

國立交通大學
應用化學研究所
碩士論文

利用毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀
分析三有機錫化合物

Speciation analysis of triorganotin compounds by capillary
electrophoresis - inductively coupled plasma-mass spectrometry

研究生：呂健瑋

指導教授：謝有容 博士

中華民國九十三年七月

利用毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀

分析三有機錫化合物

Speciation analysis of triorganotin compounds by capillary
electrophoresis - inductively coupled plasma-mass spectrometry

研究生：呂健瑋

Student : Chien-Wei Lu

指導教授：謝有容

Advisor : You-Zung Hsieh



A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of The Requirements

For The Degree of Master of Science

In

Applied Chemistry

July 2004

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十三年七月

利用毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀分析 三有機錫化合物

研究生：呂健璋 指導教授：謝有容 博士

國立交通大學應用化學研究所碩士班

摘 要

利用毛細管電泳 (Capillary Electrophoresis) 做為樣品分離之機制、在分析化學中已經廣泛被運用，其優點為相對於氣相層析 (Gas-Chromatography) 與液相層析 (Liquid Chromatography) 之較高的理論版數，使其於分析時間上有極佳的優勢，常用於生化樣品與一般環境樣品；高解析感應耦合電漿質譜儀 (High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer)，除具備一般感應耦合電漿質譜儀低偵測極限 (ppb~ppt) 的優點外，因為高解析度的關係，使其更對一般受複合原子干擾之元素，可有效的偵測。

有機錫 (organotin) 普遍地應用於農業及工業上，包括船底防污漆、農藥殺蟲劑與 PVC 安定劑等，其具有高毒性，而毒性大小因有機取代基之性質和數目而不同。有機錫對生態環境的污染非常嚴重，實有深入研究及探討之必要性。

本實驗室主要是將毛細管電泳與感應耦合電漿質譜儀串聯，首先進行一系列串聯界面的參數探討，並藉由調整輔助溶液擺放之高度和毛細管伸入 PEEK 管之深度適度地控制吸取效應，以得到最佳之分離效果。接著利用毛細管電泳對於 5 個三有機錫化合物本身不同之荷質比進行分離，再以感應耦合電漿質譜儀定量，在最佳之串聯界面參數下，以 pH 4.6/100 mM 醋酸/醋酸銨緩衝溶液、分離電壓 20 kV 可於 6

分鐘分離 5 個三有機錫標準品；遷移時間之相對標準偏差低於 1.76%，波峰之積分面積的相對標準偏差低於 2.68%，證實實驗方法之再現性良好；而偵測極限則由 1.79 到 9.68 nM。真實樣品部份，嘗試分析南寮漁港之海水中的有機錫化合物。



Speciation analysis of triorganotin compounds by capillary electrophoresis - inductively coupled plasma-mass spectrometry

student : Chien-Wei Lu

Advisor : Dr. You-Zung Hsieh

Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

Capillary Electrophoresis (CE) has been widely used in separated chemistry because of its higher number of theoretical plates than Gas Chromatography and Liquid Chromatography. The high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometer (HR-ICP-MS) takes advantages than traditional quadrupole ICP-MS in interference free determination of almost the whole periodic table in almost every matrix and lower detection limit (ppt). Some elements are significant interference by polyatomic ions and cannot be tested without using high mass resolution. The CE and HR-ICP-MS are complementary. But how to hyphenated the two instruments finely is critical point of the research.

Organotin compounds (OTs) have extensively been used as antifouling agent in ship paints and as fungicides in agriculture and stabilizers in plastic industry over the past years. Speciation is of major interest in OTs analysis, since toxicity is strongly dependent on the species. In order to understand their biological effects and estimate their environmental influences, there is a need for the development and improvement of analytical techniques capable of determining OTs in both aqueous,

environmental and biological samples.

Our laboratory hyphenated CE and HR-ICP/MS and discussed some parameters of the system. Then, Using the CE to separate the triorganotin compounds, and discussed some analysis parameters, then determined the amounts of tin in HR-ICP-MS for different standards. Five kinds of triorganotin compounds were successfully separated by using a pH 4.6-100 mM acetate buffer within 6 minutes. Reproducibility of migration time and peak area was better than 1.76 and 2.68%, respectively. The limits of detection for various triorganotin compounds were in the range of 1.79-9.68 nM based on peak area. Samples of seawater were analyzed with the CE-ICP/MS combination.



致謝

猶記著，與實驗室的邂逅是由手動電泳開始，接著一路由 P/ACE 5000、晶片電泳、金奈米粒子、MDQ、毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀走來，轉眼間，兩年多采多姿的碩士生涯已倏然來到尾聲。曾幾何時，一個懵懂的大學生已自交大研究所修業完成，即將邁入人生的另一段旅程，亦即將面臨人生更大的挑戰。

攻讀碩士期間，接觸了分析化學領域之大千世界，獲得許多知識，而要感謝的人很多，其中最要感謝業師 有容博士的提攜栽培，於實驗方面耐心的指導，以及待人處事上的諄諄教誨，老師一以貫之的研究精神令學生於邏輯思考上有極大的啟發，對於老師的用心，學生在此致上最誠摯的謝意。

感謝口試委員楊末雄老師、余艇老師和黃承文老師，對於學生之實驗不吝指教，使論文趨於完善，而老師們獨到的見解亦使學生茅塞頓開，實是受益匪淺；特別感謝黃老師大方提供有機錫標準品，使實驗得以順利完成。

感謝國科會經費支助，計畫代號 NSC 92-2113-M-009-031、NSC 91-2113-M-009-025。

煥毅學長的博學多聞令人讚嘆，多蒙學長於實驗方面的指導，使串聯界面能順利完成；佳兒、育錚學姊，教導實驗技巧、儀器操作，多次愉快的出遊令人回味無窮；元謙、義芳和培原學長於晶片電泳之傳承，以及處事之道的分享；上雯、淑慧和瑜臻學姐於生活上的照顧；冠宏、書銘、厚德、彥鵬、揚中、照瀚、恩瑋、凱奇、創弘、志豪、志強、建源、大師兄和豪智學長，大伙聚在一起或者討論實驗、或者打球聊天的日子實在痛快；遠在他鄉的大學同學們雖不常聚首，但 msn 讓我們拉近了距離；秀麗、瓊葦和瑜婷，幫忙論文的校稿工作，有勞妳們了；裘老師、黃老師以及陳老師實驗室之各位學長姐和同學

們在實驗方面的大力幫忙；德祥、宗祐、憶涵、博群、智弘，老友相聚時吃喝玩樂，真的很愜意；赤兔壘球隊的隊友們，週六是我們快樂的運動天；育彰，雖然相處時間很短，謝謝妳的體諒與包容；沒有你們這群良師益友的陪伴，這一路將會走的很辛苦、很孤獨，健瑋在此由衷地感謝你們，更希望能友誼長存。

最後，要感謝我敬愛的家人們，老爸、老媽和老哥還有準大嫂瀾君，多年來生活上無微不至的照顧，無時無刻地在背後默默的支持；親愛的阿公、阿媽雖然已過世，阿狗仔永遠記著您們的疼惜；外公、外婆的關愛，永誌難忘，外婆，我這輩子都忘不了您曾經帶我去關渡玩；眾位叔叔、伯伯、姑姑和嬭嬭的支持與鼓勵以及諸位舅舅、舅媽、阿姨、姨丈的疼愛與教誨，健瑋謹記在心；還有從小玩到大的堂兄弟姊妹和表兄弟姊妹們，謝謝你們豐富了我的人生。

能夠順利的取得碩士學位，心中除了感謝之外還是感謝，健瑋僅以此碩士論文獻給所有關心我的師長、親友以及同學們，願心中的喜悅與你們共同分享。



目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
致謝	V
目錄	VII
表目錄	X
圖目錄	XI
一、緒論	1
1.1 毛細管電泳之簡介	1
1.2 感應耦合電漿質譜儀之簡介	3
1.2.1 前言	3
1.2.2 原理	4
1.2.2.1 樣品輸入裝置	4
1.2.2.2 離子源	6
1.2.2.3 質量分析器	8
1.2.2.4 偵測器	10
1.2.3 特性	11
1.2.4 干擾	12
1.2.4.1 基質效應	12
1.2.4.2 質譜性干擾	13
1.3 毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀之簡介	15
1.3.1 前言	15
1.3.2 輔助溶液	16
1.3.3 轉接器	18
1.3.4 霧化器的選擇	19
1.4 有機錫化合物之簡介	22

1.4.1	前言	22
1.4.2	有機錫化合物	23
1.4.3	毒性	24
1.4.4	分析方法	24
1.4.5	真實樣品部份	26
二、	實驗部份	52
2.1	儀器設備	52
2.1.1	毛細管電泳部份	52
2.1.2	感應耦合電漿質譜儀部份	52
2.1.3	界面部份	52
2.1.4	純水系統	53
2.1.5	數據處理部份	53
2.2	藥品	54
2.3	藥品配製	55
2.3.1	緩衝溶液	55
2.3.2	標準品	55
2.4	實驗規劃	57
2.4.1	感應耦合電漿質譜儀之儀器參數設定	57
2.4.2	串聯界面參數探討部份	57
2.4.3	以毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀分析 三有機錫化合物	59
三、	結果與討論	68
3.1	感應耦合電漿質譜儀之儀器參數設定	68
3.2	串聯界面參數探討部份	69
3.2.1	電漿功率	69
3.2.2	霧化器的選擇	70
3.2.3	轉接器的選擇	70



3.2.4 輔助溶液種類之選擇	70
3.2.5 輔助溶液擺放高度之探討	71
3.2.6 霧化器吸取管長度之探討	72
3.2.7 毛細管伸入深度之探討	72
3.2.8 界面參數之最佳化條件	73
3.3 以毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀分析 三有機錫化合物之探討	74
3.3.1 電漿功率	75
3.3.2 緩衝溶液之 pH 值的探討	75
3.3.3 緩衝溶液之離子濃度的探討	77
3.3.4 毛細管伸入深度之探討	77
3.3.5 分析 5 個三有機錫化合物之最佳化條件	78
3.3.6 檢量線	78
3.3.7 偵測極限之探討	79
3.3.8 真實樣品之分析	79
四、結論	105
五、參考資料	106

表目錄

Table 1.1	Scan mode of the double focusing mass spectrometer.	29
Table 1.2	Interferences occur from gas or matrix.	30
Table 1.3	Interferences occur from inorganic acids.	30
Table 1.4	Comparison of nebulizers used in CE-ICP/MS applications.	31
Table 1.5	Applications of CE-ICP/MS in elemental speciation analysis.	32
Table 1.5 (continued)	Applications of CE-ICP/MS in elemental speciation analysis.	33
Table 1.6	Agriculture and industrial applications of organotin compounds.	34
Table 2.1	The prescription of acetate buffer.	62
Table 2.2	Plasma parameters.	63
Table 2.3	Fixed parameters in discussing the setup conditions of the CE-ICP/MS interface.	64
Table 2.4	Fixed parameters in discussing the conditions of determining the triorganotins by CE-ICP/MS.	65
Table 3.1	Comparisons of two cross unions with different thru-hole.	81
Table 3.2	The optimized conditions of CE-ICP/MS interface.	81
Table 3.3	The optimized conditions of determining triorganotins by CE-ICP/MS.	82
Table 3.4	Regression equation and R^2 of the 5 triorganotins.	83
Table 3.5	Average migration, reproducibilities of migration time and peak area, and the detection limits of 5 triorganotins.	84

圖目錄

Fig. 1.1	Velocities in the presence of electroosmotic flow. The length of the arrow next to an ion indicates the magnitude of its velocity; the direction of the arrow indicates the direction of motion. The negative electrode would be to the right, and the positive electrode to the left of this section of solution.	35
Fig. 1.2	Schematic of a capillary electrophoresis system.	36
Fig. 1.3	Schematic of an ICP/MS system. Dotted lines show introduction of gaseous samples; solid lines show introduction of liquid samples.	37
Fig. 1.4	Different types of nebulizers.	38
Fig. 1.5	Schematic diagram of a direct injection nebulizer (DIN).	38
Fig. 1.6	Schematic diagram of a spray chamber.	39
Fig. 1.7	Schematic of ICP torch, gas flow and the induced magnetic field.	40
Fig. 1.8	Calculated values for degree of ionization (%) of M^+ and M^{2+} at $T_i = 7500$ K, $n_e = 1 \times 10^{15}$ cm ³ .	41
Fig. 1.9	Ionization efficiency of elements at 6680 K.	42
Fig. 1.10	Nier-Johnson design of a double-focusing mass spectrometer.	43
Fig. 1.11	Schematic diagram of a reverse Nier Johnson geometry double focusing mass analyzer.	44
Fig. 1.12	A typical tee union interface. The outlet of the CE capillary is taken out of the system and threaded through the collinear ends of the cross and it is tightly sealed with the ferrules. The other arms of the tee are connected to a tube for the make-up solution and to a platinum electrode. An alligator clip is used to connect the platinum electrode at the tee interface to the power supply, thus providing a complete electrical circuit by conduction through the make-up solution to the tip of the CE capillary.	45
Fig. 1.13	Diagram of interface between the electrophoresis capillary and the concentric, pneumatic nebulizer was designed by	

	Olesik et al.	46
Fig. 1.14	Detailed view of the CE-nebulizer interface was designed by Lu et al.	46
Fig. 1.15	Schematic diagram of the CE-ICP interface was designed by Deng et al.	47
Fig. 1.16	Schematic diagram of the CE-ICP interface was designed by Lee et al.	47
Fig. 1.17	Diagram of interface between the electrophoresis capillary and the concentric, pneumatic nebulizer for CE-ICP/MS was designed by Olesik et al. Insets show position of end of capillary inside nebulizer for HEN and SB-30-A3 nebulizer.	48
Fig. 1.18	Diagram of interface for coupling capillary electrophoresis to inductively coupled plasma spectrometry was designed by Mei et al.	48
Fig. 1.19	Block diagram of the CE-ICP/MS was designed by Liu et al.	49
Fig. 1.20	Diagram of the CE-ICP/MS interface with ultrasonic nebulizer was designed by Lu et al.	49
Fig. 1.21	CE-ICP/MS schematic was designed by Day et al.	50
Fig. 1.22	Diagram of a CE-ICP/MS system using the HECFMN interface was designed by Li et al.	50
Fig. 1.23	Schematic diagram of CE-ICP/MS interface was designed by Sonke et al.	51
Fig. 1.24	CETAC Technologies – CE-100 capillary electrophoresis interface.	51
Fig. 2.1	Schematic diagram of CE-ICP/MS with introducing the make-up solution by self-aspiration and hydrostatic pressure was designed by Hsieh's Lab.	66
Fig. 2.2	Schematic diagram of CE-ICP/MS with introducing the make-up solution by peristaltic pump was designed by Hsieh's Lab.	67
Fig. 3.1	Effects of RF power on the intensity of ^{32}S .	84
Fig. 3.2	Electropherogram of DMSO with different thru-hole of cross union as (a) 1.25 mm and (b) 0.5 mm respectively. Other conditions are the same as those in Table 2.3.	85

Fig. 3.3	Electropherogram of DMSO with different height of the make-up solution as (a) +5; (b) 0; (c) -5 cm, respectively. Other conditions are the same as those in Table 2.3.	86
Fig. 3.4	Effects of the height of make-up solution on the migration time of DMSO.	87
Fig. 3.5	Electropherogram of DMSO with different tubing length as (a) 80; (b) 40; (c) 20; (d) 10; (e) 5 cm, respectively. Other conditions are the same as those in Table 2.3.	88
Fig. 3.6	Effects of tubing length on the (a) migration time and (b) the half-width of DMSO. Other conditions are the same as those in Table 2.3.	89
Fig. 3.7	Electropherogram of DMSO with different depth of the capillary inserting into the PEEK tubing as (a) 9; (b) 6;(c) 3; (d) 1; (e) 0 cm, respectively. Other conditions are the same as those in Table 2.3.	90
Fig. 3.8	Effects of the depth of the capillary inserting into the PEEK tubing on the half-width of DMSO.	91
Fig. 3.9	Electropherogram of triorganotins and DMSO with the height of make-up solution 15 cm. The bold solid arrow means the initial of determining ³² S instead of ¹²⁰ Sn. Other conditions are the same as those in Table 2.4.	92
Fig. 3.10	Schematic diagram of introduction of make-up solution by peristaltic pump was designed by Hsieh's lab.	93
Fig. 3.11	Effects of RF power on the intensity of ¹²⁰ Sn.	94
Fig. 3.12	Effects of pH value of acetate buffer on the separation of triorganotins and DMSO; (a) pH 5; (b) pH 4.6;(c) pH 4; (d) pH 3.6, respectively. The bold solid arrow means the initial of determining ³² S instead of ¹²⁰ Sn. Other conditions are the same as those in Table 2.4.	95
Fig. 3.13	The relationship of electrophoretic mobility of the triorganotins versus the pH value of the acetate buffer.	96
Fig. 3.14	Effects of ion concentration of acetate buffer on the separation of triorganotins and DMSO; (a) 125; (b) 100;(c) 75; (d) 50 mM, respectively. The bold solid arrow means the initial of determining ³² S instead of ¹²⁰ Sn. Other conditions are the same as those in Table 2.4.	97

Fig. 3.15	The relationship of electrophoretic mobility of the triorganotins versus the ion concentration of the acetate buffer.	98
Fig. 3.16	Effects of the depth of the capillary inserting into the PEEK tubing on the separation of triorganotins and DMSO; (a) 9; (b) 6;(c) 3 cm, respectively. Other conditions are the same as those in Table 2.4.	99
Fig. 3.17	Electropherogram of a standard mixture of 5 triorganotins with the optimized conditions of CE-ICP/MS as in Table 3.3.	100
Fig. 3.18	Electropherogram of triorganotins at different concentration. The concentration of TMT, TET, TPT and TBT, TPhT are: (a) 0.05 and 0.25; (b) 0.1 and 0.5; (c) 0.25 and 1.25; (d) 0.5 and 2.5; (e) 1 and 5 μM ; respectively. Other conditions are the same as those in Table 3.3.	101
Fig. 3.19	Obtaining a calibration curve for the determination of 5 triorganotins with the optimized conditions shown as those in Table 3.3.	102
Fig. 3.20	The study of reproducibilities of CE-ICP/MS with the optimized conditions shown as in Table 3.3.	103
Fig. 3.21	Electropherogram of the sea water from Nan-Lieu Harbor: (a) unspiked sample ; (b) the sample spiked TMT, TET, TPT 0.1 μM and TBT, TPhT 0.5 μM . Other conditions are the same as those in Table 3.3.	104

一、緒論

1.1 毛細管電泳的簡介

1981年，Jorgenson 與 Lukacs 以內徑 75 μm 的毛細管利用高電場進行一系列胺基酸的電泳分離，開啟了毛細管電泳 (capillary electrophoresis) 的應用時代，並在此後二十年迅速發展成一高效率的層析分離技術[1]。

毛細管電泳分離的原理，簡單的說是利用分析物在緩衝溶液中解離成帶不同電性、電荷數之離子，在外加電場的作用下，藉由電滲流帶動，再依各分析物本身不同之電泳速率形成不同的移動速度而達到分離的目的，如圖 1.1 所示。毛細管電泳的儀器裝置由高電壓供應器、白金電極、毛細管、緩衝溶液、偵測器和訊號處理器等部份組成，如圖 1.2 所示。實驗操作時，先將待測物以壓力注入法、電壓注入法或虹吸法注入毛細管，再將毛細管兩端分別插入緩衝溶液槽中，接著開啟高電壓供應器，此時同在緩衝溶液槽中的白金電極給予毛細管兩端一正一負的電位差，使毛細管中的分析物可依本身之帶電性產生移動，電滲流則會趨使所有分析物依序向負極移動，並通過偵測窗口，最後訊號處理器再將偵測到的訊號處理成電泳層析圖。

毛細管電泳最常使用的兩種分離模式分別為毛細管區帶電泳 (capillary zone electrophoresis, CZE) 和微胞電動層析 (micellar electrokinetic chromatography, MEKC)。毛細管區帶電泳是毛細管電泳中最基本的分離模式，只需在毛細管中注入緩衝溶液，分析物會因電性及荷質比不同而分離，但若為中性分析物由於移動速度和電滲流一致，則無法以此法達到分離的效果。微胞電動層析是在 1984 年由 Terabe[3][4]提出，是一能同時分離中性和帶電性分析物的電泳技術。當界面活性劑在緩衝溶液中的濃度大於臨界微胞濃度 (critical

micelle concentration, CMC) 時，其單體便會形成微胞。微胞的內部為疏水性，因此分析物會依據本身親水性或疏水性之強弱差異，與溶液中之微胞產生分配 (partition) 作用，藉此造成分析物移動率的差異而分離。界面活性劑的種類繁多，包括陽離子型、陰離子型、兩性離子型和非離子型等，可視分析目的而選用不同的界面活性劑。

分析速度快、樣品和溶劑用量小、分離效率佳和理論板數高是毛細管電泳的優點所在，故其應用層面相當廣泛，涵蓋了食品、藥物和環境檢測以及生化醫學等領域，小由無機金屬離子大到蛋白質、醣類或核醣核酸這類巨大的生化分子都可利用毛細管電泳進行定性、定量分析[2]。



1.2 感應耦合電漿質譜儀之簡介

1.2.1 前言

一般來說，質譜儀主要的應用在於決定分子量與分子結構，是一種對分子進行定性和定量分析的重要工具。不過，在質譜儀發展之初，則是用於元素分析，化學家們用以定出自然界中各種元素之同位素的精確質量。一直以來，質譜儀欠缺一種有效、穩定又簡便的原子游離方法，因此在元素分析方面之應用有限。

感應耦合電漿 (inductively coupled plasma, ICP) 在 1960 年代開始應用於元素發射光譜的偵測，對於許多元素的分析都有良好的效果 [5]。在 1978 年，Houk 等人首先將感應耦合氫電漿經由離子萃取 (ion extraction) 介面與四極柱質譜儀連接，並測得數種金屬及其氧化物離子，偵測極限可達 ppb 等級 [6]。自此之後的十餘年內，感應耦合電漿質譜儀 (inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) 已快速地發展成為微量無機元素分析領域中最重要的技術之一，且商品化的儀器也隨之在 1980 年代後期上市。感應耦合電漿質譜儀之所以能發展的如此迅速、蓬勃，主要是因為其具有許多優點，包括：可同時對多元素進行偵測、對多數元素有很低的偵測極限 (ppq 等級)、質譜圖較簡單、可直接對同位素進行定性及定量分析以及較輕微的光譜干擾。

以下就感應耦合電漿質譜儀的原理、特性以及干擾等方面作簡單的介紹。

1.2.2 原理

感應耦合電漿質譜儀最常用於液態樣品分析，樣品首先經由霧化器霧化成氣溶膠 (aerosol)，接著由氬氣帶入在大氣壓力下操作的感應耦合電漿中，於高溫的電漿環境下氣化、原子化及離子化。伴隨著一束氬氣的離子經由取樣器 (sampling cone) 被抽入真空系統，形成超音速的噴出物 (supersonic jet)，接著再度因為壓力差而通過削減器 (skimmer cone)，之後，藉由一系列的離子透鏡 (ion lens) 收集、聚焦和傳送離子束進入質量分析器中偵測，經由不同種類的質量分析器選擇特定質荷比 (m/z) 之離子，最後進入偵測器定量。感應耦合電漿質譜儀的基本構造如圖 1.3 所示[7]，由於儀器中之分析流程主要分為樣品輸入裝置、離子源、質量分析器 (mass filter)、偵測器等四個部分，以下就此四個部分及其功能作如下說明。

1.2.2.1 樣品輸入裝置

為了因應感應耦合電漿質譜儀不同的需要，研究者設計了各種不同樣品輸入裝置，以針對液、固、氣態樣品進行分析，本研究主要為液態樣品，一般以霧化器作為樣品輸入裝置。常見的液態樣品霧化器有氣動式霧化器 (pneumatic nebulizer)、超音波霧化器 (ultrasonic nebulizer)、微同軸式霧化器 (microconcentric nebulizer, MCN)[8]和直接注入霧化器 (direct injection nebulizer, DIN)[9]等，如圖 1.4、圖 1.5 所示。

a. 氣動式霧化器

其原理為利用白努力 (Bernoulli) 定律，將液體以高速氣流吹散成小顆粒的霧滴，接著經過一噴灑腔 (spray chamber, 如圖

1.6 所示) 排除過大的液滴，再由氫氣帶入電漿焰炬中。根據氣體和液體管路配置的不同，分為同軸式 (concentric) 和交叉式 (cross flow) 兩種，不過在霧化效果上無太大差異。受到霧化所使用的氣體流速影響，這類霧化器的霧化效果並不好，樣品傳送效率 (transport efficiency) 僅約 3~5%。但是，價格便宜、結構簡單、操作容易是其優點，所以目前仍然廣泛地被使用。

b. 超音波霧化器

其原理為利用超音波頻率震動的膜片，當液態樣品流過時，將其震為大小相當均勻的霧滴，由於超音波霧化器是一種具有較高霧化效率的霧化器 (約 30%)，可能會超過電漿對樣品輸入量的承受範圍，所以此時要先將霧滴導入去溶劑系統 (desolvation system)，使溶劑揮發而降低電漿的負荷，最後再送入電漿焰炬中。因為霧化效率較高，所以傳送效率也相對較高，因此有利於降低分析物之偵測極限。

c. 微同軸式霧化器

微同軸式霧化器也是屬於氣動式霧化器的一種，原理主要是利用幫浦於低流速下 (10 ~ 100 $\mu\text{L}/\text{min}$)，將液態樣品送入內徑極小的毛細管中，在毛細管出口端與平行方向高速的氫氣進行交互作用，使樣品形成小顆粒的霧滴，接著進入噴灑腔篩選顆粒，再導入電漿焰炬中。同樣屬於高效率的霧化器，相較於直接注入霧化器，微同軸式霧化器價格較便宜、拆裝容易且操作簡單，並具有低樣品消耗量、高傳送效率以及抗氫氟酸等優點，因此目前廣泛地被應用在微量分析實驗中。

d. 直接注入霧化器

直接注入霧化器基本上是一個微小的同軸氣動式霧化器，樣品輸入管不需經過噴灑腔及氣溶膠的傳送，可直接伸入電漿焰炬中。由於只能忍受的較低的樣品流速 ($<0.1 \text{ mL/min}$)，因此在偵測極限上並無優勢存在。不過，具有高霧化效率 (接近 100%) 及可容忍高含量的有機溶劑樣品是其優點。

1.2.2.2 離子源

電漿是含有相當濃度之離子和電子之可導電的氣態混合物 (感應耦合電漿通常由氬氣形成)，因含帶電粒子，所以很容易和磁場作用，如果磁場隨著時間改變，則可與電漿產生感應耦合的現象，而感應耦合電漿就是利用這種性質設計出來的高溫焰炬。

圖 1.7 為產生感應耦合電漿的焰炬 (torch) 結構圖[10]。焰炬由耐高溫的三層同心石英管製成，氬氣分別由石英管下端輸入。最外層石英管輸入的氬氣稱為冷卻氣流或電漿氣流 (coolant or plasma gas flow)，其以切線方式，沿螺旋路徑前進，流量約為 15 L/min ，主要有冷卻管壁及使電漿穩定在石英管中央產生這兩個功用。通過中層的氬氣稱為輔助氣流或中間氣流 (auxiliary or intermediate gas flow)，流量為 1 L/min ，其功能為避免樣品輸入管 (sample injection tube) 過熱和調整電漿之取樣位置。最內層的是樣品輸入管，在此氬氣流將已霧化之樣品載送進入電漿。在石英管上方開口處纏繞感應線圈 (load coil)，線圈連接到高頻率的無線電產生器 (radio-frequency generator)。線圈通入電流後，線圈周圍會產生感應磁場 (頻率與線圈相同，方向與線圈垂直)，此時便以 Tesla coil 模式放電，使石英管內的氬氣游離而引發電子及離子作為種子 (seed)，接著感應電場使這些帶電粒子快速運動且在石英管內產生渦電流 (eddy

current) 。由於磁場方向與強度隨著時間而改變，帶電粒子亦隨之不斷作加速運動，當這些加速中的帶電粒子與其他中性氫原子碰撞時，會將能量轉移到這些氫粒子上，因而促使中性氫原子游離化而產生更多的氫離子與電子。這個過程迅速且反覆進行，大量的氫原子被游離而形成含高密度電子的高溫電漿 (9000~10000 K) 。最後，經由樣品輸入管，樣品被導入在溫度均勻的高溫電漿中進行氣化、原子化和游離化。

由樣品原子在電漿中被游離的程度可評斷感應耦合電漿是否為一個良好的離子源。由於樣品原子只佔了電漿總原子數的百萬分之一(或更少)，因此樣品原子游離的程度就決定於電漿的主成分 (Ar、H、O、電子) 和樣品原子的游離常數及分配函數。Houk 和 Thompson 於 1988 年，利用 Saha 方程式 (式 1) 計算出週期表大部分元素在感應耦合電漿環境下的游離程度[11]，如圖 1.8、圖 1.9 所示。

$$\log K = \frac{3}{2} \log T_{ion} - 5040 \frac{IE}{T_{ion}} + \log \frac{Z^+}{Z} + 15.684 \dots \text{式 1}$$

其中： Z^+ : 離子的分配函數

Z : 原子的分配函數

IE : 元素的游離能 (eV)

T_{ion} : 離子溫度

K : 元素的游離平衡常數， $K = \frac{n_M^+ \cdot n_e^-}{n_M}$ ， n_M 、 n_M^+ 、 n_e^- ，

分別代表電漿中元素的原子、離子和電子密度

從圖上可看出，除了一些第二游離能較低的元素 (鹼土及稀土元素) 可能形成二價離子，大部分的元素都有相當高程度的一價游離。至於一些非金屬，如 VA、VI A、VII A 及惰性元素，由於需要較高之游離能，所以游離效率不佳，造成靈敏度較差；但相對的，電漿中佔大部分的 Ar、H 和 O 則不至於對樣品離子產生嚴重的干擾，因此感應

耦合電漿是十分理想的無機質譜儀的離子源。

1.2.2.3 質量分析器

離子透鏡並無法對所萃取的離子進行質荷比 (m/z) 之分離，故研究者設計質量分析器作為質量篩選。常見的質量分析器有四極柱質量分析器 (quadrupole mass analyzer)、雙聚焦 (double focusing) 式質量分析器、飛行式 (time of flight, TOF) 質量分析器和傅式轉換離子迴旋共振 (Fourier transform ion cyclotron resonance) 質量分析器。

四極柱質量分析器具有體積小、結構簡單、可進行快速掃描、高傳送率等優點；但是其偵測離子的質荷比 (m/z) 最高僅到 300 左右，且解析度不佳 (約 300)，不過對於一般元素分析的應用上並無大礙，所以仍普遍地被使用於感應耦合電漿質譜儀。雙聚焦 (double focusing) 式質量分析器雖然體積大、掃描速度較慢，但其優異的質量解析能力 (>10000)，可大幅降低同質量光譜干擾的影響。由於感應耦合電漿質譜儀是以元素分析為主，分析質量小於 300 a.m.u.，所以飛行式和傅式轉換離子迴旋共振這兩種質量分析器並沒有明顯的優點。因此，目前應用於感應耦合電漿質譜儀之質量分析器以四極柱式和雙聚焦式為主。而本實驗使用雙聚焦式質量分析器進行質量篩選之工作，故在此對雙聚焦式質譜儀作更進一步的介紹。

雙聚焦質譜儀主要是為了增加單一磁場式質譜儀的解析度而發展出來的，其能提供準確質量以利各離子分子式的判定。雙聚焦式質量分析器主要由一個電場 (E) 和一個磁場 (B) 組成，其排列方式有兩種，分別是正式組態 (電場在前，磁場在後，稱為 EB 型，如圖 1.10 所示) 和反式組態 (磁場在前，電場在後，稱為 BE 型，如圖 1.11 所示)，本實驗所使用的是反式組態的雙聚焦式質量分析器。基本上，這兩種型態皆可應用於高解析度的分析。液態樣品游離化後，離子離開離子

源，雖然經過一系列的離子透鏡聚焦，不過由於分子能量的波茲曼分佈 (Boltzmann distribution) 以及離子源中電場的不均勻性造成移動能量分佈，動能的分散將抵達轉換器 (transducer) 的離子束變寬而導致解析度不佳。經由以下公式的推導可知離子運動之情形：

a. 首先，離子經過離子源後，被施與一加速電壓而得到動能：

$$eV = \frac{1}{2}mv^2 \dots\dots\dots\text{式 2}$$

其中，V：加速電壓

b. 離子受電場之作用力與離心力相等：

$$eE = \frac{mv^2}{r_e} \quad \Rightarrow \quad E = \frac{mv^2}{er_e} \dots\dots\dots\text{式 3}$$

其中，E：電場強度

r_e ：電場之半徑

所以，電場是一個能量過濾器。

c. 離子受電場之作用力與離心力相等：

$$Bev = \frac{mv^2}{r_b} \quad \Rightarrow \quad B = \frac{mv}{er_b} \dots\dots\dots\text{式 4}$$

其中，B：磁場強度

r_b ：磁場之半徑

所以，磁場是一個動量過濾器。

由上述之公式推導可知，利用電場和磁場聚焦可把離子之能量差和方向差減到最小，且藉由選擇電場和磁場的組合可以得到雙聚焦的效果。如圖 1.10 所示，在雙聚焦式質量分析器中，離子束會先通過一靜電分析器 (electrostatic analyzer, ESA)。靜電分析器由兩個光滑

金屬片組成，在其間施加一直流電壓，用來限制離子抵達磁場時之能量到一特定的小範圍。於是，帶有比平均能量大的離子會擊中 ESA 狹縫的上方，然後接地消失；而帶有比平均能量小的離子會擊中 ESA 狹縫的下方而被移除。接著，離子束來到扇形磁場，在磁場作用下離子束會繞一 180、90 或 60 度的圓形路徑運動，其方向性的聚焦發生在如圖 1.10 中沿著聚焦面 d 處；而能量聚焦則是沿著 e 的平面產生。因此，對任何一個特定的加速電壓和磁場強度，只有一種 m/z 被兩次聚焦在 d 和 e 的交叉線上，故將收集狹縫設在此雙聚焦點上。最後，聚焦後的離子束通過狹縫進入偵測器偵測。

一般來說，雙聚焦質譜儀能夠執行的掃描方式可藉由將三個變數(加速電壓、電場強度和磁場強度)中的兩個變數作同步掃描，而這些方法通稱為聯結掃描 (linked scan)，如表 1.1 所示[60]。至於詳細的掃描原理及儀器操作方式，請參考質譜學之工具書，在此不加贅述。[59, 60]



1.2.2.4 偵測器

大部份的感應耦合電漿質譜儀皆採用電子倍增器 (electron multipliers) 作為儀器的偵測器，而電子倍增器提供脈衝 (pulse) 和類比 (analog) 兩種訊號模式。當離子濃度低時，訊號是以脈衝的方式提供計數的功能；反之，當離子濃度高時，離子電流會轉換成頻率的方式產生類比訊號。一般來說，脈衝和類比這兩種模式的訊號，皆可利用電腦程式轉換成單一的線性關係，進而延伸至偵測器的反應範圍。

除了電子倍增器外，尚有其他型式的偵測器可供選擇，例如閃爍計數器(scintillation)。這類型的偵測器是在光電倍增管的窗框上，加裝一覆蓋結晶磷的薄鋁片，當離子打到磷片時，會產生閃爍火花

而被光電倍增管偵測到。雖然此種偵測器的使用期限較長，但是偵測極限的範圍相對比較小。

由於雙聚焦式感應耦合電漿質譜儀的離子是經過一連串彎曲飛行的路徑和狹縫之後才抵達偵測器，所以無需阻光柵即可產生非常低的背景訊號 (<0.2 cps)。理論上，離子束在高電壓場加速之後，所具有的高動能應足以克服空間電荷 (space charge) 效應，經由一連串有效率的聚焦之後，其離子的傳輸效率會比四極式的感應耦合電漿質譜儀高出許多，因此擁有較低的偵測極限。

1.2.3 特性

感應耦合電漿質譜儀具有一般感應耦合電漿儀器所共同的優點：對多數元素而言，可經由單一操作條件而得到最佳的分析結果且能快速的定量以及半定量分析，具有相當廣的線性範圍 (>5 個級數)，能夠很容易地測定高濃度的元素。而在同位素分析的應用方面，隨著感應耦合電漿質譜儀的發展，不但促進了生物醫學上的穩定同位素追蹤研究，同時也提供地質學家判斷樣品之來源及地質歷史，更能利用同位素稀釋法在複雜的基質中進行高精密度的分析。

