

毒性化學物質有機錫類化合物於紡織品之檢測方法

— 氣相層析法(GC/PFPD 或 GC/FPD)

中華民國92年6月27日環署檢字第0920046311號公告
自中華民國92年9月27日起實施
NIEA T504.30B

一、方法概要

檢測紡織用品中的有機錫類化合物時，先用含鹽酸之甲醇迴流萃取，再用二氯甲烷萃取後，以格林納試劑進行衍生化，將衍生化有機錫，注入氣相層析儀/脈衝式火焰光度偵測器(GC/PFPD)或氣相層析儀/火焰光度偵測器(GC/FPD)檢測有機錫之含量。

二、適用範圍

本方法以氣相層析法(GC/PFPD, 或 GC/FPD)偵測毒性化學物質之三丙基錫、三丁基錫與三苯基錫，由氣相層析儀/脈衝式火焰光度偵測器(GC/PFPD)之方法偵測極限約 0.1 $\mu\text{g/g}$ 。

三、干擾

- (一) 玻璃器皿、溶劑、試藥，氣體是可能污染來源，但因氣相層析儀/脈衝式火焰光度偵測器(GC/PFPD)與氣相層析儀/火焰光度偵測器(GC/FPD)，污染物干擾問題不大。
- (二) 格林納試劑：易與空氣中水分反應而失效。
- (三) 本方法單一管柱分析有波峰干擾或不易確認待測物時，須另外用其他極性不同之管柱確認，若濃度許可時，可以氣相層析質譜儀確認之。

四、設備及材料

- (一) 氣相層析儀：具備管端注射及分流/非分流式注射埠之完整配備的氣相層析儀分析系統及所有附件配備，包括注射針、分析管柱、氣體、氣相層析儀/脈衝式火焰光度偵測器(GC/PFPD)或火焰光度偵測器(GC/FPD)，記錄儀/積分儀或數據處理系統，可量測尖峰面積及/或尖峰高度。
- (二) 氣相層析管柱：
 1. 脈衝式火焰光度偵測法所需毛細層析管柱：以 14% 丙氰基苯及

86% 二甲基-矽氧烷交聯及化學鍵結合型式之熔矽毛細管柱，30 m (長度) × 0.32 mm (內徑) (QUADREX 007 OV - 1701, RTx-1701, 或同級品)，0.25 μ m 膜厚。(建議確認管柱為 95% 二甲基及 5% 二苯基-矽氧烷交聯及化學鍵結合型式之熔矽毛細管柱，30 m (長度) × 0.32 mm (內徑) (DB-5, RTx-5, SPB-5, 或同級品)，0.25 μ m 膜厚)。

2. 火焰光度偵測法所需毛細層析管柱：以 95% 二甲基及 5% 二苯基-矽氧烷交聯及化學鍵結合型式之熔矽毛細管柱，30 m (長度) × 0.53 mm (內徑) (DB-5, RTx-5, SPB-5, 或同級品)，1.5 μ m 膜厚。(建議確認管柱為 14% 丙氟基苯及 86% 二甲基-矽氧烷交聯及化學鍵結合型式之熔矽毛細管柱，30 m (長度) × 0.53 mm (內徑) (DB-1701, RTx-1701, 或同級品)，0.5 μ m 膜厚)。

(三) 迴流萃取裝置：由蛇行冷卻管 (雙頭磨砂)，100 mL 圓底燒瓶與可溫控水浴器組成。

(四) 減壓濃縮機。

(五) 天平：分析天平可精確至 ± 0.1 mg 以內者，及上皿天平可精確至 ± 0.01 g 者。

五、試劑

(一) 所有檢測時使用的試劑必須為試藥級或殘量級。若需使用其他等級試劑，則在使用前必須確認該試劑的純度足夠高，不致降低分析結果的準確度。

(二) 不含有機物試劑水：參考本署公告之「有機物萃取及樣品製備法 (一)」製備所需之不含有機物之試劑水。

(三) 溶劑

1. 正己烷：殘量級或同級品。

2. 甲醇：殘量級或同級品。

3. 乙醇：殘量級或同級品。

4. 二氯甲烷：殘量級或同級品。

(四) 鹽酸：試藥級。

(五) 硫酸：試藥級。

(六) 磷酸/檸檬酸緩衝溶液：

1.43 g Na_2HPO_4 ，17.3 g 檸檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 與 5.0 g NaCl 溶於 800 mL 水中，以 1 M HCl 調整 pH 值至 2.0，加水至 1000 mL。

