

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以固相吸附萃取與氣相層析儀/脈衝式火焰光度偵測器測定海水中有機錫之研究

Determination of Organotins in Seawater by Solid Phase Extraction and Gas Chromatography with Pulsed Flame Photometric Detector

計畫編號：NSC 90-2113-M-041-004

執行期限：90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

主持人：林維炤 嘉南藥理科技大學化妝品應用與管理系

共同主持人：王翠霜 嘉南藥理科技大學醫藥化學系

計畫參與人員：陳威廷 嘉南藥理科技大學醫藥化學系

一、中文摘要

本研究擬以固相吸附萃取法(SPE)配合氣相層析儀測定水中之有機錫。以脈衝式火焰光度偵測器(PFPD)偵測有機錫在層析中的定性與定量。研究中選擇 C18 與 Chelex 100 為固相吸附介質。研究分兩方面進行，第一部份為探討 PFPD 的參數，第二部分則是 SPE 的參數探討。所得流洗液則以格林那試劑進行衍生化後以 GC/PFPD 測定。研究中對於以 PFPD 為偵測器時，延遲時間設為 2.5 ms 與取樣時間設為 3 ms 時，可以有效的減少碳氫化合物與含硫化合物的干擾。對於 SPE 部分，發現以氫甲烷進行流洗液時，對三丁基錫的回收率與酸化甲醇為流洗液知結果近似，二丁基錫與單丁基錫的回收率則略差。

關鍵詞：有機錫，海水，脈衝式火焰光度偵測器

Abstract

This project is to evaluate the determination of organotins in aqueous matrix by solid phase extraction (SPE). Gas chromatography with pulsed flame photometric detector (GC/PFPD) was selected as qualitative and quantitative instrument. The content of this study can be divided into two parts. The first is to find the optimum condition of PFPD. When the condition of time delay and sampling time is set to 2.5 ms and 3 ms, the

inference from hydrocarbon and sulfur compounds can be effectively eliminated. The second is to evaluate the desorption solvent and loading capacity for TBT, DBT and MBT. The result showed that the recovery of TBT has no significant difference when acidified methanol and acetonitrile were used as desorption solvent, but were lower for DBT and MBT.

Keywords: organotin, seawater, pulsed flame photometric detector

二、緣由與目的

近年來有機錫化合物被廣泛的運用於許多方面。如作為 PVC 的安定劑為最大量，其次如作為高分子合成上的觸媒、農藥、木材的防腐劑與作為船底塗料的一部份以防止藻類附生等。在 1985 年的統計其年使用量約在 3 萬 5 千噸[1]。

近年來，台灣沿海的多種雌性貝類發生了嚴重的雄化現象[4]，而在這些貝類體中三丁基錫與其代謝物二丁基錫的含量均很高。這些結果說明了有機錫化合物(尤其是丁基錫系列)對環境造成了嚴重的污染與危害。

一般的水中有機錫的萃取以液液萃取為主[7-9]，添加適當的有機溶劑將有機錫萃取至有機層後，經適當的衍生化前處理後以氣相層析儀分析，溶劑使用量大，且容易在前處理階段有漏失或是污染。固相萃取技術(SPE)在近年來的發展十分迅

速，藉著將液體通過吸附劑將待測物吸附於吸附劑上，再以少量適當的溶劑將分析物沖提出來，在適當的條件下，可以有效的去除干擾並且，減少溶劑用量，達到濃縮的目的。

在本研究中，將評估 C18 吸附劑對水中有機錫的萃取效果進行探討。並且也將對 GC/PFPD 的各項參數進行系統化探討。以期能偵測水樣中微量的有機錫物質。

三、實驗方法

3.1 PFPD 參數評估

配製一標準溶液內含 100 ug/mL 的正癸烷(decane, C10), 10 ug/mL 的二乙基雙硫醚 (DEDTE) 與 1ug/mL 的四丁基錫 (TeBT) 於正己烷中。觀察三種化合物在 PFPD 中的訊號，以尋求最佳的取樣延遲時間與取樣時間。