若將感應耦合電漿質譜儀與感應耦合電漿原子發射光譜儀 (Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES) 作比較：首先，在偵測極限方面，大部分的元素以感應耦合電漿質譜儀偵測可得之最低偵測極限大都比感應耦合電漿原子發射光譜儀低了 2~3 個級數，約至 ppt~ppq 範圍。就圖譜而言，感應耦合電漿質譜儀的質譜圖也較感應耦合電漿原子發射光譜儀的光譜圖簡單許多。這是因為感應耦合電漿質譜儀的質譜訊號主要來自於一價離子，而目前並沒有一個元素能同時擁有十個穩定的同位素存在，且就算不同的元素間產生相同質量數的同位素，也可以很容易地預測並加以校正。此


外，對於 m/z 值超過 82 之分析圖譜的背景相當乾淨，再加上較重的元素的游離效率大致上都可大於 90%，所以感應耦合電漿質譜儀特別有利於重元素的分析。

高靈敏度、低偵測極限、低背景值和具備快速多元素分析以及同位素分析之能力是感應耦合電漿質譜儀最吸引人的特性。

1.2.4 干擾

雖然感應耦合電漿質譜儀具有上述許多優點及擁有相當好的分析功能，但仍有許多因子會對圖譜產生干擾。比較嚴重的干擾問題來自於基質效應 (matrix effect) 和質譜性干擾 (spectroscopic effect)。

1.2.4.1 基質效應



所謂的基質效應是指分析物的靈敏度會因樣品溶液中溶質的濃度不同而改變。過高濃度的基質容易殘留於樣品輸送管路，增加操作清洗的困難和污染其他實驗，嚴重時甚至會沉澱堵塞管路或污染離子透鏡、質量分析器和真空室。而根據文獻記載[12]，當溶液中所含鹽類總濃度超過 1% 時，可能會使分析物的訊號降低 0 ~ 50%。對於各種樣品溶質來說，當其濃度大到某一定值時，都可能會對其它元素造成訊號上的抑制。實驗結果得知，當輕元素在較重的元素基質中測定時 (例如，硼在鈾溶液中)，會有較嚴重的訊號抑制作用；反之，重元素在較輕元素的基質中 (例如，鉛在鈉溶液中)，基質干擾較小。不過，使用感應耦合電漿質譜儀分析高鹽度基質樣品會遭遇另一個更嚴重的問題：在離子萃取過程中，溶解性鹽類有可能會被凝結在取樣器小孔，造成分析訊號漂動 (drift)。所以當樣品鹽度過高時，建議將樣品稀釋 (稀釋至總溶解性固體量低於 0.1%)，或是利用內標準

法、標準添加法或同位素稀釋法抵消此基質效應。

1.2.4.2 質譜性干擾

質譜性干擾可分成同質量素干擾 (isobaric interference) 和多原子離子干擾 (polyatomic interference) 兩大類。前者來自於分析物的同位素和樣品中其他同位素的質量重疊造成；而後者則因於樣品中之共存元素，其在電漿中反應形成複合離子，若此複合離子之質量數與待測元素相近，也會造成干擾，例如氬氣電漿產生的分子離子 ArH^+ 、 ArO^+ 和 Ar_2^+ 會對 K、Ca、Fe 和 Sc 產生干擾，如表 1.2 所示[60]。另外，常用於樣品處理中之無機酸或溶劑亦會產生分子離子的干擾，如表 1.3 所示[60]，例如：使用過濾酸和鹽酸時，會產生 ArCl^+ 會干擾 ^{75}As ，而 ClO^+ 會對 ^{51}V 及 ^{52}Cr 造成干擾；若使用 H_2SO_4 時， SO^+ 和 SO_2^+ 會干擾 ^{48}Ti 和 ^{64}Zn ；而有機溶劑產生的 CO^+ 會造成 ^{28}Si 的干擾。最後一種多原子離子干擾則是來自於金屬氧化物和金屬氫氧化物離子以及二價離子的重疊干擾，例如： Cd 大多數的同位素會和 MoO^+ 和 MoOH^+ 重疊； $^{150}\text{Nd}^{2+}$ 和 $^{150}\text{Sn}^{2+}$ 會干擾 ^{75}As 。

而改善的方法，根據文獻報導[13]，使用較低功率的電漿 (600~700 W) 和較大的霧化器氣體流速 (1.6 L/min)，能減少 Ar^+ 和 ArH^+ 的產生。冷電漿 (cold plasma)[14] 是使用低功率倍數的電漿 (600W)；而遮蔽型感應耦合電漿 (shielded ICP)[15, 16] 則是在交流線圈和電漿焰炬的石英管間套上一接地的金屬管以降低電漿的正電位，都被證實能減少 Ar^+ 、 Ar_2^+ 、 ArH^+ 和 ArO^+ 等離子的產生。而在霧化器氣體中加入少量的氧氣或氮氣 (約數十 $\mu\text{L}/\text{min}$)，可大幅減少 ClO^+ 、 ArO^+ 、 ArCl^+ 和 AR_2^+ 等背景離子。至於其他較簡單的改善方法，例如，選用不受干擾的同位素進行偵測或是採用硝酸來取代鹽酸作為樣品處理，皆可以有效的改善質譜性干擾。另一方面，本實驗所使用

之雙聚焦式的質譜儀，其能提供準確質量 (exact mass) 以利各離子分子式之判定，例如： $m/z = 28.00615$ 是 N_2 ，而不是 CO 等，解析度相當良好，故只需選用適合之解析度進行偵測都能有效地避免質譜性干擾。近年來，學者們更提出於碰撞腔 (collision cell) 中加入氬氣或氫氣或氨氣等碰撞氣體 (collision gas)，使這些氣體與複合離子碰撞而產生誘導解離 (collision induced dissociation, CID) 的現象，破壞複合離子進而降低質譜性干擾。[91, 92]



1.3 毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀

1.3.1 前言

為何要將毛細管電泳與感應耦合電漿質譜儀串聯起來呢？有何優勢存在呢？舉個例子，三價鉻是人體內的必須成分，它能幫助體內胰島素等蛋白質代謝；而六價鉻則是高毒性物種，它很容易穿透細胞膜造成細胞內的組織病變。如果同時將三價鉻和六價鉻直接送進感應耦合電漿質譜儀內偵測，藉由感應耦合電漿的離子化，無論是三價鉻或六價鉻幾乎都會變成帶正一價的鉻離子，於是經由質譜儀定量後，我們只能得到鉻離子總含量，而無法分辨三價鉻及六價鉻的個別含量。因此，假使在感應耦合電漿質譜儀之前串聯毛細管電泳，先將三價鉻與六價鉻做一個簡單的分離，然後再進入質譜儀中偵測，如此一來，就可得知其個別的含量。

1995 年，Olesik 等人最先發表將毛細管電泳與感應耦合電漿質譜儀串聯，進行砷、鉻、錫、鋇等金屬元素的分析並探討其可行性[17]，自此關於連接界面的設計與改良即如雨後春筍般相繼被發表。基本的連接設計圖如圖 1.12 所示[8]，主要有一個轉接器、一瓶輔助溶液 (make-up solution)、接地裝置以及霧化器。Caruso 等人於 2002 年對此項技術做了一個總回顧[8]，文中提到，串聯界面的設計有四個重點：

- a. 分離毛細管需要達成有效的電通路
- b. 氣動式霧化器會產生吸取效應 (suction effect) 造成層流 (laminar flow) 現象，必須將之抵消或者減至最小
- c. 減小區帶變寬 (band broadening) 的現象
- d. 高傳送效率(transport efficiency)

由於有上述四點的顧慮，因此在設計界面時必須考慮周全，以下即針

對輔助溶液、轉接器和霧化器的選擇做詳細的探討。

1.3.2 輔助溶液：

根據 Olesik 等人原先的設計，是在分離毛細管的出口端鍍上一層可導電的銀漆以形成電通路，並藉由控制銀漆的厚度使分離毛細管的外徑與同軸式霧化器的中心管內徑相同，達到緊密結合的目的，如圖 1.13 所示[17]。不過當緩衝溶液中或是分析物中含有會溶解銀漆或是能和銀作用的成分，很容易因為銀漆的掉落而造成污染。Lu 等人在界面中加入輔助溶液解決了這個問題[18]，如圖 1.14 所示。加入輔助溶液有兩個重要的功能，分別是完成電通路和補償氣動式霧化器產生的吸取效應。

由於利用質譜儀連線偵測時，分離毛細管的出口端無法如往常般放置於緩衝溶液中達到電通路，而必須放置在霧化器之前端作進樣之用，所以如何完成有效的電通路是一大問題。在界面中導入輔助溶液後，輔助溶液會和自毛細管流出之電泳液接觸、混合，接著，只要在轉接器上加裝一金屬管或者直接插入白金電極，再藉由鱷魚夾連接至電源供應器之接地端即可形成完整的電通路，如圖 1.12 所示。

一般來說，內徑約 50 μm 之毛細管在電泳中之電滲流的流速大約介於 0.1~0.9 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，然而，無論是商品化或近期發展出的各式高效率、低樣品消耗之霧化器目前最多只能將所需的樣品流速降低至數 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，所以加入輔助溶液可以增加進入霧化器的液體總量，進而維持穩定的霧化效率。另一方面，若選用氣動式霧化器，由於氣動式霧化器是藉由高速氣流所產生的負壓將液體霧化，而此負壓會對液體造成一拉力，並使分離毛細管之兩端出現壓力差，而在毛細管中產生層流現象，不但破壞平板狀的電滲流，更嚴重地影響分離效果，這也就是所謂的吸取效應。在導入輔助溶液後，會形成一種能產生回壓

(back pressure) 的鞘流 (sheath flow) ，藉此抵消由霧化器所產生的負壓。Schaumlöffel 和 Prange 提出，利用一個低呆滯體積 (dead volume) 的噴灑腔以達到流體力學的最佳化，能進一步降低吸取效應，將半高寬減至 4 秒左右[19]；Caruso 等人亦指出吸取效應對毛細管電泳的分離系統有極大的影響，會導致波峰重疊甚至破壞整個分離結果，他們並嘗試將溶膠-凝膠檔板 (sol-gel frit) 置於分離毛細管的進樣端以減小吸取效應，實驗結果成功地得到合理之毛細管電泳分離效率[20]。故為了保持毛細管電泳高解析度的特性以及在極短的分析時間內得到較完美的峰線形狀，必須有效地抑制由霧化器所產生之吸取效應。

輔助溶液可分別藉由自動抽取 (self-aspiration) 或是利用蠕動幫浦 (peristaltic pump) 導入界面，前者流速乃依輔助溶液之黏度而改變；而後者則可直接控制流速。輔助溶液的流速若過低，對吸取效應並沒有抑制作用；反之，若過高，產生的回壓亦有可能過大而影響毛細管分離效果。Kinzer 等人在 1996 年即提出，輔助溶液的流速要越低越好，一方面可將呆滯體積減至最小，也可降低區帶變寬的現象以及改善靈敏度[22]。Day 等人發表藉由調整輔助溶液的流速可將吸取效應抵銷，並在相同之電泳條件下，分別以紫外光偵測器和感應耦合電漿質譜儀作偵測相同分析物，比較兩者所得之層析圖，驗證其抑制吸取效應之成效[21]。至於輔助溶液種類的選擇也是相當重要的，若使用與毛細管電泳中之緩衝溶液不同時，有可能會造成整個分離狀態的改變，例如：在毛細管周圍會產生 pH 梯度或是等電聚焦等現象[8]。

類似 Olesik 等人最初所設計的不使用輔助溶液之界面也相繼地被改良而提出。Taylor 等人在分離毛細管的進樣端施加一負壓，藉此抑制吸取效應，同時比較利用增加輔助溶液流速抑制吸取效應之方法，發現前者雖然所得之分離的解析力較佳，不過要維持霧化器端之電通路是比較困難的部份，所以在使用方面仍然受限制[23]。近來，Deng 和 Chan 利用一修飾的同軸式玻璃霧化器並加裝一細長的吸管尖

(tip) 作為界面，直接將細的白金線纏繞在分離毛細管的出口端達成電通路，同樣也沒有使用輔助溶液，如圖 1.15 所示[24]。

1.3.3 轉接器：

毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀的界面設計上所使用的轉接器常見的有十字型、T 字型和 Y 字型三種型式。

基本上，十字型轉接器和 T 字型轉接器的設計原理是相同的。十字型轉接器有四個開口，分別連接分離毛細管、輔助溶液、白金電極和霧化器進樣管，如圖 1.16 所示[25]。T 字型轉接器則有三個開口，用來連接分離毛細管、輔助溶液和霧化器吸取管，至於接地裝置則如 Lu 等人所設計，可在轉接器和輔助溶液或霧化器之間加裝一不鏽鋼管套，然後利用此不鏽鋼管套接地達到電通路，如圖 1.17[22]和圖 1.14[18]所示。轉接器的材質對於精確的物種分析鑑定也是非常重要的，電泳液流經轉接器時，很有可能受轉接器之材質污染，造成誤判。由於聚醚醚酮 (polyetheretherketone, PEEK) 材質具有優秀的綜合性能，包括抗機械性能佳、可耐高溫以及絕佳的化學抗腐性，所以目前以聚醚醚酮材質所製造的轉接器為主流。綜合以上各點，拆裝方便、密閉效果好且不易產生氣泡以及堅固不易變形等是十字型和 T 字型轉接器所共同擁有的優點。

Mei 等人於 1997 年設計一種較簡便且易於更換的界面裝置，如圖 1.18 所示[26]，利用 Y 字型的石英管分別連接分離毛細管和輔助毛細管以達到電通路，另一端則連接霧化器的進樣管，藉由霧化氣體的流動，將電泳液吸向霧化器。Y 字型轉接器容易拆裝，也不需要將分離毛細管伸入霧化器內，且適用於各種氣動式霧化器；不過，由於 Y 字型轉接器與毛細管連接處僅以鐵氟龍膠帶纏繞固定，使用時容易鬆脫造成密閉效果不佳，是比較美中不足的地方。

1.3.4 霧化器的選擇：

傳送效率雖然是選擇霧化器上主要的考量之一，但是如何解決毛細管流速和霧化器進樣流速的差距也是一大重點所在。氣動式霧化器、直接注入霧化器、超音波霧化器和微同軸式霧化器等商品化霧化器已先後被使用在毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀上，以下簡單地比較其優劣所在。

傳統的同軸、交叉氣動式霧化器，雖然裝置、操作簡單，但其所需的進樣流速範圍在 1~2 mL/min 之間，且傳送效率頗低約 1~2%，所以並不適合與毛細管連接[22, 27, 28]。

Liu 等人於 1995 年首先發表直接注入霧化器連接毛細管的界面設計，如圖 1.19 所示[29]，分離毛細管經由進樣毛細管伸入直接注入霧化器的末端，電泳液和輔助溶液在此處混合，並達到電通路。此法不僅減少了呆滯體積，也同時減小因壓差造成的區帶變寬現象，而傳送效率更趨近於 100%；不過價格昂貴卻是其一大致命傷。Bendahl 等人亦針對以直接注入霧化器作為界面進行一系列參數之研究和探討，在低的樣品吸取速度下 (10~30 $\mu\text{L}/\text{min}$)，對於 ^{82}Se 和 ^{103}Rh 分別可達到 20 和 1 ppt 之偵測極限[30]。

使用超音波霧化器作為連接界面乃始於 1996 年，由 Lu 等人發表，其界面設計圖如圖 1.20 所示[31]。由於超音波霧化器價格頗貴，Kirlew 等人自行設計價格較便宜之霧化器進行完整的串聯界面性質探討，在最佳化條件下，部份陰離子之偵測極限可達到 ppt 等級[32]。超音波霧化器在一般操作下，進樣流速範圍約 0.5~2.5 mL/min，似乎不適用於連接毛細管電泳，但 Tarr 等人發現，當進樣流速低於 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，仍可將樣品霧化[33]；一般來說，傳送效率在進樣流速 1 mL/min 時僅約為 20~30%；但在低進樣流速時幾乎可達 100%。由於超音波霧化器並不需要霧化氣體，所以不會造成吸取效應，因此可減

少區帶變寬的現象，但是背景訊號值相較於氣動式霧化器會較高。

僅需 10~100 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的進樣流速，傳送效率也高達 50%，微同軸式霧化器雖然也是氣動式霧化器的一種，但其效能卻高出傳統的氣動式霧化器甚多，再加上價格適中，因此目前最被廣為使用於連接毛細管的霧化器當屬微同軸霧化器，如圖 1.21 所示[21, 23, 25, 26, 34]。近來，Yanes 等人使用三種微同軸霧化器搭配圓錐形之噴灑腔測試樣品吸取速率與霧化器中氬氣流速之關係，實驗結果發現，樣品吸取速率會隨著氬氣流速之增加而降低，而且以同一個霧化器進行樣品吸取速率之再現性測試結果相當良好，但對於不同之霧化器，即使氬氣流速相同，其樣品吸取速率仍會有明顯的差異。[35]。

基於精益求精的理念，有不少研究者將市售的霧化器、噴灑腔加以改造，甚至自行設計製造，以求提高連接的效能，將呆滯體積減至最小，並有效抑制吸取效應和減少區帶變寬的現象。Li 等人設計了一高效率交叉式霧化器 (High-Efficiency Cross-Flow Micronebulizer, HECFMN)，如圖 1.22 所示，此霧化器所需之進樣流速僅有 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，且傳送效率可大於 95%，非常適合用於串聯毛細管電泳和感應耦合電漿質譜儀，作者以此分析 10 種鏷系元素不僅可達到基線分離，偵測極限更達到 ppt 範圍[36]。Tangen 和 Lund 將市售的微同軸式霧化器 (MCN-100) 自行改良後連接毛細管分析八種地球稀有元素，達到基線分離，理論板數達到 3.6×10^6 (plates/m)[37]；Taylor 等人則是將市售的微同軸式霧化器 (MCN-M2S) 搭配自製的噴灑腔連接毛細管電泳進行金屬酵素之分析，對於所偵測的金屬 ^{114}Cd 、 ^{111}Cd 、 ^{66}Zn 和 ^{64}Zn 之偵測極限分別為 2.09、3.42、8.93 和 9.12 fg[23]。Sonke 等人設計一套自動之流動進樣 (flow injection) 系統，配合簡單的界面設計探討層流現象和噴灑腔之呆滯體積對流動進樣系統之影響，如圖 1.23 所示，實驗結果發現，層流現象主要與毛細管之內徑和分析物本身的擴散係數有關，而層流流速與毛細管之長度僅略有影響，至於噴灑腔之呆滯

體積越大則會使區帶變寬的現象和波峰拖尾的情形越嚴重，因此作者建議使用低呆滯體積之噴灑腔以得到較佳之解析度[38]。Kuczewskoi 等人便是將毛細管接上Micromist AR 30-I-FM02霧化器搭配Cinnabar 之小體積圓錐形噴灑腔完成串聯，用來分析 NpO_2^+ 、 UO_2^+ 、 La_3^+ 和 Th_4^+ ，並以同樣條件分析四種價數之鈾和兩種價數之鏷，偵測極限可達50 ppb[59]。表1.4簡單地比較各種應用於毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀上之霧化器[8]。CETAC公司於2002年更推出商品化之毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀的界面產品，如圖1.24所示[39]。Prange 等人便是以此連接界面進行魚和鹿肝臟中之MLP (metallothionein-like protein) 的物種分析，在儀器的最佳條件，以市售之兔子肝臟中之metallothionein (MT) 作為標準品，其滯留時間之相對標準偏差小於1.9%，而積分面積之相對標準偏差小於16%，並可在10分鐘內有效地將真實樣品分離[40]。表1.5列出截至目前為止，將毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀應用於元素分析上之文獻回顧[8]。

1.4 有機錫化合物的簡介

1.4.1 前言

西元 1852 年,Lowig 合成出第一個有機錫化合物,其後 Frankland 對此更廣泛地加以研究並相繼合成出二碘二乙基錫和四乙基錫等化合物。有機錫化合物是屬於多用途的有機金屬,因此,在 1936 年,有機錫化合物之商品化產品問世後,隨即被大量地應用於農業及工業上,包括:聚氯乙炔之熱穩定劑、防污塗料、抗真菌劑、殺蟲劑和木材防腐劑等,如表 1.6 所示[61]。而全球有機錫化合物之用量逐年攀升,由 1955 年不足 5000 噸到 1986 年的全球每年消耗 35000 噸以上 [62]。

在 1970 年,盛產於英國海岸潮間帶之織紋螺 (*Nucella lapillus*) 出現了母螺長出雄性生殖器的怪現象,而同時間在蘇格蘭和美國東岸亦發現同樣症狀,美國海螺專家 B. S. Smith 稱之為性變異 (imposition of male sex onto females, imposex), 至今,全球已證實約有一百多種海螺患有此症狀。研究發現,由於早期木造船之船底易遭受附著生物的危害,造成航行困難、燃料耗損以及管道內壁局部腐蝕而使船殼破裂等狀況,因此往往在漁船、漁具上塗刷具有抗生物特性之氯化三丁機錫來抑制貝類、軟體生物和藻類的附著,然而氯化三丁機錫與海水接觸後會漸漸地水解釋出,並對海洋生物造成相當大的影響,除了引起母螺型態變異外還會造成蝦蟹的脫殼以及再生能力受挫、生蚶長厚殼導致成熟受阻、牡蠣血液中氧代謝能力變化、海膽授精產生問題和魚類缺氧死亡等。有鑑於此,自 1982 年起,世界各國開始管制並禁用含氯化三丁機錫之塗料[63, 64]。

另一方面,近來,各國的專家學者紛紛提出環境中一些具有類似生物體內雌激素 (Estrogenic) 或抗雄激素 (Antiandrogenic) 作用之

化學物質可能會對人類健康及生態造成危害，統稱其為環境荷爾蒙 (environmental Hormone) 或是外因性內分泌干擾物質 (Endocrine disrupter substance, EDS) ，包括農藥、多氯聯苯、戴奧辛、石油碳氫化合物、金屬鎘、汞和有機錫等。這些干擾生物體內分泌之化學物質除了會模擬天然荷爾蒙而與受體結合，造成身體對荷爾蒙過度作用之外還可能直接刺激抑制內分泌系統造成內分泌失調，因此阻害生物體生殖機能或引發惡性腫瘤，對懷孕期胚胎或成長初期影響頗大[65]。

各種污染物質最後的處理方式大多是排放到水中，有機錫化合物也不例外，水中生物吸收有機錫這類污染物後，不僅對自身產生病變，更將這些物質蓄積在體內，經由生物濃縮作用而影響到整個生態系。人類位於食物鏈的頂端，受到有機錫毒害的程度經過生物不斷地濃縮、蓄積和放大作用，實在不可小覷。更何況有機錫對人體的影響並不在急毒性方面，而是在內分泌方面，嚴重影響到族群的永續發展，因此，持續不斷地研究有機錫化合物是有其必要性的。

1.4.2 有機錫化合物

一般來說，以錫為中心原子，周圍鍵結至少一個烷基或苯基之有機金屬化合物統稱為有機錫化合物。此類化合物中之錫原子大多是以正四價形式存在，化學通式為 R_nSnX_{4-n} ，其中 R 代表烷基或苯基；X 代表陰離子，如：鹵素、-OH、-OR、-SH、-SR' 或 -OOCR' 等；n 則代表 R 之個數，可由一到四個，因此有單有機錫、二有機錫、三有機錫和四有機錫。C-Sn 鍵屬於共價鍵結，在室溫下相當穩定，不過若受紫外光照射或生物分解會逐漸斷裂，最後轉變為無毒性之無機錫形態[66]。

1.4.3 毒性

錫離子對多種生物具有毒性，而當錫與有機取代基化合成有機錫後，所具有的毒性更強。其毒性的大小會隨著周圍所鍵結之有機取代基的種類或數量不同而有所差異，常見的有機取代基有甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、苯基和環己基等。就相同種類的有機取代基而言，數量越多，化合物的毒性越強，形成 $R_3SnX > R_2Sn X_2 > RSnX_3$ 的趨勢；但就相同數量的有機取代基而言，不同種類的有機取代基不僅產生的毒性強弱不同（乙基>甲基>丙基>丁基>苯基>己基>辛基），對不同生物的影響也不同，例如前述的三丁基錫對於魚貝類、軟體動物和菌類的危害特別嚴重、三甲機錫對昆蟲類具有最大活性、三乙基錫則是針對哺乳類產生毒害[67, 68]。

1.4.4 分析方法

在自然界中，有機錫化合物常以不同化學形態存在，其毒性隨著形態不同而改變，且對環境及生物體造成的傷害也不同，因此與其測定污染物中錫的總量，對於不同形態的有機錫化合物進行物種分析、個別定量更為重要也更具研究價值。一般來說，進行物種分析研究需要一套分離技術搭配一個靈敏度高、選擇性佳的偵測器。目前，有機錫化合物的分析技術主要以氣相層析儀 (gas chromatography, GC)、液相層析儀 (liquid chromatography, LC) 或毛細管電泳 (capillary electrophoresis, CE) 搭配各式各樣的偵測器進行定性、定量分析。

a. 氣相層析儀

氣相層析儀雖然具有價格適中、操作簡便、解析度佳等優點，

不過有機錫化合物的揮發性較差，必須經過繁雜的衍生步驟以形成揮發性較高的化合物，方可達到較佳之分離效果。適用於有機錫化合物的偵測器包括：原子吸收光譜 (atomic absorption spectroscopy, AAS) [69]、原子放射偵測法 (atomic emission detection, AED) [70]、微波誘發電漿原子放射偵測法 (microwave induced plasma atomic emission detection, MIP-AED) [71]、火焰光度偵測法 (flame photometric detection, FPD) [72]和感應耦合電漿質譜儀[73]等。Wahlwn 等人分別以 GC-ICP/MS 和 HPLC-ICP/MS 偵測相同之底泥樣品，對兩者加以比較發現，在層析的分離方面，兩者呈相的結果並無太大差異；不過由於 GC-ICP/MS 在積分面積之再現性較佳，故代表對此方法之偵測極限較佳 (0.03 pg, TBT)，較 HPLC-ICP/MS 高了 2 個層級[89]。

b. 液相層析儀

使用液相層析儀分析有機錫化合物，不僅可在室溫下進行，亦不需考慮其低揮發性和熱不穩定性的性質，所以不需要前衍生步驟是一大優點。一般常用陽離子交換管柱或是逆相管柱來分離有機錫化合物，而搭配的偵測器有螢光偵測法 (fluorescence detection) [74]、紫外光偵測法 (Ultra-violet detection) [75]、感應耦合電漿原子發射光譜儀[76]、感應耦合電漿質譜儀[77]和電灑游離質譜法 (electrospray ionization mass spectrometry, ESI-MS) [78]等。Prat 等人對此作了回顧，文中在層析部分比較離子交換層析法、逆相層析法、等離子對層析法，搭配感應耦合電漿質譜儀測試三丁機錫標準品之偵測極限，分別可達到 40、7 和 1.85 pg；而在偵測器部份則比較不同質譜儀對三丁機錫標準品之偵測極限，如電灑質譜 (ESI/MS) 最低可達到 0.012 ng，而大氣壓化學游離質譜則可達到 0.02 ng。儘管液相層析儀可用來分析有機錫化合物，不過仍避免不

了解析度差和分析時間長的缺點，因此並非最佳的選擇。

c. 毛細管電泳

毛細管電泳因具有分離效率高、分離速度快和樣品及溶劑消耗量小等優點，在近年來急速竄起，成為分析領域之一大利器。其線上之偵測方法以紫外光偵測法和螢光偵測法最為常見，然而，有機錫化合物本身大多不具備發光團和螢光性質，所以，一般是以間接偵測的方式進行分析。Trojanowicz 等人以 Benzyltrimethylammonium chloride (BTMA) 作為背景發光團，利用間接紫外光偵測法分析三甲基錫、三乙基錫、三丁基錫和三苯基錫，偵測極限分別為 0.16、0.24、0.29 和 0.009 ppm；實驗中並以液相層析分析相同分析物作比較，結果發現，毛細管電泳法不僅分析時間較短且偵測極限也較低[79]。黃承文老師實驗室在 1996 年以螢光發光團 6-aminoquinoline (6-AQ)，利用間接螢光偵測法分析三甲基錫、三乙基錫、三丙基錫、三丁基錫和三苯基錫，偵測極限分別為 18、17、15、10 和 8 μM [80]；而在 1997 年於緩衝溶液中添加 4-aminopyridine (4-AP) 作為背景發光團並加入 α -CD 分析三甲基錫、二甲基錫、三乙基錫、三丙基錫、三丁基錫、二丁基錫和三苯基錫，偵測極限分別可達到 1.6、10、1.6、1.4、1.2、17 和 1.9 μM [81]。

到目前為止，並未發現以毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀分析有機錫化合物之文獻報導，故本實驗即是以此方法針對有機錫化合物進行定性及定量分析。

1.4.5 真實樣品部份

一般在研究有機錫化合物時，所使用之真實樣品包括了底泥 (sediment)、海水 (seawater)、生物檢體...等。而在分析真實樣品之

前會先經過萃取步驟，常用的萃取方法包含液-液萃取 (liquid-liquid extraction, LLE)、固相萃取法 (solid-phase extraction, SPE) 和固相微萃取法 (solid-phase microextraction, SPME) 等。

a. 液-液萃取法

此萃取法主要是以有機溶劑直接將液態樣品中之分析物萃取出來，雖然原理比較簡單，但非常耗費時間及人力，且必須使用大量的有機溶劑。Wilken 等人即以液-液萃取之前處理方式 (在不同之基質下，萃取之回收率約為 76~94%)，再利用 GC-AAS 分別偵測德國 Elbe river 中之河水、底泥、魚組織和空氣中的有機錫化合物，成果頗為豐碩[84]。Hobo 等人則以 GC-MS 搭配液-液萃取法偵測東京灣之海水中的三丁基錫和三苯基錫，分別測得 8.83 和 1.11 ppt，而萃取之回收率皆在 90%以上[85]。

b. 固相萃取法

固相萃取法是利用各種不同材質之可拋棄式的固相萃取管柱，吸附溶液中之待測物且通過不純物，再以少量之適當溶劑沖提所吸附的待測物，以達到濃縮及純化的目的，雖然耗費時間較短，但卻有樣品基質堵塞管柱之問題。Prat 等人以 C₁₈ 萃取管萃取海水中之有機錫化合物，再以逆相之液相層析法搭配螢光偵測器偵測，最低可測得 ppt 範圍之有機錫化合物，不過萃取之回收率約 68~100%[86]。翌年，Prat 等人更發展出 LLE-SPE 之樣品前處理方法萃取牡蠣組織，再以液相層析法以螢光偵測器偵測，所測得之有機錫化合物約至 $\mu\text{g/g}$ 之層級，但由於萃取的步驟較複雜，回收率僅約七成左右[87]。

c. 固相微萃取法

固相微萃取法主要是使用一段披覆有高分子固定相之纖維 (fiber) 來萃取分析物，集採樣、萃取、濃縮與樣品注入於同一步驟，操作簡單，選擇性佳且萃取效率高。Gac 等人以頂空固相微萃取搭配氣相層析儀並以 PFPD (pulsed flame photometric detection) 偵測有機錫化合物，在 18 分鐘內分離 14 種有機錫化合物，並應用於分析魚和天然水，不僅再現性良好且偵測極限為 0.25~125 ppt[88]。Lespes 等人以 GC-ICP/AAS 分析有機錫化合物並比較液-液層析法和固相微萃取法兩種方法，發現使用液-液萃取法，偵測極限約在 20~80 ppt；但若使用固相微萃取法，偵測極限可達到次 ppt 層級，且再現性較佳[90]。



Table 1.1 Scan mode of the double focusing mass spectrometer. [60]

掃描	定值	質譜儀型式	俗稱
B	E, V	正	子離子
V	B, E	正, 反	母離子 V scan
E, V	$B, \frac{E^2}{V}$	正	子離子
B, E	$V, \frac{B}{E}$	正, 反	子離子 Linked Scan
B, E	$V, \frac{B^2}{E}$	正, 反	母離子 Linked Scan
B, E	$V, \frac{B^2(1-E)}{E^2}$	正, 反	中性丟失 Linked Scan
E	V, B	反	子離子 MIKES
B, E	V, B^2E	反	母離子 Linked Scan
B, E	$V, B^2(1 - \frac{r_e E}{2V})$	反	中性丟失 Linked Scan

Table 1.2 Interferences occur from gas or matrix. [60]

Ion	m/z value	Overlap with	(% natural abundance)
N_2^+	28	$^{28}Si^+$	(92.2)
NO^+	30	$^{30}Si^+$	(3.1)
O_2^+	32	$^{32}S^+$	(95.0)
	34	$^{34}S^+$	(4.2)
ArH^+	39	$^{39}K^+$	(93.3)
	41	$^{41}K^+$	(6.7)
ArO^+	52	$^{52}Cr^+$	(83.8)
	54	$^{54}Cr^+$	(2.4)
	54	$^{54}Fe^+$	(5.8)
	56	$^{56}Fe^+$	(91.7)
	58	$^{58}Ni^+$	(68.1)
Ar_2^+	72	$^{72}Ge^+$	(27.7)
	74	$^{74}Ge^+$	(35.9)
	76	$^{76}Ge^+$	(7.4)
	76	$^{76}Se^+$	(9.4)
	78	$^{78}Se^+$	(23.8)
	80	$^{80}Se^+$	(49.6)

Table 1.3 Interferences occur from inorganic acids. [60]

Acid	Ion	m/z value	Overlap with	(% natural abundance)
HNO_3	ArN^+	54	$^{54}Cr^+$	(2.3)
		54	$^{54}Fe^+$	(5.8)
$HCl \cdot HClO_4$	ClO^+	51	$^{51}V^+$	(99.7)
		53	$^{53}Cr^+$	(9.6)
		75	$^{75}As^+$	(100)
H_2SO_4	SO^+	77	$^{77}Se^+$	(7.6)
		48	$^{48}Ti^+$	(74.0)
		49	$^{49}Ti^+$	(5.5)
	SO_2^+	50	$^{50}Ti^+$	(5.2)
		50	$^{50}Cr^+$	(4.3)
		64	$^{64}Zn^+$	(48.9)
		64	$^{64}Ni^+$	(1.2)
	65	$^{65}Cu^+$	(30.9)	
	66	$^{66}Zn^+$	(27.8)	

Table 1.4 Comparison of nebulizers used in CE-ICP/MS applications. [8]

Nebulizer	Gas flow-rate (L/min)	Sample uptake	Transport efficiency	Reference
Operating at convention flow-rate				
Conventional concentric	Normal 1	0.5~4 ml/min	1~2%	[17, 18, 34]
Cross flow	0.5~1.0	1~3 ml/min	1~4%	[41]
Ultrasonic	0.5~1.5	0.5~2.5 ml/min	20% (1 ml/min), ~100% (low flow)	[31, 32]
Operating at low sample flow				
HEN	1	10~1200 $\mu\text{L}/\text{min}$	10~20%, (50~60% at 11 $\mu\text{L}/\text{min}$)	[22, 42]
DIN	1	100 $\mu\text{L}/\text{min}$	Close to 100%	[29, 30]
DIHEN	0.25	85 $\mu\text{L}/\text{min}$	Close to 100%	[41]
OCN	1	1~2000 $\mu\text{L}/\text{min}$	Close to 100% (lowest flow-rates)	[20, 42, 43]
MCN	1	10~50 $\mu\text{L}/\text{min}$	Close to 50%	[21, 23, 25, 26, 34]
Modified	0.58	5.6 $\mu\text{L}/\text{min}$		[44]
Microconcentric	0.8	1~15 $\mu\text{L}/\text{min}$		[45]
	0.9~1.1	50 or 100 $\mu\text{L}/\text{min}$		[27]
	0.6~1.2	6 $\mu\text{L}/\text{min}$		[46]
		Coaxial sheath flow		
		4 $\mu\text{L}/\text{min}$		[47]

Table 1.5 Applications of CE-ICP/MS in elemental speciation analysis. [8]

