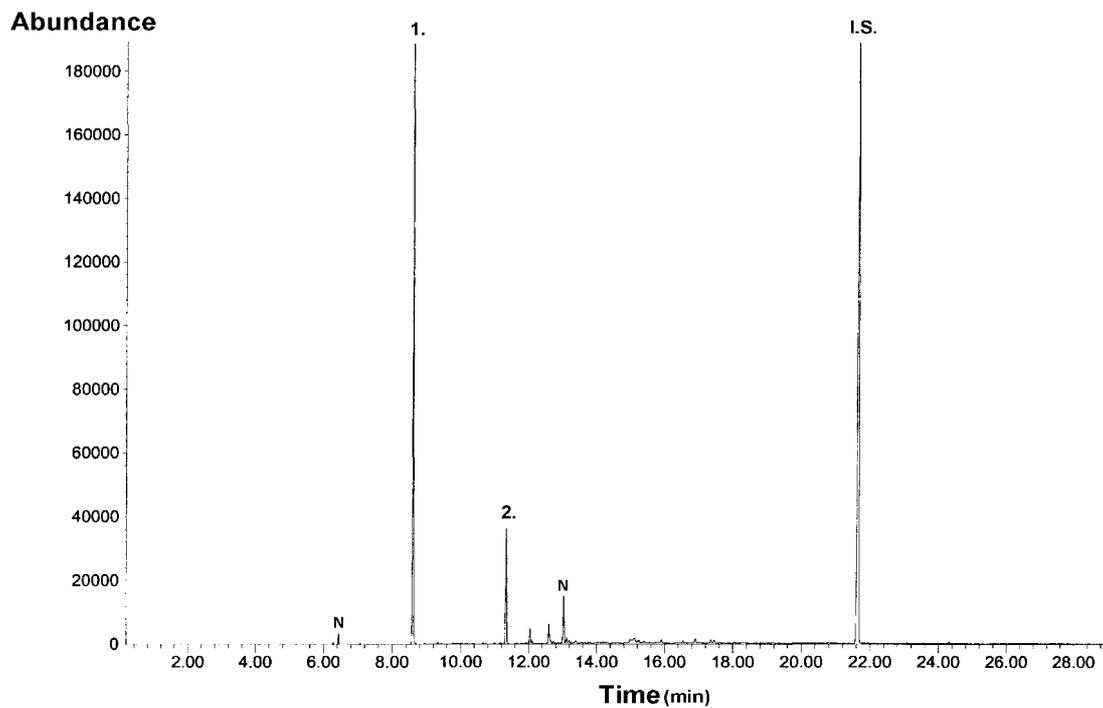
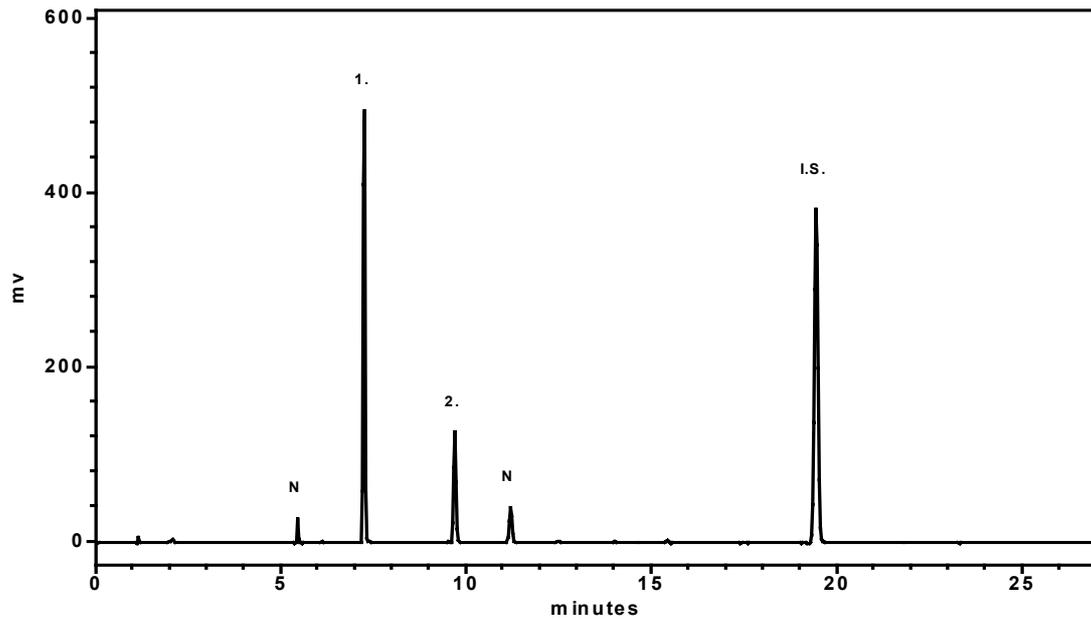


圖 3.18 水龍頭包裝盒的層析圖

- a. 上圖為 GC/FPD 層析圖，下圖為 GC-MS 層析圖(SIM mode；追蹤 $m/z=179$)
- b. 1. MBT，2. DBT，I.S. 內標 DCHT，
N 為不純物，樣品量：0.01g
- c. SPME 與 GC 條件同圖 3.8

含有未知訊號峰（標示 N）。由於在初步分析有機錫標準溶液時也曾發現未知的訊號峰，並且觀察到二辛基錫（DOT）標準品因藥品不純而含有單辛基錫（MOT）訊號，因此推測真實樣品中未知訊號峰（標示 N），是來自於安定劑中所含的不純物。

在許多樣品中均發現丁基錫和辛基錫化合物同時存在，為了確定各訊號的真實性，以 Sample A 為例比較有機錫化合物標準溶液與 Sample A 中各訊號對應之質譜圖，結果顯示於 3.19~3.22。比對質譜圖可知 Sample A 每一個有機錫化合物訊號和標準有機錫溶液之質譜圖非常相似，可證明 Sample A 中確實含有丁基錫及辛基錫化合物。由於 GC-MS 須維持在高真空的緣故，層析管柱內徑必須小於 0.25 mm，GC-MS 與 GC/FPD 所用的層析管柱不同，造成相同分析物在 GC-MS 與 GC/FPD 層析圖上的滯留時間不同，經內標比對滯留時間可證實 GC/FPD 層析圖上之訊號峰為丁基錫與辛基錫之訊號。

分析各種聚氯乙烯樣品中有機錫化合物的濃度綜合整理於表 3.5。由表 3.5 可知，南亞塑膠公司所提供 Sample A 及 Sample B 中除了主要含有無毒的辛基錫化合物外，還含有非常微量的毒性丁基錫化合物。由於聚氯乙烯製品種類很多，用途不一，要求的性質也不一樣，添加安定劑的種類及含量亦不同，表 3.6 列出各種聚氯乙烯製品所含安定劑的大概類別。由於每一種安定劑對熱、光及透明度性質都不同