(七) 格林納試劑：2 M 溴化丙基鎂，易與空氣中水分反應，使用時應盡量避免接觸空氣過久。

(八) 檢量線標準溶液：

氯化三丙基錫(TPrTCl)，氯化三丁基錫 (TBTCl) 與氯化三苯基錫 (TPTCl) $\geq 96\%$ ，取有機錫標準品放入 10 mL 定量瓶加正己烷成 1000 $\mu\text{g/mL}$ (以 Sn 表示) 作為儲備溶液，再取 1 mL 以正己烷稀釋成 100 $\mu\text{g/mL}$ 為中間溶液。取儲備溶液加格林納試劑衍生化後以正己烷定量至 1 mL。

(九) 內標準品：

四丁基錫，取四丁機錫標準品溶於正己烷中成 1000 $\mu\text{g/mL}$ 。高濃度檢量線，添加後濃度為 50 $\mu\text{g/mL}$ 。低濃度檢量線，添加後濃度為 1 $\mu\text{g/mL}$ 。

六、採樣及保存

(一) 紡織品 (如：紙尿布) 自販賣場購買。可分析部分為吸水層與表層塑膠，購回後置於乾燥不易受污染處。

(二) 採樣後儘速完成萃取，樣品於萃取衍生化反應後，應在 14 天內完成分析。

七、步驟

(一) 樣品前處理

1. 迴流萃取

取一克紙尿布內層纖維樣品，以含 0.05% HCl 的甲醇溶液在

65°C 進行迴流萃取 30 分鐘。迴流後取溶出液，加入 50 mL 的磷酸/檸檬酸緩衝溶液(pH=2.0) 與 100 mL 的水。再以 20 mL 的二氯甲烷進行萃取 3 次。收集萃取液並以無水硫酸鈉除水。

(注意: 若欲分析三苯基錫時，需延長二氯甲烷震盪萃取時間每次至少 5 分鐘，以求得良好的回收率。)

2. 濃縮

以減壓濃縮裝置或吹氮方式濃縮至近乾，加入 1 mL 正己烷溶解，移至 2 mL 棕色樣品瓶。

3. 衍生化

加入 1 mL 丙基格林納試劑至 2 mL 棕色樣品瓶中搖盪混合 5 分鐘，放置分層，移入反應液於分液漏斗，加入 3 mL 0.5 M 硫酸溶液以破壞多餘的格林納試劑。再加入 10 mL 乙醇及 70 mL 試劑水，並以 20 mL 正己烷進行萃取兩次。正己烷萃液以無水硫酸鈉除水後，加入適當四丁基錫作為內標物，吹氮定容至 1 mL。

(二) 氣相層析儀條件

1. 氣相層析儀/脈衝式火焰光度偵測器 (GC/PFPD) :

注入口溫度：280°C

注射方式：(1) 高濃度範圍: 5 μ g/mL 至 200 μ g/mL

分流模式注射 分流比: 1:30

(2) 低濃度範圍: 0.1 μ g/mL 至 5 μ g/mL

不分流模式注射(2 分鐘)