Element	Species analyzed	Instrumentation	Reference
As	As(III), As(V), DMA, MMA	Lab built CE, Baird PS-4 ICP/OES	[48]
As	As(III), As(V), DMA, MMA, AsB	Waters Quanta 4000 CE, VG plasma Quad II STE	[21]
As	As(III), As(V), DMA, MMA, AsB, AsC	HP ^{3D} CE, HP 4500 ICP/MS	[34]
As, Se	As(III), As(V), DMA, MMA, AsB, AsC, Se(IV), Se(VI), Selenocystamine, Selenocystine, Selenomethionine	BioFocus 3000 CE, Elan 5000 ICP/MS	[49]
As, Se	As(III), As(V), DMA, MMA, Se(IV), Se(VI)	ISCO 3850 CE, HP 4500 ICP/MS	[29]
As, Se	As(III), As(V), DMA, Se(IV), Se(VI)	ISCO 3850 CE, PlasmaQuad II Turbo(VG Elemental)	[32]
As, Se	As(III), As(V), MMA, DMMA, Se(IV), Se(VI)	Dionex CES-1, Hydride generation, HP 4500 ICP/MS	[50]
As, Se, Sb, Te	As(III), As(V), DMA, MMA, AsB, AsC, Se(IV), Se(VI), PA, Sb(V), Te(IV), Te(VI)	HP ^{3D} CE, Element, Finnigan MAT(SFMS)	[19]
Se	Se(IV), Se(VI), Selenocystamine, GSSeSG, Selenocystine, Selenomethionine	BioFocus 3000 CE, Elan 5000 ICP/MS	[51]
Se	Se(IV), Se(VI), Selenocystamine, Selenocystine, Selenomethionine	Waters Quanta 4000 CE, Elan 6000 ICP/MS	[30]
Cr	Cr(III), Cr(VI)	Brandenburg alpha III 3807(High Voltage Power supply), Elan 5000 ICP/MS	[45]
Cr	Hydrolytic polymerization products of Cr(III)	Spellman CZE-1000R(High Voltage Power supply), Elan 6000 ICP/MS	[52]

Table 1.5 (continued) Applications of CE-ICP/MS in elemental speciation analysis. [8]

Element	Species analyzed	Instrumentation	Reference
Hg	Hg(II), methyl- and ethyl mercury	Unicam crystal 300, HP 4500 Finnigan Mat(DF)	[53]
Hg	Hg(II), methyl- and ethyl mercury	Spellman CZE-1000R(High Voltage Power supply), Elan 5000 ICP/MS	[25]
Au	Au(III)-histidine complexes	Bertan high voltage supply CE, Elan 6000 ICP/MS	[54]
Cd, Zn	Metal complexes with Metallothionein Isoforms I & II	Prince crystal 310 CE, VG plasma Quad(PQ II Turbo Plus)	[23]
I	Iodide, iodate, thyroxine, triiodothyronine	Biofocus 3000(Bio-Rad), Elan 5000 ICP/MS	[55]
Pt	Pt(II), Pt(IV)	Biofocus 3000(Bio-Rad), Elan 5000 ICP/MS	[56]
Co	Cyano, hydroxo, methyl, 5` deoxy-adenosyl cobalamin species and cobinamide dicyanide	Bertan high voltage supply CE, Elan 6000 ICP/MS	[57]
Sb	Sb(III) tartarate, Sb(V), (CH ₃) ₃ Sb ²⁺	Biofocus 3000(Bio-Rad), Elan 5000 ICP/MS	[58]

Table 1.6 Agriculture and industrial applications of organotin compounds. [61]

Application	Function	Organotin compounds
Agricultural chemical	Fungicide	Triphenyltin acetate
	Insecticide	Triphenyltin hydroxide
	Miticide	Tricyclohexyltin hydroxide
	Antifeedant	Fenbutain oxide
Moth proofing of textiles	Insecticide	Triphenyltin chloride
	Antifeedant	Triphenyltin hydroxide
Antifouling paints	Biocide	Triphenyltin chloride
		Triphenyltin fluoride
		Bis(tributyltin) oxide
		Tributyltin chloride
		Tributyltin fluoride
Wood preservation	Fungicides	Bis(tributyltin) oxide
		Tributyltin naphthenate
		Tributyltin phosphate
Material protection (stone, leather, paper, etc.)	Fungicides	Bis(tributyltin) oxide
	Algicide	Tributyltin Benzoate
	Bacteride	
Disinfection	bacteriostat	Tributyltin Benzoate
PVC stabilization	Stabilization against effect of heat and light	Dialkyltin di-isooctylthioglycolate (alkyl = methyl, butyl, octyl)
Polyurethane foams and RTV silicones	Monogeneous catalysis	Dibutyltin diacetate
		Dibutyltin dioctoate
		Dibutyltin dilaurate
Esterification	Monogeneous catalysis	Dibutyltin diacetate Dibutyltin oxide
Poultry management	Anthelminthic	Dibutyltin dilaurate
Glass treatment	Precursor for tin (IV) oxide films on glass	Dimethyltin dichloride
		Methyltin trichloride
		Butyltin trichloride

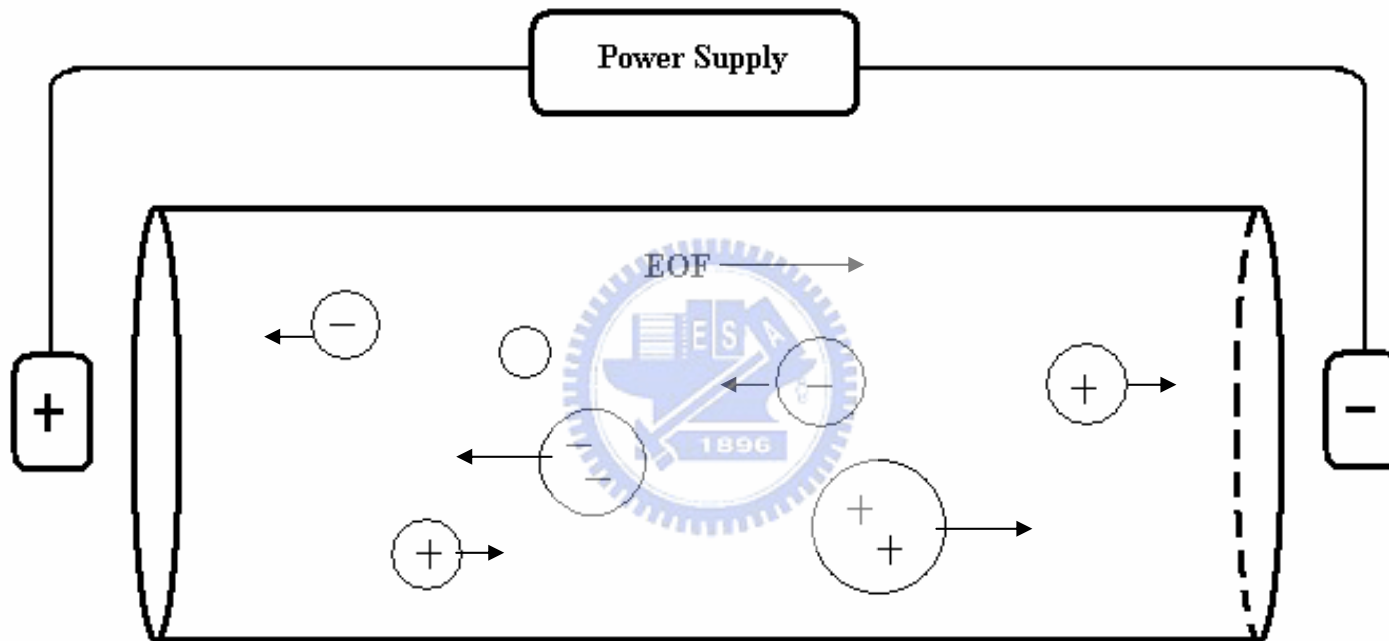


Fig. 1.1. Velocities in the presence of electroosmotic flow. The length of the arrow next to an ion indicates the magnitude of its velocity; the direction of the arrow indicates the direction of motion. The negative electrode would be to the right, and the positive electrode to the left of this section of solution.

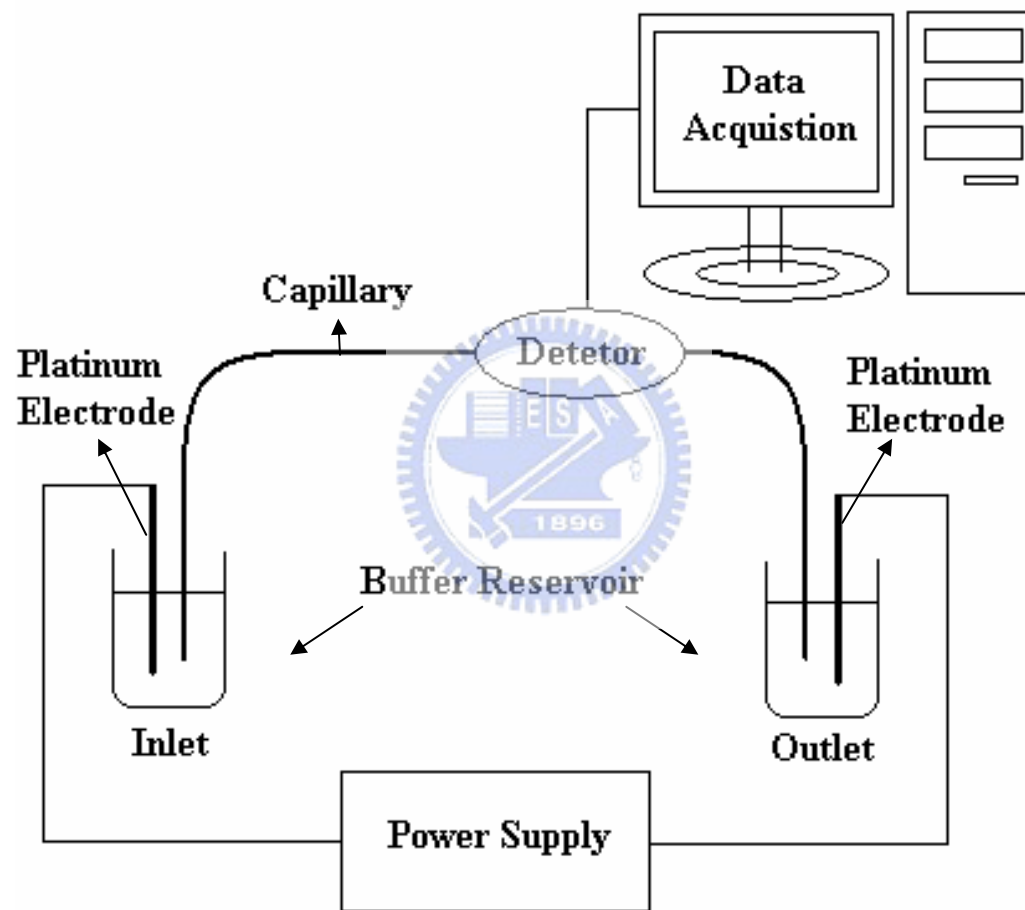


Fig. 1.2. Schematic of a capillary electrophoresis system.

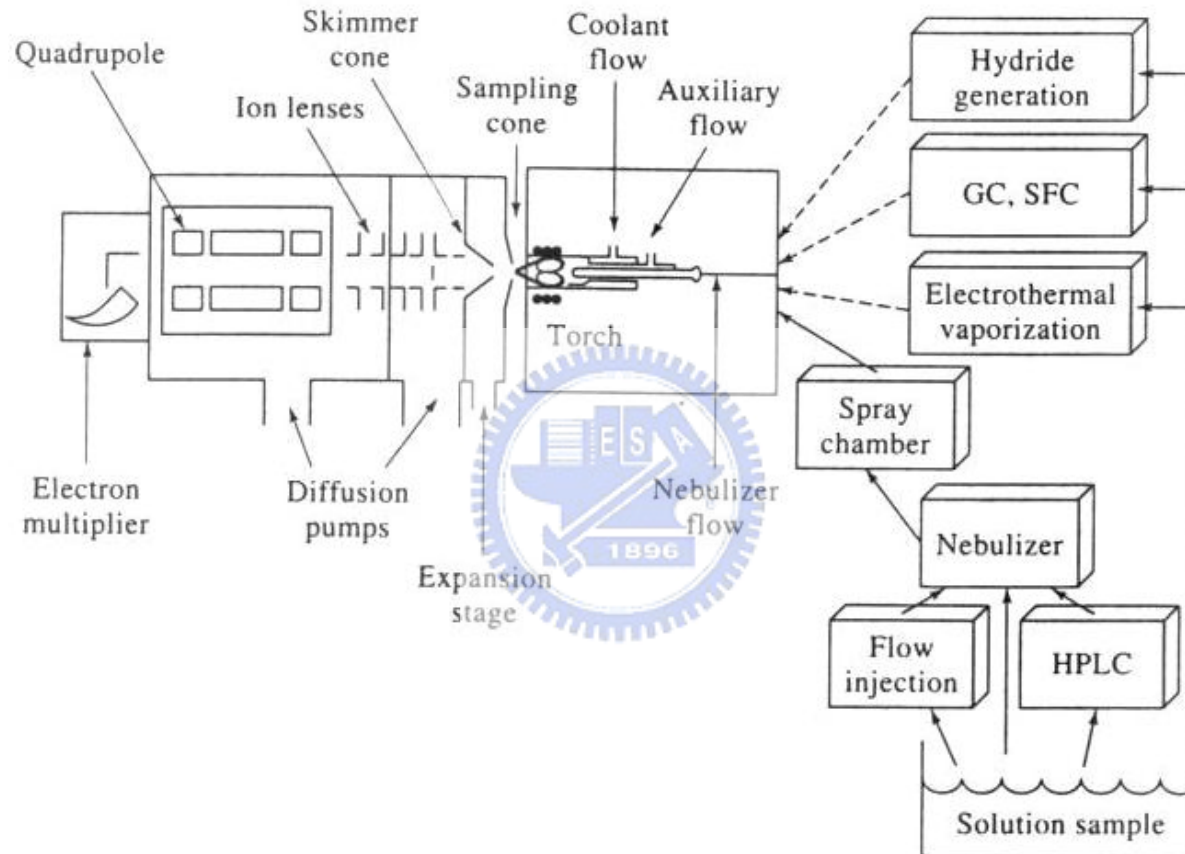


Fig. 1.3 Schematic of an ICP/MS system. Dotted lines show introduction of gaseous samples; solid lines show introduction of liquid samples. [7]

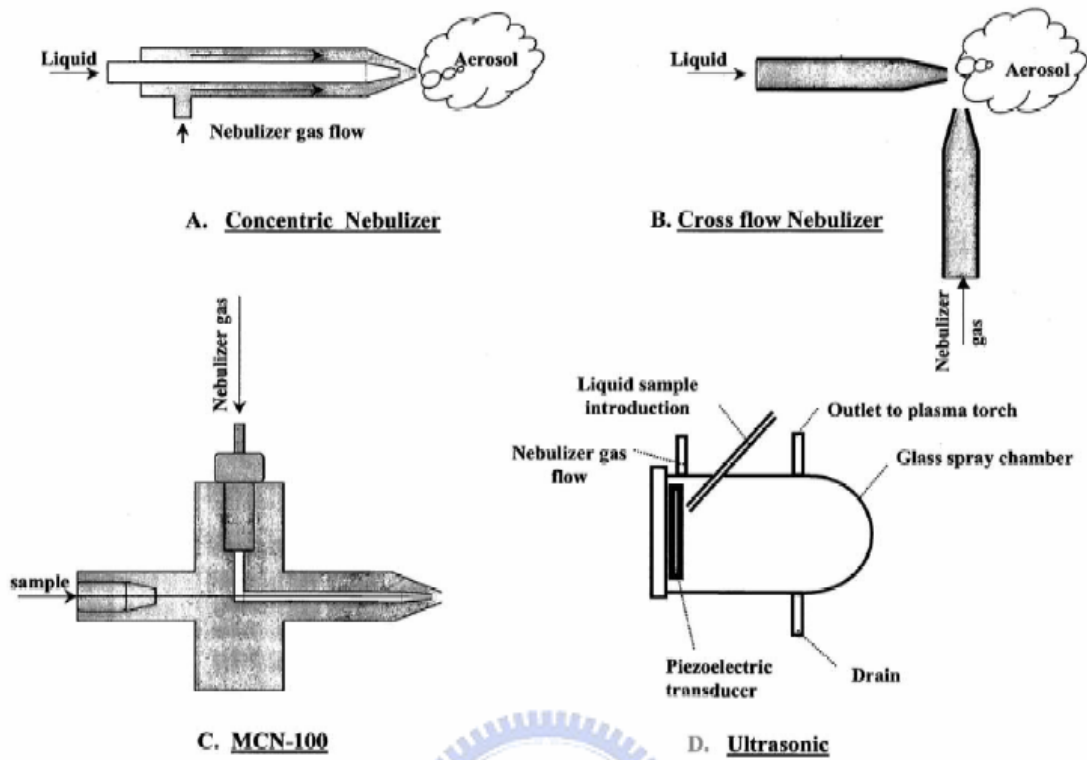


Fig. 1.4 Different types of nebulizers. [8]

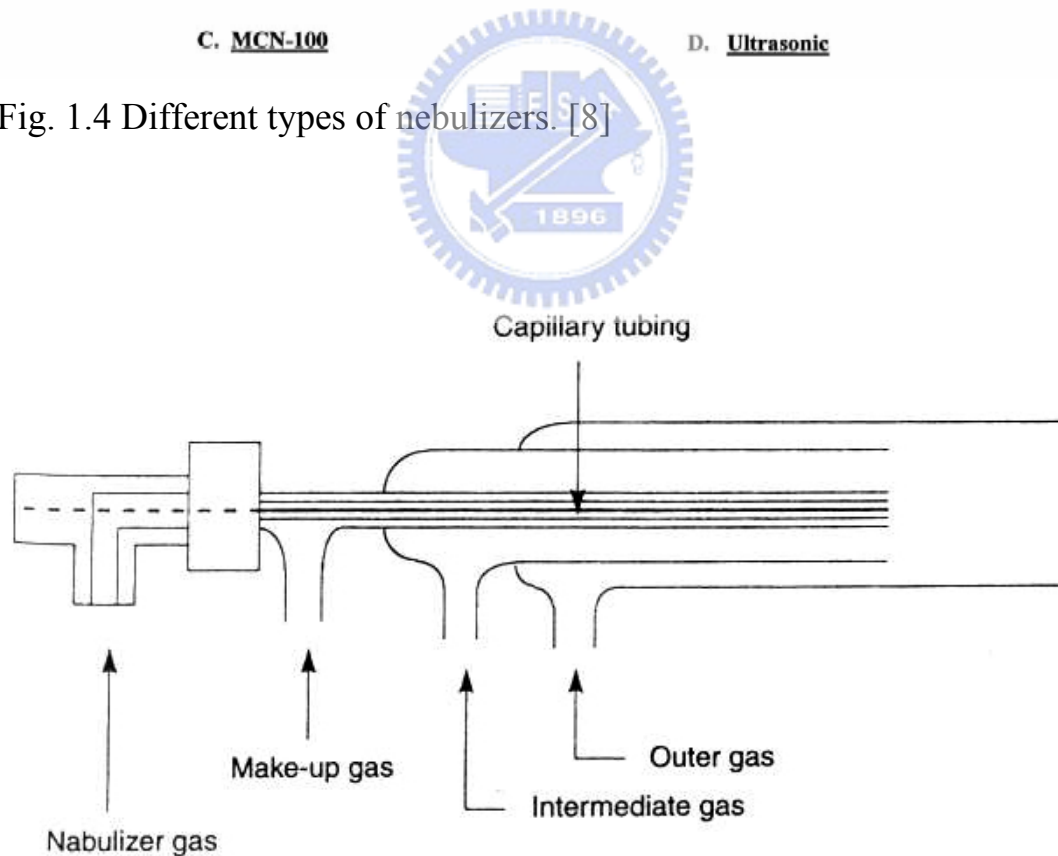


Fig. 1.5 Schematic diagram of a direct injection nebulizer (DIN). [9]

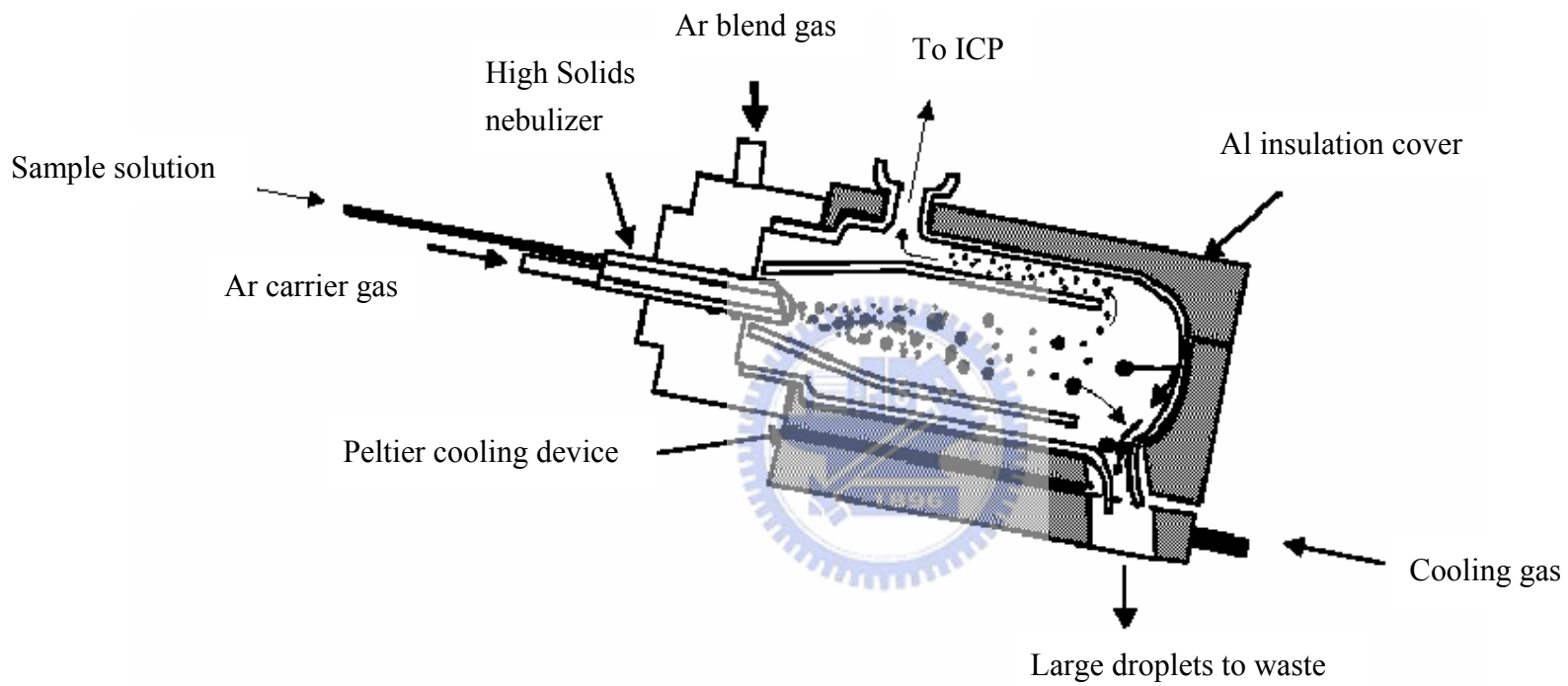


Fig. 1.6 Schematic diagram of a spray chamber.

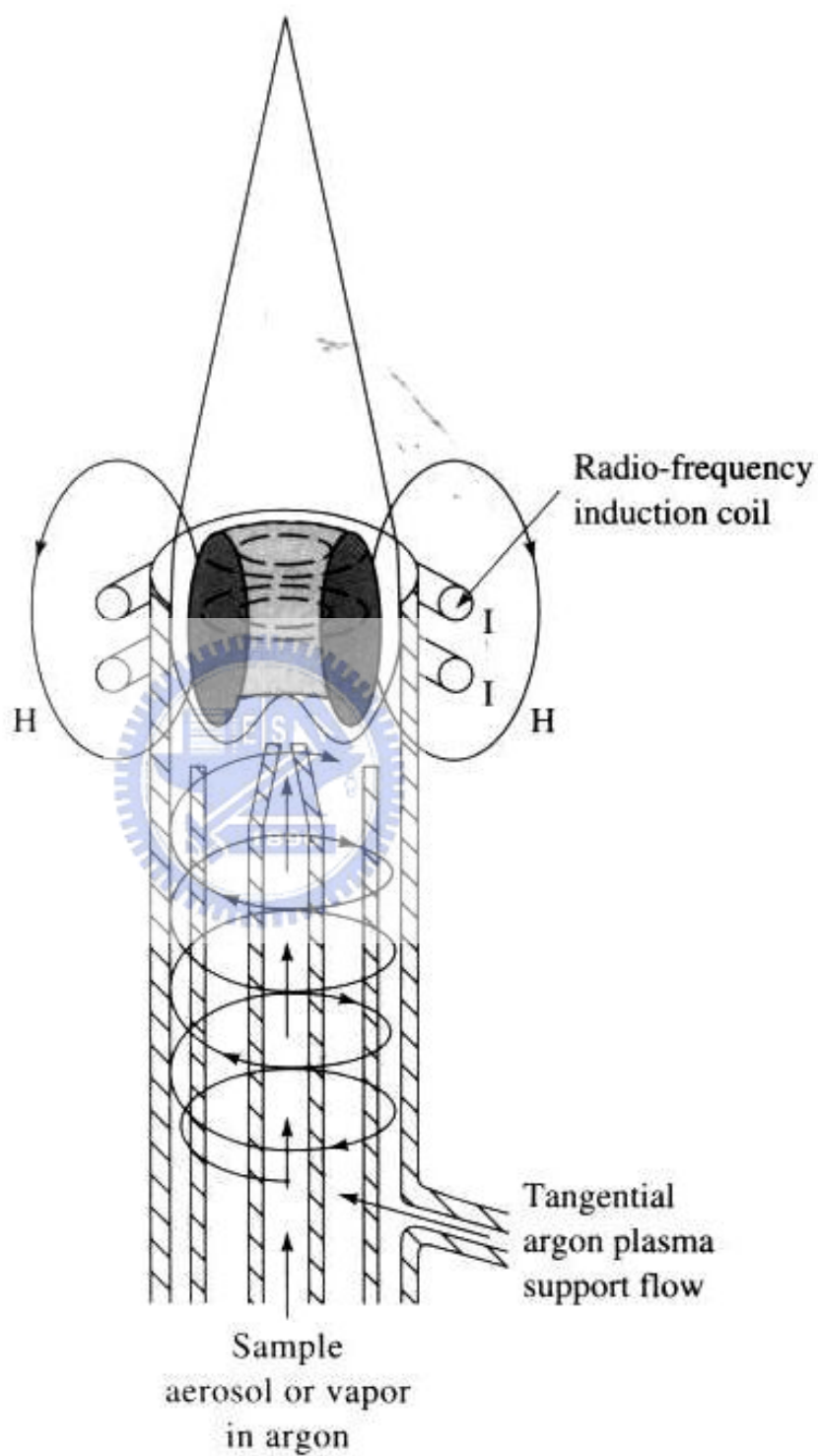


Fig. 1.7 Schematic of ICP torch, gas flow and the induced magnetic field. [10]

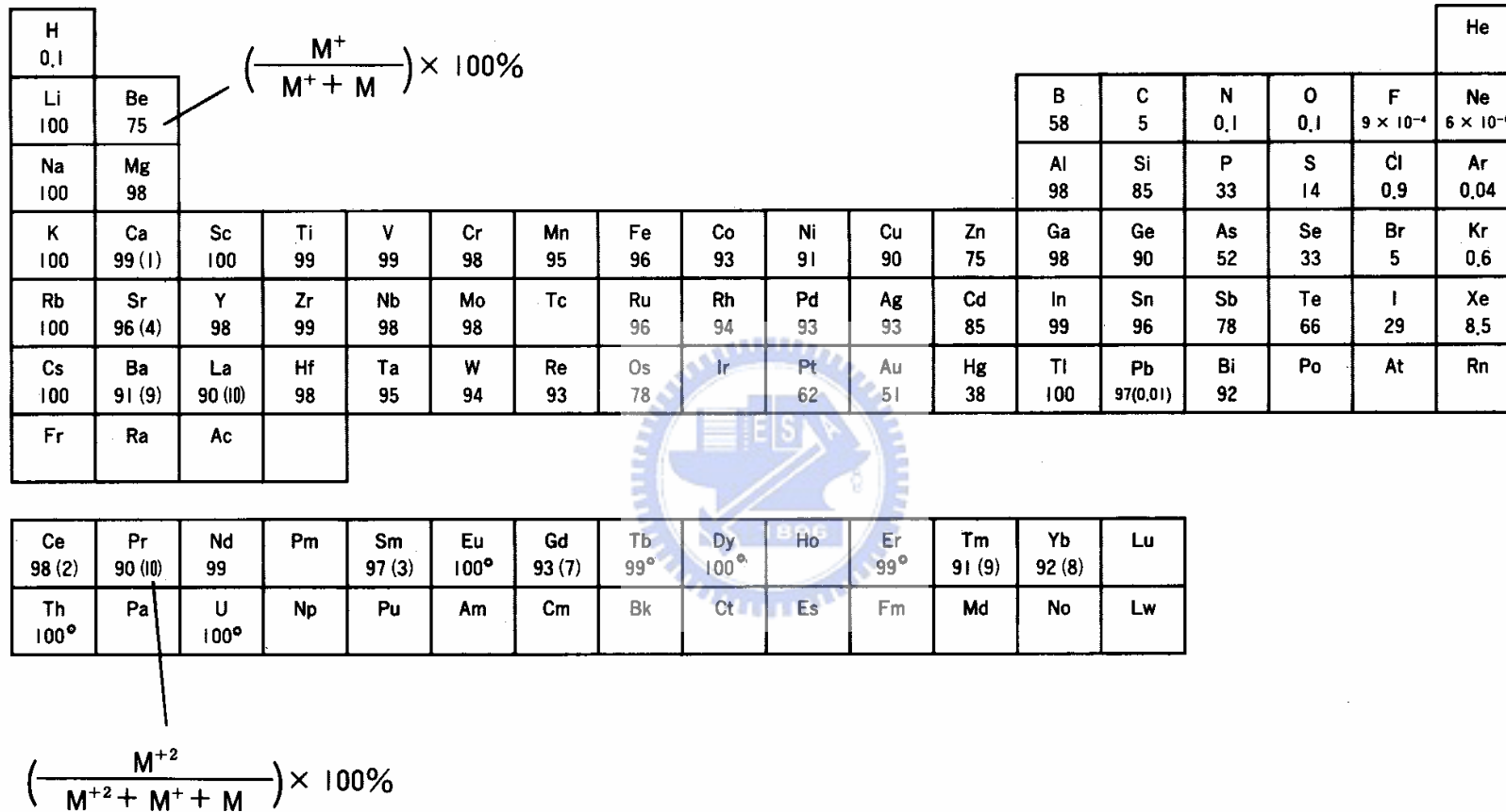


Fig. 1.8 Calculated values for degree of ionization (%) of M^+ and M^{2+} at $T_i = 7500$ K, $n_e = 1 \times 10^{15}$ cm³. [11]

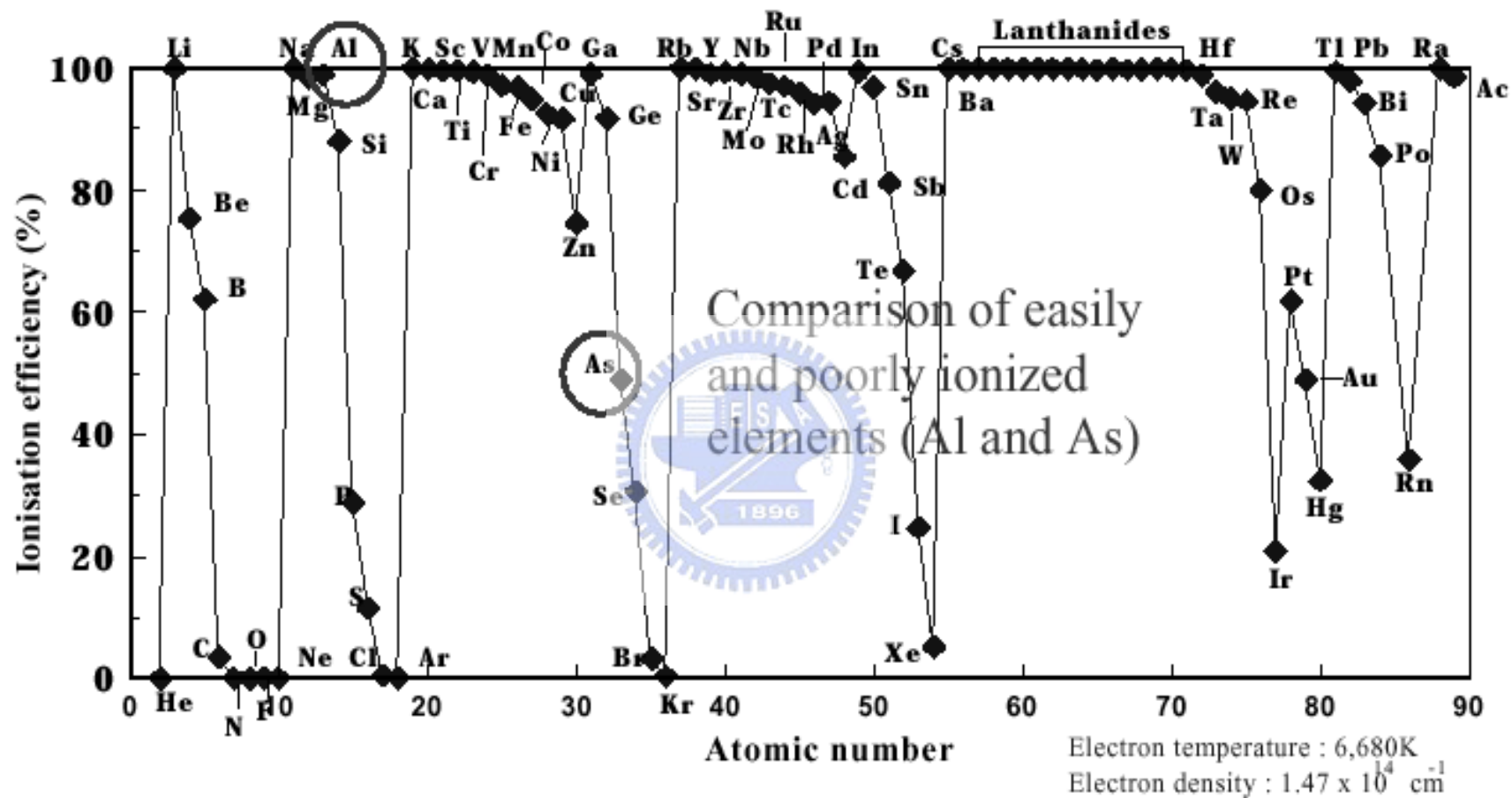


Fig. 1.9 Ionization efficiency of elements at 6680 K.