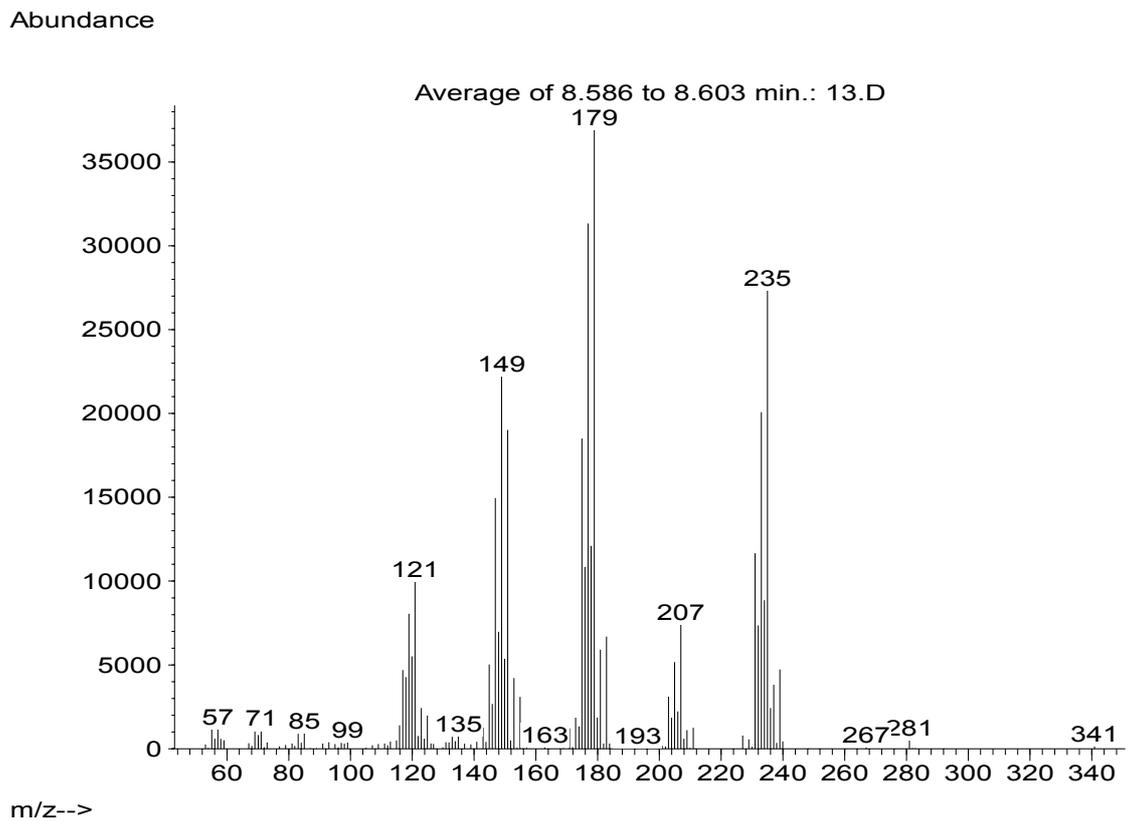
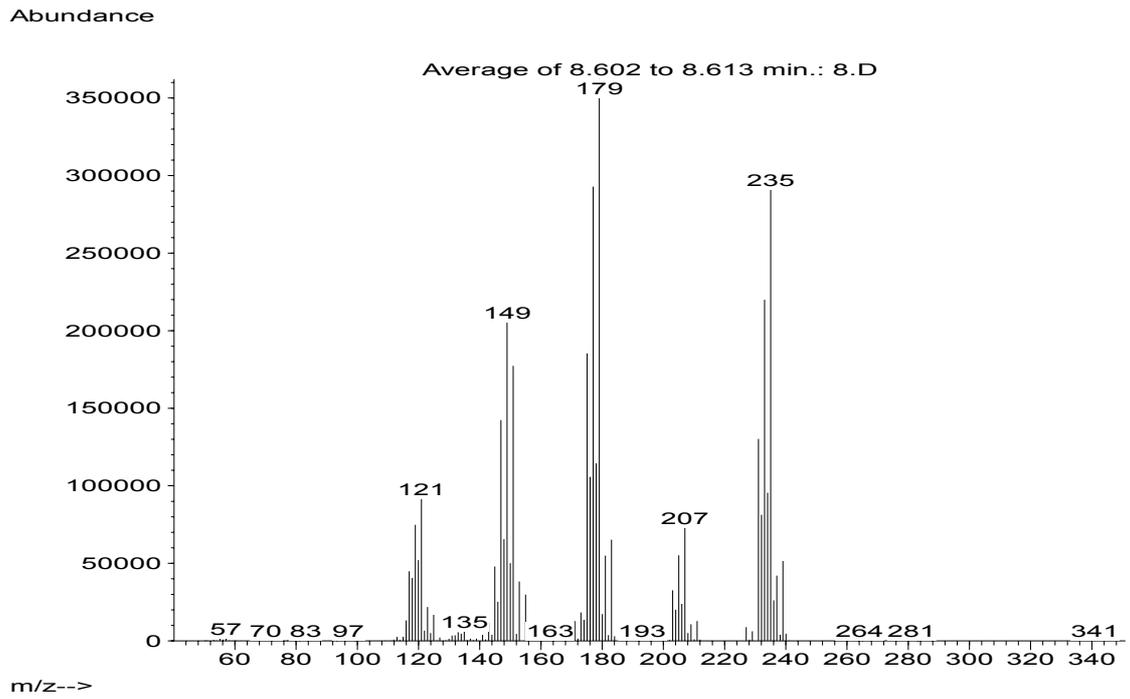
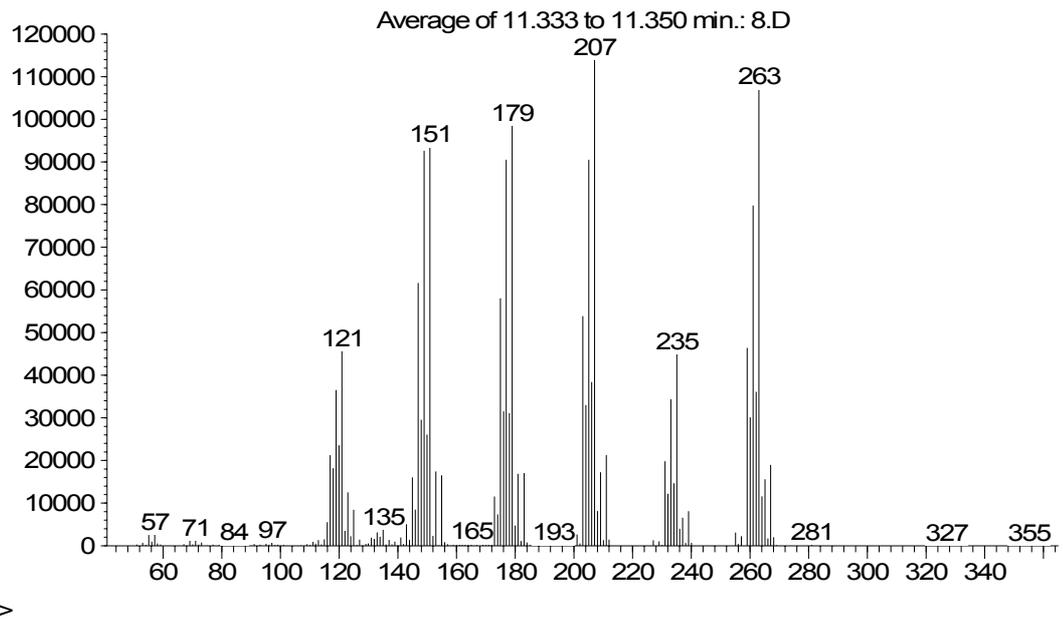


