



環境水體中有機錫檢測技術建立

郭季華 陳明妮 李如訓 莊士群

摘要

本研究探討 GC-ICP-MS 應用於環境水體中有機錫物種之檢測及其操作條件之最佳化。影響 GC-ICP-MS 系統效能最大之操作參數為電漿功率及輔助氣體流量，以連續式的氫氣訊號（由內含 1% 氫氣之氫氣提供）進行系統最佳化，結果顯示電漿功率與輔助氣體流量為相互影響之兩個參數。在炬管深度（Sampling depth）7 mm、電漿功率 1000 W 及輔助氣體流量 0.65 L/min 下可得最佳操作條件，相同的最佳操作條件可由三丁基錫溶液之訊號獲得確認。單丁基錫（Monobutyltin, MBT）、二丁基錫（Dibutyltin, DBT）及三丁基錫（Tributyltin, TBT）之方法偵測極限分別為 0.12、0.28 及 0.09 ng/L。高雄港海水樣品檢測，單丁基錫濃度範圍 0.38~8.23 ng/L，平均值 4.16 ng/L；二丁基錫濃度範圍 0.36~39.4 ng/L，平均值 16.1 ng/L；三丁基錫濃度範圍 0.21~33.1 ng/L，平均值 9.06 ng/L。與歷年調查研究數據比對，高雄港海水中有機錫濃度有下降之趨勢，造成此結果的原因可能與 2003 年起，台灣開始限制三丁基錫之使用有相當程度的關係。

關鍵詞：錫物種、單丁基錫、二丁基錫、三丁基錫、GC-ICP-MS

一、前言

有機錫化合物（Organotin compounds, OTC）屬於有機金屬化合物的一種，是由錫原子共價鍵鍵結有機官能基所形成之化合物，一般以 R_nSnX_{4-n} （ $n=1\sim 4$ ）表示，其中 R 為烷基或芳香基，X 為無機或有機陰離子（如鹵素、-OH、-OR'、-SH、-SR'、-OOCR' 等）。有機錫化合物以錫原子上所接有機基數目分為單有機錫、二有機錫、三有機錫及四有機錫四種。有機官能基與錫原子間之鍵結為共價鍵，其在環境中易受紫外光照射、生物分解及化學裂解等作用產生降解現象，使有機錫化合物逐漸轉換為無毒性的無機錫型式¹。

有機錫化合物於 1850 年代首度被合成。到目前為止已發現超過 800 種有機錫類化合物，除了甲基錫可經由生物甲基化產生外，大部分為人為製造。自 1940 年起由於塑膠工業之崛起，特別是 PVC 的製造與使用量增加，而添加單烷基或二烷基錫為 PVC 穩定劑以防止褪色與脆化，因此成為製造塑膠之抗熱及抗紫外線塑化安定劑，以及製造合成聚乙烯泡綿之催化劑²，此後於 1960 年起，有機錫開始被廣泛用於商業及工業用途上，使得有機錫化合物使用量急遽增加。在 1950 年代發現三取代基之有機錫類化合物對於殺菌有很好功效，特別是添加丁基、苯基類取代基，因此使用於木材防腐劑，後續利用在殺軟體動物、殺蛆、殺真菌、殺線蟲和船舶及漁具抗藻類附著之防污塗料等。這些船隻底部的塗料、工業廢水或是殺蟲劑使用的有機錫可經由不同的途徑進入環境，對環境造成污染，並經由呼吸及攝食而進入生物體內危害各種生物及生態系統³。

有機錫化合物經證實為環境荷爾蒙亦稱為內分泌干擾物質的成員之一，環境荷爾蒙具有干擾生物體內荷爾蒙的合成、分泌、運輸及作用，進而影響生物的發育、生長、行為或生殖等生命現象之化合物⁴。許多研究指出於海水中三丁基錫之含量在 ppt (ng/L) 之濃度範圍內，即會對當地之水生生物，如牡蠣、蚵岩螺、浮游生物及魚類造成生長及生殖毒性。國外最著



名關於生物體遭有機錫污染後，導致生殖毒性的例子為 1970 年代後期，法國大西洋沿海（French Atlantic Coastline）Arcachon Bay 之牡蠣養殖場中，螺貝類因有機錫暴露而誘發性變異現象（Imposex），於雌性螺貝類之生殖器官中長出了擬似陰莖之雄性生殖器，也因此有機錫污染受到許多海港國家的重視；研究顯示由於海港地區大量使用有機錫類化合物作為船舶防污漆或定置網以防止生物與藻類附著之塗料，而導致附近海域生態之水體、底泥以及生物受到有機錫污染，故許多國家禁止製造與使用，國際海事組織（International Marine Organization；IMO）更於 2003 年禁止使用含有有機錫船舶防污漆於新建造之船舶，2008 年以後完全禁止塗有含有有機錫船舶防污漆之船舶於海面航行，而台灣地區亦自 2003 年起全面禁止未滿 24 公尺之小型船舶塗附含三丁基錫之抗生物塗料，以期降低有機錫於環境中之流布，進而降低對生態環境造成之衝擊⁵。