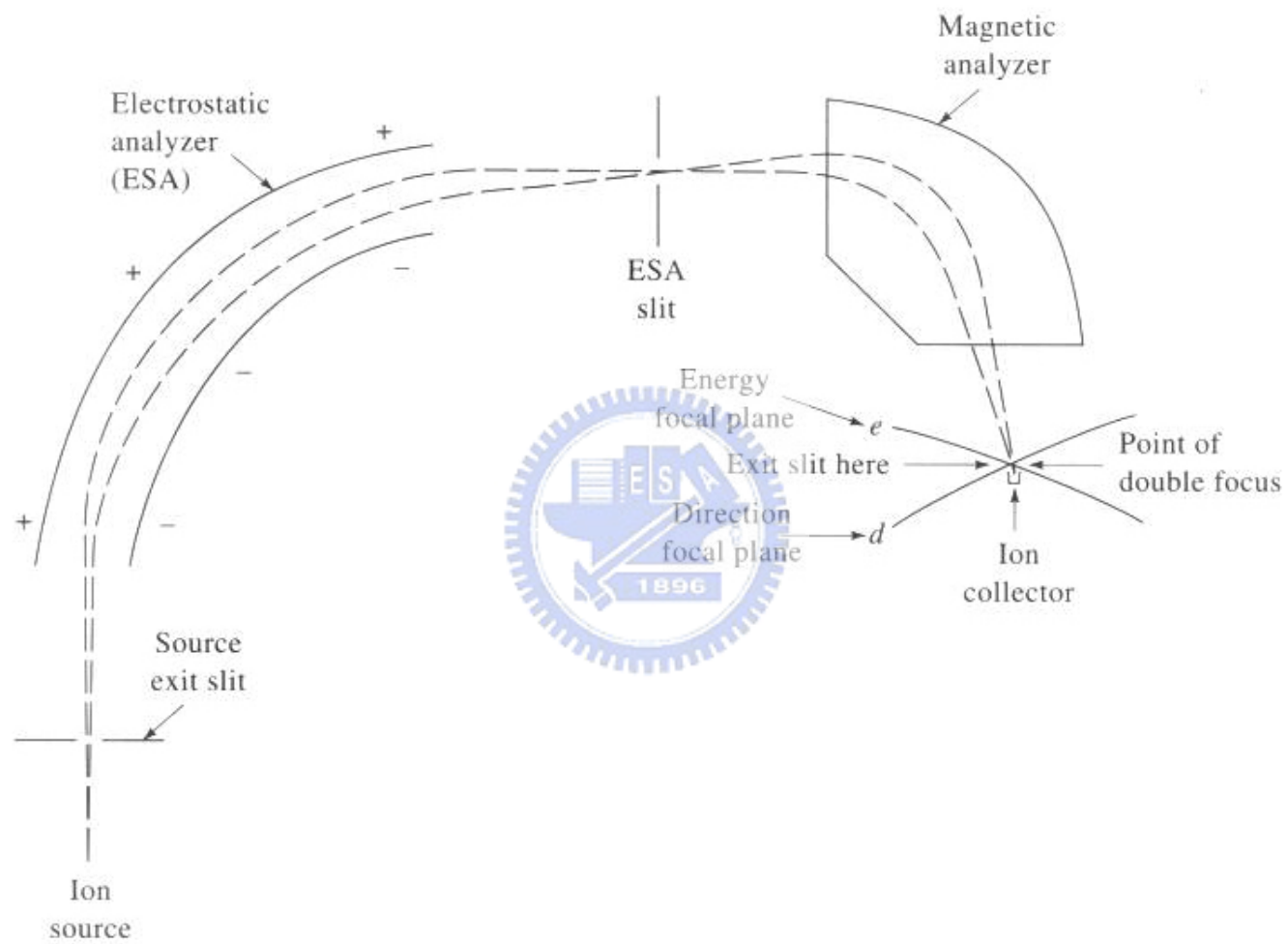


Fig. 1.10 Nier-Johnson design of a double-focusing mass spectrometer.

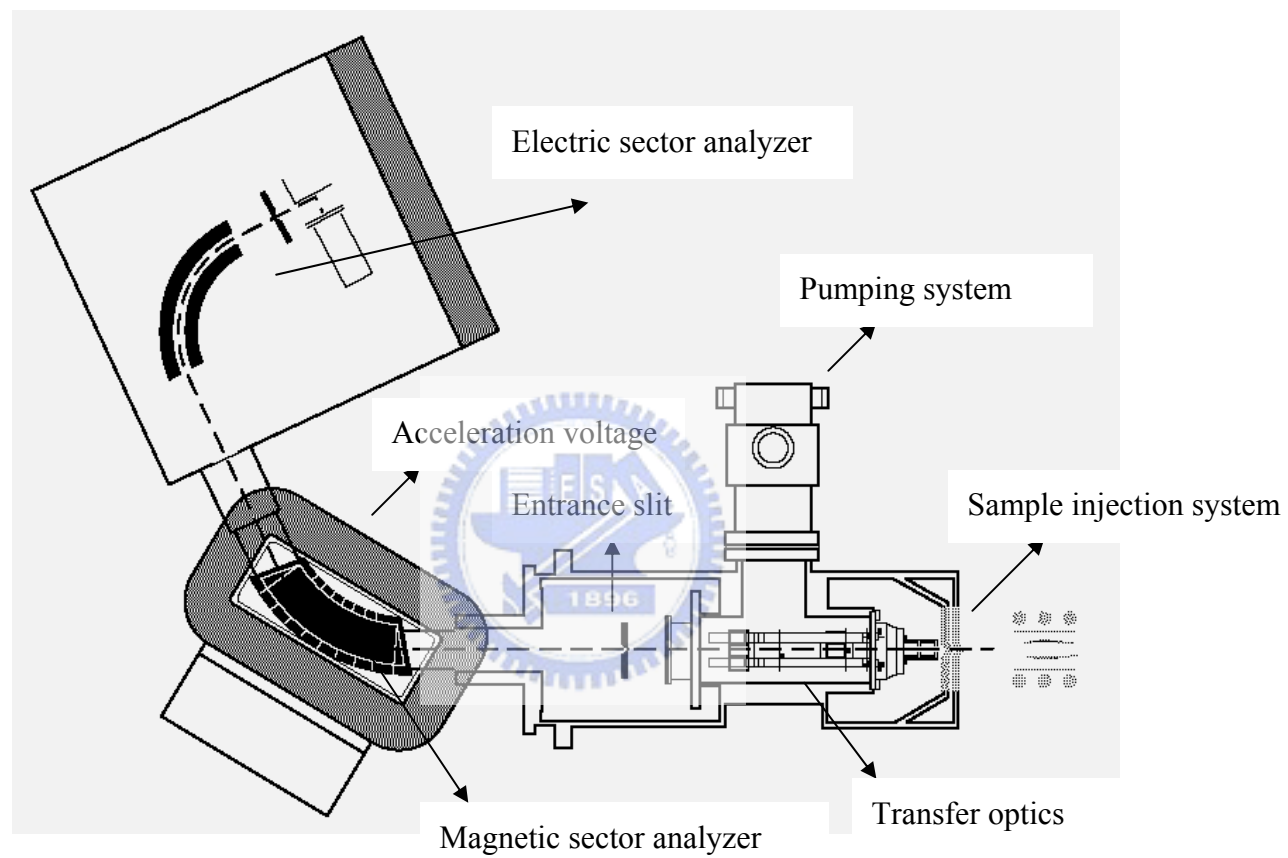


Fig. 1.11 Schematic diagram of a reverse Nier Johnson geometry double focusing mass analyzer.

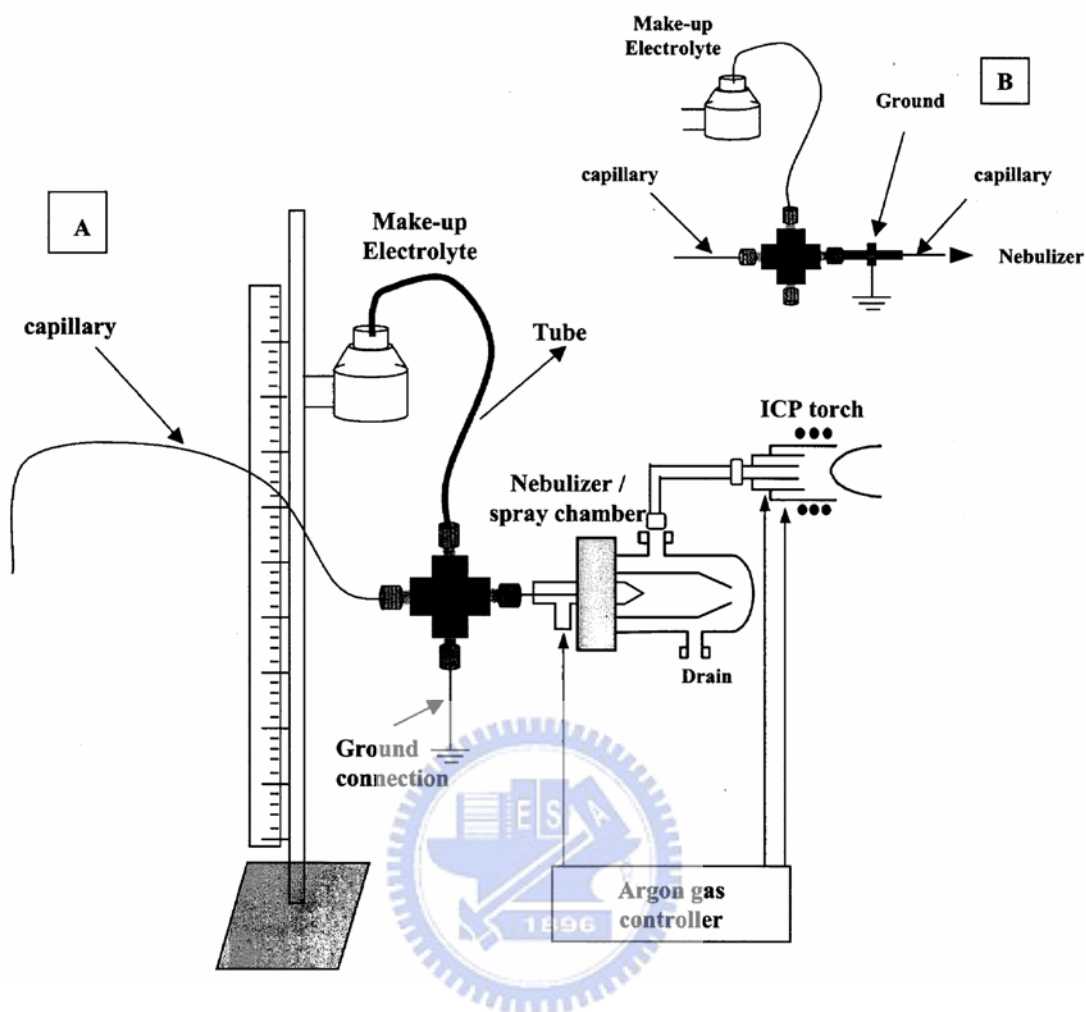


Fig. 1.12 A typical tee union interface. The outlet of the CE capillary is taken out of the system and threaded through the collinear ends of the cross and it is tightly sealed with the ferrules. The other arms of the tee are connected to a tube for the make-up solution and to a platinum electrode. An alligator clip is used to connect the platinum electrode at the tee interface to the power supply, thus providing a complete electrical circuit by conduction through the make-up solution to the tip of the CE capillary. [12]

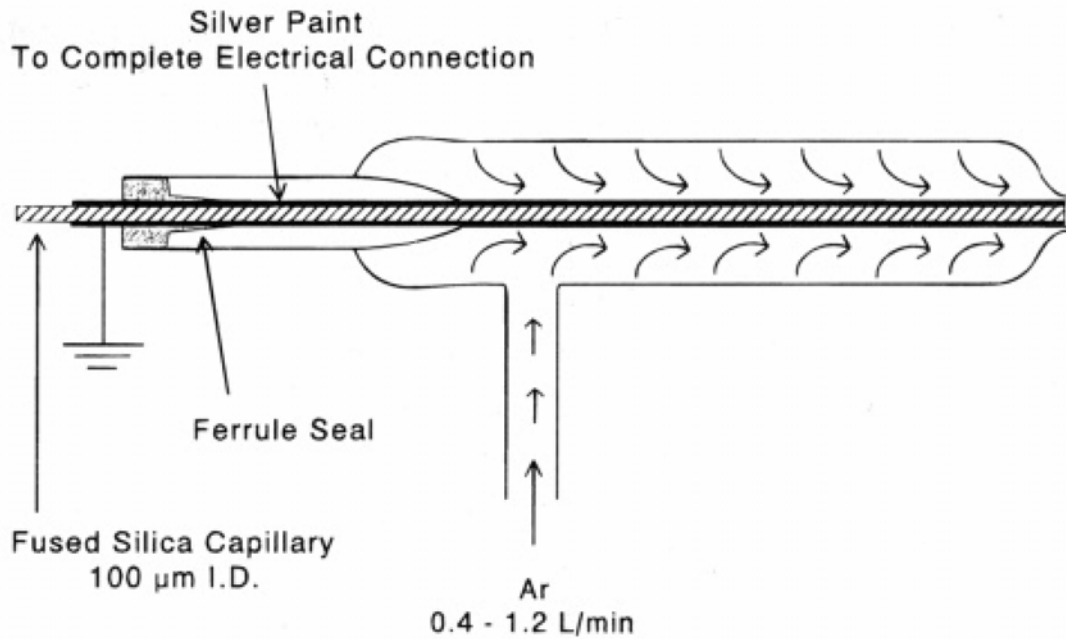


Fig. 1.13 Diagram of interface between the electrophoresis capillary and the concentric, pneumatic nebulizer was designed by Olesik et al. [17]

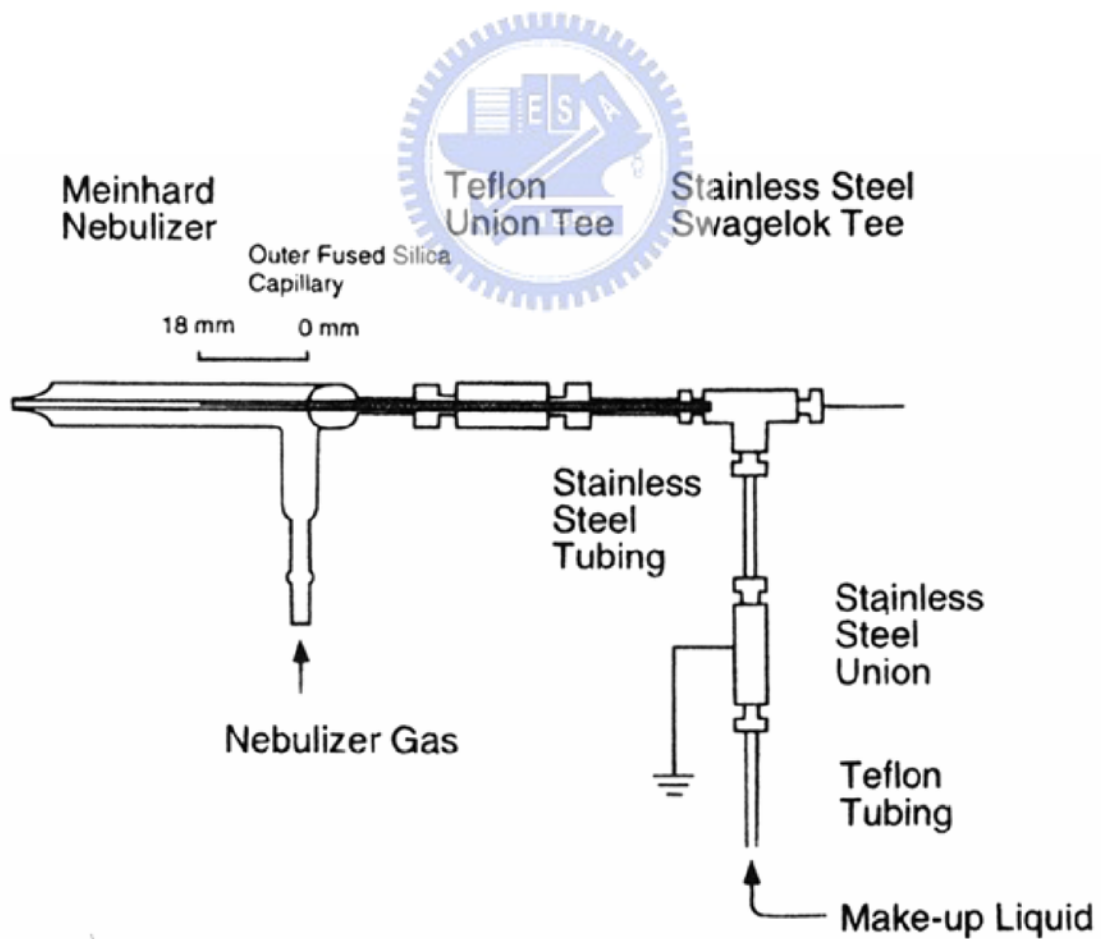


Fig. 1.14 Detailed view of the CE-nebulizer interface was designed by Lu et al. [18]

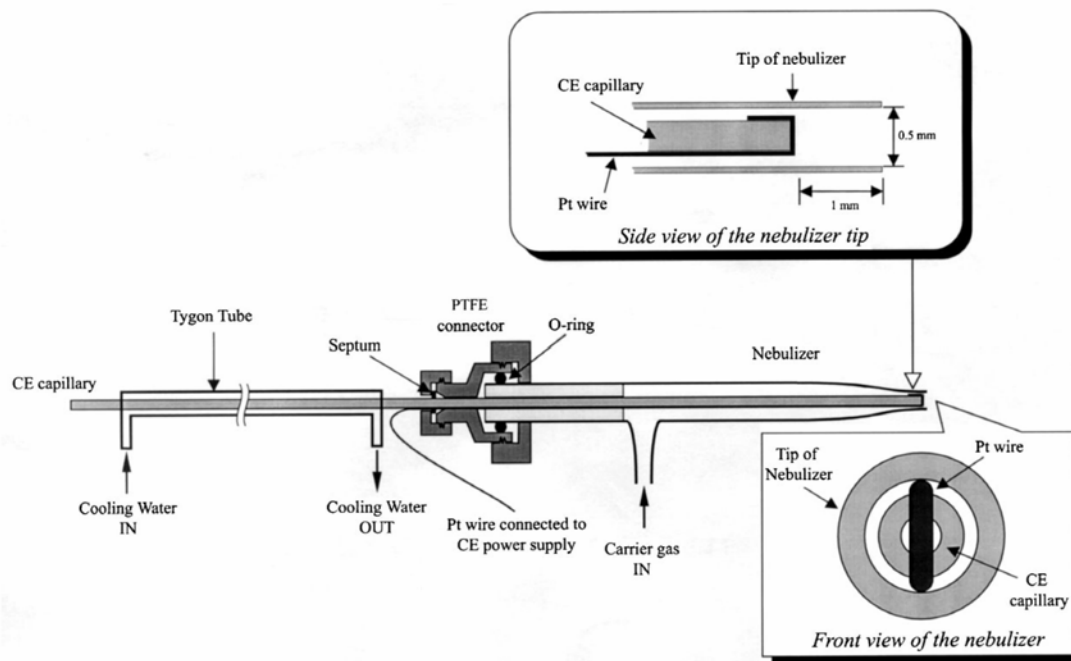


Fig. 1.15 Schematic diagram of the CE-ICP interface was designed by Deng et al. [24]

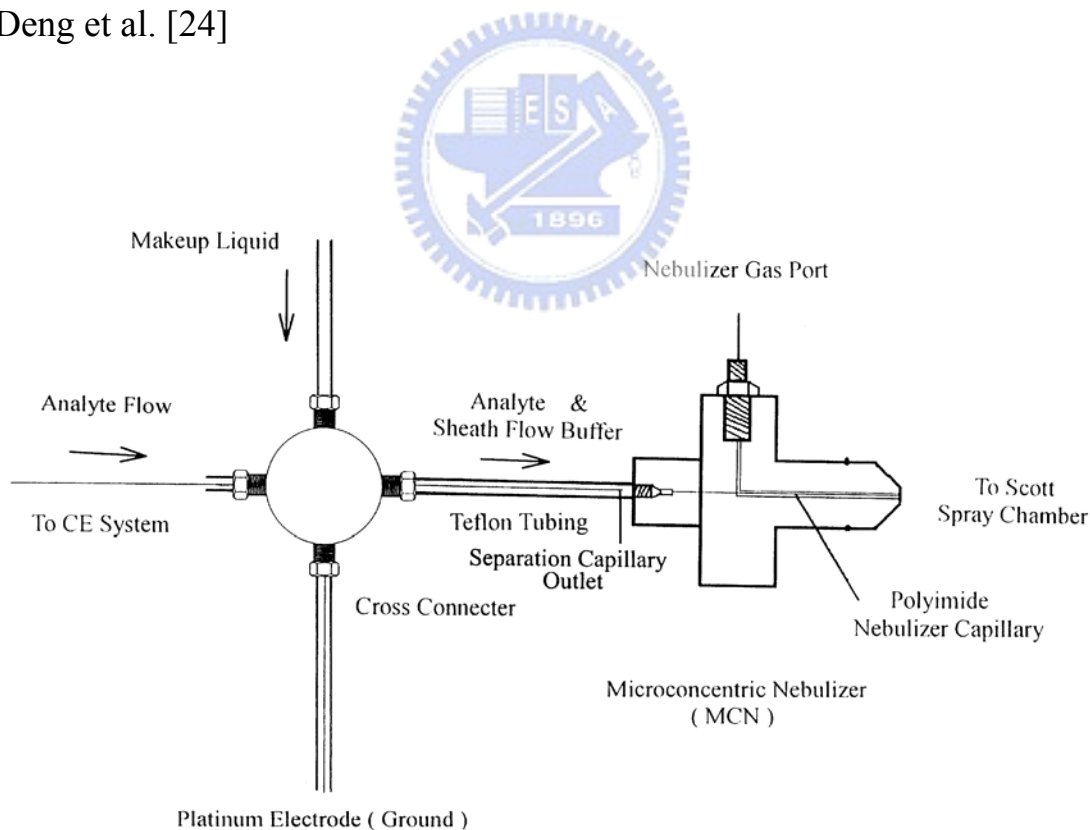


Fig. 1.16 Schematic diagram of the CE-ICP interface was designed by Lee et al. [25]

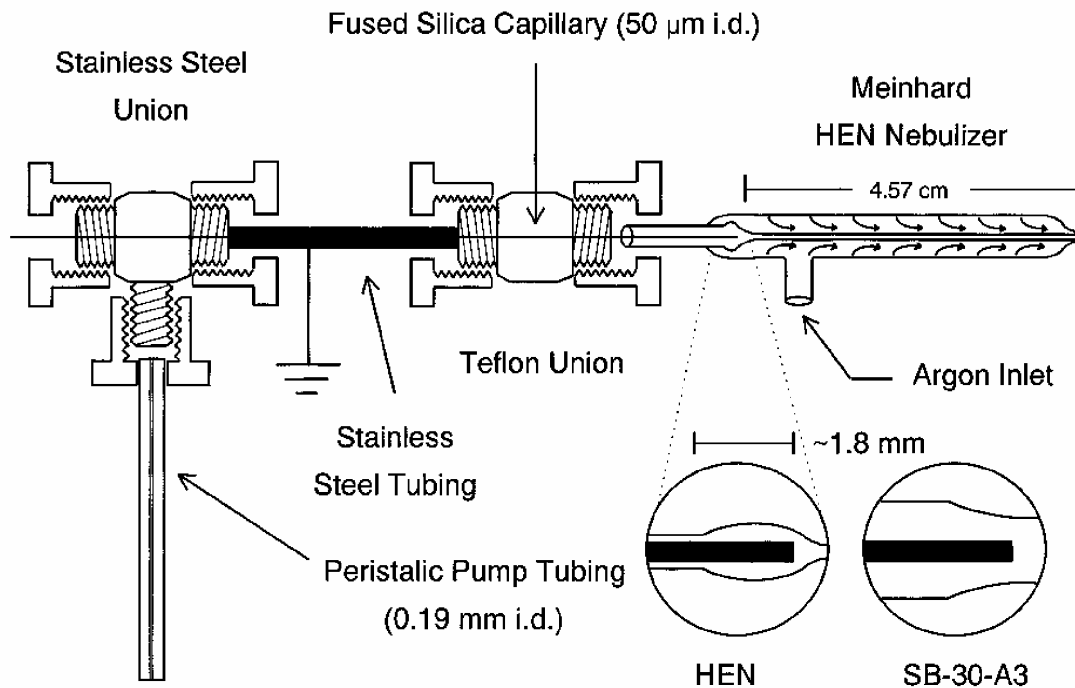


Fig. 1.17 Diagram of interface between the electrophoresis capillary and the concentric, pneumatic nebulizer for CE-ICP/MS was designed by Olesik et al. Insets show position of end of capillary inside nebulizer for HEN and SB-30-A3 nebulizer. [22]

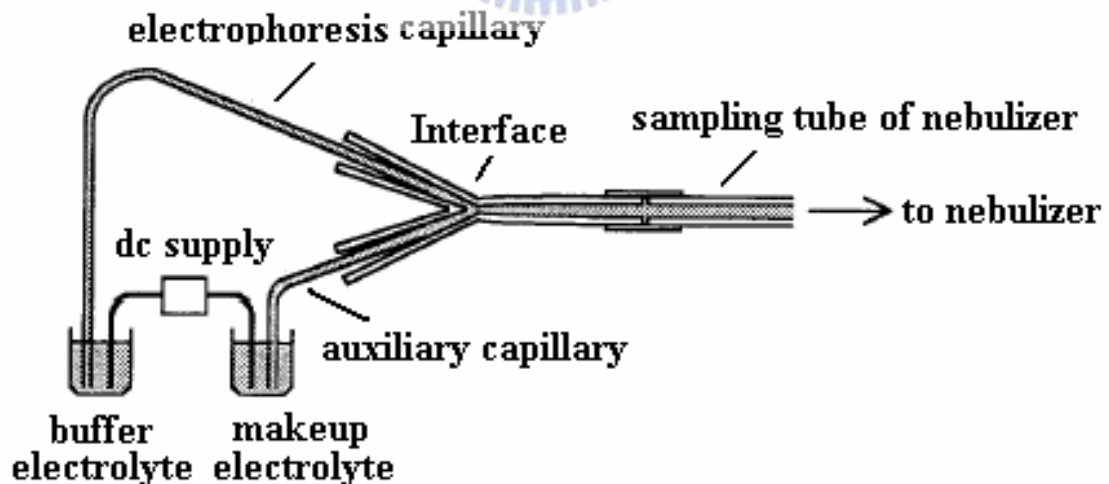


Fig. 1.18 Diagram of interface for coupling capillary electrophoresis to inductively coupled plasma spectrometry was designed by Mei et al. [26]

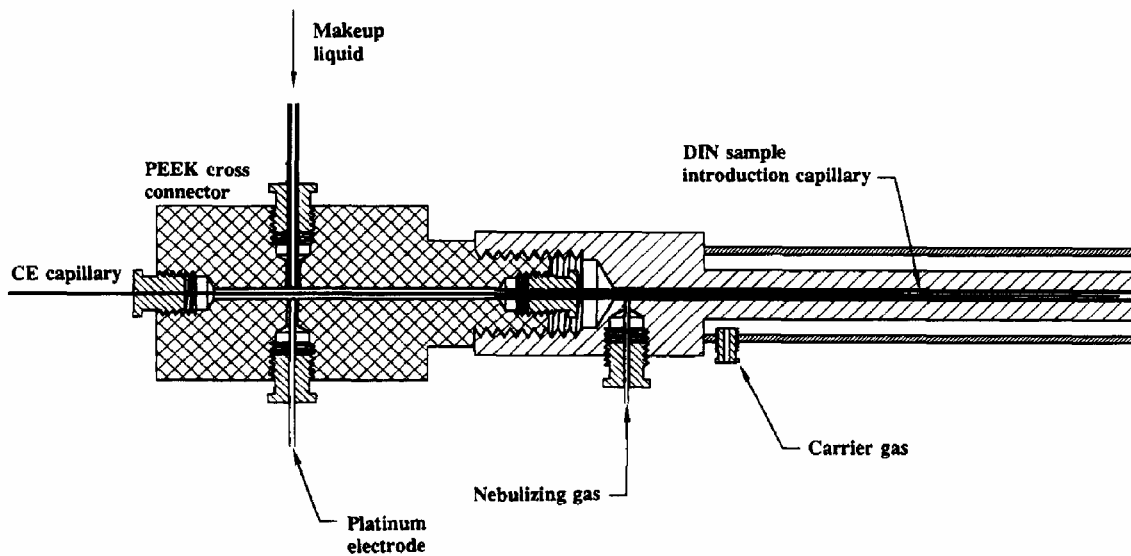


Fig. 1.19 Block diagram of the CE-ICP/MS was designed by Liu et al. [29]

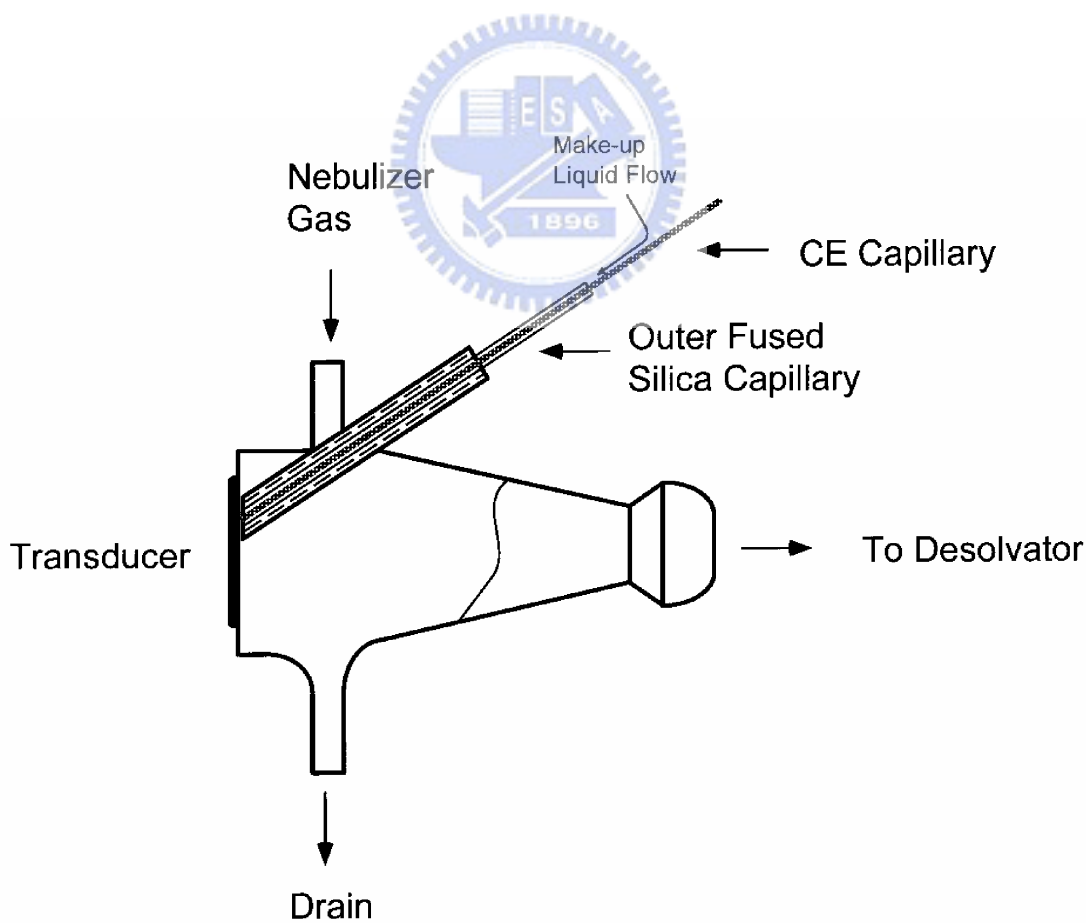


Fig. 1.20 Diagram of the CE-ICP/MS interface with ultrasonic nebulizer was designed by Lu et al. [31]

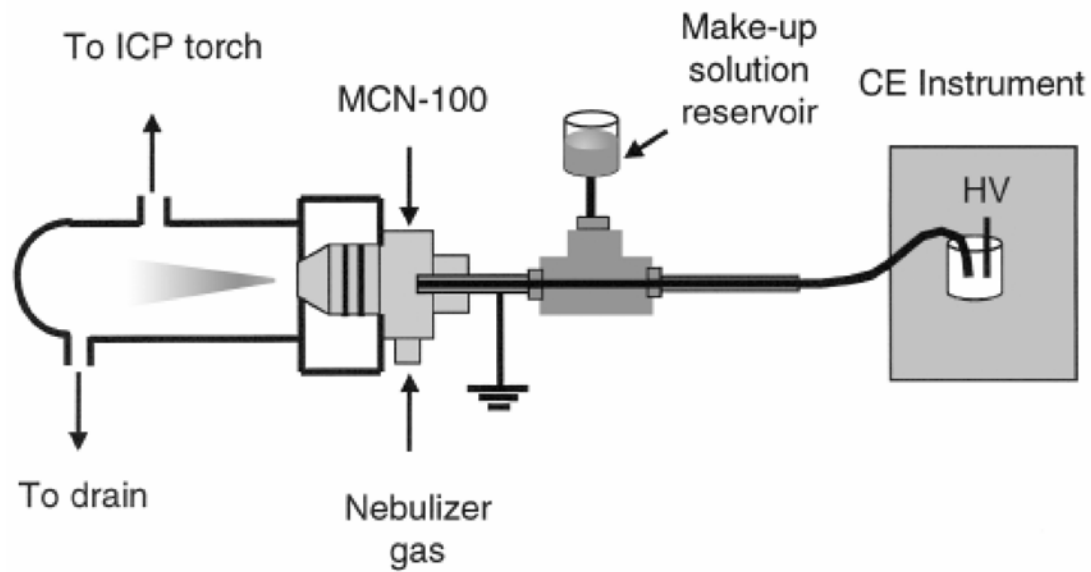


Fig. 1.21 CE-ICP/MS schematic was designed by Day et al. [21]

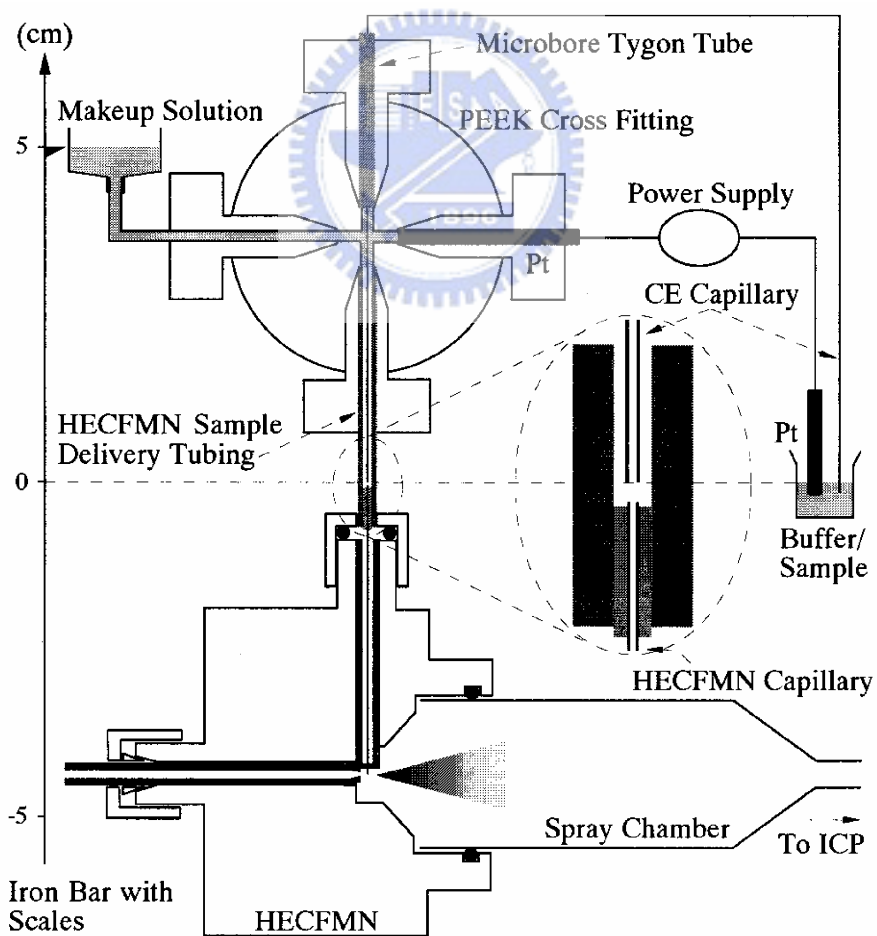


Fig. 1.22 Diagram of a CE-ICP/MS system using the HECFMN interface was designed by Li et al. [36]

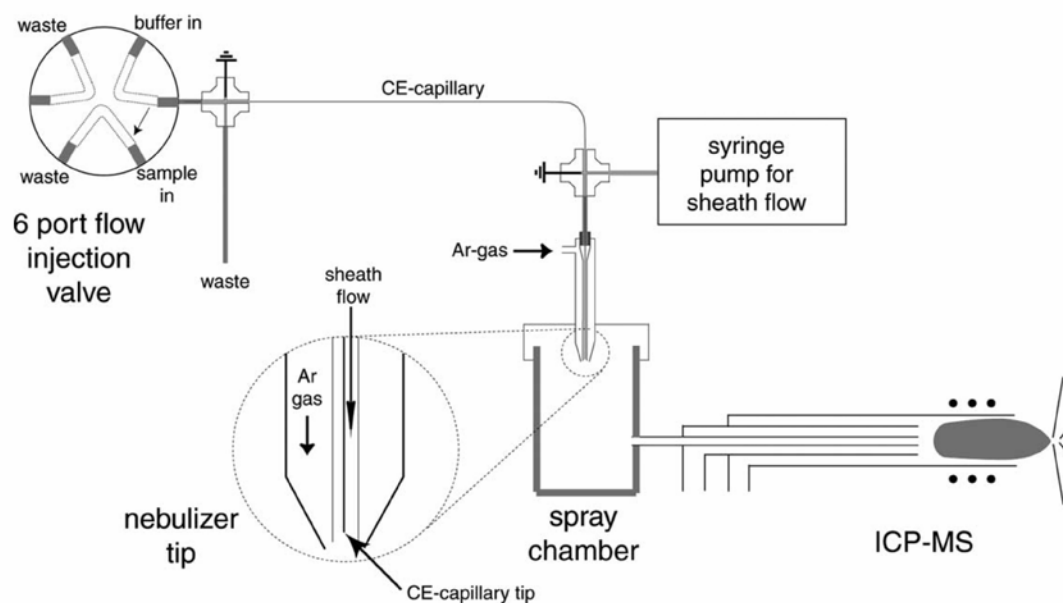


Fig. 1.23 Schematic diagram of CE-ICP/MS interface was designed by Sonke et al. [38]



Fig. 1.24 CETAC Technologies – CE-100 capillary electrophoresis interface.