升溫方式： 初溫：45°C

初溫時間：3 min

升溫速率：25°C/min

第一階段終溫：150°C

第二階段升溫速率: 15°C/min

第二階段終溫: 270°C

第二階段終溫時間: 4 min

偵測器溫度: 310°C

載送氣體: 氮氣流速 2~3 mL/min

輔助氣體: 氫氣流速 16 mL/min

空氣 1 流速 18 mL/min

空氣 2 流速 14 mL/min

訊號處理: 時間延遲: 3 msec

取樣時間: 6 msec

2. 氣相層析儀 / 火焰光度偵測器 (GC/FPD) 儀器條件除偵測器外，其餘同氣相層析儀 / 脈衝式火焰光度偵測器 (GC/PFPD)，條件如下：

偵測器溫度: 300°C

載送氣體: 氮氣流速 15~20 mL/min

輔助氣體: 氫氣流速 100 mL/min

空氣流速 100 mL/min

3. 依本節之設備材料與氣相層析儀條件所得之氣相層析圖如圖一，平均滯留時窗如表一。

(三) 起始檢量線建立與持續確認

1. 分別量取適量之儲備標準溶液衍生化後，以正己烷稀釋配製至少五種不同濃度之標準溶液，最低一點標準品的濃度應與方法定量極限之濃度相當，其他的濃度則應在偵測器的線性濃度範圍內，或涵括預期的真實待測樣品濃度，且在偵測器的線性濃度範圍內。
2. 調整最佳化之儀器條件，注射一定體積 (1~2 μ L) 衍生化有機錫

標準溶液，所得之層析譜應類似相對對應之圖一 (a) FPD 或(b) PFPD 層析圖，氣相層析法/脈衝式火焰光度偵測法 (GC/PFPD) 之靈敏度高於氣相層析法 /火焰光度偵測法 (GC/FPD)，不適合建立高濃度之檢量線。

3. 分別注入一定體積 (1~2 μL) 衍生化後之有機錫標準溶液，記錄各濃度波峰面積 (或高度)，然後製作波峰總面積 (或高度) 對應濃度—衍生化有機錫—之檢量線。
4. 使用內標準品法分析時，用下式計算檢量線標準溶液中每一有機錫相對於內標準品四丁基錫的感應因子(RF)。

$$RF = \frac{A_s \times C_{is}}{A_{is} \times C_s}$$

其中：

A_s = 待測物之波峰面積(或高度)。

A_{is} = 內標準品之波峰面積(或高度)。

C_s = 待測物之濃度， $\mu\text{g/mL}$ 。

C_{is} = 內標準品之濃度， $\mu\text{g/mL}$ 。

5. 使用外標準品法分析有機錫化合物時，用下式計算起始檢量線

$$CF = \frac{\text{標準溶液之波峰面積(或高度)}}{\text{注入標準品總量}(ng)}$$

標準溶液中每一有機錫化合物的校正因子(CF)。

6. 檢量線採線性方式校正時，使用從起始檢量線標準溶液所得到之 RF 或 CF 評估起始檢量線之線性；計算每一化合物波峰之平均 RF 或 CF，標準偏差，和相對標準偏差(RSD)，其相對標準偏差應小於 15%。
7. 檢量線之初始確認，以來源不同之標準品配製檢量線範圍內之濃度來查核檢量線。如所得之波峰面積 (或高度) 與檢量線上對應之波峰面積 (或高度) 差異在 $\pm 15\%$ 以內，則需依上述步驟重新製備檢量線。

8. 滯留時窗：在建立滯留時窗之前，應先確定氣相層析系統之功能可靠且對在樣品基質中之目標待測物之操作參數也已最適化。參見本署公告之「層析檢測方法總則」七（六）之步驟建立待測物之滯留時窗。
9. 檢量線與滯留時間至少必須每 12 小時確認一次。當分析單一份目標待測物時，可量測一個或數個包括所有目標待測物之校正標準品（一般為中間濃度）來達成確認工作。
10. 依本署公告之「層析檢測方法總則」七（七）1 計算偏差，若任何待測物感應（或計算濃度）之偏差在起始檢量線 $\pm 15\%$ 以內，則可視起始檢量線仍為有效，可使用起始檢量線的平均 CF 或 RF 值來定量樣品。若有任一待測物感應之偏差大於 $\pm 15\%$ 時，則必須採取修正措施復原系統或重新製作該化合物之檢量線。