3.2 儀器條件

本研究以 Varian GC3800 配合 PFPD 偵測器進行定性、定量，並以 Varian autosampler 8200 進行自動樣品注射，所使用的管柱(Column)為 QUADREX 007 OV-1701，長度為 30 M，內徑 0.32mm，膜厚 0.25 μ m，以恆壓模式(constant pressure)進行分離。管柱前端壓力設定為 8 psi。

注射口溫度為 270 $^{\circ}$ C，並用不分流注射法(Splitless Injection)進行樣品注射，不分流時間為 2min。注入量為 1 μ L 管柱溫度採程式化升溫方式，在 40 $^{\circ}$ C 維持 2 min，後依每分鐘 20 $^{\circ}$ C 升溫直到 140 後再以每分鐘 2.5 升溫速率至 220 $^{\circ}$ C 結束，共 39 分鐘。

3.3 前處理

取 500mL 的水，加入 3% 的氯化鈉以模擬海水的鹽度，再添加適量的含三種有機錫的標準溶液。將水樣通過 500 mg 的 C18 管柱後，以 5 mL 氘甲烷或酸化甲醇將吸附於 C18 上的有機錫流洗出來。將溶劑以氮氣吹至近乾後加入 1mL 正己烷，以酸化甲烷為流洗液者則需以二氯甲烷進行萃取，再吹氮至近乾後將溶劑置換為正己烷。

3.4 衍生化

於萃取液中加入 1.2 μ g 內標準物 TEBT 使其定量後濃度為 1.2 mg/L，並混合均勻。再加入格林亞試劑 C₆H₁₃MgBr 約 1 ml 混合均勻靜置 10 min 待其進行衍生化，以 THF 為萃取溶劑者，則在添加 TEBT 前先添加乾燥的 Na₂SO₄ 除去溶劑中的水分。

反應後加入 1ml hexane 幫助分層。裝入分液漏斗，並加入 3ml 2M HCl 溶液破壞多餘的格林亞試劑，將其靜置 10 分鐘後進行萃取，將水層流出取有機層。水層再以 hexane 萃取一次，收集二次萃取的 hexane。將萃取兩次所得之有機層加入 Na₂SO₄ 約 0.5g，去除萃取液中的水分。放入定量瓶用氮氣吹出多餘的 hexane，定量到 1 ml 後上機分析。

檢量線製備則是取適當濃度的 DBT, MBT 與 TBT 標準溶液於正己烷中，經相同的衍生化步驟後上機。檢量線濃度範圍從 0.05 ug/mL 至 5.00 ug/mL 有好的線性範圍。

四、結果與討論

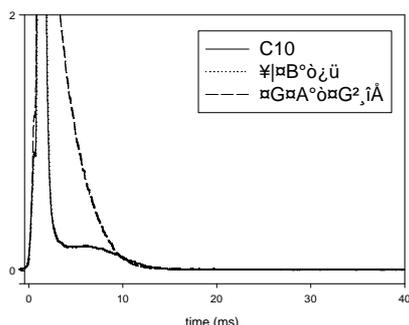
4.1 PFPD 參數探討

PFPD 是 1993 年以後開始發展的技术 [24,25]，其偵測方式與傳統的 FPD 最大的不同在於火焰不是連續的燃燒，而是以脈衝(pulse)點火的方式進行偵測。

一般而言，物質在燃燒後的化學放光可以分為立即型與時間延遲型(time delay)，前者如碳氫及氧等元素，在燃燒時立即化學放光約持續 2 msec，後者如硫、磷及氮等元素，燃燒後約延遲 4~6msec 後才進行化學放光效應約 10 msec。因此在 PFPD 中，如果設定適當的延遲測定時間，可以有效的減少來自於碳氫元素或其他立即型元素的干擾。

圖一為三種物質(C10, DEDTE, TeBT)在 PFPD 中每一脈衝間的訊號與時間關係。由圖中可以看出來 C10 的訊號主要在前面約 1.0 ms 左右。DEDTE 則是在 6 ms 左右有一大的放射峰，而 TeBT 的訊號則在 4 ms 左右呈現最大。因此訊號延遲收集時間設定為 2.5ms 收集時間為 3 ms，將可以有效減少來自碳氫與含硫化合物的干