二、實驗部份

2.1 儀器設備

2.1.1 毛細管電泳部份 (實驗室自行組裝)

1. 壓克力保護箱
2. 電源供應器 (Power supply): Spellman RMP 300 型, Spellman High Voltage Electronics Plainview, NY, U.S.A.。
3. 電極 (Electrode): 白金電極。
4. 毛細管 (Capillary): Fused-silica capillary, 50 μm id \times 360 μm od, Polymicro Technologies Inc., Phoenix, AZ, U.S.A.。

2.1.2 感應耦合電漿質譜儀部份

1. 感應耦合電漿質譜儀 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer): Thermo Finnigan Element2, Finnigan MAT, Bremen, Germany。
2. 霧化器 (Nebulizer): 樣品吸取速率 20 $\mu\text{L}/\text{min}$, PFA 材質
3. 取樣器和削減器 (Sampling cone and skimmer cone): 白金材質
4. 霧化氣體: 高純度氫氣, 三福氣體公司。

2.1.3 界面部份 (Interface)

1. 十字型轉接器 (PEEK four way cross union): P-729 and P-730, Upchurch Scientific, Oak Harbor, WA, U.S.A.。
2. 連接管 (PEEK tubing): Orange, 0.5 mm id \times 1.6 mm od, Upchurch

Scientific, Oak Harbor, WA, U.S.A. ◦

3. 旋閥 (PEEK finger tight fitting) : F-300 , Upchurch Scientific, Oak Harbor, WA, U.S.A. ◦
4. 三向閥 (Valve) : Valve LP HV 3-2 , Hamilton Company, Reno, NV, U.S.A. ◦

2.1.4 純水系統

Milli-Q system , Millipore, Bedford, MA, U.S.A. ◦

2.1.5 數據處理部份

由於此質譜儀配備之積分系統較為簡略，並無法精確地達到積分的效果。因此，我們利用訊華積分軟體 (SCSI[®]) 來執行積分的工作，同時利用軟體內建之平滑圖譜功能，以 7 點加重平滑的模式處理數據。

2.2 藥品

1. 甲醇：Methanol，MERCK, U.S.A.。
2. 醋酸：Acetic acid，Sigma, U.S.A.。
3. 醋酸銨：Ammonium acetate，MERCK, U.S.A.。
4. TRIZMA[®] BASE：Tris(hydroxymethyl)aminomethane，Sigma, U.S.A.。
5. TRIZMA[®] Hydrochloride：Tris(hydroxymethyl)aminomethane hydrochloride，Sigma, U.S.A.。
6. 二甲亞砜：Dimethyl sulfoxide, DMSO，78.13，99.5%，Riedel-de Haën[®], U.S.A.。
7. 氯化三甲基錫：Trimethyltin chloride, TMT，199.25，Aldrich, U.S.A.。
8. 氯化三乙基錫：Triethyltin chloride, TET，241.33，MERCK, U.S.A.。
9. 氯化三丙基錫：Tripropyltin chloride, TPT，283.41，98%，MERCK, U.S.A.。
10. 氯化三丁基錫：Tributyltin chloride, TBT，325.49，97%，MERCK, U.S.A.。
11. 氯化三苯基錫：Triphenyltin chloride, TPhT，385.46，95%，Aldrich, U.S.A.。

2.3 藥品配製

2.3.1 緩衝溶液

1. 胺基甲烷三甲醇緩衝溶液 (Tris buffer) :

分別量取 TRIZMA[®] BASE 0.0872 mg 和 TRIZMA[®] Hydrochloride 0.0442 mg 置入 20 mL 量液瓶中，加入超純水至標線且混合均勻，即得 pH 8.5 之緩衝溶液，離子濃度為 50 mM。

2. 醋酸銨緩衝溶液 (Acetate buffer) :

a. 量取 1.155 mL 醋酸置入 100 mL 量液瓶中，加入超純水至標線且混合均勻，即得 0.2 M 之醋酸水溶液。

b. 精稱 1.5416 g 醋酸銨固體置入 100 mL 量液瓶中，加入超純水至標線且混合均勻，即得 0.2 M 醋酸銨水溶液。

c. 分別量取特定量之 0.2 M 的醋酸和醋酸銨水溶液置入 20 mL 量液瓶中，加入超純水至標線且混合均勻，即得特定 pH 值和離子濃度之緩衝溶液，如表 2.1 所示。

2.3.2 標準品

1. DMSO :

量取 44.39 μ L DMSO 置入 20 mL 量液瓶中，加入超純水至標線且混合均勻，即得硫含量 1000 ppm 之 DMSO_(aq)，使用前再以緩衝溶液稀釋至所需之濃度。

2. 氯化三甲基錫 :

精稱 0.014 g 氯化三甲基錫固體置入 25 mL 量液瓶中，加入甲醇

至標線且混合均勻，即得濃度為 2.81 mM 之樣品儲存液，使用前再以緩衝溶液稀釋至所需之濃度。

3. 氯化三乙基錫：

量取 20 μ L 氯化三乙基錫液體置入 50 mL 量液瓶中，加入甲醇至標線且混合均勻，即得濃度為 2.37 mM 之樣品儲存液，使用前再以緩衝溶液稀釋至所需之濃度。

4. 氯化三丙基錫：

量取 20 μ L 氯化三丙基錫液體置入 50 mL 量液瓶中，加入甲醇至標線且混合均勻，即得濃度為 1.82 mM 之樣品儲存液，使用前再以緩衝溶液稀釋至所需之濃度。

5. 氯化三丁基錫：

量取 20 μ L 氯化三丁基錫液體置入 50 mL 量液瓶中，加入甲醇至標線且混合均勻，即得濃度為 1.47 mM 之樣品儲存液，使用前再以緩衝溶液稀釋至所需之濃度。

6. 氯化三苯基錫：

精稱 0.0117 g 氯化三苯基錫固體置入 25 mL 量液瓶中，加入甲醇至標線且混合均勻，即得濃度為 1.21 mM 之樣品儲存液，使用前再以緩衝溶液稀釋至所需之濃度。

2.4 實驗規劃

2.4.1 感應耦合電漿質譜儀之儀器參數設定：

為了保持質譜儀的穩定性，每日在實驗之前必須進行調機的工作。首先，選定幾個具代表性的元素作為參考物，如 鋰 (^7Li)、銦 (^{115}In)、(^{238}U) ... 等，然後配製含有上述元素之 1 ppb 標準品並以質譜儀偵測，藉由調整儀器參數使每個元素達到固定的感度 (例如，1 ppb 之銦在低解析度時，感度約為 10^6 cps)，接著進行質量校正的工作，將質量偏移的元素一一校正，回到其正確的質量範圍，至此整個調機的步驟才算完成。本實驗所使用之質譜儀的可調式參數如表 2.2 所示，其中，質譜儀提供 300 (低)、4000 (中) 和 10000 (高) 三種解析度，可視待測元素被同質量元素干擾的程度而作改變，以達到最準確之質量圖譜；另一方面，電漿功率 (RF power) 則是依不同元素之游離能不同而調整 (500~2000 W)，以期得到元素之最佳感度；至於其他參數則是在調機後隨即固定，不依掃描元素的不同而修改，以維持質譜儀分析之穩定性。

2.4.2 串聯界面參數探討部份：

此研究之目的主要是探討毛細管電泳和感應耦合電漿質譜儀串聯之最佳化。毛細管電泳部份包含一個電源供應器、一個壓克力保護箱、一個緩衝溶液儲存槽、一根白金電極和一根分離毛細管；串聯界面設計則是利用十字型轉接器之四個開口，分別連接分離毛細管、輔助溶液、白金電極和一段 PEEK 管 (在此，整個毛細管電泳系統形成一完整之電通路)，PEEK 管最後經由一三通閥連接到霧化器，而三通閥的第三個出口則作為質譜儀調機時之進樣用，整個實驗裝置之示

意圖如圖 2.1 所示。實驗中，以胺基甲烷三甲醇水溶液作為緩衝溶液偵測常用之電滲流標示物-DMSO，藉由改變界面參數觀察 DMSO 之遷移時間的變化，進一步探討並控制系統中之吸取效應；偵測器方面，設定質譜儀以中解析度掃描 ^{32}S 作為偵測元素，其餘已固定之實驗參數如表 2.3 所示。

1. 電漿功率：

配製硫含量 100 ppb 之 $\text{DMSO}_{(\text{aq})}$ ，不經過毛細管電泳系統，直接以感應耦合電漿質譜儀進行分析，藉由改變質譜儀之電漿功率觀察於低解析度下 ^{32}S 的感度變化，選取可獲得 ^{32}S 感度最高之電漿功率作為最佳化條件。

2. 霧化器的選擇：

根據理論探討及實驗需求，選購適當之樣品吸取速率的霧化器作為最佳化條件。



3. 轉接器的選擇：

Upchurch Scientific 公司生產之十字型轉接器，其孔徑 (Thru-hole) 有 0.5 mm 和 1.25 mm 兩種尺寸，實驗中分別測試兩種尺寸之轉接器的穩定性，比較實驗數據，從中選取較佳尺寸之轉接器作為最佳化條件。

4. 輔助溶液種類之選擇：

依照實驗需求及儀器限制，由緩衝溶液及硝酸中選取較佳者作為最佳化條件。

5. 輔助溶液擺放高度的探討：

以輔助溶液之液面高度與轉接器中心點高度之間的差異為準，前者高於後者為正；反之為負。藉由改變輔助溶液擺放之高度 (+5、0 和 -5 cm) 以控制吸取效應之強弱。

6. 霧化器吸取管長度之探討：

霧化器吸取管之原始長度為 80 cm，實驗中將管長依序剪為 40、20、10 和 5 cm，探討吸取管管長對於吸取效應之影響。

7. 毛細管伸入深度之探討：

由分離毛細管穿過轉接器之中心點算起，分別伸入 PEEK 管 0、1、3、6 和 9 cm。探討毛細管越接近霧化器，分析物受到吸取效應影響的大小。

2.4.3 以毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀分析三有機錫化合物：

此部份之實驗，以前述探討所得之界面最佳化條件進行三有機錫化合物之分析。不過，為了更有效地抑制吸取效應，在實驗中改變輔助溶液之導入方式，以蠕動幫浦導入的方式取代霧化器自動抽取的方式，如圖 2.2 所示。本實驗以醋酸銨水溶液作為緩衝溶液分析 5 個三有機錫化合物；偵測器方面，在探討緩衝溶液之 pH 值和離子濃度部份是設定質譜儀以中解析度掃描 ^{32}S 和 ^{120}Sn 作為偵測元素；而在進行毛細管伸入深度之探討、檢量線和偵測極限部份則是以低解析度掃描 ^{120}Sn 作為偵測元素，其餘已固定之實驗參數如表 2.4 所示。

1. 電漿功率：

配製 1 ppb 之氯化錫水溶液，不經過毛細管電泳系統，直接以感

應耦合電漿質譜儀進行分析，藉由改變質譜儀之電漿功率觀察於低解析度下 ^{120}Sn 感度的變化，選取可獲得 ^{120}Sn 感度最高之電漿功率作為最佳化條件。

2. 緩衝溶液之 pH 值：

配製離子濃度為 100 mM 而 pH 值分別為 3.6、4.0、4.6 和 5.0 之醋酸銨緩衝溶液，探討緩衝溶液之 pH 值對於分離三有機錫化合物之影響，比較實驗數據，從中選取較佳之 pH 值作為分離的最佳化條件。

3. 緩衝溶液之離子濃度：

配製 pH 值 4.6 而離子濃度分別為 50、75、100 和 125 mM 之醋酸銨緩衝溶液，探討緩衝溶液之離子濃度對於分離三有機錫化合物之影響，比較實驗數據，從中選取較佳之離子濃度作為分離的最佳化條件。

4. 毛細管伸入深度之探討：

由分離毛細管穿過轉接器之中心點算起，分別伸入 PEEK 管 3、6 和 9 cm，藉由毛細管伸入之深度不同，分析物受吸取效應影響的差異，選擇最佳之伸入深度作為分離的最佳化條件。

5. 檢量線之探討：

取 5 個三有機錫樣品之儲存液，配製含有氯化三甲基錫、氯化三乙基錫和氯化三丙基錫 1 μM 以及三丁基錫和三苯基錫 5 μM 之混合標準溶液，分別以超純水稀釋 2、4、10、20 倍，以實驗之最佳條件對不同濃度之三有機錫化合物連續進行 3 次分析，將所得結果之波峰面積與濃度作圖，求出各個分析物之線性方程式和相

關係數。

6. 偵測極限之探討：

配製含有氯化三甲基錫、氯化三乙基錫和氯化三丙基錫 $0.05 \mu\text{M}$ 以及三丁基錫和三苯基錫 $0.25 \mu\text{M}$ 之混合標準溶液，以實驗之最佳條件連續進行 7 次分析，以訊雜比約 3，計算各個三有機錫化合物之偵測極限。

7. 真實樣品之分析

於南寮漁港取海水作為真實樣品，不經樣品前處理，直接利用毛细管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀以實驗之最佳條件分析海水中之有機錫化合物。



Table 2.1 The prescription of acetate buffer. The volume of acetic acid + the volume of ammonium acetate, then diluted to a total of 20 mL with water.

pH Value	0.2 M Acetic acid (mL)	0.2 M Ammonium acetate (mL)	Ion concentration (mM)
3.6	9.26	0.74	100
4	8.2	1.8	100
4.6	2.55	2.45	50
4.6	3.825	3.675	75
4.6	5.1	4.9	100
4.6	6.375	6.125	125
5	2.96	7.04	100

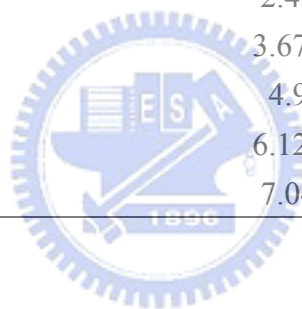


Table 2.2 Plasma parameters.

Parameter	Value (Range)	Unit
Resolution	Low, Medium, High	
Focus offset	30.00 (0 to 100)	%
UaUb	1.390 (-2.5 to +2.5)	%
Cool gas	16.00 (0 to 18)	L/min
Aux gas	1.05 (0 to 2)	L/min
Sample gas	0.965 (0 to 2)	L/min
Additional 1	0.000	L/min
Plasma Power	1200 (500 to 2000)	Watt
Extraction	-2000.0 (0 to -2000)	V
Focus	-856.0 (0 to -1600)	V
X-Deflection	1.30 (-40 to +40)	V
Y-Deflection	4.70 (-40 to +40)	V
Shape	100.00 (0 to 200)	V
Rotation quadrupol 1	2.30 (-16 to +16)	V
Rotation quadrupol 2	5.50 (-16 to +16)	V
Focus-quadrupol 1	2.00 (-16 to +16)	V
Focus-quadrupol 2	0.00 (-16 to +16)	V
MATSUDA-Plate	51.43 (0 to 250)	V
SEM-Deflection	-376.00 (-500 to 0)	V
SEM	1650.0 (0 to 3000)	V
Guard Electrode	Yes	
Add. 2 / GD Gas Flow	0.000	L/min
Torch X-Pos.	4.200	mm
Torch Y-Pos.	1.900	mm
Torch Z-Pos.	-5.000	mm
Peri. Pump Speed	5.00	rpm

Table 2.3 Fixed parameters in discussing the setup conditions of the CE-ICP/MS interface.

CE conditions	Lab built
Capillary	Fused-silica capillary, 50 cm, i.d. 50 μm , o.d. 360 μm
Buffer	Tris buffer, 50 mM, pH 8.5
Applied voltage	20 kV
Sample injection	30 cm / 20 sec.
Sample	10 ppm DMSO
ICP-MS parameters	
ICP-MS	Thermo Finnigan Element2
Nebulizer	MicroFlow PFA Nebulizer
Spray chamber	PFA spray chamber
Sample and Skimmer cone	Pt
Resolution	Medium (4000)
Detection atom	^{32}S
Interface	
Introduction of make-up solution	Self-aspiration and hydrostatic pressure

Table 2.4 Fixed parameters in discussing the conditions of determining the triorganotins by CE-ICP/MS.

CE conditions	Lab built
Capillary	Fused-silica capillary, 50 cm, i.d. 50 μm , o.d. 360 μm
Buffer	Acetate buffer
Applied voltage	20 kV
Sample injection	30 cm / 30 sec.
Sample	TMT, TET, TPT 0.3 μM and TBT, TPht 1 μM
ICP-MS parameters	
ICP-MS	Thermo Finnigan Element2
Nebulizer	MicroFlow PFA Nebulizer, 20 $\mu\text{L}/\text{min}$
Tubing length of nebulizer	5 cm
Spray chamber	PFA spray chamber
Sample and Skimmer cone	Pt
Resolution	Medium (4000)
Detection atom	^{32}S and ^{120}Sn
Interface	
Thru-hole of the cross union	1.25 mm
Make-up solution	0.1% $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$
Introduction of make-up solution	Peristaltic pump, 5 rpm

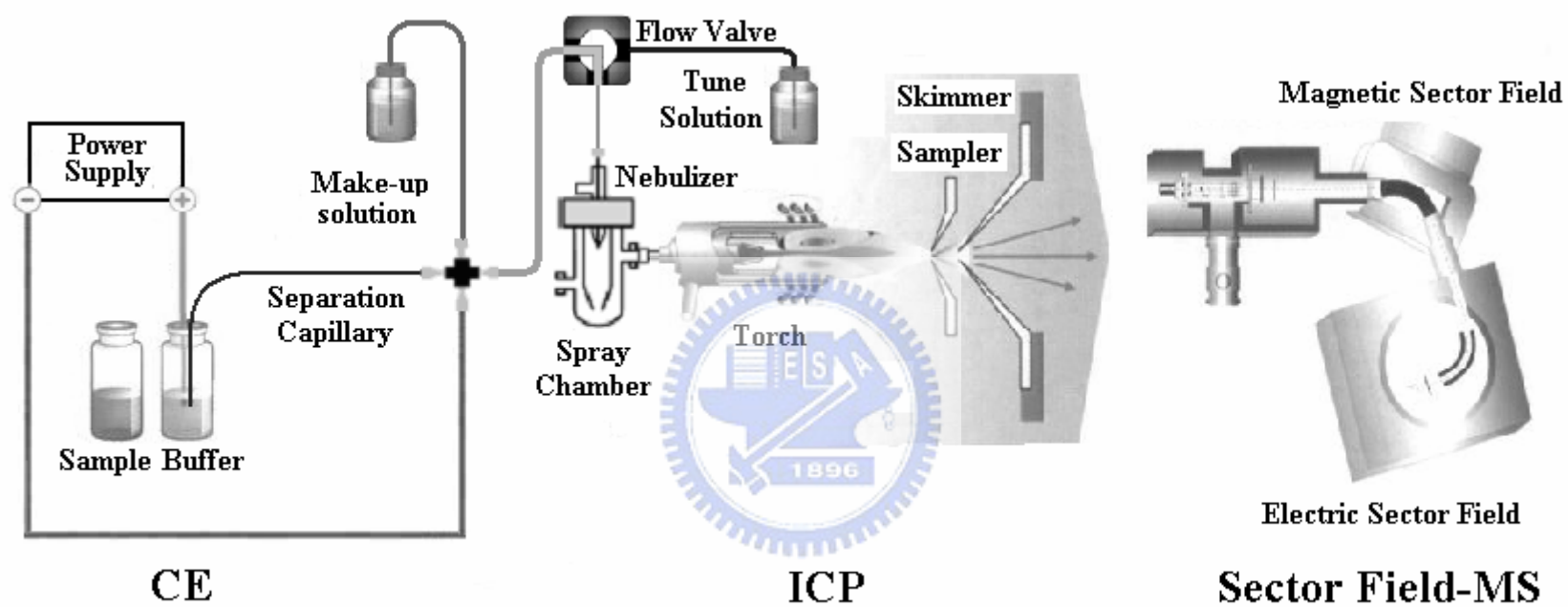


Fig. 2.1 Schematic diagram of CE-ICP/MS with introducing the make-up solution by self-aspiration and hydrostatic pressure was designed by Hsieh's Lab.

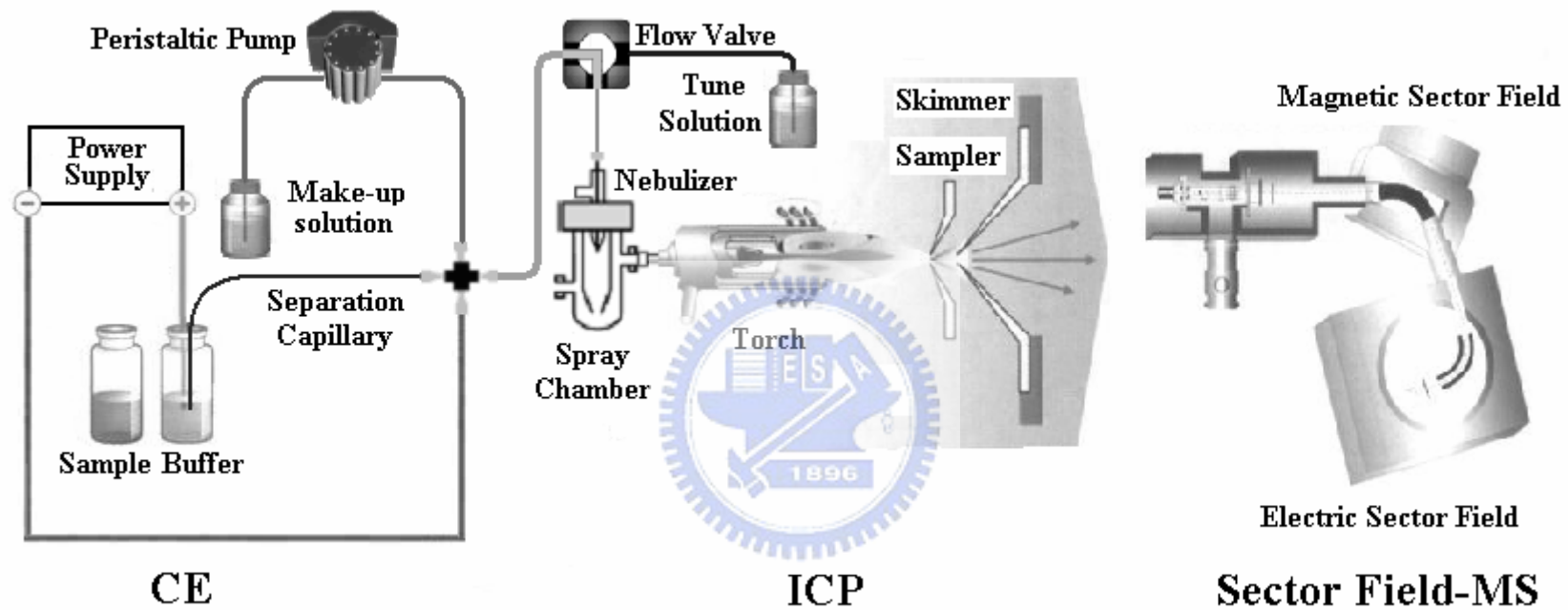


Fig. 2.2 Schematic diagram of CE-ICP/MS with introducing the make-up solution by peristaltic pump was designed by Hsieh's Lab.

三、結果與討論

3.1 感應耦合電漿質譜儀之儀器參數設定：

質譜儀是一種非常靈敏的分析儀器，而感應耦合電漿質譜儀更是如此，即使機台擺置於無塵室中，其對於每個元素的感度卻每天皆不盡相同。因此，在實驗前必須藉由調機步驟將儀器參數調整，使每天的感度維持在一定範圍內，將誤差降至最低，方可進行實驗。表 2.2 中所列的儀器參數中，可分為焰炬位置、氣體流速、電漿功率和離子透鏡四個部份。其中，焰炬的位置是屬於微調的部份，而主要影響質譜儀分析效率較重大的則是霧化氣體流速、電漿功率和離子透鏡。

霧化氣體流速過高會使電漿溫度降低，造成氧化物或氫氧化物的增加；反之，霧化氣體流速一旦過低則會導致電漿溫度升高，元素易被游離成帶正二價的離子，而造成正一價之離子的數量減少、感度減弱；另一方面，當霧化氣體中之樣品氣體流速 (sample gas flow) 較低時，樣品的進樣量會減少使得感度下降；而較高之樣品氣體流速則會造成分析物帶寬增加。由此可知，霧化氣體流速影響分析物之感度甚鉅，不過，由於霧化器氣體流速這部份的參數同時牽涉到整個霧化器霧化上的穩定性，平時我們並不輕易作調整，除非感度下降的太離譜，我們才會調整這部份的參數。故實驗中，此部份之參數是固定的，如表 2.2 所示。

電漿功率會影響元素游離的程度，調高電漿功率雖然可使游離的離子數量增加，但是同時元素被游離成帶正二價之離子的機率也會增加；反之，若降低電漿功率，元素游離的效率隨著減少，離子與氧結合形成氧化物的機率則會上升。因此，對於不同的元素有其最適當之電漿功率，故往後的實驗根據實驗需求，我們針對 ^{32}S 和 ^{120}Sn 作了電漿功率的探討。

離子透鏡是一系列利用電壓差使離子改變運動方向的裝置，其產生的作用類似於光學系統中的各種透鏡。電漿使元素游離後，由於各種離子本身的荷質比不同，故即使具有相同動能，在經過一系列離子透鏡聚焦後，產生的效果也不同，因此造成感度上的差異。儀器上有萃取電壓、聚焦電壓…等參數可供調整，調整後之數據如表 2.2 所示。

3.2 串聯界面參數探討部分：

串聯界面參數的探討，除了希望能達到結合分離和偵測兩個系統外，更希望能使兩者發揮其最佳的效能。其中，氣動式霧化器進樣時所產生之吸取效應深深地影響整個系統的分離效率。一般來說，直覺上是應該將吸取效應完全抵銷，使分析物由分離毛細管中析出時能保持分離效果；然而，吸取效應並非完全只有缺點，例如，當分析物能被有效的分離時，在不破壞分離效率的原則下，若適當地將吸取效應增大，一方面可以縮短分離時間，另一方面亦可使半高寬 (half-width) 減小。因此，如何有效地控制吸取效應，實是整個串聯部份的關鍵所在，故往後的參數探討主要即著墨於調控吸取效應的方法上。


3.2.1 電漿功率：

圖 3.1 為電漿功率對 ^{32}S 感度的影響。電漿功率由 900 W 逐漸上升至 1500 W，1 ppb 之 ^{32}S 在中解析度的感度也亦由 12 萬逐漸升高到 100 萬 (1200 W)，之後再降回到 12 萬左右。因此，我們選擇電漿功率 1200 W 作為偵測 ^{32}S 之最佳化條件，並以此進行往後的實驗。

3.2.2 霧化器的選擇：

根據實驗測試，內徑約 50 μm 之毛細管在電泳中電滲流的流速大約介於 0.1~0.9 $\mu\text{L}/\text{min}$ 之間。為了達到理想的串聯效果，霧化器的樣品吸取速率當然越接近此範圍越好。另一方面，吸取速率較大之霧化器固然進樣量較多，但是其霧化效率並不好，約 50%；反之，吸取速率較小的霧化器儘管進樣量較少，不過霧化效率極高，約可達到 90% 左右。因此，霧化器之樣品吸取速率越小越好；不幸的是，無論是商品化或近期發展出的各式高效率、低樣品消耗之霧化器，目前最多只能將樣品吸取速率降低至數 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。故本實驗選購樣品吸取速率為 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ 之霧化器作為最佳化條件。

3.2.3 轉接器的選擇：



兩種孔徑的轉接器無論在外型上或是本身所需的旋閥尺寸都一樣，故在裝置上並無任何差異。為了尋找較佳尺寸之轉接器，以相同之實驗參數分析 DMSO 以比較孔徑對整個分析系統之影響，實驗結果如圖 3.2 所示。而表 3.1 指出，經過重複實驗三次後發現，孔徑為 1.25 mm 之轉接器不但在遷移時間和波峰面積上較孔徑為 0.5 mm 之轉接器略勝一籌，更將半高寬減少了 5 秒左右。因此，孔徑為 1.25 mm 之轉接器無疑是實驗的最佳化條件。

3.2.4 輔助溶液種類之選擇：

由文獻 10 可知，若使用的輔助溶液與毛細管電泳中之緩衝溶液不同時，可能會造成整個分離狀態的改變，例如：在毛細管周圍產生 pH 梯度等現象。一般用於毛細管電泳之緩衝溶液大部份是鈉鹽類，

例如硼酸鈉、磷酸鈉…等；如同之前所提及的，質譜儀是一種非常靈敏的儀器，如果不斷地將這些含鈉鹽的溶液送入質譜儀中，這些鹽類不但有可能沉積在取樣器或削減器上，堵住進樣孔使感度下降，亦有可能直接污染控制質譜儀解析度的狹縫，造成解析度下降。因此，本實驗改用感應耦合電漿質譜儀比較能接受的硝酸作為輔助溶液。不過，硝酸的濃度亦不能太高，一方面為避免質譜儀無法忍受，另一方面也擔心硝酸之導電度較佳使毛細管內之電流過高，甚至產生 pH 梯度的問題。故我們選擇 0.1% 硝酸作為系統中之輔助溶液。

3.2.5 輔助溶液擺放高度之探討：

Day 等人比較毛細管電泳-紫外光偵測器 (CE-UV) 和毛細管電泳-感應耦合電漿質譜儀 (CE-ICP/MS) 之層析圖中分析物遷移時間的差異，證實系統中吸取效應的存在，並利用輔助溶液擺放之高度以控制吸取效應；當 CE-ICP/MS 所得分析物之遷移時間較短時，表示吸取效應過強，可將輔助溶液之擺放高度提高，藉由流體靜力學壓力 (hydrostatic pressure) 抵銷之；反之，若希望能有吸取效應存在，則可將輔助溶液往下擺[82]。為了有效控制吸取效應，我們亦採取相同方法，在不變動其他實驗參數下，將輔助溶液擺放的高度由低於十字型轉接器 5 cm、與其等高和高於其 5 cm 三種高度進行探討，如圖 3.3 所示。將輔助溶液擺放之高度對分析物的遷移時間做圖後發現，隨著擺放之高度越高，DMSO 的遷移時間有越來越慢的趨勢，顯示吸取效應之影響亦越來越小，如圖 3.4 所示。故我們應證了 Day 等人所提出的方法，並能夠簡單、有效地控制吸取效應。

3.2.6 霧化器吸取管長度之探討：

最理想的狀況是分析物自分離毛細管析出後直接進入霧化器霧化為離子態，隨即進入質譜儀分析。不過，由於本實驗使用的霧化器屬於氣動式霧化器，因此進樣方式必須透過樣品吸取管方能導入霧化器中。故依照本實驗設計，分析物由分離毛細管析出後，需先經過一小段 PEEK 管和三通閥，方可藉由霧化器吸取管導入霧化器中。霧化器吸取管之原始長度為 80 cm，在這漫長的吸取管中，原本已達到分離效果之分析物會逐漸擴散，不但造成區帶變寬，分析物甚至有可能又混合在一起，失去分離效率。所以，為了避免這情況發生，我們逐一地將吸取管減短，由 80、40、20、10 到 5 cm，希望以完成分離的分析物在吸取管內的時間越短越好。圖 3.5 呈現使用 5 種管長分析 DMSO 之層析圖。分別將霧化器吸取管長度對分析物之遷移時間和半高寬作圖後可發現，DMSO 之遷移時間明顯地隨著吸取管長度的縮短而減少，同時其半高寬亦逐漸減少至 9 秒左右，如圖 3.6 所示。由於，5 cm 已經到達吸取管長度最短的極限，無法再減短，因此，我們就以霧化器吸取管 5 cm 作為最佳化條件。

3.2.7 毛細管伸入深度之探討：

界面設計方面，考量質譜儀必須調機的因素，我們並沒有將霧化器吸取管直接連接到十字型轉接器上，而是連接到一個三通閥，再經由一段約 10 cm 長之 PEEK 管串聯到轉接器，以達到實驗操作上的方便性。不過，如此一來，分析物自分離毛細管析出後，必須多經過一小段 PEEK 管和三通閥，方可進入霧化器吸取管導入霧化器中。故原本已達到分離效果之分析物自毛細管析出後，由於其出口端在轉接器的中心，分析物並沒有直接被吸入 PEEK 管中，因此會在轉接器之中

心點產生擴散或混合，造成區帶變寬，失去分離效率。解決的方式，我們將毛細管穿過轉接器中心點，直接伸入 PEEK 管中，使其儘可能地接近霧化器之樣品吸取管，使分析物析出後能儘快被導入霧化器中，避免區帶變寬效應產生。我們比較毛細管伸入的深度由 0、1、3、6 到伸入 9 cm 對分析物的影響，如圖 3.7 所示。以毛細管伸入深度對分析物之半高寬做圖後顯示，當毛細管完全不伸入 PEEK 管中時，DMSO 之半高寬約為 13 秒，但在伸入 1 cm 後，半高寬隨即減小至 11 秒左右，不過在伸入 3 cm 後其半高寬似乎便停留在 8~9 秒左右，即使伸入至 9 cm 仍無法再縮短，如圖 3.8 所示。

本實驗在減少波峰之半高寬方面，利用減短霧化器吸取管以及將毛細管伸入 PEEK 管兩方面著手，最低可將其降至 9 秒左右；若想要再持續減少，除非將毛細管直接伸到霧化器口，否則，必須改變霧化器和噴灑腔的設計，方可將半高寬減至最低。

3.2.8 界面參數之最佳化條件

至此，整個界面參數已作了詳盡的探討，最佳化條件如表 3.2 所示。實驗證實，我們成功地將毛細管電泳以及感應耦合電漿質譜儀串聯，並可藉由調整輔助溶液的高度或改變毛細管伸入 PEEK 管之深度以控制吸取效應，且在最佳條件下，分析物之半高寬可縮短至 9 秒左右，使毛細管電泳之分離效率不因串聯質譜儀而被完全破壞，甚至可以達到縮短分析時間的效果。

3.3 以毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀分析三有機錫化合物之探討：

實驗初期，以前述所得之界面參數最佳化條件分析 5 個三有機錫化合物，由於吸取效應過強並無法得到理想的分析效果。於是，為了抑制吸取效應，將輔助溶液擺放之高度提高至 15 公分，再一次進行測試，所得之層析譜如圖 3.9 所示，由圖中雖然可粗略辨識 5 個三有機錫化合物，但並未達到基線分離，分析效果不彰。由此可知，若欲得到更佳的分析效果，必須再將輔助溶液之擺放高度提高，不過如此一來，整個裝置所需佔用的空間過大，造成實驗操作之不便，實行上有困難，故必須另尋他法。