(1) 在例行校正時，從檢量線確認溶液計算求得之每一待測物的校正確認因子(CF_v)和起始校正時所求得到之平均校正因子(CF)的百分差異不得超過 $\pm 15\%$ 。如起始檢量線並非以 RSD 方式校正(如線性方式不經原點或非線性校正方式)，參閱層析檢測方法總則七、步驟中檢量線的確認方式。

$$\text{偏差百分比(\%)} = \frac{\overline{CF} - CF_v}{\overline{CF}} \times 100$$

其中：

\overline{CF} ：由起始校正所得的平均校正因子(面積/ng)

CF_v ：待測物的校正因子(面積/ng)

(2) 使用內標準品法分析時，從檢量線確認溶液計算求得之感應因子(RF_v)和起始校正時所求之平均感應因子(RF)的百分差異不得超過 $\pm 15\%$ 。如起始檢量線並非以 RSD 方式校正(如線性方式不經原點或非線性校正方式)，參閱層析檢測方法總則七、步驟中檢量線的確認方式。

$$\text{偏差百分比(\%)} = \frac{\overline{RF} - RF_v}{\overline{RF}} \times 100$$

其中：

\overline{RF} ：由起始校正所得的平均感應因子

RF_v ：待測物的感應因子

11. 所有在檢量線確認分析中之目標待測物必須落在先前已建立之滯留時窗內，若有任一待測物滯留時間不在所建立的時窗內，則必須採取修正措施或重新製作該化合物之檢量線。
12. 溶劑空白和方法空白應與檢量線確認分析同時進行，以確定不致因實驗室之污染而造成偽陽性之結果。

(四) 樣品分析

1. 使用與起始校正時相同之氣相層析儀分析條件分析樣品。
2. 在每一 12 小時時段繼續分析樣品前，注入檢量線確認溶液以確認檢量線，每 10 個樣品和在分析結束時，需注入一檢量線確認溶液。
3. 檢量線適用性之檢核：每分析 10 個樣品後注入定量濃度之後再配製標準溶液，如所得之波峰面積（或高度）與檢量線上對應之波峰面積（或高度）差異在 $\pm 15\%$ 以上，則需重複上述步驟重新製備檢量線。
4. 單一管柱分析樣品，需用極性不同的第二管柱確認（本方法所建議之層析管柱），確認前應先建立第二管柱的滯留時窗，當濃度許可時可以用氣相層析質譜儀確認。

八、結果處理

- (一) 使用內標準品法分析有機錫化合物時，由計算樣品之波峰面積（或高度），依下式計算樣品之濃度：

$$C(\mu\text{g/k g}) = \frac{A_{is} \times V_t \times D \times C_{is}}{W(g) \times \overline{RF} \times A_s \times 1000}$$

其中：

C ：樣品濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) (以 Sn 表示)。

A_s ：待測物所得波峰面積 (或高度)。

V_t ：濃縮萃取液之總體積(μL)。

D ：稀釋因子，若樣品或萃取液在進行分析前已先行稀釋。

若無稀釋， $D=1$ 。稀釋因子無單位。

W ：稱取檢體重量 (g)。

RF ：由起始校正所得的平均校正因子。

V_i ：注射之萃取液體積(μL)。

C_{is} ：內標準品之濃度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

(二) 使用外標準品法分析有機錫化合物時，由計算樣品之波峰面積 (或高度)，依下式計算樣品之濃度：

$$C(\mu\text{g}/\text{kg}) = \frac{A \times V_t \times D}{W(\text{g}) \times \overline{CF} \times V_i}$$