圖 3.19 單丁基錫的質譜圖

- 上圖為單丁基錫標準溶液 24.4ppb (as Sn) 之質譜圖
- 下圖為 Sample A 中單丁基錫訊號之質譜圖

Abundance



Abundance

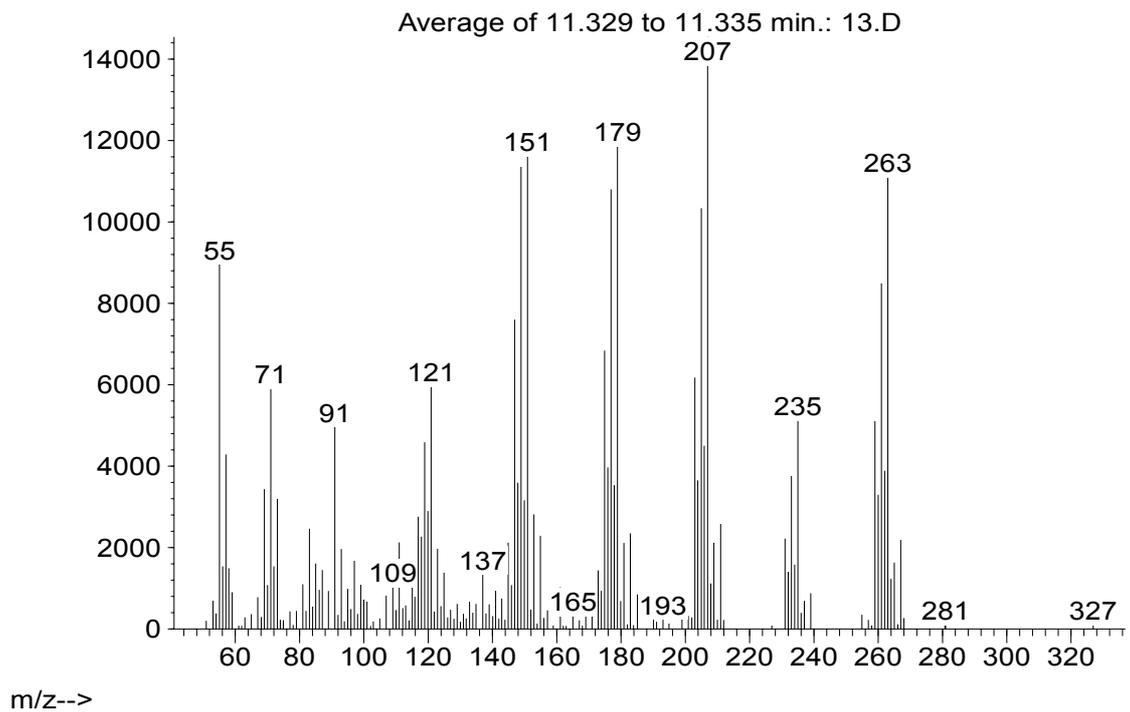
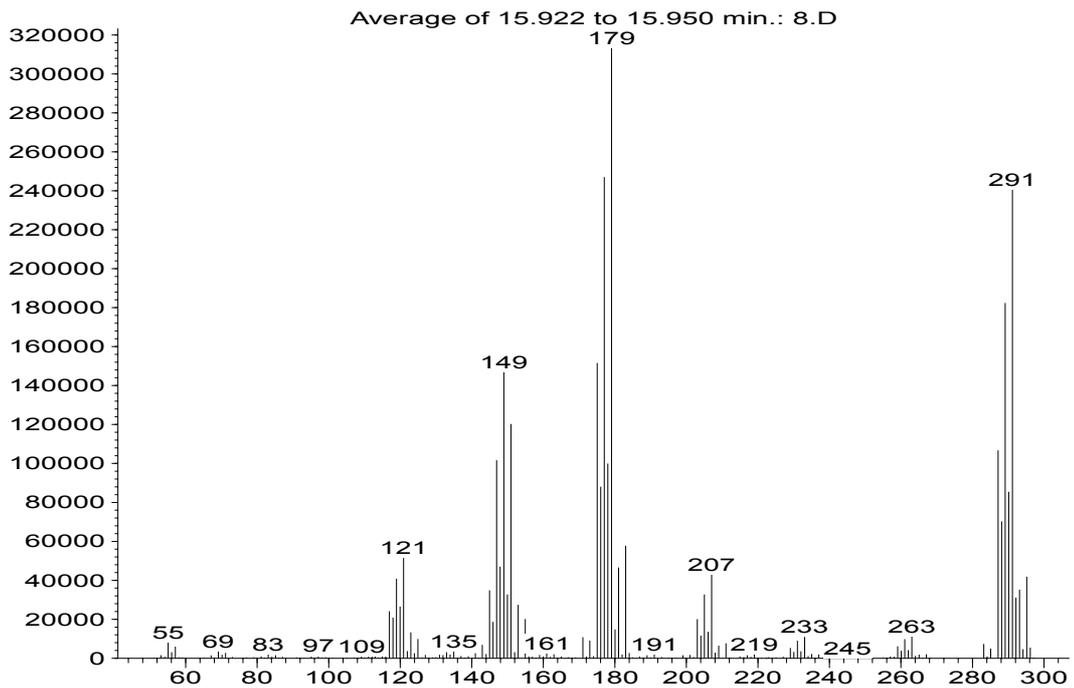


圖 3.20 二丁基錫的質譜圖

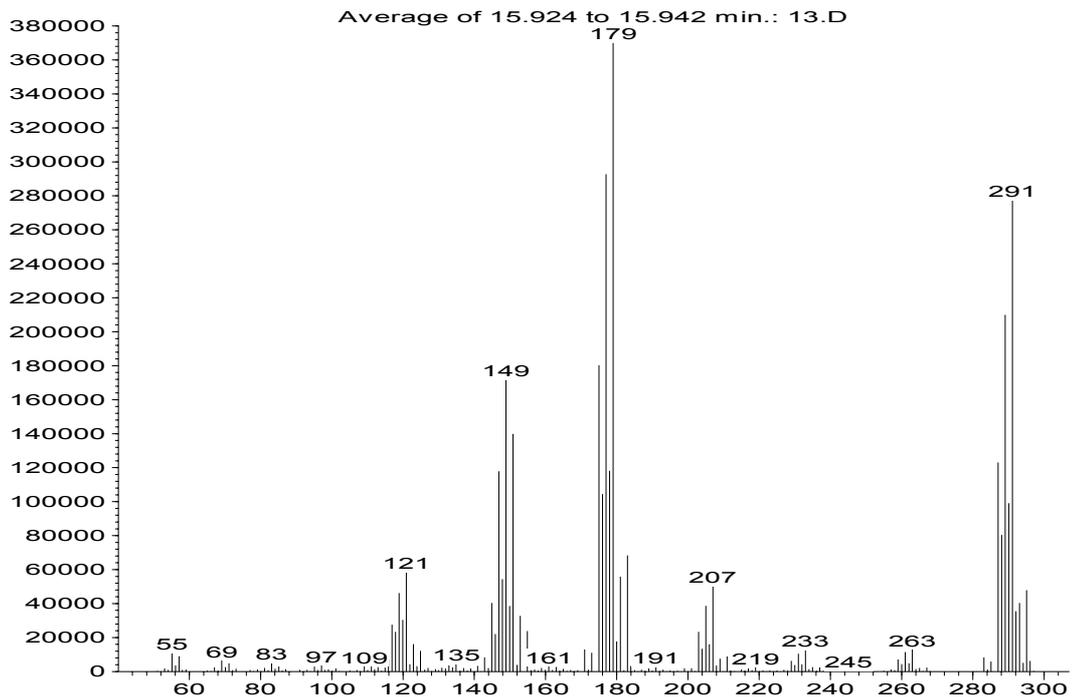
- 上圖為二丁基錫標準溶液 19.3ppb (as Sn) 之質譜圖
- 下圖為 Sample A 中二丁基錫訊號之質譜圖