質譜儀一般為了進樣或是排放進樣時產生之廢液，本身會配備蠕動幫浦，本實驗使用之質譜儀也不例外，因此，我們利用此蠕動幫浦將輔助溶液導入，取代之前由霧化器自行吸取的方法。蠕動幫浦可藉由調整轉速來控制輔助溶液之流量。實驗中發現，在整個界面系統密封的情況下，若轉速過大，使得輔助溶液之流量過大而超過霧化器之吸取量時，多餘的輔助溶液會流入分離毛細管，並由毛細管入口端流出，造成電泳液被推出而無法進行電泳分離；若轉速過小，輔助溶液之流量過小而不足霧化器之吸取量時，不僅無法抑制吸取效應且會有斷電流的情況產生。因此，如何將轉速調整的與霧化器吸取量搭配的天衣無縫，實在是非常重要的課題。不過，轉速之調整裝置有一定的刻度（一個刻度 0.25 rpm），無法進行微調，是以無法完全符合霧化器的需求。為了解決此問題，我們決定破壞系統的密封狀態，我們將十字型界面上之一個旋閥稍微旋開，並調整蠕動幫浦之轉速使輔助溶液之流量大於霧化器之吸取量，如此一來，多餘的輔助溶液會由旋開的旋閥流出，而不會流入分離毛細管中影響電泳，如圖 3.10 所示。至於，這樣的設計是否會影響分離效率？自毛細管析出之電泳液是否

亦會自此旋閥流出呢？由於分離毛細管必須穿過十字型界面，伸入 PEEK 管 6 公分，況且毛細管周圍充滿著流向霧化器輔助溶液，因此，電泳液要逆流至旋閥流出的可能性並不高，同時，由實驗結果得知，此方法確實可以有效地抑制吸取效應，使 5 個三有機錫化合物達到理想的分離效果。故接下來的實驗中，即利用此方法將輔助溶液導入系統中進行實驗並探討其他的實驗參數。

3.3.1 電漿功率：

圖 3.11 為電漿功率對 ^{120}Sn 感度的影響。電漿功率由 900 W 逐漸上升至 1500 W，1 ppb 之 ^{120}Sn 在低解析度的感度也由 6 萬逐漸升高到 35 萬 (1200 W)，之後再降回 4 萬左右。因此，我們選擇電漿功率 1200 W 作為偵測 ^{120}Sn 之最佳化條件，並以此進行往後之實驗。

3.3.2 緩衝溶液之 pH 值的探討：

三有機錫化合物在錫原子之周圍有三個烷基取代基和一個陰離子，為了配合毛細管區帶電泳之分離，我們希望三有機錫化合物在緩衝溶液中能把陰離子脫去而帶正一價，藉由各個分析物不同之荷質比而達到分離的效果。因此，低 pH 之酸性緩衝溶液較符合我們的需求；另一方面，也希望避免鈉鹽污染質譜儀，故我們選擇 pH 值範圍約 3.6~5.6 之醋酸銨水溶液作為毛細管電泳中之緩衝溶液。

緩衝溶液之 pH 值除了直接影響了分析物之離子化程度造成分析物電泳速率(electrophoretic mobility, μ_e) 改變之外，它亦關係到毛細管內壁矽醇基(silanol group) 之解離，影響電滲流之強弱。簡單的說，在毛細管空管下，緩衝溶液之 pH 值越高，電滲流越強，分析物之遷移時間越短；反之，pH 值越低，電滲流越弱，分析物之遷移時

間越長。

為了解分析物及電滲流隨著 pH 值的變化，我們配置四種 pH 值之醋酸/醋酸銨緩衝溶液，於相同之離子濃度下，同時偵測 5 個三有機錫化合物和電滲流標示物-DMSO，如圖 3.12 所示。呈現之層析圖譜的前半段為質譜儀掃描 ^{120}Sn 所得之 5 個三有機錫化合物；而後半段則是經由數據處理，直接接上質譜儀掃描 ^{32}S 所得之 DMSO 的層析圖。由於兩個元素是同時偵測，所經歷的時間是同步的，因此，我們以這種方式呈現分析的結果；唯一不同之處在於感度上的差異，故在 Y 軸上做了詳細之標示。由圖 3.12 中可看到荷質比最小的三甲基錫首先抵達偵測端，其後隨著荷質比增加，依序為三乙基錫、三丙基錫、三丁基錫和三苯基錫，與理論相應證；另一方面，隨著 pH 值由 5.0 降低至 3.6，分析物的遷移時間越來越長，DMSO 的遷移時間亦越來越長，證實電滲流與 pH 值之關聯性。在 pH 5.0 的條件下，三甲基錫、三乙基錫、三丙基錫和三丁基錫重疊在一起，只有三苯基錫能夠分辨；而由 pH 4.6 開始，三有機錫化合物漸漸分開，可觀察出 5 個標準品分離的雛型；由 pH 4.6 降至 pH 4.0，5 個三有機錫化合物雖然遷移時間延長，但分離的狀況亦越來越明顯；溶液酸鹼值持續下降至 pH 3.6，5 個三有機錫化合物達到基線分離 (base-line separation)。圖 3.13 呈現 5 個三有機錫化合物在不同 pH 下之分析物電泳速率，明顯地看出兩者之間的關係，pH 越低，分析物電泳速率越小。

由實驗結果，在 pH 3.6 的情況下，5 個三有機錫化合物可達到最佳的分離結果，理應為最佳之分離參數，不過，整個分離時間需要 500 秒之久；而在 pH 4.6 的條件下，雖然三甲基錫和三乙基錫有些微重疊的情形，但整個分離時間僅需 350 秒，快了 150 秒左右。固然良好的分離效率是我們追求的目標，但若能兼顧分離時間，在最短的時間內得到最佳的分離效率，更是理想。況且，在探討界面參數時，我們已能有效地控制吸取效應，故我們暫且選擇 pH 4.6 作為往後的分

離條件，並希望藉由改變毛細管伸入 PEEK 之深度以調整系統之吸取效應，使 5 個三有機錫化合物能在較短之時間內達到理想的分離。

3.3.3 緩衝溶液之離子濃度的探討：

依照電雙層理論，當離子強度增加時，會使電雙層壓縮，導致 zeta 電位下降而減弱電滲流，也就是說，離子強度與電滲流呈反比關係。圖 3.14 顯示離子濃度對分離的影響。此圖之處理方式比照圖 3.12，同時呈現 5 個三有機錫化合物與 DMSO 之層析圖。圖中可看出隨著離子濃度增強，分析物之遷移時間會跟著減短；在 50 mM 時，電流值約 50 μA ，5 個分析物並無法達到基線分離；提高至 75 mM 後，電流值約 90 μA ，5 個三有機錫化合物逐漸分開的趨勢；到了 100 mM，電流值約 120 μA ，達到較理想的分離狀況；不過持續增加到 125 mM 後，電流值高達 180 μA ，不僅三甲基錫和三乙基錫仍然重疊，三丙基錫和三丁基錫亦開始重疊，而三苯基錫亦有明顯拖尾之現象。此證明離子濃度越高，毛細管內之電流會越高，產生焦耳熱效應亦越嚴重，會導致波峰拖尾及變形，故不需再將離子濃度提高。5 個三有機錫化合物在不同之離子強度下的分析物電泳速率，如圖 3.15 所示，隨著離子強度增加，分析物電泳速率會逐漸減弱。

由於在此使用之緩衝溶液 pH 值為 4.6，因此，三甲基錫和三乙基錫仍然無法分開；不過，離子濃度 100 mM 經由實驗證實為分離之最佳化條件。

3.3.4 毛細管伸入深度之探討：

由於電滲流在此參數中並無影響，因此，本部份之實驗在偵測器方面直接以低解析度掃描 ^{120}Sn 作為偵測元素。之前實驗已證實，毛

細管伸入 PEEK 管之深度與吸取效應之強弱有關。故在此，我們希望以此法調控吸取效應，利用毛細管伸入深度減少而分析物受到吸取效應減弱的現象，使原本在 pH 4.6 下無法分開的三甲基錫和三乙基錫達到分離的效果，如圖 3.16 所示。毛細管伸入 9 cm (之前的實驗條件)，三甲基錫和三乙基錫相互重疊；而在伸入 6 cm 後，不僅三甲基錫和三乙基錫已分開，三丙基錫、三丁基錫和三苯基錫亦達到良好的分離，且區帶變寬之現象並不明顯；而在僅伸入 3 cm 的條件下，雖然分析物仍舊保持分離的狀態，但三丁基錫和三苯基錫已有拖尾的現象。因此，將毛細管伸入 PEEK 管 6 cm 是分離之最佳化條件。

3.3.5 分析 5 個三有機錫化合物之最佳化條件：

實驗中，我們嘗試利用兩個系統之優點，使兩者搭配的天衣無縫，發揮最佳之分離效率—5 個三有機錫化合物於 6 分鐘內完成分離。表 3.3 列出利用毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀分離三有機錫化合物之最佳化條件。而圖 3.17 則顯示在最佳化條件下所得之 5 個三有機錫化合物標準品的分析結果。

在尋找分離之最佳化條件的過程中，我們亦證實，吸取效應雖是氣動式霧化器無可避免的現象，但是只要經過適當的參數調整，便能有效地操縱它，使其配合分析之需求而作改變，以得到理想之分離效率。

3.3.6 檢量線：

以分離之最佳化條件分析 5 個三有機錫化合物標準品於不同濃度下之層析圖與檢量線圖，分別如圖 3.18 和圖 3.19 所示。相關係數介於 0.9918~0.9997 之間，顯示現性關係良好，詳見表 3.4。

3.3.7 偵測極限之探討：

以分離之最佳條件對 5 個三有機錫化合物連續進行 7 次分析，如圖 3.20 所示。而分離之最佳化條件的再現性與偵測極限數據列於表 3.5。遷移時間之相對標準偏差低於 1.76%；波峰之積分面積的相對標準偏差低於 2.68%；偵測極限則是由 1.792 到 9.68 nM。

3.3.8 真實樣品之分析：

海水中含有之有機錫化合物，由表 1.6 可知，大部份是來自於船底防藻漆，而其成分大都是有機錫化合物，包括三丁機錫和三苯機錫等，而根據文獻，海水中有機錫化合物的含量大約都在 ppb~ppt 層級。利用本實驗所建立的方法偵測 5 個三有機錫標準品，偵測極限可達到 nM (相當於 ppb) 層級，因此，我們希望能不經過樣品前處理步驟，直接偵測海水中之有機錫化合物，以降低實驗之複雜性且達到快速的分析效果。於是，我們直接於新竹市南寮漁港取得海水作為實驗之真實樣品，不經過樣品萃取步驟，直接以毛細管電泳串聯感應耦合電漿質譜儀分析海水樣品，結果如圖 3.21 所示。由未添加標準品之海水樣品的電泳圖中可看出，在 150~350 間，似乎有波峰存在，但並不明顯，而在大約 430 秒處，則有一個強大之訊號存在；在樣品中添加 5 個三有機錫標準品後，除了標準品本身之訊號之外，430 秒處之訊號依舊存在，而且訊號強度與未添加標準品時相近，這意味著，海水中確實有含錫的化合物存在。將兩張層析圖加以比較，150~350 秒這段時間內，海水中可能有三有機錫化合物存在，但由於波峰強度不夠，無法和標準品加以比對，確認身份；而在 430 秒出現之波峰，其出現之時間點應與電滲流出現之時間點相同，故極有可能是不帶電荷的四

有機錫化合物，例如：四丁基錫、四苯基錫…等或是無機錫化合物，不過可惜的是我們並無其他標準品可對此含錫之化合物作進一步的確認。

實驗結果證實，本實驗發展之實驗方法確實可用來偵測有機錫化合物，不過對於海水樣品，由於基質過於複雜，不經過萃取步驟，還是無法有效地偵測出海水中之有機錫化合物，且實驗之再現性並不佳。因此未來，希望能再添購有機錫之標準品，並配合有效地樣品萃取步驟，再利用同位素檢測或是標準添加法等，方足以對海水中之錫化合物進行詳盡的鑑識工作。



Table 3.1 Comparisons of two cross unions with different thru-hole.

Thru-hole (mm)	Migration time (sec)	Peak area (counts)	Half-width (sec)
0.5	361.81	392419.67	35.75
1.25	349.24	403254	29.76

Table 3.2 The optimized conditions of CE-ICP/MS interface.

Cross union	
Thru-hole	1.25 mm
Make-up solution	
Kinds	0.1% HNO _{3(aq)}
Height	0 cm (Adjustable)
Nebulizer	
Flow rate	20 μL/min
Tubing length	5 cm
Capillary	
Inserting into PEEK tubing	9 cm (Adjustable)

Table 3.3 The optimized conditions of determining triorganotin by CE-ICP/MS.

CE conditions	Lab built
Capillary	Fused-silica capillary, 50 cm, i.d. 50 μm , o.d. 360 μm
Buffer	Acetate buffer, 100 mM, pH 4.6
Applied voltage	20 kV
Sample injection	30 cm / 30 sec.
ICP-MS parameters	
ICP-MS	Thermo Finnigan Element2
Nebulizer	MicroFlow PFA Nebulizer, 20 $\mu\text{L}/\text{min}$
Tubing length of nebulizer	5 cm
Spray chamber	PFA spray chamber
Sample and Skimmer cone	Pt
RF power	1200 watt
Resolution	Low (300)
Detection atom	^{120}Sn
Interface	
Thru-hole of the cross union	1.25 mm
Make-up solution	0.1 % $\text{HNO}_3(\text{aq})$
Introduction of Make-up solution	Peristaltic pump, 5 rpm
Capillary insert to the PEEK tubing	6 cm

Table 3.4 Regression equation and R² of the 5 triorganotins.

Triorganotins	Regression equation	R ²
Trimethyltin chloride	$y = 4016052.24x + 115460.15$	0.9927
Triethyltin chloride	$y = 5303679.93x - 54558.38$	0.9997
Tripropyltin chloride	$y = 4337159.54x + 18041.38$	0.9992
Tributyltin chloride	$y = 3557341.00x - 861961.89$	0.9918
Triphenyltin chloride	$y = 2672962.85x - 244119.42$	0.9994

Table 3.5 Average migration, reproducibilities of migration time and peak area, and the detection limits of 5 triorganotins.

Triorganotins	Migration time (sec)	Migration time (RSD, %) ^a	Peak area (RSD, %) ^a	LOD (nM)
Trimethyltin chloride	229.30	1.27	1.00	1.79
Triethyltin chloride	245.63	1.05	2.04	2.13
Tripropyltin chloride	264.46	1.68	2.33	3.36
Tributyltin chloride	292.70	1.08	1.95	5.24
Triphenyltin chloride	324.32	1.76	2.68	9.68

a = 7

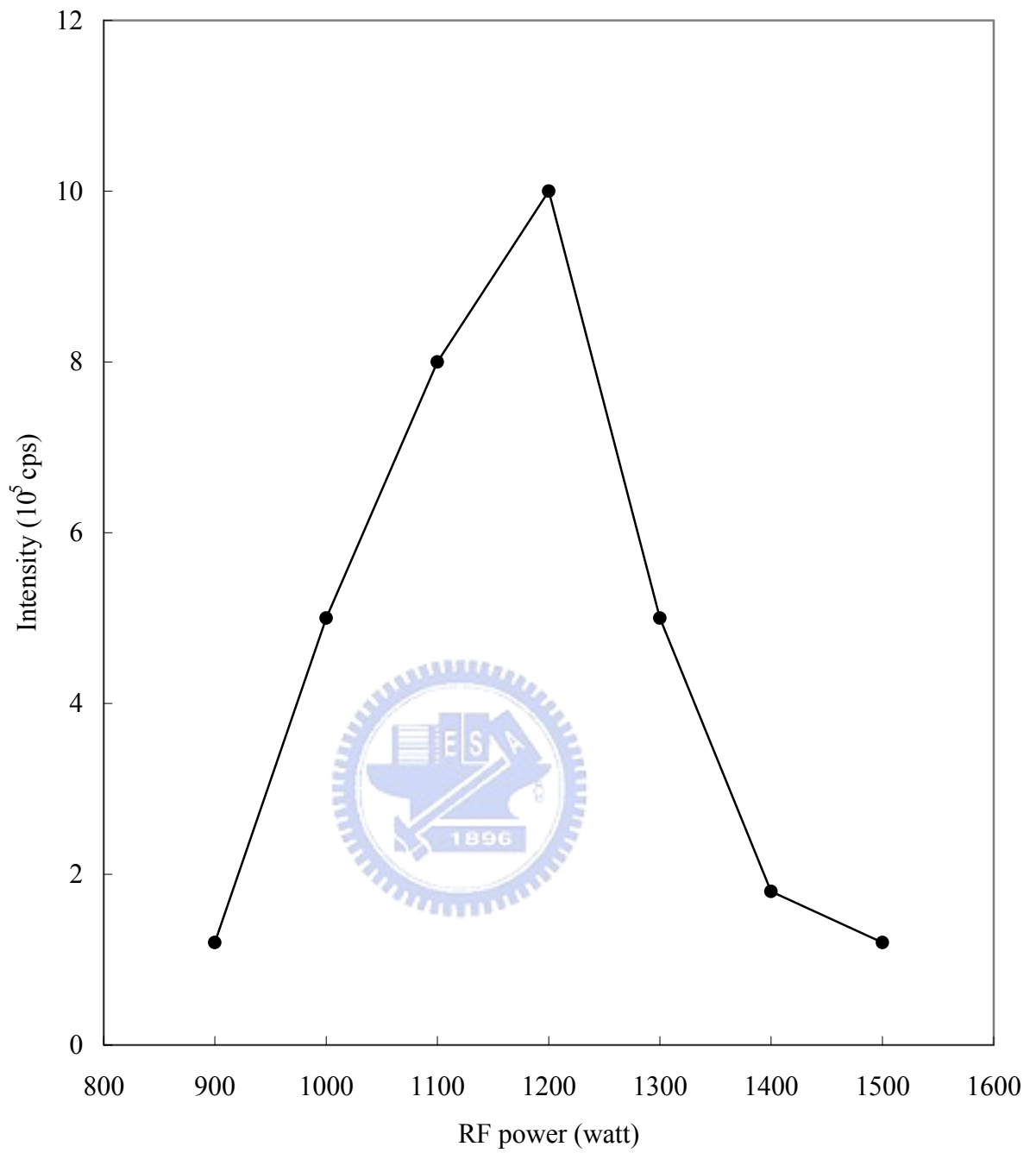


Fig. 3.1 Effects of RF power on the intensity of ^{32}S .

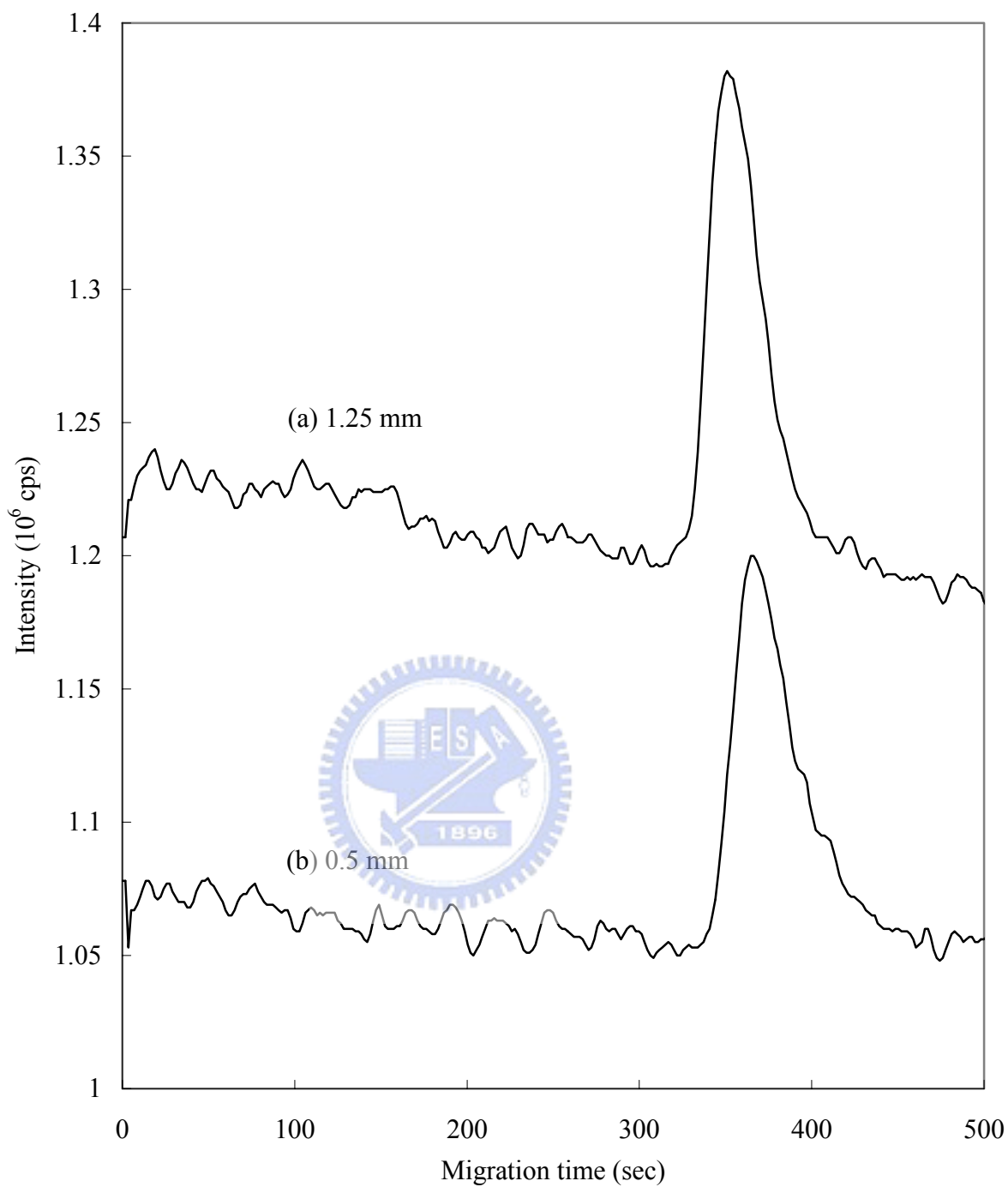


Fig. 3.2 Electropherogram of DMSO with different thru-hole of cross union as (a) 1.25 mm and (b) 0.5 mm respectively. Other conditions are the same as those in Table 2.3.

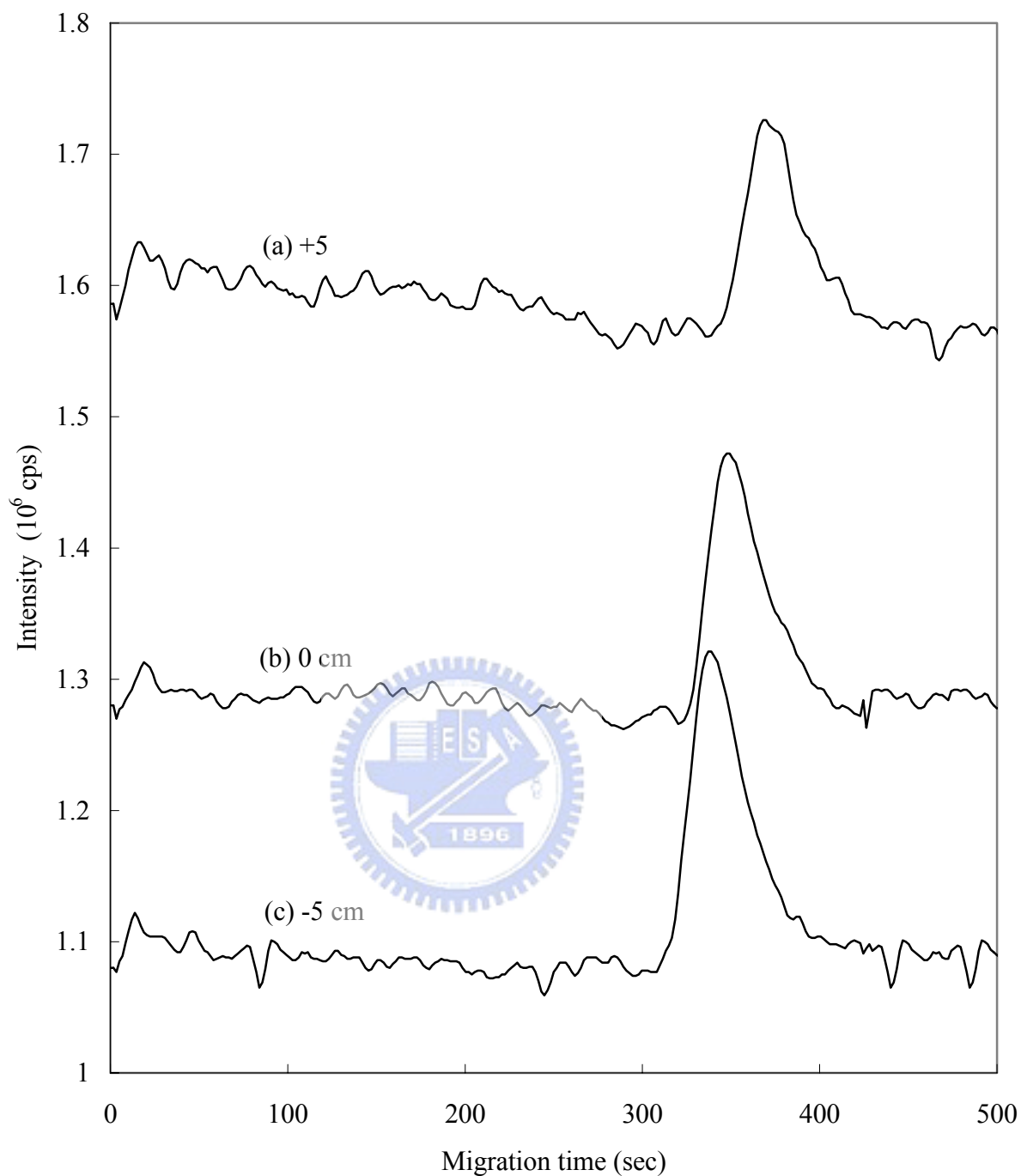


Fig. 3.3 Electropherogram of DMSO with different height of the make-up solution as (a) +5; (b) 0; (c) -5 cm, respectively. Other conditions are the same as those in Table 2.3.

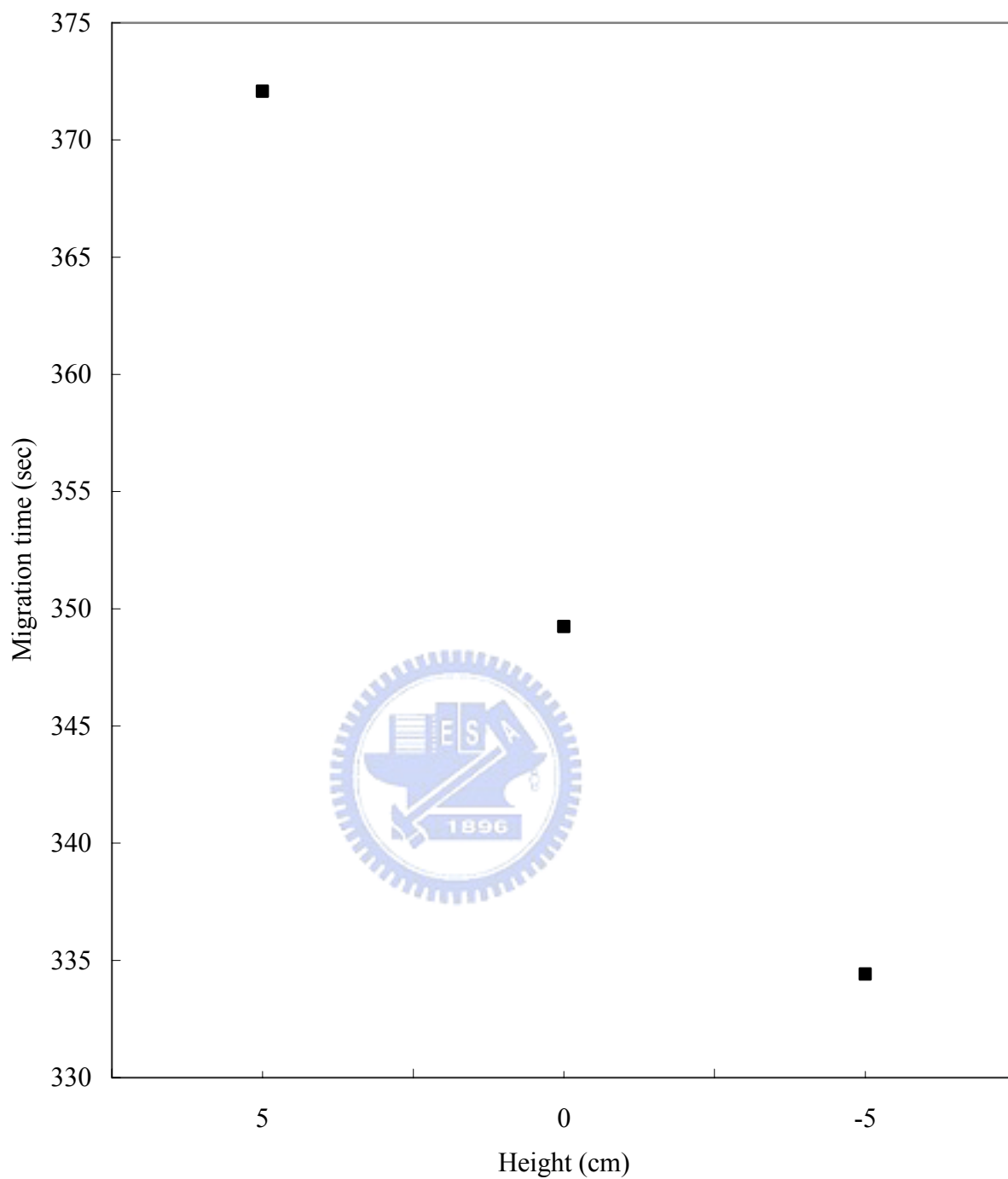


Fig. 3.4 Effects of the height of make-up solution on the migration time of DMSO. (n = 3)

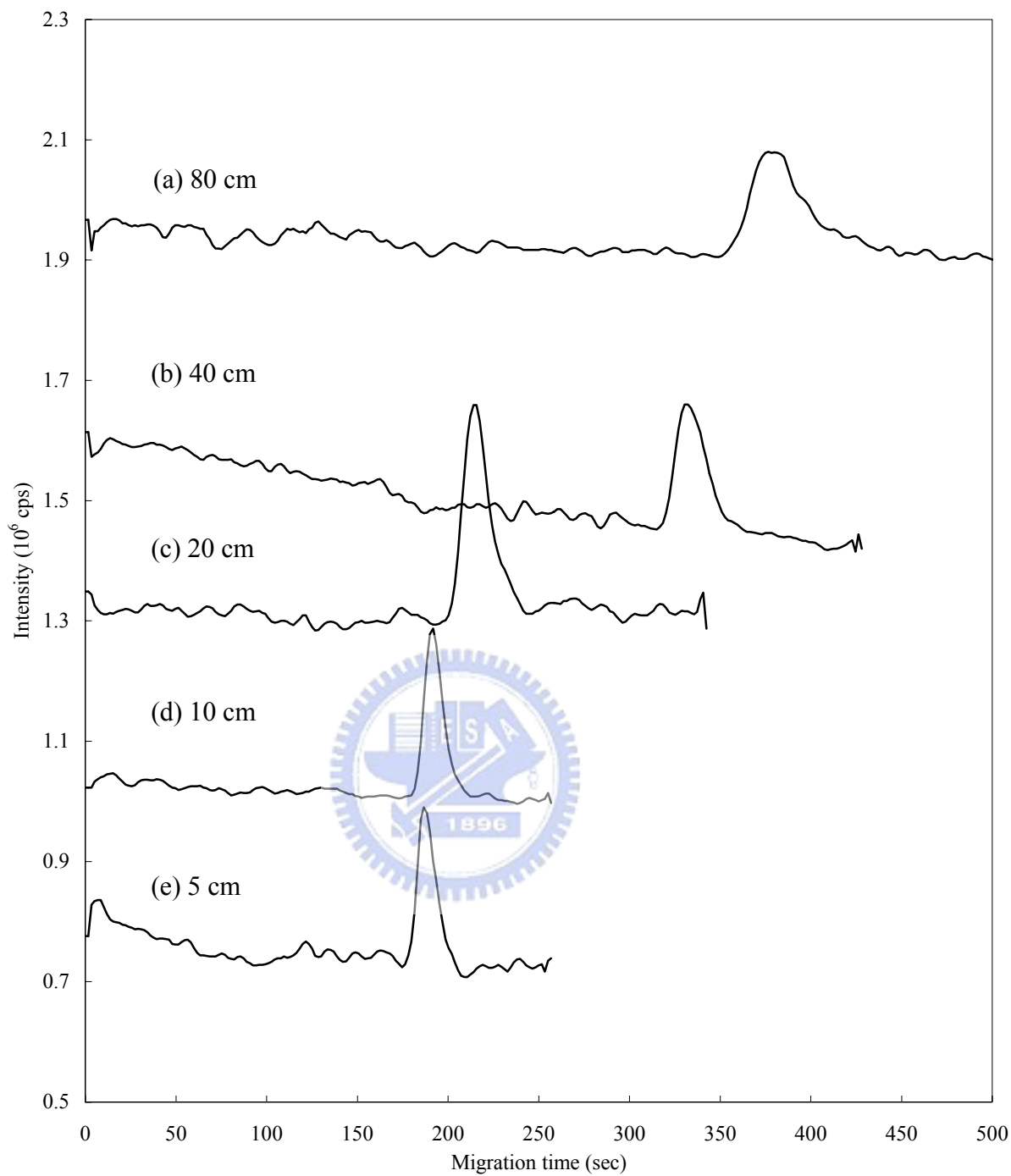


Fig. 3.5 Electropherogram of DMSO with different tubing length as (a) 80; (b) 40; (c) 20; (d) 10; (e) 5 cm, respectively. Other conditions are the same as those in Table 2.3.