其中：

C ：樣品濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) (以 Sn 表示)。

A ：待測物所得波峰面積 (或高度)。

V_t ：濃縮萃取液之總體積(μL)。

D ：稀釋因子，若樣品或萃取液在進行分析前已先行稀釋。若無稀釋， $D=1$ 。稀釋因子無單位。

W ：稱取檢體重量 (g)。

— CF ：由起始校正所得的平均校正因子(面積/ng)。

V_i ：注射之萃取液體積(μL)。

九、品質管制

- (一) 參考本署公告之「層析檢測方法總則」及「有機物萃取及樣品製備法(一)」中的品質管制說明，確保適當的萃取、衍生化及製備樣品。如需淨化樣品，參考有機物淨化法中的品質管制說明。實驗室需維持一正式品質保證系統，保存記錄數據品質之資料。
- (二) 評估氣相層析儀系統的操作條件，包括滯留時窗、檢量線確認和層析分析樣品。
 - 1、 每分析 10 個樣品後，應分析一個標準品作為檢量線查核。標準品的感應因子應在初始檢量線的 15% 之內，當檢量線查核標準品超出可接受的範圍時，實驗室需停止分析並採取修正措施。
 - 2、 如採用內標準品進行定量，必須評估內標準感應是否適當；內標準波峰的面積，與建立檢量線時所得面積的平均值比較，其差異應小於 50%；當內標準波峰的面積超出此一範圍時，所有不符合這項品質標準的樣品均應重新分析。

(三) 初始績效評估

每一實驗室必須針對其所使用的一系列樣品製備和檢測方法進行最初績效評估，評估方法係以於潔淨基質中之包含標的待測物的參考樣品，依樣品製備和檢測方法步驟執行檢測，數據結果的精密度和準確度必須在容許標準內，當實驗室的儀器有重大改變或進行新進人員訓練時，皆須再執行下述之步驟。如何進行最初績效評估，可參見層析檢測方法總則第九、節。

(四) 樣品製備及分析的品質管制

實驗室應有適當的作業程序以記錄基質對方法績效的影響(精密度和準確度)，此項作業程序至少須包括於每分析批次中，分析一個方法空白、一個查核樣品。

- 1、 基質對方法績效影響的記錄，至少必須包括一個樣品添加和一個未添加之樣品重覆分析或一組基質添加樣品及基質添加重覆樣品

之分析。至於應製備重覆分析樣品或基質添加重覆樣品，則取決於對該批次樣品的瞭解。如預期樣品中含有待測化合物，則實驗室可分析一個基質添加樣品以及一個未添加的重覆樣品。如果預期樣品中並不含有任何待測物，實驗室必須執行一組基質樣品添加樣品及基質樣品添加重覆樣品分析。

- 2、每批次樣品分析時，需包含查核樣品的分析，實驗室管制樣品須包括一與樣品基質相似且與樣品有相同重量或體積的潔淨(管制)基質，於實驗室管制樣品中添加與基質添加樣品中相同濃度的待測物，當基質樣品添加樣品分析的結果顯示樣品基質本身有問題時，則實驗室管制樣品分析的結果可用來證明實驗室有能力執行潔淨基質中的樣品分析。
- 3、參考層析檢測方法總則第九節有關詳細的品質管制步驟。使用本方法時，實驗室最好有額外的品質保證動作，視實驗室之需要和樣品之特性，採行最有效之動作，實驗室須儘可能分析標準參考物質，並參加相關的績效評比。

(五) 分析人員能力要求

- 1、在採用本方法前，分析員應參閱可能使用於本檢測方法過程中各種基本方法的步驟(如樣品的製備、萃取、衍生化及分析等步驟)，以取得更多的資料如品質管制流程、可接受品質管規範的建立、計算方式及常用的指引等，同時分析員亦有責任證明其所使用的分析技術，適用於所檢測的待測物、樣品基質以及其濃度範圍。
- 2、本方法限由具氣相層析儀經驗及精於解讀層析圖譜的人員或在其督導下執行，每一分析人員需以分析所得的數據，證明其具有執行本方法之能力。

