

報告單位：四組/（翁英明、郭安甫）

報告事項：「特殊性毒性化學物質中及環境用藥禁止含有之成分檢測技術建立」相關論文 5 則

說 明：

一、以親水性交互液相層析（HILIC）電噴灑質譜（ESIMS）法分析水中三丁基錫化合物^{<1>}

使用親水性交互的液相層析管柱（Hydrophilic interaction liquid chromatography, HILIC, 2.1 mm × 150 mm × 5 μm）及固定移動相流速 0.2 mL/min（乙腈：0.1% 甲酸水溶液，85：14），能有效分離三丁基錫（TBT）及三苯基錫（TPhT），在最佳狀態下，偵測極限分別為 10 及 20 pg。使用混和逆相及離子交換聚合物為基底的固相萃取匣，可以從海水中萃取三丁基錫及三苯基錫，以三丁基錫（TBT-d₁₂）及三苯基錫（TPhT-d₁₅）同位素作為內標，相對偏差小於 4%。本方法可用於分析海水中的三丁基錫及三苯基錫。

二、線上固相萃取（SPE）串聯液相層析電噴灑（ESI）質譜儀分析水中微量三丁基錫及三苯基錫^{<2>}

使用線上固相萃取用於樣品濃縮及純化，是一種有效降低介質干擾及提升液相層析質譜儀檢測靈敏度的技術，分析水中微量三丁基錫及三苯基錫。直接使用 C₁₈ 前管柱線上固相萃取結合液相層析質譜儀（on-line SPE-LC/MS），濃縮微量三丁基錫及三苯基錫，並且降低介質干擾，濃縮後的樣品可直接在 C₁₈ 的分離柱上以含 0.1% (v/v) 甲酸/5mM 甲酸氫和甲醇動相來分離，雖然電噴灑（electrospray ionization, ESI）及

大氣化學電離 (atmospheric pressure chemical ionization, APCI) 都可用來分析三丁基錫及三苯基錫，電噴灑的效果比較好，檢量線性在 0.1~30 mg/L 之間，以 3.0 mL 的樣品測試偵測極限訊噪比 (signal-to-noise, S/N=3) 為 0.02 mg/L，三丁基錫及三苯基錫樣品的回收率在 81~101.9% 之間，10 mg/L 的再現性介於 13.1% ~5.0% 之間，文獻提供快速分析水中三丁基錫及三苯基錫的檢測方法。

三、氣相層析質譜儀進樣口衍生法測定環境中直鏈及支鏈全氟辛烷磺酸鹽及其異構物^{<3>}

全氟辛烷磺酸鹽 (Perfluorooctane Sulfonate, PFOS) 是全球性的環境污染物，其在生物體及人體內具生物累積性，尤其是生物體及環境中尚缺乏 PFOS 異構物的現況資料，需要一個能微量定性定量的分析方法。本文獻使用 WAX 的固相萃取匣及氣相層析質譜儀進樣口衍生的方式，來定性定量在環境中相關的直鏈的全氟辛烷磺酸鹽 (L-PFOS) 及有支鏈的全氟辛烷磺酸鹽 (monotrifluoromethyl and bistrifluoromethyl)。以氫氧化四丁基胺 (TBAH) 作為衍生劑，在樣品注射時候同時反應產生全氟辛烷磺酸丁酯，本方法可以鑑定工業生產的全氟辛烷磺酸及 10 種異構物群的丁酯；在環境及生態相關的全氟辛烷磺酸鹽的分析中，大湖區 (Great Lakes) 及極地 (Arctic) 的鯡魚鷗 (herring gull)、雙冠鸕鷀 (double-crested cormorant) 的卵、北極熊的肝及血液中分析出直鏈的全氟辛烷磺酸鹽及 6 種支鏈的全氟辛烷磺酸鹽。針對工業產品和生物群樣品的分析，本系統呈現良好的靈敏度，偵測極限在