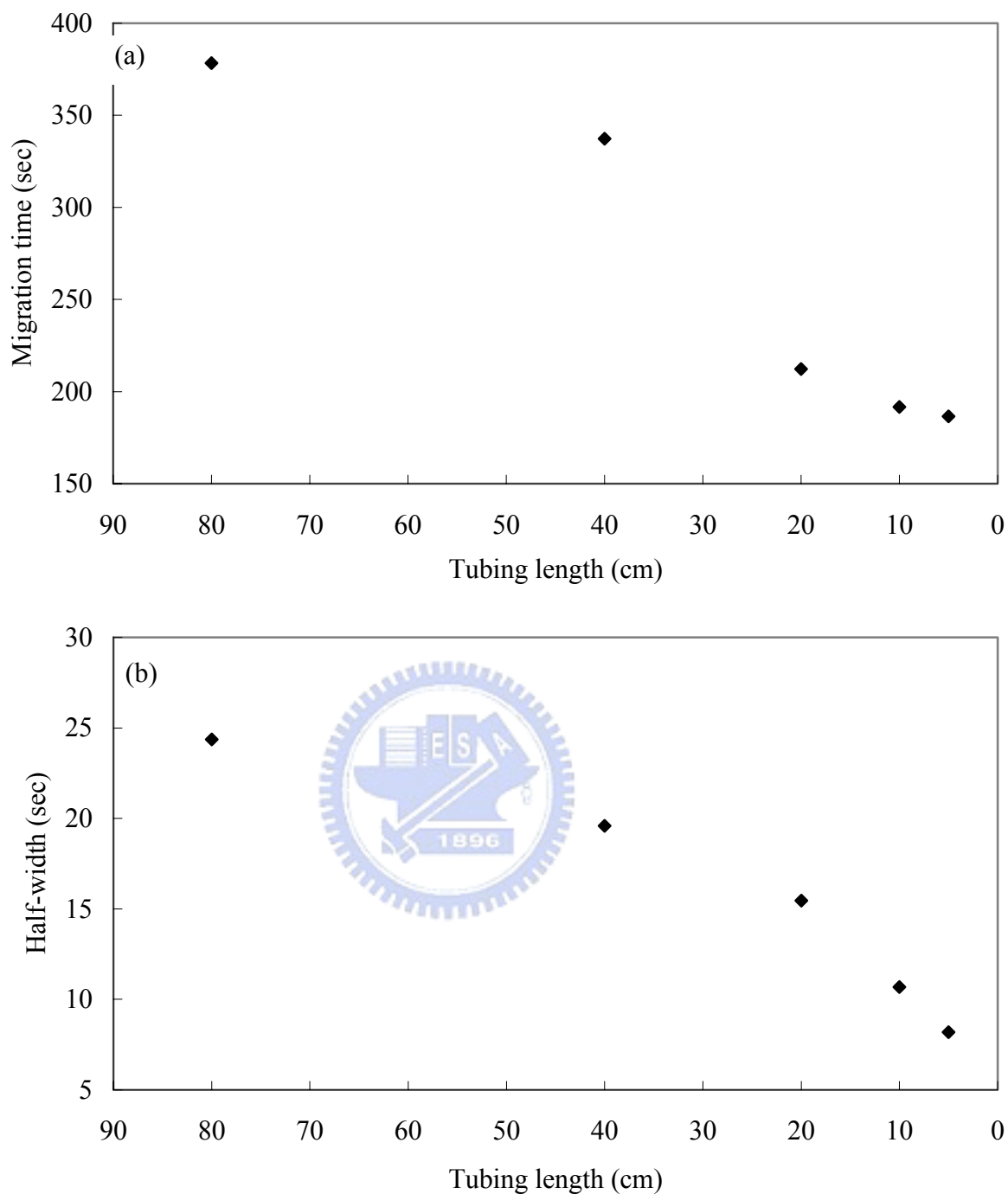


Fig. 3.6 Effects of tubing length on the (a) migration time and (b) the half-width of DMSO. Other conditions are the same as those in Table 2.3. (n = 3)

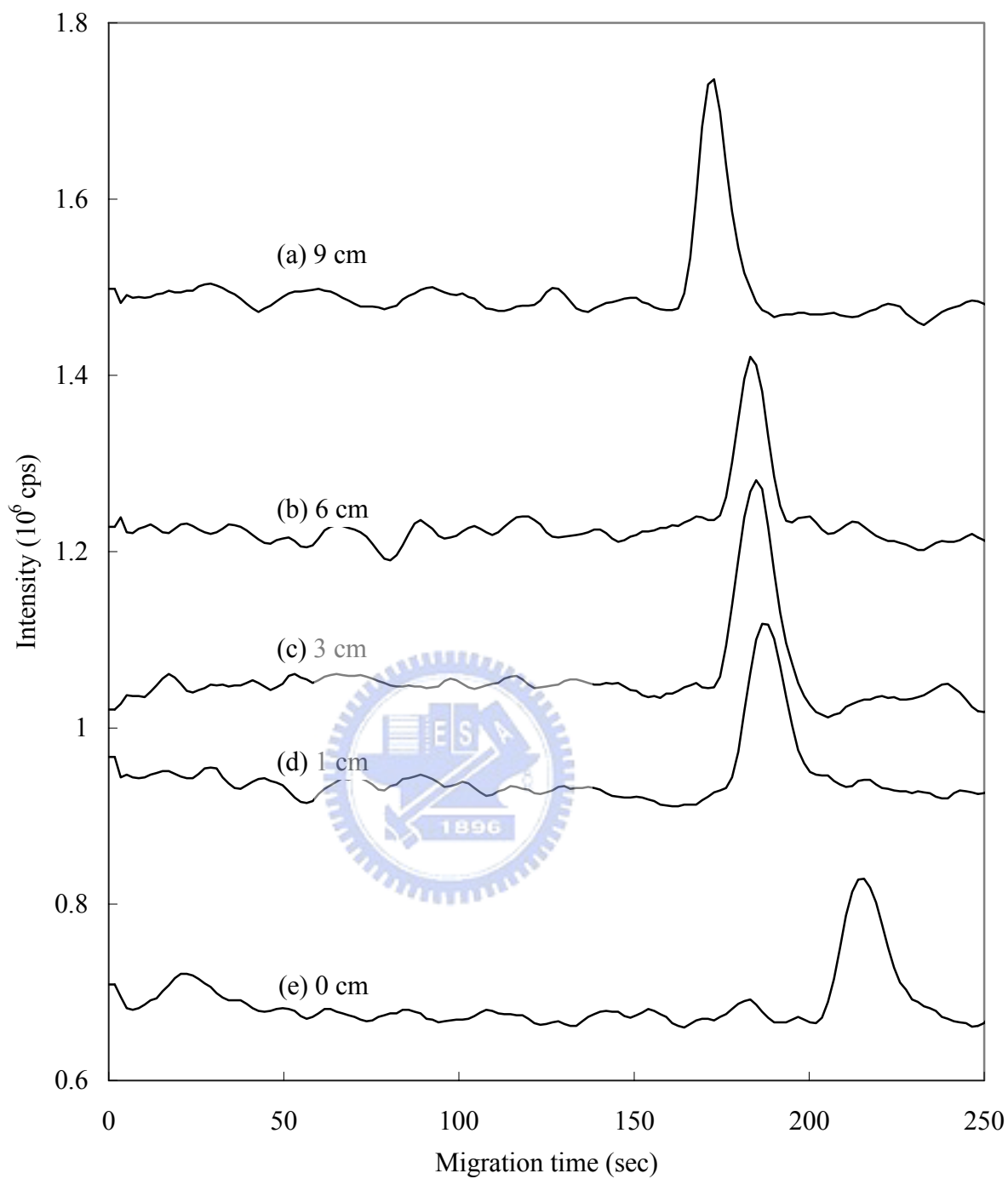


Fig. 3.7 Electropherogram of DMSO with different depth of the capillary inserting into the PEEK tubing as (a) 9; (b) 6; (c) 3; (d) 1; (e) 0 cm, respectively. Other conditions are the same as those in Table 2.3.

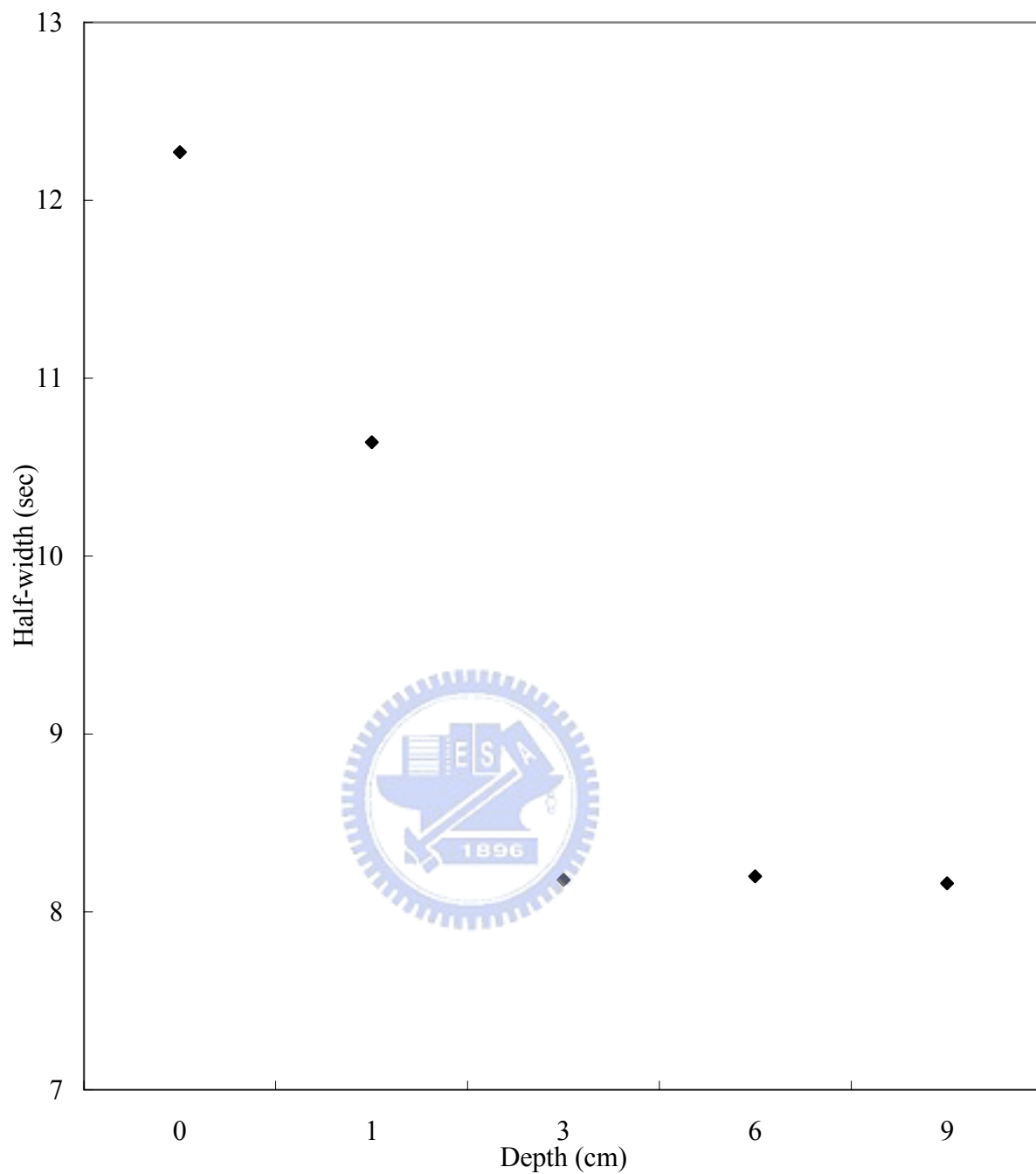


Fig. 3.8 Effects of the depth of the capillary inserting into the PEEK tubing on the half-width of DMSO. (n = 3)

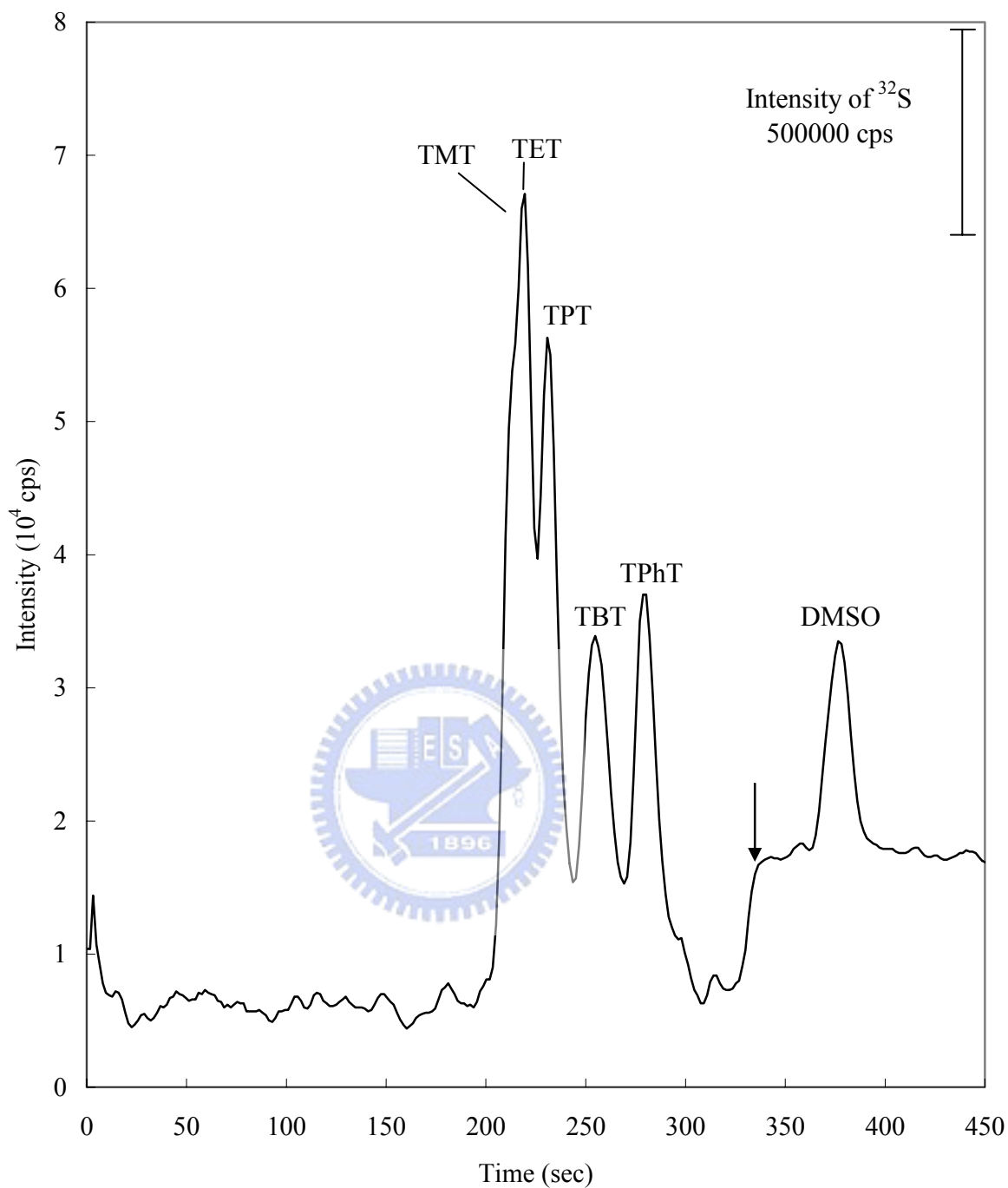


Fig. 3.9 Electropherogram of triorganotin and DMSO with the height of make-up solution 15 cm. The bold solid arrow means the initial of determining ³²S instead of ¹²⁰Sn. Other conditions are the same as those in Table 2.4.

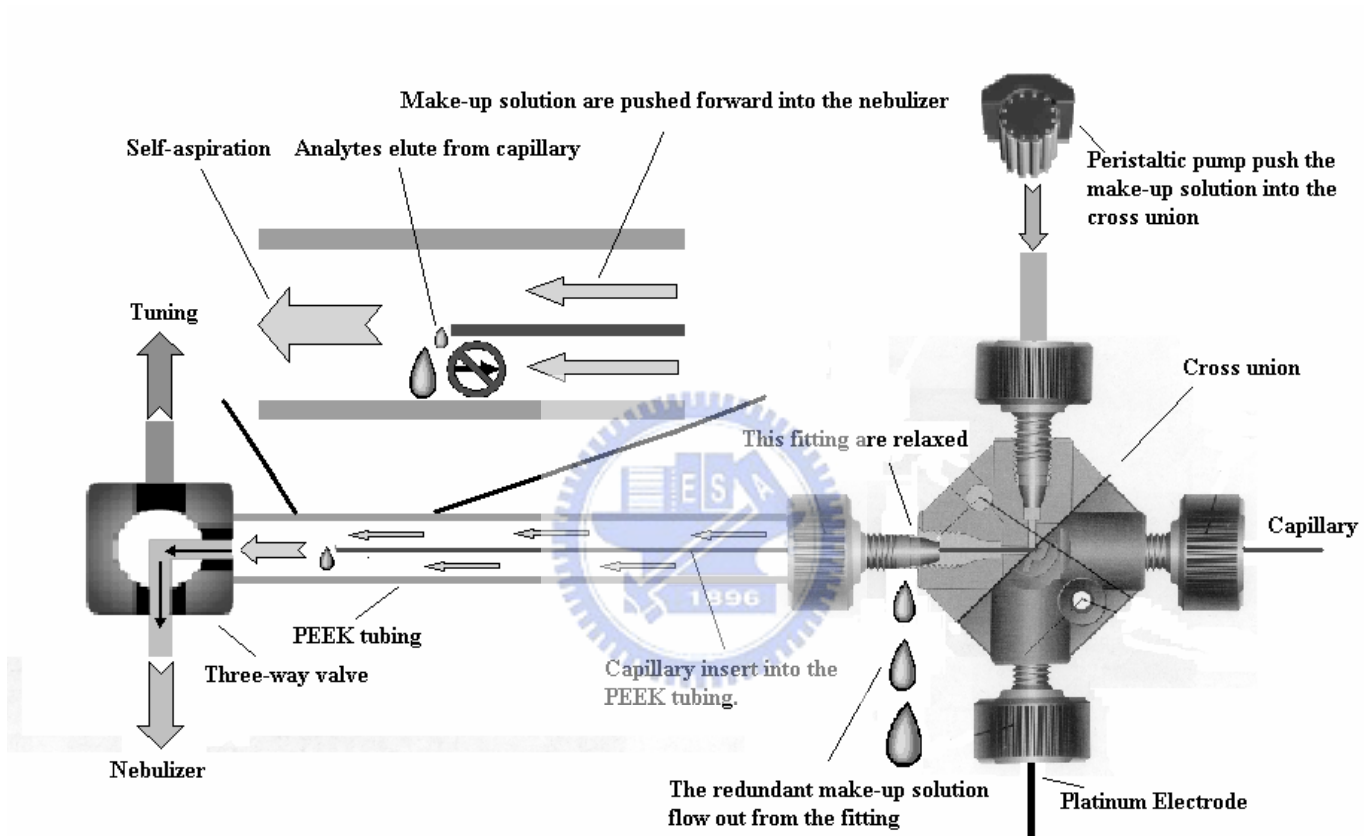


Fig. 3.10 Schematic diagram of introduction of make-up solution by peristaltic pump was designed by Hsieh's lab.

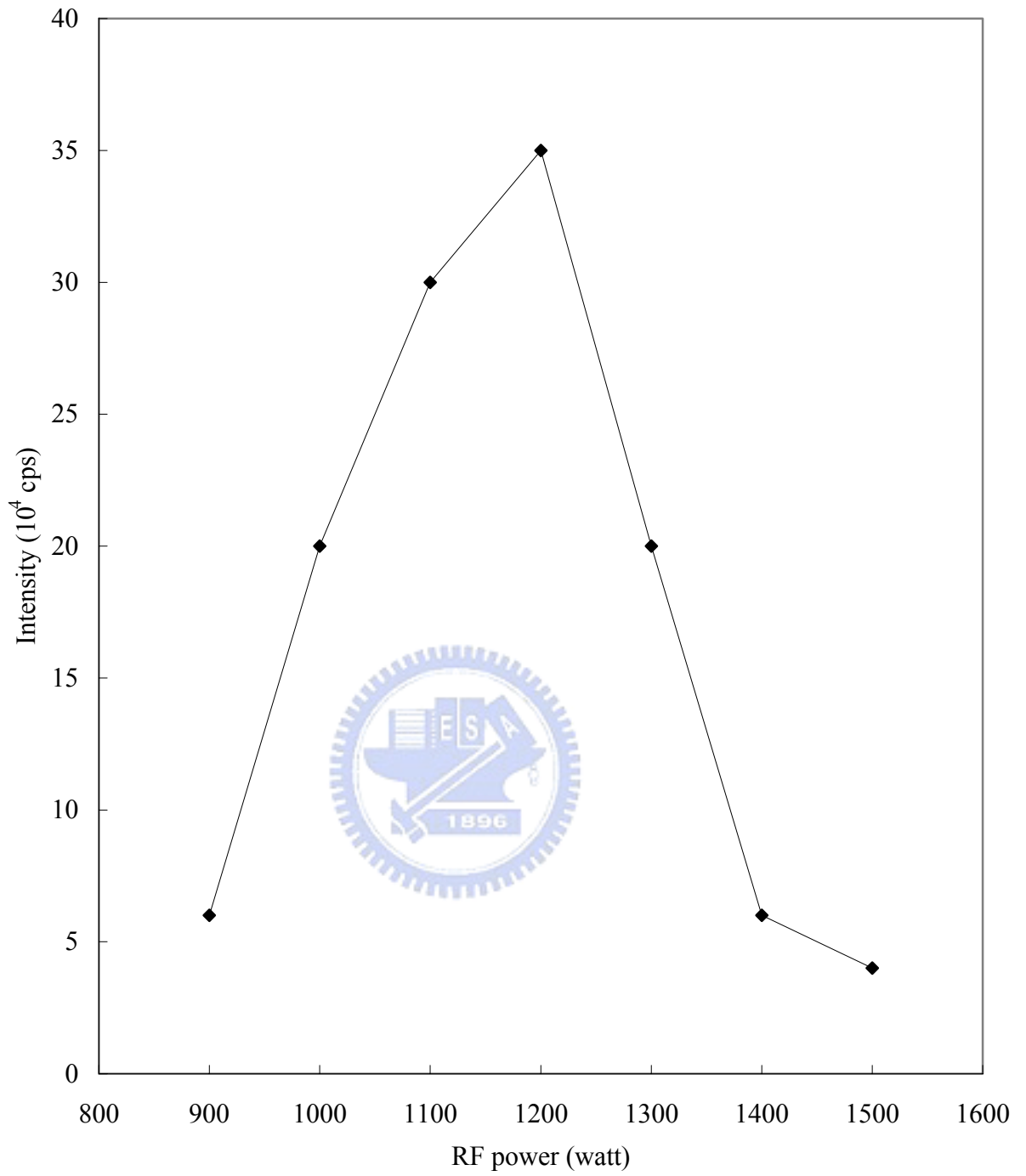


Fig. 3.11 Effects of RF power on the intensity of ^{120}Sn .

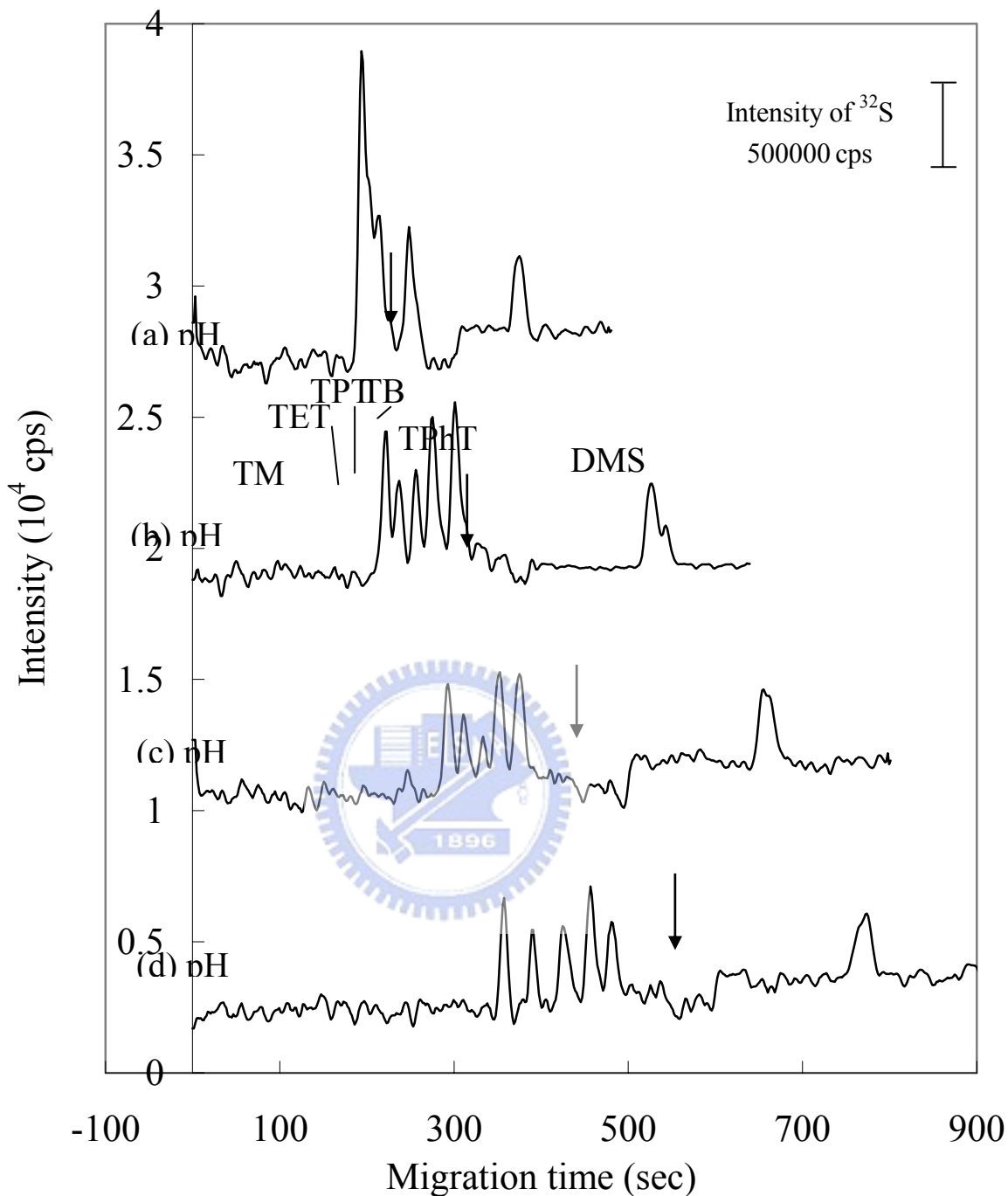


Fig. 3.12 Effects of pH value of acetate buffer on the separation of triorganotins and DMSO; (a) pH 5; (b) pH 4.6; (c) pH 4; (d) pH 3.6, respectively. The bold solid arrow means the initial of determining ³²S instead of ¹²⁰Sn. Other conditions are the same as those in Table 2.4.

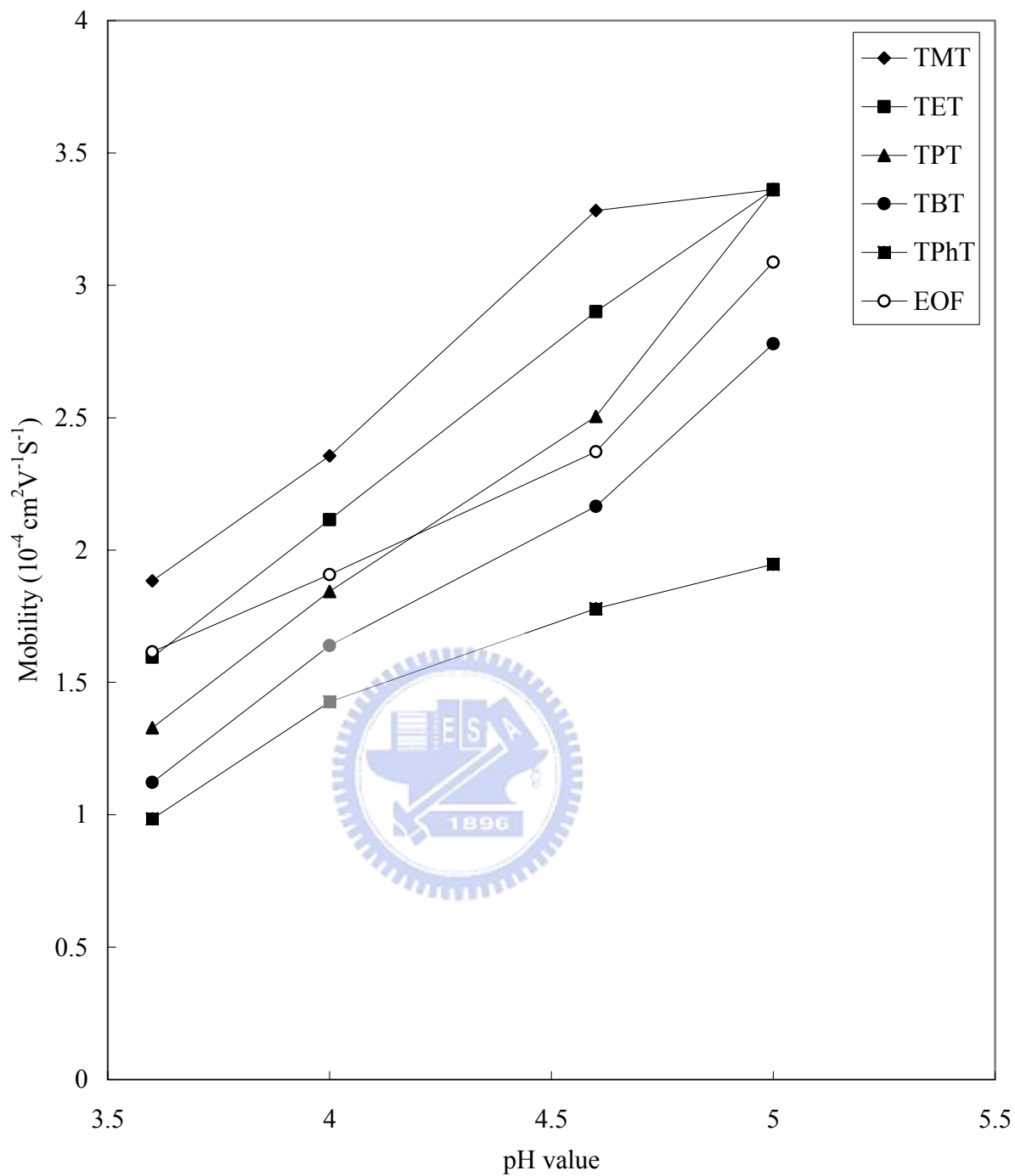


Fig. 3.13 The relationship of electrophoretic mobility of the triorganotin versus the pH value of the acetate buffer.

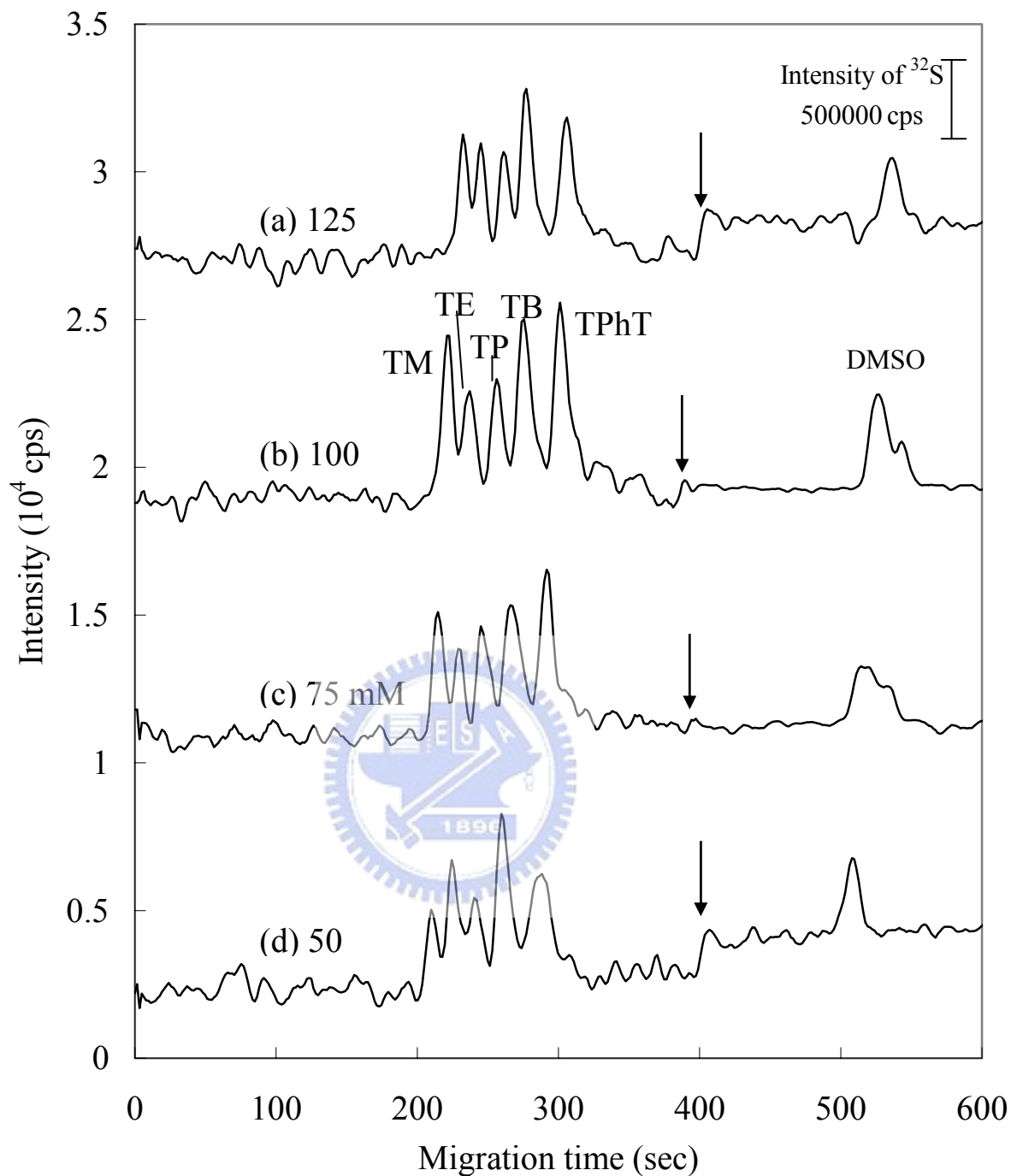


Fig. 3.14 Effects of ion concentration of acetate buffer on the separation of triorganotins and DMSO; (a) 125; (b) 100; (c) 75; (d) 50 mM, respectively. The bold solid arrow means the initial of determining ^{32}S instead of ^{120}Sn . Other conditions are the same as those in Table 2.4.

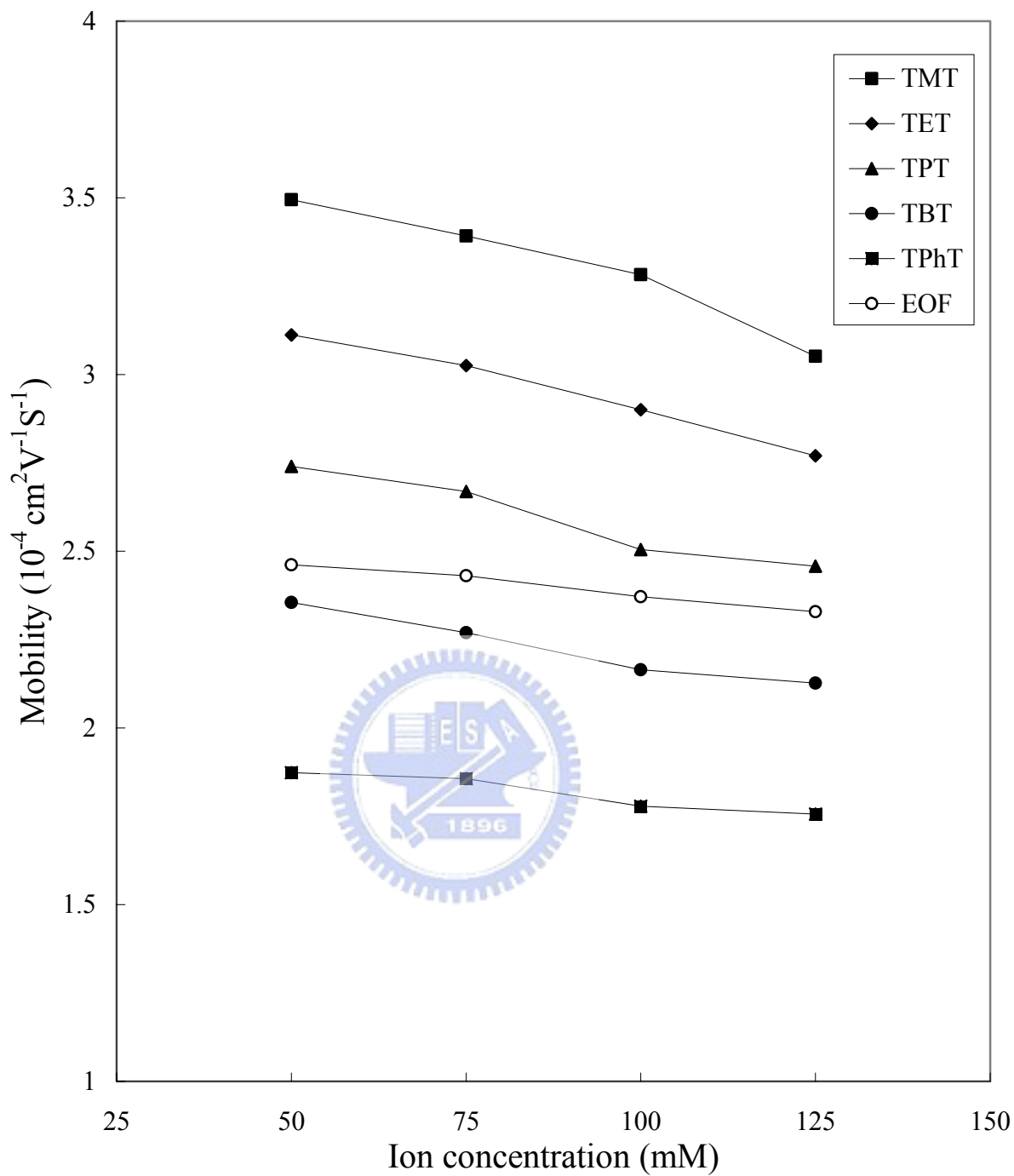


Fig. 3.15 The relationship of electrophoretic mobility of the triorganotins versus the ion concentration of the acetate buffer.