擾。



圖一，三種物質(C10, 100ug/mL, DEDTE, 10 ug/mL, TeBT, 1ug/mL)在 PFPD 中之時間與訊號圖。

4.2 SPE 萃取

表一為水樣含 0.010 ug/mL 有機錫以不同流洗液進行流洗時所得的回收率，由結果可知，對於 TBT 而言，三種流洗液的結果均十分良好，回收率均在 90% 以上，但是對於 DBT 與 MBT 而言，酸化後的甲醇效果最好，回收率在 85% 與 72%，以未酸化的甲醇進行流洗時，回收率只有 30% 與 10% 左右。而以氫甲烷進行流洗時回收率略低於酸化甲醇，約在 78% 與 52% 左右。但是以酸化甲醇進行流洗時，需再經過二氯甲烷的萃取，過程較複雜易有污染的可能，其 CV 偏差亦較大。因此以下的評估以氫甲烷為流洗液為主。

表一：不同流洗液之回收率

	Methanol	Methanol (1% HCl)	Acetonitrile
TBT	89.2±2.5	98.4±4.2	96.1±2.3
DBT	31.2±1.8	85.3±5.1	78.3±2.4
MBT	10.3±2.2	72.7±4.8	52.5±1.3

4.3 SPE 吸附容量探討

表二為不同濃度的有機錫水樣以 C18 管柱吸附後以氫甲烷流洗所得的結果。由結果可以看出，水樣濃度高至 0.5 ug/mL 其回收率仍然十分穩定。在低濃度方面，濃度低至 0.1 ng/mL 時亦有相當的回收率。此結果顯示本方法有相當好的可萃取範圍。

表二 不同濃度水樣的萃取回收率

ug/mL	TBT	DBT	MBT
0.50	98.2±2.7	77.9±2.8	53.4±2.3
0.10	101±3.1	82±3.2	57.1±2.8
0.01	96.1±2.3	78.3±2.4	52.5±1.3
0.001	92.3±3.1	74.3±1.8	50.5±1.6
0.0001	79.7±3.2	55.8±2.1	41.3±1.6

4.3 結論

以 C18 固相吸附法吸附模擬海水中有機錫，再以 acetonitrile 為流洗液萃取的方法可以得到一不錯且穩定的回收率。本方法可取代原來以酸化甲醇進行流洗的方法。且藉由 PFPD 可以有效減少來自碳氫與硫化物的干擾。目前正針對真實樣品進行評估。

五、計畫成果自評

本計劃執行至目前大致與原計劃相符。所得成果，經後續工作完成後，將可以投稿於相關期刊。

六、參考文獻

- [1] K. Fent. Crit Rev. Toxicol.,1996, 261.
- [2] 洪楚璋，第一屆環境荷爾蒙與持久性有機污染物研討會論文集., 台北, 32(2000).
- [3] J.M. Ombaba., E.F. Barry. J. Chromatogr A.1992,598, 97.
- [4] D.J. Hannah, T.L. Page, L. Pickston., J.A. Taucher. Bull Environ. Contam. Toxicol., 1989, 43, 22
- [5] J.A. Stao, U.A.T. Brinkman., W.P. Cofino. Appl. Organomet Chem.,1994, 8, 577.
- [6] S. Cheskis, E. Atar., A. Amirav. Anal. Chem.,1993 ,65,539.
- [7] A. Amirav., H. Jing. Anal. Chem.,1995 ,65, 3305.

附件：封面格式

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

以固相吸附萃取與氣相層析儀/脈衝式火焰光度偵測器測定海水中有機錫之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2113-M-041-004

執行期間：90年08月01日至91年07月31日

計畫主持人：林維炤

共同主持人：王翠霜

計畫參與人員：陳威廷

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：嘉南藥理科技大學化妝品應用管理系

中華民國 91 年 10 月 31 日