十、精密度與準確度

- (一) 本方法的準確度和精密度取決於樣品基質、樣品前處理步驟、和使用之檢量方法。
- (二) 本實驗經單一實驗室分析，所得之平均滯留時間如表一。
- (三) 每一實驗室均須針對不同的基質建立方法偵測極限(MDL)。表二為紙尿褲之方法偵測極限。表三為單一實驗室紙尿褲添加回收率

精密度與準確度試驗。

十一、參考資料

1. 行政院環境保護署環境檢驗所， 毒性化學物質有機錫類化合物檢測方法之研究，EPA-91-E3S4-02-01，2002。
2. S. Yamada, Y. Fujii, E. Mikami, N. Kawamura, J. Hayakawa, Small-Scale Survey of Organotin Compounds in Household Commodities , J. AOAC Inter. 1993, 76, 436.。
3. M. Yagi, A. Ichihashi, 家庭用品及魚介類中有機錫化合物簡易定量法，日本尼崎市立衛生所第十七號，1990。
4. 行政院環境保護署環境檢驗所，廢棄物土壤檢測方法，層析檢測方法總則，NIEA M150.00C，2002。
5. 行政院環境保護署環境檢驗所，廢棄物土壤檢測方法，有機物檢測樣品製備法總則（一），NIEA M151.00C，2002。
6. 行政院環境保護署環境檢驗所，環境生物檢測方法，魚介類三丁基錫檢測方法—氣相層析法/質譜法（GC/MS）及氣相層析法/火焰光度偵測法（GC/FPD），NIEA C502.00B，2001。

註 1：廢液分類處理原則 — 本方法廢液為非含氯廢液，需倒入非含氯廢液桶中。含氯廢液，需倒入含氯廢液桶中。並定期送交合格處理機構處理。

表一 三種有機錫衍生物與內標物(四丁基錫)在 GC/PFPD 與 GC/FPD 上的滯留時窗 (min)

儀器	化合物	低濃度滯留時間	標準偏差 (n=10)	高濃度滯留時間	標準偏差
GC/PFPD	TPrT	7.963	0.0046	7.959	0.0056
	TBT	9.606	0.0089	9.586	0.0078
	TetraBT	11.119	0.0030	11.103	0.0045
	TPT	16.018	0.0080	15.988	0.0085
GC/FPD	TPrT	8.420	0.0020	8.421	0.0020
	TBT	11.748	0.0033	11.737	0.0037
	TetraBT	13.320	0.0036	13.310	0.0032
	TPT	24.024	0.0025	24.016	0.0024