Abundance



m/z-->

Abundance



m/z-->

圖 3.21 單辛基錫的質譜圖

- 上圖為單辛基錫標準溶液 16.2ppb (as Sn) 之質譜圖
- 下圖為 Sample A 中單辛基錫訊號之質譜圖

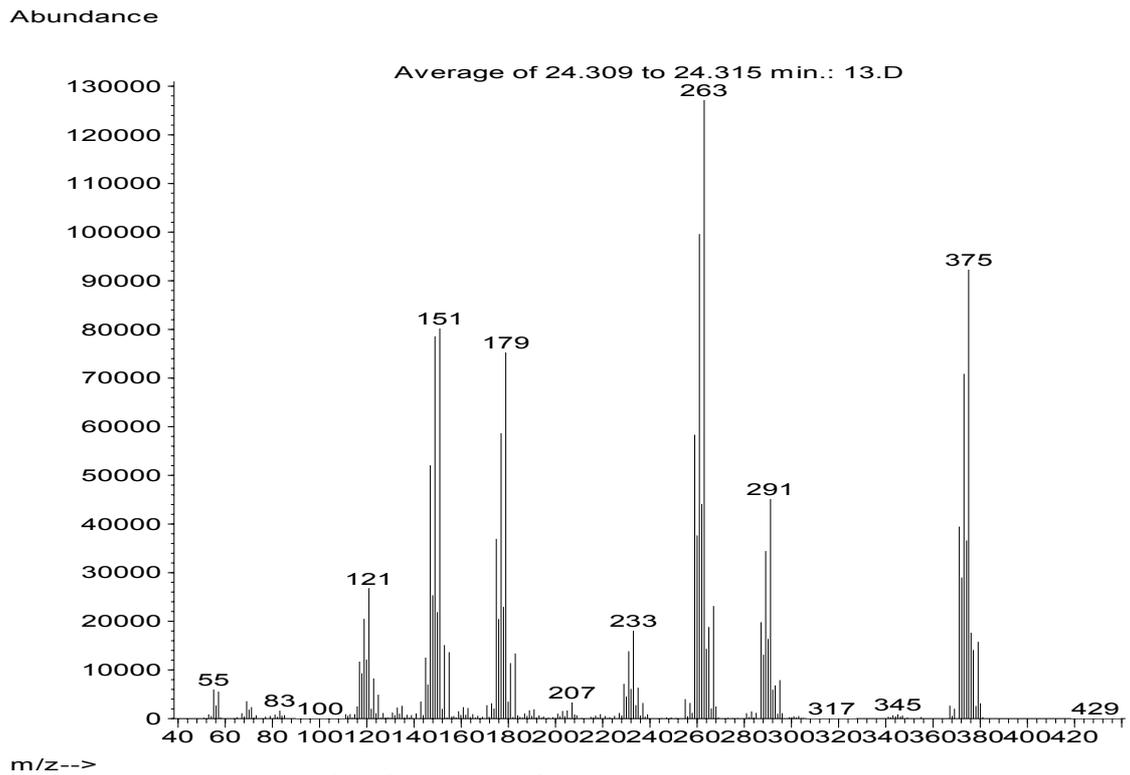
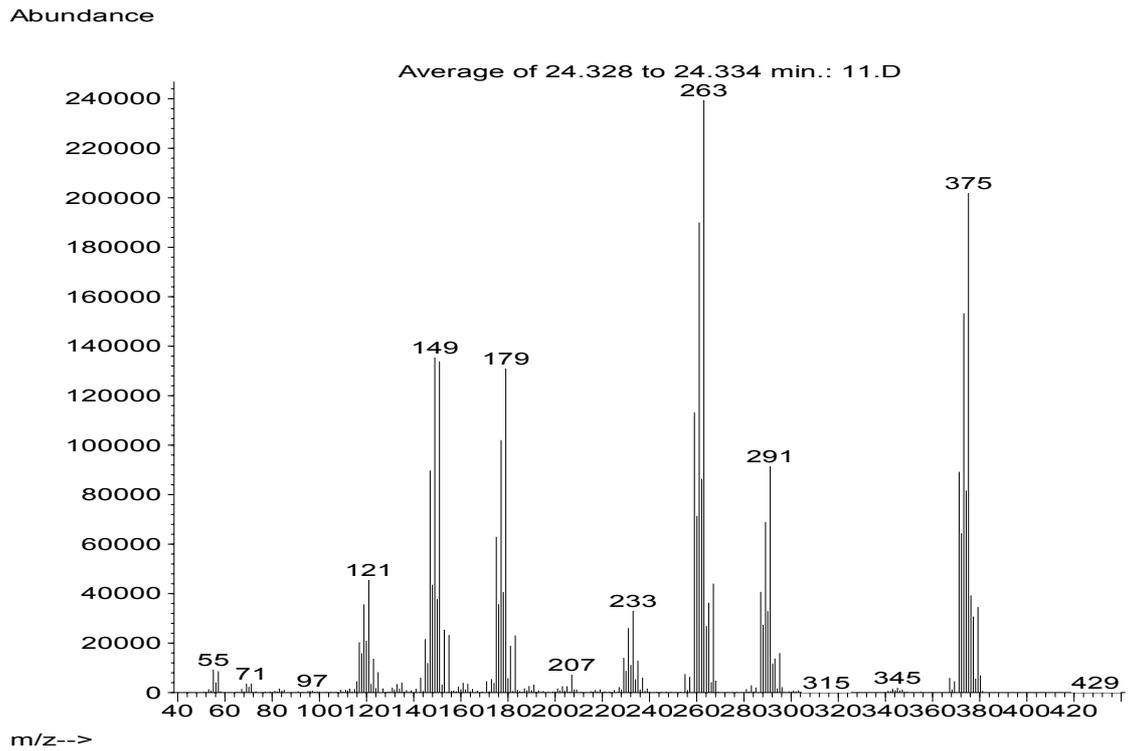


圖 3.22 二辛基錫的質譜圖

a. 上圖為二辛基錫標準溶液 11.9ppb (as Sn) 之質譜圖

b. 下圖為 Sample A 中二辛基錫訊號之質譜圖

表 3.5 南亞塑膠公司提供的聚氯乙烯半成品及市面上常見的聚氯乙烯製品中有機錫化合物之濃度

樣品\分析物	濃度 (毫克錫 / 每克樣品)							
	單丁基錫 (MBT)	相對標準偏差 (%)	二丁基錫 (DBT)	相對標準偏差 (%)	單辛基錫 (MOT)	相對標準偏差 (%)	二辛基錫 (DOT)	相對標準偏差 (%)
Sample A	0.063	7.4	0.050	6.1	0.482	15.0	0.325	15.9
Sample B	0.010	6.6	0.011	9.6	0.790	9.1	0.351	12.7
Sample C	0.769	5.2	0.936	5.5	0.020	20.0	0.026	18.9
Sample D	0.666	2.4	0.662	5.5	0.029	21.0	0.021	22.2
水管樣品	n.d.	—	n.d.	—	0.261	11.2	0.238	14.2
工具包裝盒樣品	0.974	3.6	0.773	3.0	0.014	27.4	n.d.	—
沙拉油瓶樣品	n.d.	—	n.d.	—	1.083	10.4	0.978	9.6
水龍頭 包裝盒樣品	1.136	4.6	0.602	4.5	n.d.	—	n.d.	—