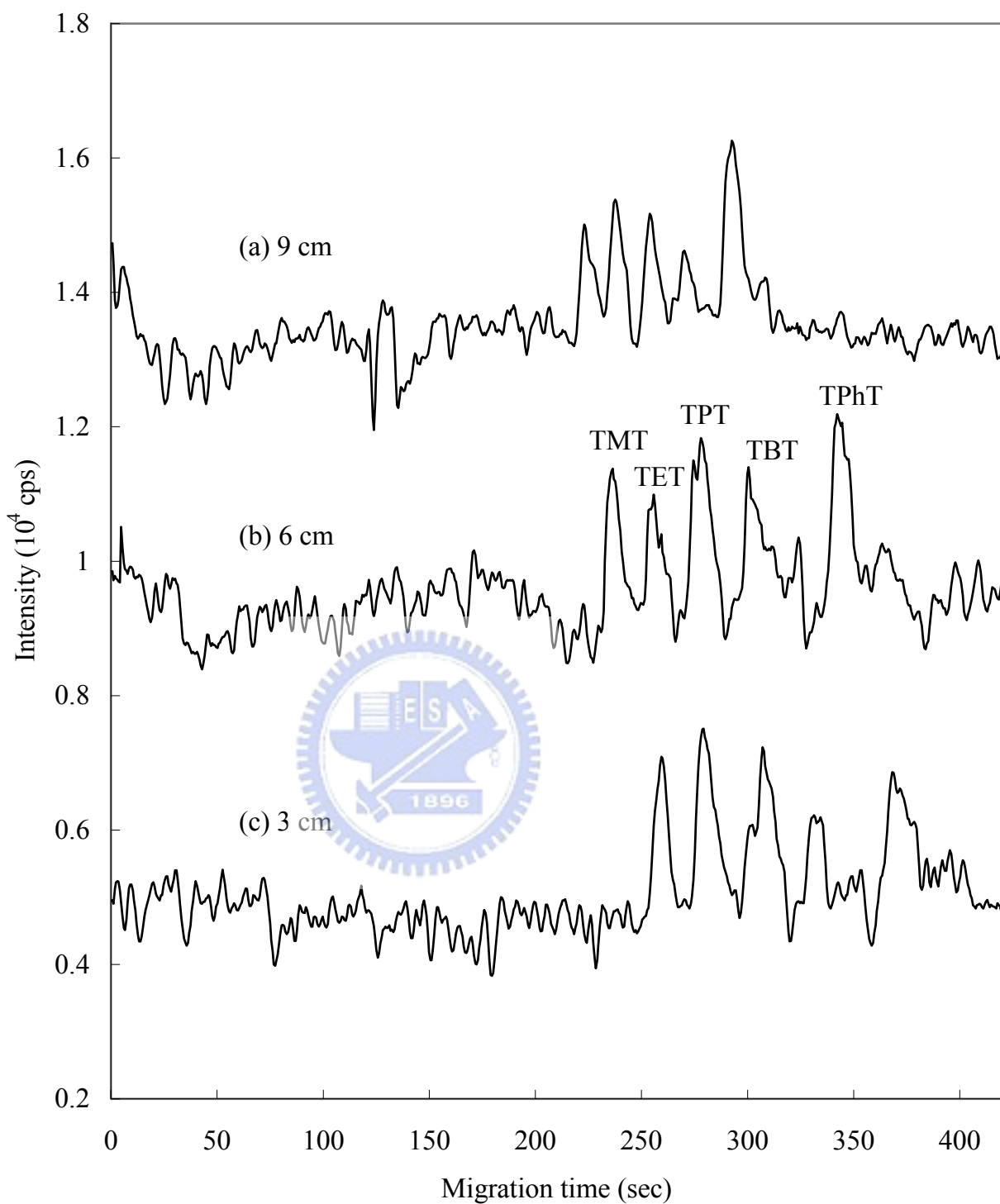


Fig. 3.16 Effects of the depth of the capillary inserting into the PEEK tubing on the separation of triorganotin and DMSO; (a) 9; (b) 6; (c) 3 cm, respectively. Other conditions are the same as those in Table 2.4.

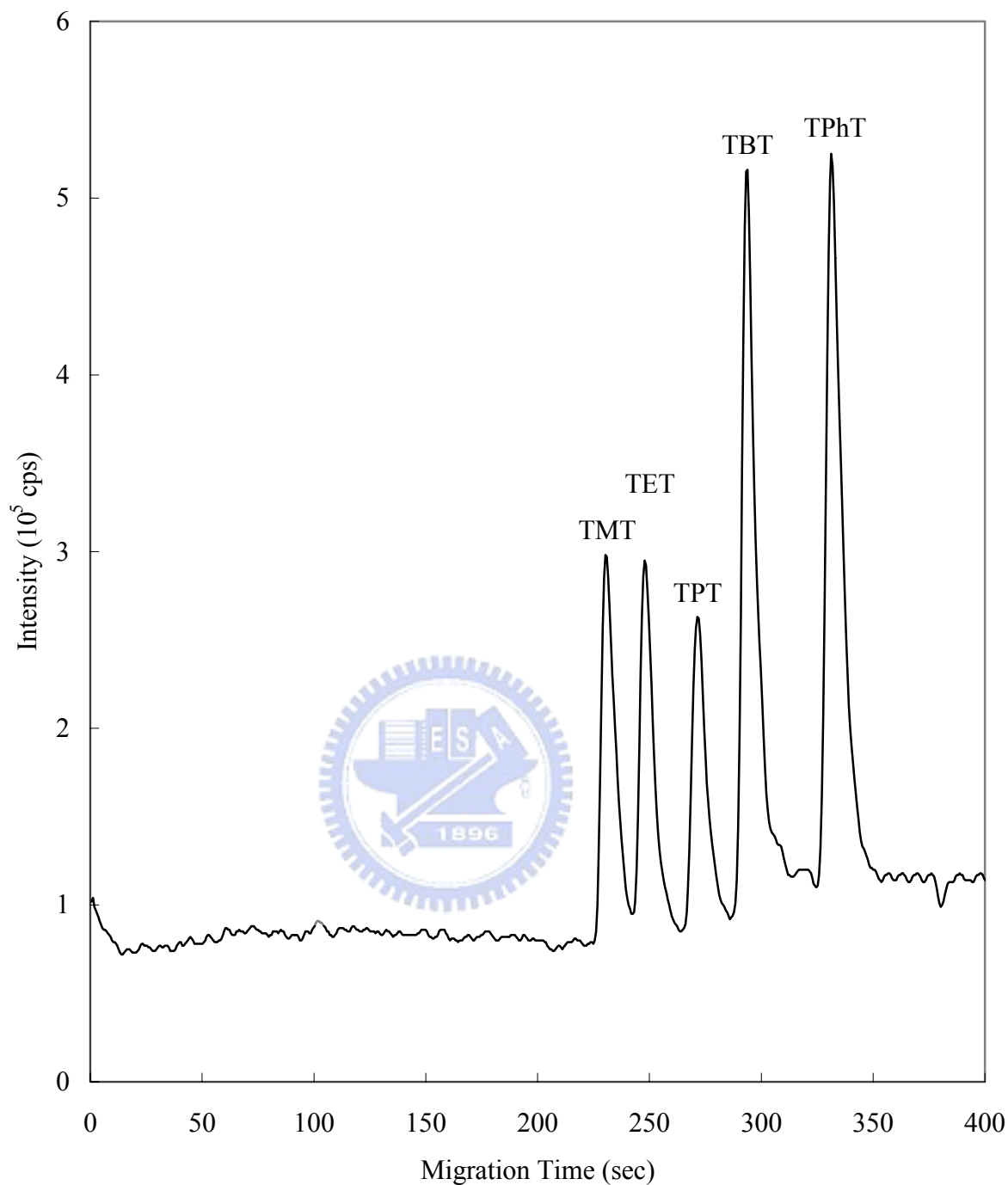


Fig. 3.17 Electropherogram of a standard mixture of 5 triorganotins with the optimized conditions of CE-ICP/MS as in Table 3.3. The concentrations of TMT, TET and TPT were 50 μ M, and the concentrations TBT and TPhT were 250 μ M.

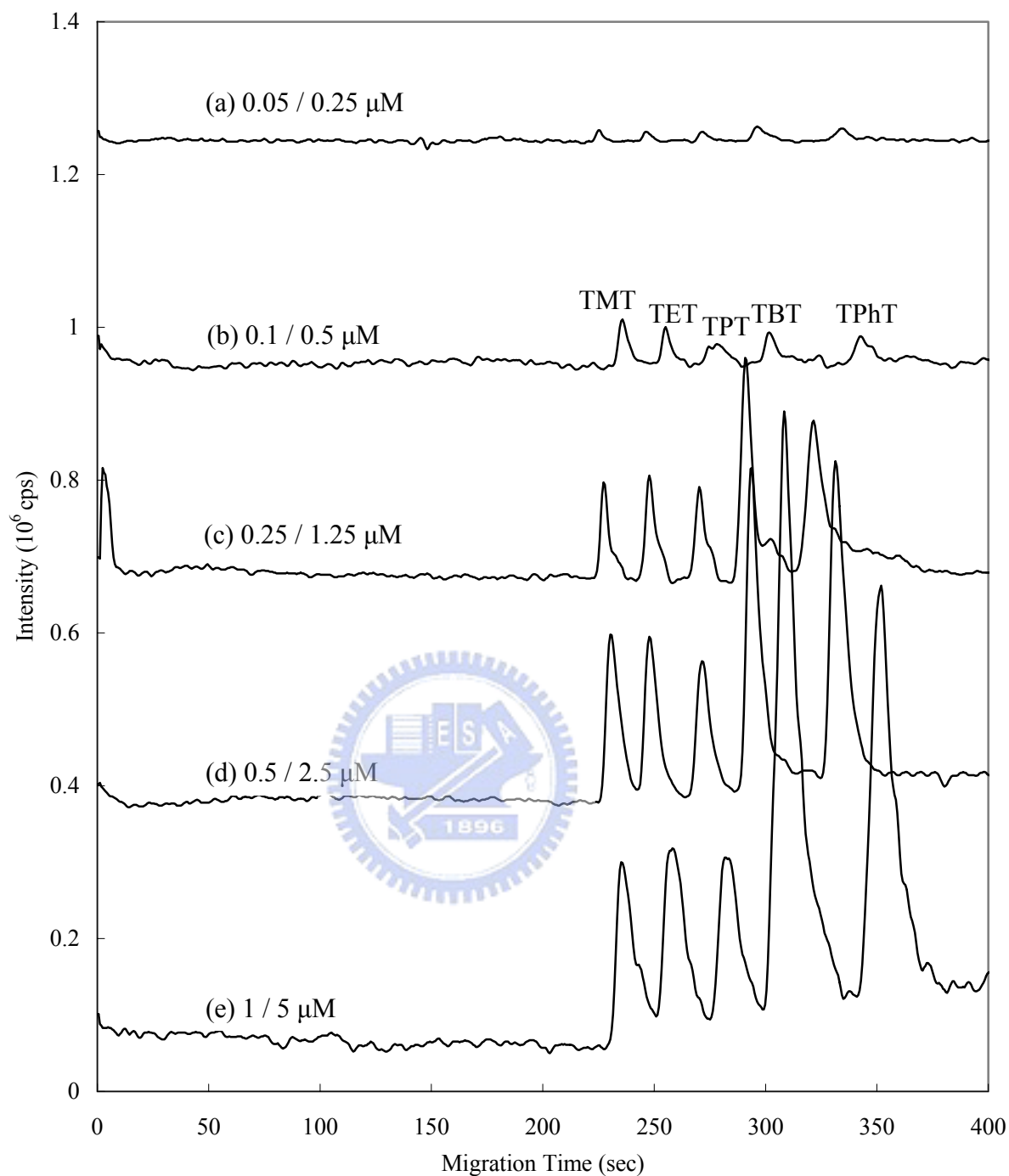


Fig. 3.18 Electropherogram of triorganotins at different concentration. The concentration of TMT, TET, TPT and TBT, TPhT are: (a) 0.05 and 0.25; (b) 0.1 and 0.5; (c) 0.25 and 1.25; (d) 0.5 and 2.5; (e) 1 and 5 μM ; respectively. Other conditions are the same as those in Table 3.3.

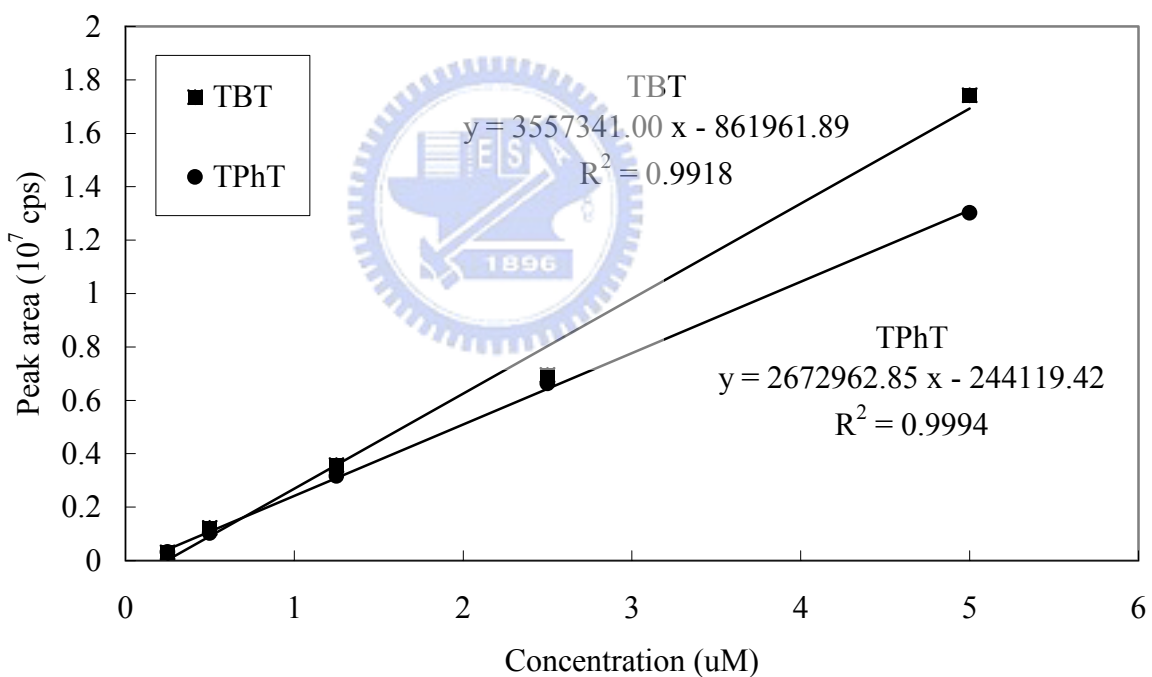
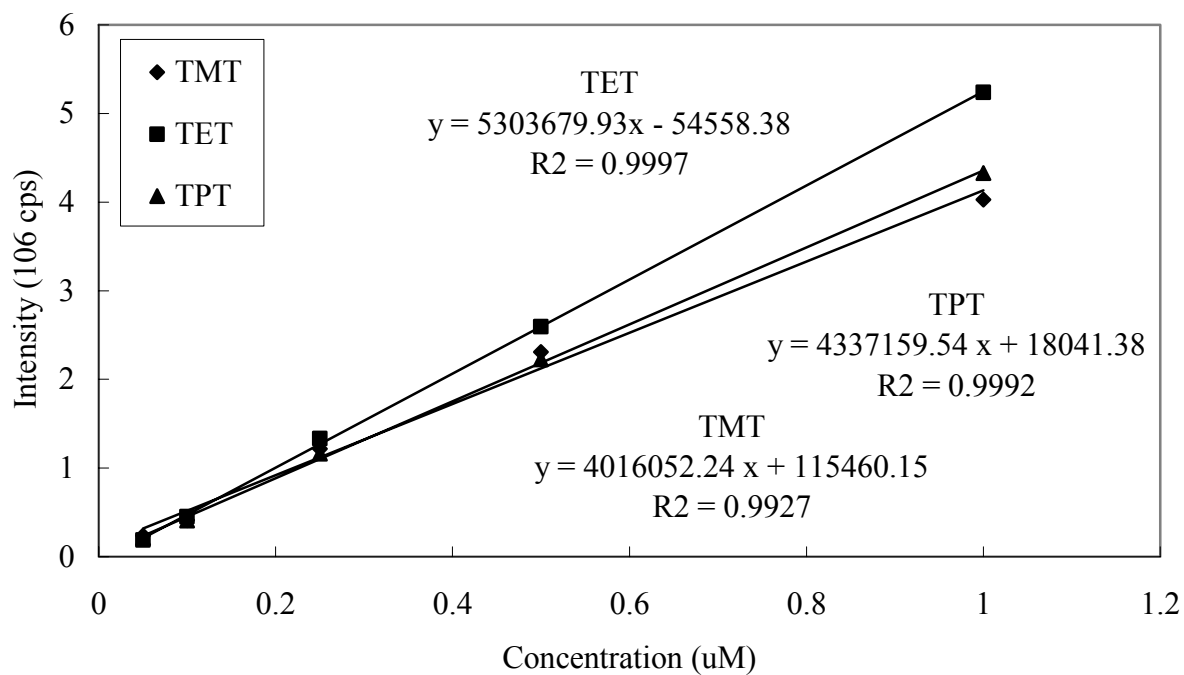


Fig. 3.19 Obtaining a calibration curve for the determination of 5 triorganotin compounds with the optimized conditions shown as those in Table 3.3.

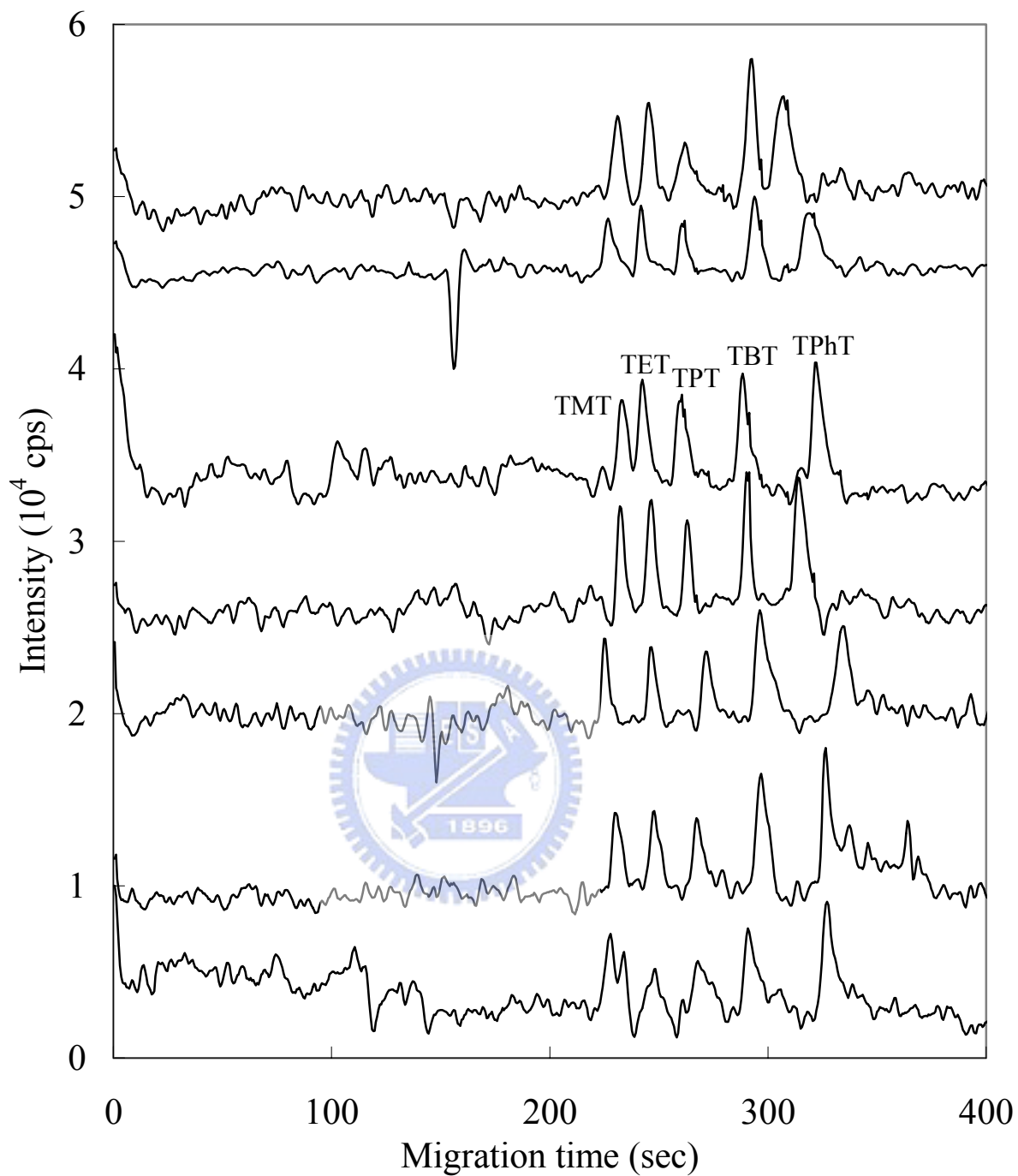


Fig. 3.20 The study of reproducibilities of CE-ICP/MS with the optimized conditions shown as in Table 3.3.

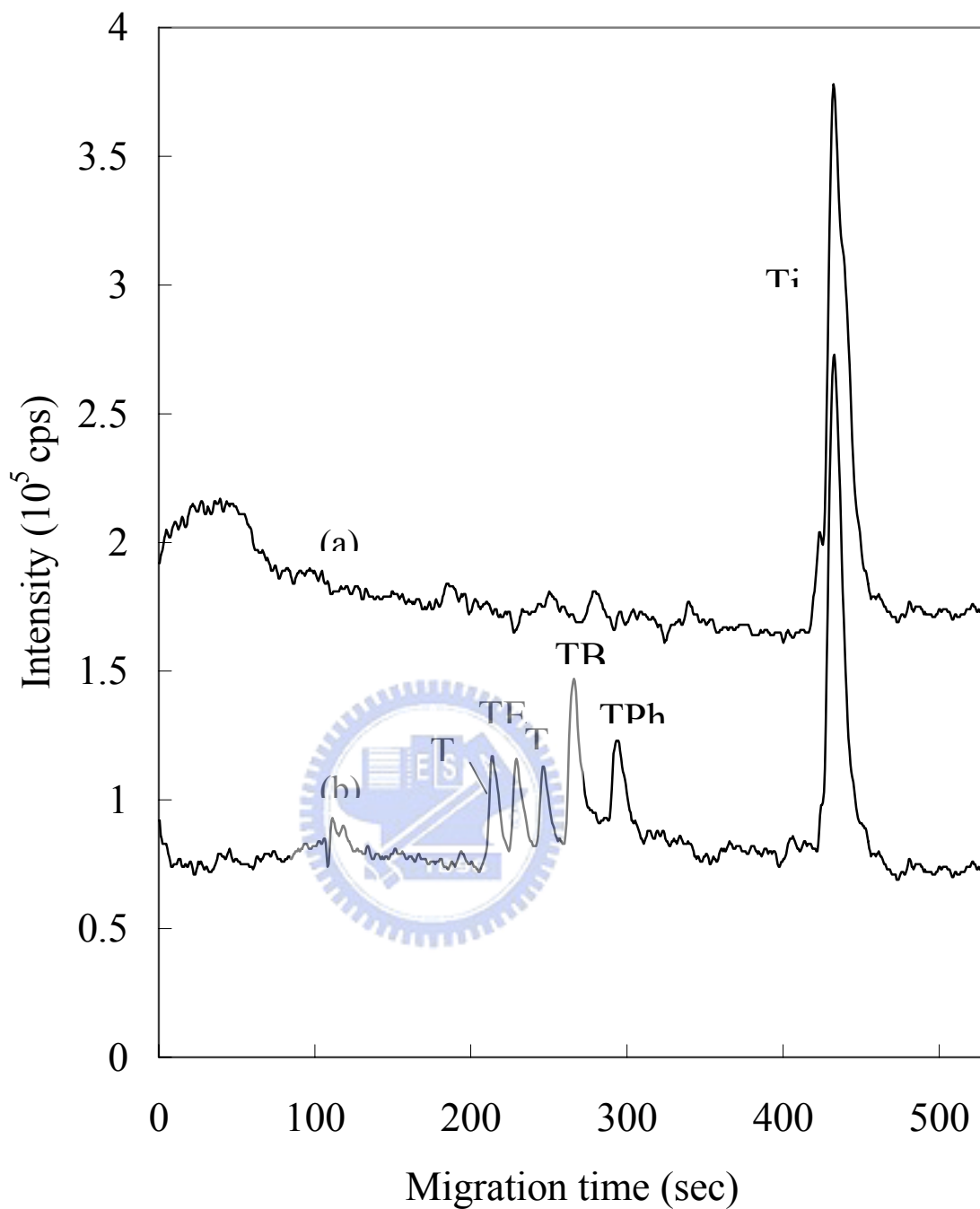


Fig. 3.21 Electropherogram of the sea water from Nan-Lieu Harbor : (a) unspiked sample ; (b) the sample spiked TMT, TET, TPT 0.1 μ M and TBT, TPhT 0.5 μ M. Other conditions are the same as those in Table 3.3.

四、結論

1. 我們成功地將毛細管電泳與感應耦合電漿質譜儀串聯，不僅界面之組裝簡單，且可藉由輔助溶液擺放之高度或毛細管伸入 PEEK 管之深度，有效地操縱吸取效應，並進而得到最佳之分離效率。
2. 在最佳之串聯界面參數下，以 pH 4.6/100 mM 醋酸/醋酸銨緩衝溶液、分離電壓 20 kV 可於 6 分鐘內使 5 個三有機錫化合物達到理想之分離；遷移時間之相對標準偏差低於 1.76%，波峰之積分面積的相對標準偏差低於 2.68%，證實實驗方法之再現性良好；而偵測極限則由 1.79 到 9.68 nM。
3. 在真實樣品部份，本實驗結果雖然無法明確地辨識海水中之含錫化合物為何，但未來只需取得更多之有機錫標準品並加上一有效之樣品萃取技術，再搭配本實驗所建立之分析方法，必能準確地偵測出海水中之含錫化合物。另一方面，亦可在台灣沿岸蒐集底泥或魚、蝦、蟹、貝類…等生物組織，加以分析鑑定，將有助於了解台灣地區受到有機錫污染之情況。
4. 由於本實驗所建立之串聯方法於操作分析效率上容許大範圍之變通，未來亦可使用此分析方法於偵測環境中之重金屬污染、生物檢體、DNA、蛋白質…等方面。

五、參考文獻

1. J. W. Jorgenson and K. D. Lukacs, *Anal. Chem.*, 1981, **53**, 1298.
2. P. Camilleri, “*Capillary Electrophoresis Theory and Practice*”, CRC Press LLC, Florida, 1998.
3. S. Terabe, K. D. T. Ando, K. Ichikawa and A. Tsuchiya, *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 111.
4. S. Terabe, K. D. T. Ando, *Anal. Chem.*, 1985, **57**, 834.
5. R. S. Houk, *Acc. Chem. Res.*, 1994, **27**, 333.
6. R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray, and C. E. Taylor, *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 2283.
7. N. P. Vela, L. K. Olson, and J. A. Caruso, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 587A.
8. S. S. Kannamkumarath, K. Wrobel, K. Wrobel, C. B'Hymer, J. A. Caruso, *J. Chromatogr. A.*, 2002, **975**, 245.
9. S. J. Jiang, 科儀新知, 1998, **21**, 21.
10. V. A. Fassel, *Science*, 1978, **202**, 185.
11. K. E. Jarvis, A. L. Gary, R. S. Houk, “*Handbook Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*”, Chapman and Hall, New York, 1989.
12. S. H. Tam and G. Horlick, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1987, **2**, 745.
13. S. J. Jiang, R. S. Houk, M. A. Stevens, *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 1217.
14. S. D. Tanner, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 905
15. *The Guide to Techniques and Application of Atomic Spectroscopy*, Perkin Elmer Ltd, 1995.
16. K. Sakata, K. Kawabata, *Spectrochim. Acta*, 1994, **49B**, 1027.
17. J. W. Olesik, J. A. Kinzer, S. V. Olesik, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 1.
18. Q. H. Lu, S. M. Bird, R. M. Barnes, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 2949.

19. A. Prange, D. Schaumlöffel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1329.
20. C. B' Hymer, R. M. C. Sutton, K. L. Sutton, J. A. Caruso, *Anal. Commun.*, 1999, **36**, 349.
21. J. A. Kinzer, J. W. Olesik, S. V. Olesik, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 3250.
22. J. A. Day, K. L. Sutton, R. S. Soman, J. A. Caruso, *Analyst*, 2000, **125**, 819.
23. K. A. Taylor, B. L. Sharp, D. J. Lewis, H. M. Crews, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 1095.
24. B. Deng, W. T. Chan, *J. Chromatogr. A.*, 2000, **891**, 139.
25. T. H. Lee, S. J. Jiang, *Anal. Chim. Acta*, 2000, **413**, 197.
26. E. Mei, H. Ichihashi, W. F. Gu, S. I. Yamasaki, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 2187.
27. V. Majidi, N. J. Miller-Ihli, *Analyst*, 1998, **123**, 803.
28. S. A. Baker, N. J. Miller-Ihli, *Appl. Spectrosc.*, 1999, **53**, 471.
29. Y. Liu, V. Lopez-Avila, J. J. Zhu, D. R. Wiederin, W. F. Beckert, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 2020.
30. L. Bendahl, B. Gammelgaard, O. Jons, O. Farver, S. H. Hansen, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 38.
31. Q. Lu, R. M. Barnes, *Microchem. J.*, 1996, **54**, 129.
32. P. W. Kirlaw, M. T. M. Castellano, J. A. Caruso, *Spectrochim. Acta Part B*, 1998, **53**, 221.
33. M. A. Tarr, G. Zhu, R. F. Browner, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 1689.
34. M. V. Holderbeke, Y. I. Zhao, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, P. Sandra, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 229.
35. E. G. Yanes, N. J. Miller-Ihli, *Spectrochim. Acta Part B*, 2003, **58**, 949.

36. J. X. Li, T. Umemura, T. Odake, K. I. Tsunoda, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 5992.
37. A. Tangen, W. Lund, *J. Chromatogr. A.*, 2000, **891**, 129.
38. J. E. Sonke, D. J. Furbish, V. J. M. Salters, *J. Chromatogr. A.*, 2003, **1015**, 205.
39. CETAC, *Product literature for CETAC CEI-100 interface system*, 2002.
40. D. Pröfrock, A. Prange, D. Schaumlöffel, W. Ruck, *Spectrochim. Acta Part B*, 2003, **58**, 1403.
41. V. Majidi, J. Qvarnstrom, Q. Tu, W. Frech, Y. Thomassen, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1933.
42. K. L. Sutton, C. B' Hymer, J. A. Caruso, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 885.
43. P. W. Kirlew, J. A. Caruso, *Appl. Spectrosc.*, 1998, **52**, 770.
44. Y. Y. Chan, W. T. Chan, *J. Chromatogr. A.*, 1999, **853**, 141.
45. A. Tangen, W. Lund, B. Josefsson, H. Borg, *J. Chromatogr. A.*, 1998, **826**, 87.
46. D. Schaumlöffel, A. Prange, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, **364**, 452.
47. B. Michalke, P. Schramel, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **357**, 594.
48. X. D. Tian, Z. X. Zhuang, B. Chen, X. R. Wang, *Analyst*, 1998, **123**, 899.
49. B. Michalke, P. Schramel, *Electrophoresis*, 1998, **19**, 270.
50. M. L. Magnuson, J. T. Creed, C. A. Brockhoff, *Analyst*, 1997, **122**, 1057.
51. B. Michalke, P. Schramel, *J. Chromatogr. A.*, 1998, **807**, 71.
52. I. I. Stewart, J. W. Olesik, *J. Chromatogr. A.*, 2000, **872**, 227.

53. M. S. da Rocha, A. B. Soldado, E. Blanco-Gonzalez, A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 513.
54. W. Buchberger, *J. Chromatogr.*, 1988, **439**, 129.
55. S. Lustig, B. Michalke, W. Beck, P. Schramel, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1998, **360**, 18.
56. F. Foret, O. Muller, J. Thorne, W. Gotzinger, B. L. Karger, *J. Chromatogr. A.*, 1995, **716**, 157.
57. S. A. Baker, N. J. Miller-Ihli, *Spectrochim. Acta Part B*, 2000, **55**, 1823.
58. B. Michalke, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1297.
59. E. de Hoffmann, V. Stroobant, *Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons LTD, 2001.
60. 林隆清, 林孝道, 曹汝祥, 韓肇中, 李茂榮, 何國榮, 王碧, 王作仁, 王惠珀, 吳淳美, 羅初英, 凌永健, 江旭禎, 楊惠珍, 劉邦基, “質譜分析術專輯”, 行政院國家科學委員會精密儀器發展中心編印, 1992.
61. C. J. Evans, S. Karpel, *Organotin Compound in Modern Technology*, Elsevire Science Publishers, Amsterdam, 1985.
62. P. J. Craig, Editor, *Organometallic Compounds in Environment Principles and Reaction*, John Wiley & Sons LTD, New York, 1986.
63. 何汝諧, 魚的故事 IMPOSEX-海洋污染的作孽(上), *漁業推廣*, 1998, **136**, 57.
64. 何汝諧, 魚的故事 IMPOSEX-海洋污染的作孽(下), *漁業推廣*, 1998, **145**, 57.
65. 王正雄, 環境荷爾蒙—地球村二十一世紀之熱門課題, *環境雙月刊*, 2000, **29**.

66. J. Poerschmann, F. D. Kopinke, J. Pawliszyn, *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**, 12.
67. L. Ebdon, S. J. Hill, C. Rivas, *Trends in Anal. Chem.*, 1998, **17**, 277.
68. H. Harion, M. Fukushima, *Anal. Chem. Acta*, 1992, **264**, 91.
69. K. Bergmann, B. Neidhart, *J. Separation Sci.*, 2001, **24**, 221.
70. S. Tuschku, S. Mothes, R. Wennrich, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, **354**, 587.
71. S. Aguerre, G. Lespes, V. Desauziers, Potin-Gautier M, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 263.
72. G. B. Jiang, Q. F. Zhou, *J. Chromatogr. A.*, 2000, **886**, 197.
73. J. R. Encinar, M. I. Monterde Villar, V. G. Santamaría, J. I. García Alonso, A. Sanz-Medel, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 3174.
74. Shum S. C. K., Neddersen R., Houk R. S., *Analyst*, 1992, **117**, 577.
75. A. Praet, C. Dewaele, L. Verdonck, Van der Kalen GP, *J. Chromatogr.*, 1990, **50**, 427.
76. P. Rivaro, L. Zaratin, R. Frache, A. Mazzucotelli, *Analyst*, 1995, **120**, 1937.
77. W. S. Chao, S. J. Jiang, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 1337.
78. J. Wu, Z. Mester, J. Pawliszyn, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 159.
79. E. Pobozy, B. Glod, J. Kaniewska, M. Trojanowicz, *J. Chromatogr. A.*, 1995, **718**, 329.
80. Y. T. Lee, C. W. Whang, *J. Chromatogr. A.*, 1996, **746**, 269.
81. K. S. Whang, C. W. Whang, *Electrophoresis*, 1997, **18**, 241.
82. J. A. Day, S. S. Kannamkumarath, E. G. Yanes, M. Montes-Bayón, J. A. Caruso, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 27.
83. E. González-Toledo, R. Compañó, M. Granados, M. D. Prat, *Trends in Anal. Chem.*, 2003, **22**, 26.

84. J. Kuballa, R. d. Wilken, *Analyst*, 1995, **120**, 667.
85. K. Mizuishi, M. Takeuchi, T. Hobo, *J. Chromatogr. A.*, 1998, **800**, 267.
86. E. González-Toledo, R. Compañó, M. Granados, M. D. Prat, *J. Chromatogr. A.*, 2000, **878**, 69.
87. E. González-Toledo, R. Compañó, M. Granados, M. D. Prat, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **443**, 183.
88. M. L. Gac, G. Lapes, M. Potin-Gautier, *J. Chromatogr. A.*, 2003, **999**, 123.
89. R. Wahlen, C. Wolff-Briche, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, **377**, 140.
90. S. Aguerre, C. Pécheyran, G. Lespes, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, **376**, 226.
91. J. T. Rowan, R. S. Houk, *Appl. Spectrosc.*, 1989, **43**, 976.
92. Q. Xie, R. Kerrich, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 69.