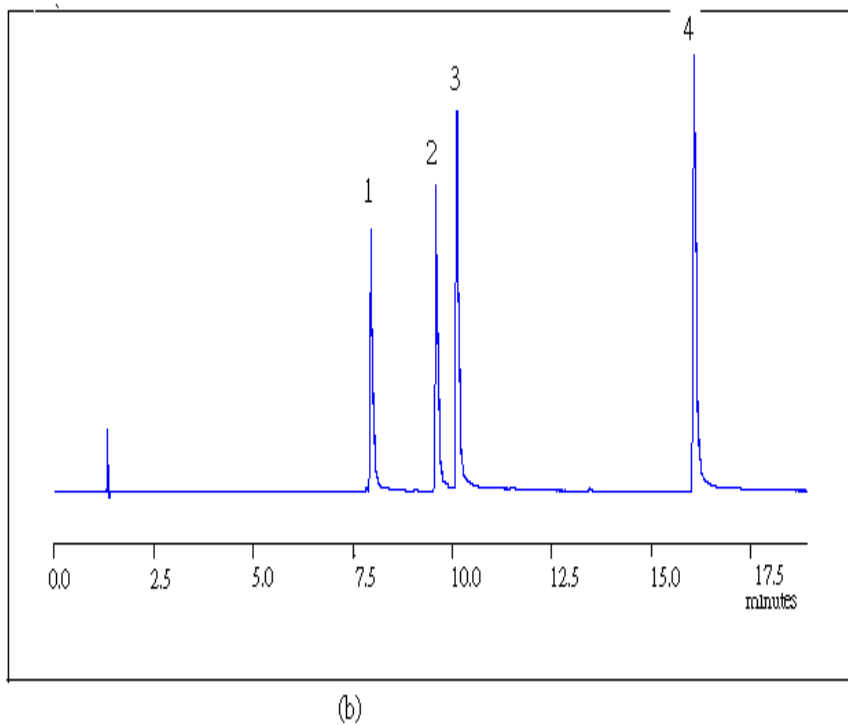
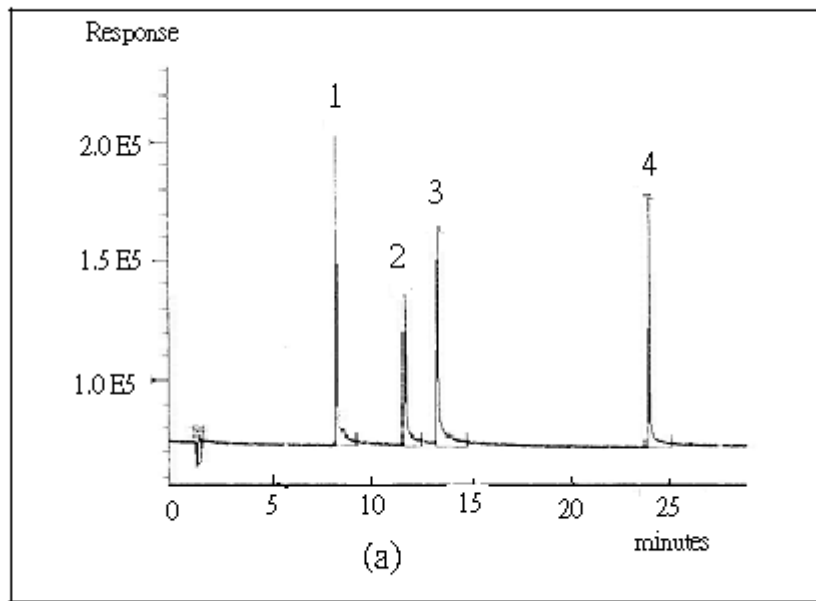
表二 紙尿褲之方法偵測極限(n=7)

	第一次($\mu\text{g/g}$)	SD	第二次($\mu\text{g/g}$)	SD	F test	MDL($\mu\text{g/g}$)
TPrT	0.095	0.026	0.088	0.021	1.58	0.06
TBT	0.084	0.023	0.091	0.031	2.19	0.07
TPT	0.11	0.035	0.012	0.024	2.12	0.08

預估偵測極限 0.1 $\mu\text{g/g}$

表三 單一實驗室紙尿褲添加之回收率(n=3)

測定儀器	添加量 $\mu\text{g/g}$	檢量線範圍	TPrT	TBT	TPT
PFPD	0.3	低	91.1 \pm 3.3	94.7 \pm 2.3	97.2 \pm 2.4
	3	低	86.5 \pm 1.4	99.2 \pm 1.8	93.9 \pm 9.6
	10	低	100.8 \pm 2.2	93.1 \pm 1.6	100.3 \pm 1.3
	20	高	87.0 \pm 3.3	94.0 \pm 2.2	84.0 \pm 5.9
	200	高	98.4 \pm 4.3	97.5 \pm 4.3	61.7 \pm 6.5
FPD	20	高	89.0 \pm 5.5	95.0 \pm 4.2	86.0 \pm 1.9
	200	高	100.4 \pm 7.6	102.1 \pm 7.3	54.1 \pm 7.2



圖一 (a) 氣相層析儀/火焰光度偵測器層析圖 (50 $\mu\text{g/mL}$) (b) 氣相層析儀/脈衝式火焰光度偵測器層析圖 (2 $\mu\text{g/mL}$)，化合物依序為：1.三丙基錫衍生物，2.三丁基錫衍生物，3.四丁基錫(內標準物)，4.三苯基錫衍生物。

毒性化學物質於紡織品中有機錫類化合物檢測流程圖