實驗次數 (n) = 3 ; n.d. = non-detectable

表 3.6 聚氯乙炔安定劑用於加工製品其選擇基準^[2]

	必要（要求）性能	適用之安定劑	PVC 製品
軟 質	廉價、不透明物	1. 鉛系	電線、薄片、地磚、建材
	良好之透明性及水晶透明製品	1. Cd-Ba- (Zn) 亞磷酸鹽複合物 2. 有機錫硫系	農業用、軟管、鞋
	良好之耐候性	1. Cd- (Ba) - (Zn) 亞磷酸鹽複合物	農業用、建材、窗框
	耐硫化性	1. Zn-Ca- (Ba) 亞磷酸鹽複合物 2. 有機錫樟酸鹽 3. 有機錫硫系	鞋、膠皮
	發泡性	1. Pb 系 2. Cd-Ba- (Zn) 亞磷酸鹽複合物 3. Zn-Ca 脂肪酸鹽複合物	鞋、膠皮
	無毒性	1. Zn-Ca- (Mg) 亞磷酸鹽複合物 2. 一丁基錫硫系 3. 辛錫硫系	醫療用具、玩具、食品包裝用
硬 質	廉價、不透明物	1. 鉛系	工業用板、管、接頭、建材
	良好之透明性及水晶透明製品	1. 有機錫順丁烯二酸鹽系 2. 有機錫硫系	板、薄膜
	良好之耐候性	1. 有機錫順丁烯二酸鹽系	招牌、建材
	無毒性	1. Zn-Ca- (Mg) -助劑複合物 2. 一丁基錫硫系 3. 二辛錫順丁烯二酸鹽系 4. 二辛基錫硫系 5. 二辛基錫樟酸鹽系	食品包裝薄膜

，合併使用常較單獨使用的效果更佳^[2]，因此通常在聚氯乙稀製造過程中會添加一定比例不同種類的安定劑，由此推測 Sample A 及 Sample B 中才會含有非常微量的丁基錫化合物。表 3.5 顯示在聚氯乙稀水管樣品及沙拉油瓶樣品中並未見具毒性之丁基錫化合物，應該是因安全性的考量及用途的不同而添加非丁基錫系之安定劑。南亞塑膠公司提供的 Sample C 及 Sample D，與市售工具包裝盒樣品同樣也可見丁基錫和辛基錫化合物共存，而水龍頭包裝盒樣品則無辛基錫化合物。由於這些聚氯乙稀製品都是使用於非食品包裝上，因此主要含丁基錫化合物，辛基錫化合物只佔很少量。

南亞塑膠公司所提供 Sample A 及 Sample B 其辛基錫系安定劑含量為 1.3~1.4% ，Sample C 及 Sample D 其丁基錫系安定劑含量為 1.0~1.2% ，由於辛基錫系與丁基錫系安定劑之陰離子部分牽涉到商業機密，南亞塑膠公司並未告知，因此不能直接與表 3.5 做比較。假設有機錫安定劑結構為 $R_2Sn(SCH_2CO_2C_8H_{17})_2$ 及 $R_3Sn(SCH_2CO_2C_8H_{17})_3$ ，R 為丁基或辛基。換算表 3.5 所得之濃度，可發現丁基錫與辛基錫化合物均偏低，經南亞塑膠公司告知有機錫安定劑在聚氯乙稀製造過程中會有消耗，而消耗的量與聚氯乙稀製造過程中產生的熱分解成正比，其消耗量無法準確估計。

3.11 聚氯乙炔樣品回收率探討

為了探討樣品前處理及 SPME 萃取過程是否造成有機錫化合物損失，針對實際樣品進行回收率測試。由於分析聚氯乙炔中有機錫安定劑並無標準參考樣品，同時有機錫安定劑在聚氯乙炔製造過程中會有消耗，因此本研究利用南亞塑膠公司所提供與市售聚氯乙炔樣品，溶解後添加已知濃度有機錫化合物標準溶液，再進行回收率測試。

實際樣品中常同時含有丁基錫和辛基錫安定劑，但是有些成份含量極微，因此不進行探討。各樣品中主要成分有機錫回收率結果顯示於表 3.7 及 3.8，由表可知聚氯乙炔樣品中單丁基錫、二丁基錫及二辛基錫的回收率均在 90% 以上，單辛基錫的回收率則在 80% 以上。

本研究發展的樣品前處理及分析方法，對聚氯乙炔樣品的回收率多在 80% 以上，顯示本方法可以適用於聚氯乙炔樣品中有機錫化合物的分析。

表 3.7 聚氯乙炔樣品中辛基錫化合物之回收率

	Sample A		Sample B		水管		沙拉油瓶	
	單辛基錫 (MOT)	二辛基錫 (DOT)	單辛基錫 (MOT)	二辛基錫 (DOT)	單辛基錫 (MOT)	二辛基錫 (DOT)	單辛基錫 (MOT)	二辛基錫 (DOT)
	濃度 (毫克錫 / 每克樣品)							
原始濃度	0.482	0.325	0.790	0.351	0.261	0.238	1.083	0.978
添加濃度	0.466	0.317	0.779	0.348	0.238	0.210	0.777	0.760
所得濃度	0.866	0.610	1.423	0.666	0.475	0.411	1.730	1.692
回收率 (%)	82	90	81	91	90	83	83	94
RSD (%)	10.2	12.9	11.6	9.2	11.3	12.6	14.3	13.4

實驗次數 (n) = 3

表 3.8 聚氯乙稀樣品中丁基錫化合物之回收率

	Sample C		Sample D		工具包裝盒		水龍頭包裝盒	
	單丁基錫 (MBT)	二丁基錫 (DBT)	單丁基錫 (MBT)	二丁基錫 (DBT)	單丁基錫 (MBT)	二丁基錫 (DBT)	單丁基錫 (MBT)	二丁基錫 (DBT)
	濃度 (毫克錫 / 每克樣品)							
原始濃度	0.769	0.936	0.666	0.662	0.974	0.773	1.136	0.602
添加濃度	0.642	1.014	0.709	0.672	0.854	0.787	0.997	0.563
所得濃度	1.348	1.901	1.346	1.281	1.787	1.541	2.076	1.120
回收率 (%)	90	95	96	92	95	97	94	92
RSD (%)	7.5	3.8	6.6	6.3	6.0	2.5	7.0	6.0

實驗次數 (n) = 3

肆、結論

本研究應用 HS-SPME，配合 GC-MS 及 GC/FPD 發展出丁基錫和辛基錫化合物的定性與定量分析方法。以聚二甲基矽氧烷 (PDMS) 當作 SPME 纖維靜相，在醋酸鈉緩衝溶液 (pH=4.5) 中添加 NaBEt₄ 衍生劑，以 50°C 水浴加熱同時衍生萃取有機錫化合物 30 分鐘，可得到最佳的萃取效果。丁基錫與辛基錫化合物的檢量線線性範圍分別為 0.9~92.3 $\mu\text{g/L}$ 與 0.3 μg ~108.8 $\mu\text{g/L}$ (as Sn)，線性回歸係數皆在 0.994 以上，其中單辛基錫 (MOT) 有最佳的分析靈敏度及線性範圍。丁基錫化合物及辛基錫化合物偵測極限分別為 0.3 $\mu\text{g/L}$ 和 0.1 $\mu\text{g/L}$ (as Sn)。在最佳條件下丁基錫化合物的 RSD 小於 5.9%，辛基錫化合物可能因分子量與沸點較高，影響 SPME 纖維靜相的吸附效果，再現性不佳 (RSD > 15%)。