0.05~0.25 ng/mL 之間，直鏈的全氟辛烷磺酸鹽的檢偵測極限為 1.46 ng/mL；對於生化樣品的分析，本方法的靈敏度略差，偵測極限在 0.09~0.46 ng/g (w/w) 之間，直鏈的全氟辛烷磺酸鹽的偵測極限為 6.87 ng/g (w/w)。

四、液相層析質譜儀檢測全氟辛烷磺酸氟(PFOSF)-以苯甲胺作為衍生劑^{<4>}

全氟辛烷磺酸氟(PFOSF)是持久性環境污染物，是全氟辛烷磺酸鹽(PFOS)的前驅物之一，其廣泛應用於民生用品及工業產品，造成它在環境中釋放量極為顯著。在低濃度全氟辛烷磺酸氟 (PFOSF) 的定性定量挑戰性高，主要因為 PFOSF 缺乏發色環 (chromophore) 及可離子化的官能基。本研究使用苯甲胺作為 PFOSF 的衍生劑，並以 LC/MS 作為快速的定量工具。研究顯示良好線性範圍於 2 ~ 80 ng/mL 之間， $r^2 > 0.994$ ，偵測極限 2.5 pg，以液液及固液萃取分析水及土壤樣品回收率介於 51~128%，本衍生化反應對 PFOSF 有特異性，PFOS 並不會反應。本方法發展簡易並且可再現的分析方法，不但可分析環境中 PFOSF 的污染量，並且可研究在環境中的代謝途徑，尤其是其轉變成 PFOS 的生化轉變 (biotransformation)。

五、氣相層析質譜儀檢測極性殺草劑 (Polar herbicides) - 以氫氧三甲基苯胺 (TMAH) 衍生試劑篩選最適化條件^{<5>}

本文探討以衍生化方式測定酸性殺草劑之方法。此步驟以四級銨鹽化合物 (quaternary ammonium salt) trimethylanilinium hydroxide (TMAH) 直接於氣相層析儀自動樣品瓶中將樣品

甲基化 (methylation) 後，以 GC-MS 進行分析。本試驗以完整因子反應面積設計 (complete factorial response surface design) 之方式，找出衍生化反應因子如反應時間、溫度及維持時間 (hold-up time) 等最佳化之條件。最後將最適化之甲基化步驟與其他不同烷化方式進行比較後，證實以 TMAH 作為衍生試劑之可行性。文獻所使用的酸性殺草劑包含醋酸類(2,4-D 和 2,4,5-T)、丁酸類(MCPB)、苯甲酸類(chloramben 和 dicamba)、酚類(dinoseb 和 dinoterb)、丙酸類(mecoprop) 及其他酸類如吡啶甲酸類(picloram)。此篇文章發展出一快速且可信賴的甲基化樣品製備法，將有助於自動化的例行性分析。

參考文獻

1. Tomoharu Sano, Hiroo Takagi, Kimiyo Nagano, Masataka Nishikawa., Analysis of triorganotin compounds in water samples by hydrophilic interaction liquid chromatography–electrospray ionization–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 4344–4346.
2. Qian Sun¹, Zuliang Chen, Dongxing Yuan, Mallavarapu Megharaj and Ravendra Naidu., On-line solid-phase extraction coupled with liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry for the determination of trace tributyltin and triphenyltin in water samples. *RAPID COMMUNICATIONS IN MASS SPECTROMETRY* 2009; 23: 3795–3802

3. Shaogang Chu, Robert J. Letcher., Linear and Branched Perfluorooctane Sulfonate Isomers in Technical Product and Environmental Samples by In-Port Derivatization-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 2009, 81, 4256–4262.
4. Cuirong Sun, Hezhi Sun, Yongquan Lai, Jingjing Zhang, and Zongwei Cai., Liquid Chromatography/Mass Spectrometry Method for Determination of Perfluorooctane Sulfonyl Fluoride upon Derivatization with Benzylamine. *Analytical Chemistry* 2011, 83, 5822–5826
5. Ranz, A. and E. Lankmayr. Screening and optimization of the derivatization of polar herbicides with trimethylanilinium hydroxide for GC-MS analysis. *J Biochem Biophys Methods*. 2006,69(1-2):3-14.