本研究分析市面上多種聚氯乙烯製品中殘餘有機錫安定劑含量，經由簡單的樣品前處理步驟，以 SPME 配合 GC-MS 定性與 GC/FPD 定量，結果得知許多聚氯乙烯製品中同時含有丁基錫和辛基錫。整體而言，丁基錫回收率在 90% 以上，辛基錫的回收率在 80% 以上。

有機錫安定劑在工業上用量非常大，相對的污染也很嚴重。有機錫安定劑自塑膠中滲出也會對人體產生危害，因此對於聚氯乙烯樣品

中有機錫安定劑含量的監測是相當重要的。聚氯乙烯樣品前處理過程中，必須以濃鹽酸與有機錫化合物反應，將其轉換為有機錫氯化物，因此對於聚氯乙烯中有機錫安定劑的原始陰離子取代基部分無法得知其種類。但一般有機錫化合物的毒性主要取決於直鏈烷基的種類與長度，陰離子取代基的影響很小。本方法具有快速、簡單及靈敏度高等優點，適合工業界或食品衛生單位檢驗聚氯乙烯製品中有機錫安定劑的種類與殘餘量。

伍、參考文獻

1. C. J. Evans, S. Karpel, “Organotin Compounds in Modern Technology” , Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1985.
2. 蔡國雄, “PVC 加工實務” , 高立出版, 台北市, 1994.
3. M. Hoch, Organotin compounds in the environment-an overview, *Applied Geochemistry*, 2001, 16, 719-743.
4. A. I. Sadiki, D. T. Williams, A study on organotin levels in canadian drinking water distributed through PVC pipes, *Chemosphere*, 1999, 38, 1541-1548.
5. A. I. Sadiki, D. T. Williams, R. Carrier, B. Thomas, Pilot study on the contamination of drinking water by organotin compounds from PVC materials, *Chemosphere*, 1996, 32, 2389-2398.
6. M. Azenha, M. T. Vasconcelos, Butyltin compounds in portuguese wines, *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50, 2713-2716.
7. M. Azenha, M. T. Vasconcelos, Headspace solid-phase micro-extraction gas chromatography-mass detection method for the determination of butyltin compounds in wines, *Anal. Chim. Acta*, 2002, 458, 231-239.
8. J. I. Garcia-Alonso, A. S. Medel, Determination of butyltin ion species by ion-exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric and spectrofluorimetric detection, *Anal. Chim. Acta*, 1993, 283, 261-271.
9. R. Compano, M. Grandos, C. Leal, M. D. Prat, Determination of triphenyltin in sea water samples by liquid chromatography with fluorimetric detection, *Anal. Chim. Acta*, 1994, 302, 185-191.
10. R. Compano, M. Grandos, C. Leal, M. D. Prat, Liquid

- chromatographic determination of triphenyltin and tributyltin using fluorimetric detection, *Anal. Chim. Acta*, 1995, 314, 175-182.
11. E. Graupera, C. Leal, M. Granados, M. D. Prat, R. Compañó, Determination of tributyltin and triphenyltin in sediments by liquid chromatography with fluorimetric detection Assessment of spiking procedures, *J. Chromatogr. A*, 1999, 846, 413-423.
 12. J. A. Stab, J. M. Rozing, B. van Hattum, W. P. Cofino, U. A. T. Brinkman, Normal-phase high-performance liquid chromatography with UV irradiation, morin complexation and fluorescence detection for the determination of organotin pesticides, *J. Chromatogr. A*, 1992, 609, 195-203.
 13. M. Astruc, A. Astruc, R. Pinel, Speciation of butyltin compounds by on line HPLC-ETAAS, *Mikrochim. Acta*, 1992, 109, 83-86.
 14. 羅應霖, Analysis of dialkyltin stabilizers in PVC by high performance liquid chromatography with photometric detection, 東海大學碩士論文, 1989.
 15. 李學昌, Analysis of dialkyltin compounds by high performance liquid chromatography with fluorescence and chemiluminescence detection methods, 東海大學碩士論文, 1997.
 16. S. Chiron, S. Roy, R. Cottier, R. Jeannot, Speciation of butyl- and phenyltin compounds in sediments using pressurized liquid extraction and liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2000, 879, 137-145.
 17. J. W. Oudsema, C. F. Poole, On-line supercritical fluid extraction and chromatography of organotins with packed microbore columns and formic acid modified carbon dioxide, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1992, 344, 426-434.

18. J. W. Oudsema, C. F. Poole, Determination of an organotin stabilizer in a rigid poly(vinyl chloride) plastic by on-line supercritical fluid extraction and chromatography with formic acid modified carbon dioxide and flame ionization detection, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1993, 16, 198-202.
19. Y. Cal, R. Alzaga, J. M. Bayona, In situ derivatization and supercritical fluid extraction for the simultaneous determination of butyltin and phenyltin compounds in sediment, *Anal. Chem.*, 1994, 66, 1161-1167.
20. Y. Lin, N. G. Smart, C. M. Wai, Supercritical fluid extraction and chromatography of metal chelates and organometallic compounds, *Trends in Anal. Chem.*, 1995, 14, 123-132.
21. C. L. Matthias, J. M. Bellama, G. J. Olson, F. E. Brinckman, Comprehensive method for determination of aquatic butyltin and butylmethyltin species at ultratrace levels using simultaneous hydridization/extraction with gas chromatography-flame photometric detection, *Environ. Sci. Technol.*, 1986, 20, 609-615.
22. G. B. Jiang, J. Y. Liu, Determination of butyltin compounds in aqueous samples by gas chromatography with flame photometric detector and headspace solid-phase microextraction after in-situ hydride derivatization, *Anal. Sci.*, 2000, 16, 585-588.
23. G. B. Jiang, J. Y. Liu, K. W. Yang, Speciation analysis of butyltin compounds in Chinese seawater by capillary gas chromatography with flame photometric detection using in-situ hydride derivatization followed by headspace solid-phase microextraction, *Anal. Chim. Acta*, 2000, 421, 67-74.
24. G. B. Jiang, Q. F. Zhou, J. Y. Liu, D. J. Wu, Occurrence of butyltin

- compounds in the waters selected lakes, rivers and coastal environments from China, *Environ. Pollut.*, 2001, 115, 81-87.
25. Z. Mester, R. E. Sturgeon, Detection of volatile organometal chloride species in model atmosphere above seawater and sediment, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, 1198-1201.
 26. J. Y. Liu, G. B. Jiang, Survey on the presence of butyltin compounds in Chinese alcoholic beverages, determined by using headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-flame photometric detection, *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50, 6683-6687.
 27. F. M. Martin, C. M. Tseng, C. Belin, Interferences generated by organic and inorganic compounds during organotin speciation using hydride generation coupled with cryogenic trapping, gas chromatographic separation and detection by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 1994, 286, 343-355.
 28. V. F. Hodge, S. L. Seldel, E. D. Goldberg, Determination of tin(IV) and organotin compounds in natural waters, coastal sediments and macro algae by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 1979, 51, 1256-1259.
 29. T. Suzuki, R. Matsuda, Y. Saito, H. Yamada, Application of helium microwave-induced plasma emission detection system to analysis of organotin compounds in biological samples, *J. Agric. Food Chem.*, 1994, 42, 216-220.
 30. J. A. Stäb, M. Frenay, I. L. Freriks, U. A. T. Brinkman, W. P. Cofino, Survey of nine organotin compounds in the Netherlands using the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) as biomonitor, *Environ. Toxicol. Chem.*, 1995, 14, 2023-2032.
 31. M. D. Müller, Comprehensive trace level determination of organotin

- compounds in environmental samples using high-resolution gas chromatography with flame photometric detection, *Anal. Chem.*, 1987, 59, 617-623.
32. Y. K. Chau, F. Yang, M. Brown, Supercritical fluid extraction of butyltin compounds from sediment, *Anal. Chim. Acta*, 1995, 304, 85-89.
 33. M. Nagase, H. Kondo, K. Hasebe, Determination of tributyltin and triphenyltin compounds in hair and fish using a hydrolysis technique and gas chromatography with flame photometric detection, *Analyst*, 1995, 120, 1923-1926.
 34. K. Kannan, K. Senthilkumar, J. P. Giesy, Occurrence of butyltin compounds in human blood, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, 1776-1779.
 35. M. Ceulemans, F. C. Adams, Evaluation of sample preparation methods for organotin speciation analysis in sediments-focus on monobutyltin extraction, *Anal. Chim. Acta*, 1995, 317, 161-170.
 36. S. Tutschku, S. Mothes, K. Dittrich, Determination and speciation of organotin compounds by gas chromatography-microwave induced plasma atomic emission spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1994, 683, 269-276.
 37. D. S. Page, C. C. Ozbal, M. E. Lanphear, Concentration of butyltin species in sediments associated with shipyard activity, *Environ. Pollut.*, 1996, 91, 237-243.
 38. R. Morabito, P. Massanisso, P. Quevauviller, Derivatization methods for the determination of organotin compounds in environmental samples, *Trends in Anal. Chem.*, 2000, 19, 113-119.
 39. S. Tutschku, S. Mothes, R. Wennrich, Preconcentration and

- determination of Sn-and Pd-organic species in environmental samples by SPME and GC-AED, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, 354, 578-591.
40. J. Poerschmann, F. D. Kopinke, J. Pawliszyn, Solid phase microextraction to study the sorption of organotin compounds onto particulate and dissolved humic organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31, 3629-3636.
 41. L. Moens, T. D. Smaele, R. Dams, Sensitive, simultaneous determination of organomercury, -lead, and -tin compounds with headspace solid phase microextraction capillary gas chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 1604-1611.
 42. G. Lespes, V. Desauziers, C. Montigny, M. P. Gautier, Optimization of solid-phase microextraction for the speciation of butyl- and phenyltins using experimental designs, *J. Chromatogr. A*, 1998, 826, 67-76.
 43. L. Dunemann, H. Hajimiragha, J. Begerow, Simultaneous determination of Hg(II) and alkylated Hg, Pb, and Sn species in human body fluids using SPME-GC/MS-MS, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, 363, 466-468.
 44. E. Millán, J. Pawliszyn, Determination of butyltin species in water and sediment by solid-phase microextraction-gas chromatography-flame ionization detection, *J. Chromatogr. A*, 2000, 873, 63-71.
 45. S. Aguerre, C. B. Montigny, G. Lespes, M. P. Gautier, Solid phase microextraction (SPME): a new procedure for the control of butyl- and phenyltin pollution in the environment by GC-FPD, *Analyst*, 2000, 125, 263-268.

46. J. Vercauteren, A. D. Meester, T. D. Smaele, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, P. Sandra, Headspace solid-phase microextraction-capillary gas chromatography-ICP mass spectrometry for the determination of the organotin pesticide fentin in environmental samples, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, 15, 651-656.
47. N. G. O. Velado, R. Pereiro, A. S. Medel, Solid phase microextraction gas chromatography-glow discharge-optical emission detection for tin and lead speciation, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16, 376-381.
48. M. Crnoja, C. H. Troyer, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, Determination of Sn- and Pb-organic compounds by solid-phase microextraction-gas chromatography-atomic emission detection (SPME-GC-AED) after in situ propylation with sodium tetrapropylborate, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16, 1160-1166.
49. N. Cardellicchio, S. Giandomenico, A. Decataldo, A. D. Leo, Speciation of butyltin compounds in marine sediments with headspace solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, 369, 510-515.
50. J. C. Botana, I. R. Pereiro, R. C. Torrijos, Rapid determination of butyltin species in water samples by multicapillary gas chromatography with atomic emission detection following headspace solid-phase microextraction, *J. Chromatogr. A*, 2002, 963, 195-203.
51. S. Tutschku, M. M. Schantz, S. A. Wise, Determination of methylmercury and butyltin compounds in marine biota and sediments using microwave-assisted acid extraction, solid-phase microextraction, and gas chromatography with microwave-induced plasma atomic emission spectrometric detection, *Anal. Chem.*, 2002,

- 74, 4694-4701.
52. C. B. Montigny, P. Maxwell, L. Yang, Z. Mester, R. E. Sturgeon, Improvement of measurement precision of SPME-GC/MS determination of tributyltin using isotope dilution calibration, *Anal. Chem.*, 2002, 74, 5606-5613.
 53. T. D. Smael, L. Moens, R. Dams, P. Sandra, in : J. Pawliszyn (Ed.) , “Applications of Solid-Phase Microextraction” , Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, pp. 296-310.
 54. M. L. Gac, G. Lespes, M. P. Gautier, Rapid determination of organotin compounds by headspace solid-phase microextraction, *J. Chromatogr. A*, 2003, 999, 123-134.
 55. I. Arambarri, R. Garcia, E. Millán, Assessment of tin and butyltin species in estuarine superficial sediments from Gipuzkoa, Spain, *Chemosphere*, 2003, 51, 643-649.
 56. G. Centineo, E. B. González, A. S. Medel, Multielemental speciation analysis of organometallic compounds of mercury, lead and tin in natural water samples by headspace-solid phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2004, 1034, 191-197.
 57. D. R. Parkinson, I. Bruheim, I. Christ, J. Pawliszyn, Full automation of derivatization - solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry with a dual-arm system for the determination of organometallic compounds in aqueous samples, *J. Chromatogr. A*, 2004, 1025, 77-84.
 58. Y. Cai, S. Rapsomanikis, M. O. Andreae, Determination of butyltin compounds in sediments using an improved aqueous ethylation method, *Talanta*, 1994, 41, 589-594.

59. C. C. Pinasseau, A. Astruc, G. Lespes, M. Astruc, Determination of butyl- and phenyltin compounds in biological material by gas chromatography-flame photometric detection after ethylation with sodium tetraethylborate, *J. Chromatogr. A*, 1996, 750, 317-325.
60. C. C. Pinasseau, G. Lespes, M. Astruc, Determination of butyl- and phenyltin compounds in sediments by DC-FPD after NaBEt₄ ethylation, *Talanta*, 1997, 44, 1163-1171.
61. Y. K. Chau, F. Yang, M. Brown, Evaluation of derivatization techniques for the analysis of organotin compounds in biological tissue, *Anal. Chim. Acta*, 1997, 338, 51-55.
62. G. Becker, K. Janák, A. Colmsjö, C. Östman, Speciation of organotin compounds released from poly (vinyl chloride) at increased temperature by gas chromatography with atomic emission detection, *J. Chromatogr. A*, 1997, 775, 295-306.
63. C. Montigny, G. Lespes, M. P. Gautier, Matrix effects and selectivity of the detector in the determination of butyl- and phenyltins by gas chromatography-flame photometric detection, *J. Chromatogr. A*, 1998, 819, 221-230.
64. C. B. Montigny, G. Lespes, M. P. Gautier, Optimisation using experimental designs of the sample pretreatment: application to the control of the organotins in sewage sludge by GC-FPD, *Analyst*, 1999, 124, 1265-1270.
65. K. Ndungu, L. Mathiasson, Microporous membrane liquid-liquid extraction technique combined with gas chromatography mass spectrometry for the determination of organotin compounds, *Anal. Chim. Acta*, 2000, 404, 319-328.
66. C. B. Montigny, G. Lespes, M. P. Gautier, Optimisation of the storage

- of natural freshwaters before organotin speciation, *Wat. Res.*, 2001, 35, 224-232.
67. J. Vercauteren, C. Pérès, C. Devos, P. Sandra, F. Vanhaecke, L. Moens, Stir bar sorptive extraction for the determination of ppq-level traces of organotin compounds in environmental samples with thermal desorption-capillary gas chromatography-ICP mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 2001, 73, 1509-1514.
68. M. Nagase, M. Toba, H. Kondo, K. Hasebe, Determination of dibutyltin compounds in soft polyurethane foam by gas chromatography with flame photometric detection, *Analyst*, 1998, 123, 1091-1094.
69. S. Tsunoi, T. Matoba, H. Shioji, L. T. H. Giang, H. Harino, M. Tanaka, Analysis of organotin compounds by grignard derivatization and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2002, 962, 197-206.
70. Z. Mester, R. E. Sturgeon, J. W. Lam, Sampling and determination of metal hydrides by solid phase microextraction thermal desorption inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, 15, 1461-1465.
71. T. D. Smaele, L. Moens, R. Dams, P. Sandra, J. V. D. Eycken, J. Vandyck, Sodium tetra(*n*-propyl)borate: a novel aqueous in situ derivatization reagent for the simultaneous determination of organomercury, -lead and -tin compounds with capillary gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1998, 793, 99-106.
72. P. Schubert, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, Comparison of sodium tetraethylborate and sodium tetra(*n*-propyl)borate as derivatization

- reagent for the speciation of organotin and organolead compounds in water samples, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, 366, 356-360.
73. Z. Zhang, J. Pawliszyn, Headspace solid-phase microextraction, *Anal. Chem.*, 1993, 65, 1843-1852.
 74. J. Pawliszyn, New directions in sample preparation for analysis of organic compounds, *Trends in anal. Chem.*, 1995, 14, 113-122.
 75. Supelco 公司, SPME 纖維裝備說明書.
 76. T. Górecki, X. Tu, J. Pawliszyn, Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibers, *Analyst*, 1999, 124, 643-649.
 77. 丁佐蕙, Determination of chromium by solid-phase microextraction and gas chromatography/flame photometric detection method, 東海大學碩士論文, 2002
 78. H. Prosen, L. Z. Kralj, Solid-phase microextraction, *Trends in anal. Chem.*, 1999, 18, 272-282.
 79. J. Pawliszyn, "Solid Phase Microextraction: Theory and Practice" , Wiley-VCH Inc., New York, 1997.
 80. A. L. Simplicio, L. V. Boas, Validation of a solid-phase microextraction method for the determination of organophorus pesticides in fruits and fruit juice, *J. Chromatogr. A*, 1999, 833, 35-42.
 81. M. E. Miller, J. D. Stuart, Comparison of gas-sampled and SPME-sampled static headspace for the determination of volatile flavor components, *Anal. Chem.*, 1999, 71, 23-27.
 82. M. Mestres, O. Busto, Headspace solid-phase microextraction analysis of volatile sulphides and disulphides in wine aroma, *J. Chromatogr. A*, 1998, 808, 211-218.
 83. A. Keszler, K. Heberger, Identification of volatile compounds in

- sunflower oil by headspace SPME and ion-trap GC/MS, *J. High Resolutt. Chromatogr.*, 1998, 21, 368-370.
84. H. L. Lord, J. Pawliszyn, Method optimization for the analysis of amphetamines in urine by solid-phase microextraction, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 3899-3906.
85. Y. Morcillo, Y. Cai, M. Bayona, Rapid determination of methyltin compounds in aqueous samples using solid phase microextraction and capillary gas chromatography following in-situ derivatization with sodium tetraethylborate *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1995, 18, 767-770.
86. J. Udris, The analysis of tin stabilisers used in poly(vinyl chloride) compositions, *Analyst*, 1971, 96, 130-139.
87. D. Simpson, B. R. Currell, The determination of certain antioxidants, ultraviolet absorbers and stabilisers in plastics formulations by thin-layer chromatography, *Analyst*, 1971, 96, 515-521.
88. M. Sipos, T. Adamir, Determination of tin in organotin-stabilized poly(vinyl chloride) by graphite-furnace atomic absorption spectrometry, *Acta Chim. Hungarica*, 1991, 128, 869-876.
89. J. Ai, Solid phase microextraction for quantitative analysis in nonequilibrium situations, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 1230-1236.
90. J. Wu, Z. Mester, J. Pawliszyn, Determination of tributyltin by automated in-tube solid-phase microextraction coupled with HPLC-ES-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16, 159-165.
91. G. Lawson, N. Ostah, Comparison of the tandem mass spectrometry analysis of compounds of general structure $R_2R'SnPh$, $RR'SnPh_2$ with R_4Sn analogues, *Appl. Organometal. Chem.*, 2000, 14, 874-881.
92. S. Aguerre, G. Lespes, V. Desauziers, M. P. Gautier, Speciation of

- organotins in environmental samples by SPME-GC: comparison of four specific detectors: FPD, PFPD, MIP-AES and ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16, 263-269.
93. C. H. Troyer, M. Crnoja, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, Surface characterization of commercial fibers for solid-phase microextraction and related problems in their application, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, 366, 329-331.
94. Z. Mester, R. Sturgeon, J. Pawliszyn, Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, 56, 233-260.
95. I. R. Pereiro, A. C. Diaz, Speciation of mercury, tin, and lead compounds by gas chromatography with microwave-induced plasma and atomic-emission detection(GC-MIP-AED), *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, 372, 74-90.
96. W. M. R. Dirkx, R. Lobiński, F. C. Adams, Speciation analysis of organotin in water and sediments by gas chromatography with optical spectrometric detection after extraction separation, *Anal. Chim. Acta*, 1994, 286, 309-318.
97. W. Liu, H. K. Lee, Chemical modification of analytes in speciation analysis by capillary electrophoresis, liquid chromatography and gas chromatography, *J. Chromatogr. A*, 1999, 834, 45-63.
98. J. L. G. Ariza, E. Morales, I. Giráldez, D. S. Rodas, A. Velasco, Sample treatment in chromatography-based speciation of organometallic pollutants, *J. Chromatogr. A*, 2001, 938, 211-224.
99. S. Mcsheehy, Z. Mester, The speciation of natural tissues by electrospray-mass spectrometry. II: Bioinduced ligands and environmental contaminants, *Trends in anal. Chem.*, 2003, 22,

311-326.

100. C. J. Koester, S. L. Simonich, B. K. Esser, Environmental analysis, *Anal. Chem.*, 2003, 75, 2813-2829.
101. M. Abalos, J. M. Bayona, R. Compañó, M. Granados, C. Leal, M. D. Prat, Analytical procedures for the determination of organotin compounds in sediment and biota: a critical review, *J. Chromatogr. A*, 1997, 788, 1-49.