有機錫化合物一般以離子型態存在於自然界中，為了進行不同錫物種的鑑定，大部分研究使用層析技術串連特定元素偵測系統進行檢測，常用之層析技術包括氣相層析（GC）⁶⁻¹⁴及液相層析（HPLC）^{6, 15}，其中氣相層析因具有較佳的靈敏度及可同時分離較多的有機錫物種，為較常使用之分離技術，而所搭配的偵測器則有原子放光偵測器（AED）¹⁶、火焰光度偵測器（FPD）^{1-2, 8, 17}、脈衝式火焰光度偵測器（PFPD）¹⁷⁻¹⁸及感應耦合電漿質譜儀（ICP-MS）^{6-7, 9-11, 13-15}，由於水中有機錫濃度非常微量，ICP-MS 因具高靈敏度及可同時多同位素偵測之能力，近年來使用率不斷提高。本研究將探討以 GC 串連 ICP-MS 進行分析水中較易含有且毒性較強之丁基錫化合物，由於使用 GC 分離，上機樣品必須是揮發性化合物，故必須將有機錫樣品進行衍生化，目前較常應用於有機錫分析之衍生化反應包含利用 NaBH₄ 氫化、NaBEt₄ 乙基化及格林那試劑烷基化，由於使用 NaBH₄ 氫化方式產生揮發性有機錫化合物之效率較差，而使用格林那試劑之烷基化，因其程序較為繁複，易造成有機錫化合物漏失且試劑不存物容易造成污染¹⁹，故本研究嘗試採用 NaBEt₄ 乙基化並利用液-液萃取進行樣品前處理。

二、材料與方法

（一）儀器材料

Agilent 7890 GC（Agilent Technologies Inc., Tokyo, Japan），配有分流/不分流注射口及 HP-5 毛細管層析管柱（Cross link 5% phenyl-methyl siloxane, 30m×0.32 mm ×0.25 μm），利用 GC 將丁基錫物種分離後，串連 Agilent 7500cs ICP-MS 進行偵測。

GC-ICP-MS 設備裝置如圖 1 所示，毛細管層析管柱直接伸入去活化不鏽鋼管（Silcosteel tube），穿越注射口（Injector）後直達 ICP-MS 火炬，輔助氣體（氫氣）流經由去活化不鏽鋼管內之毛細管層析管柱外圍，以提供適當中央流速，此外為增加待測物感度及消除有機溶劑中碳對 ICP-MS 檢測上之干擾，以電子式壓力控制器（EPC）控制通入內含 20% 氧氣之氫氣於輔助氣體中。注射口（Injector）為 GC-ICP-MS 介面最主要部分，其連接傳輸管與 ICP-MS 火炬，注射口持續保持高溫以減少冷點可能性。GC-ICP-MS 另一個重要部分為傳輸管，其連接 GC 與注射口，外圍以絕緣體包覆，此部份亦保持高溫以避免層析物種冷凝。GC 載流氣體管線以切換閥分為兩條管路，當 ICP-MS 調機時，使用內含 1% 氫氣之氫氣，當進行物種分離時則切換至高純度氫氣。

GC 分離之操作條件主要參考先前的研究^{8-11, 13}，大致而言，起始溫度 70°C 維持 1 min，以 30°C/min 升溫至 280°C 維持 2 min，注射口溫度 280°C 非分流模式，注射體積 1 μL，以超高純度氫氣為載流氣體，氣體流量 3 mL/min，有機錫物種可在 10 min 內



有效分離。

Agilent 7500cs ICP-MS 於分析有機錫物種時，設定為遙控模式，並預先依照 GC 層析條件程式設定連續擷取訊號的時間長度。當樣品注入 GC 進行層析時，GC 也同時啟動 ICP-MS 的訊號接收系統，使樣品於經過 GC 層析分離後進入 ICP-MS 繼續分析的全部時間，ICP-MS 均能不斷地讀取訊號，產生在不同時間錫元素訊號強度變化圖。再和各錫物種標準品經 GC-ICP-MS 分析後的時間、強度比對後，得知樣品中各錫物種的濃度。GC 及 ICP-MS 儀器操作條件如表 1。

(二) 化學試藥

本研究所使用之藥品及溶劑皆為試藥級以上等級。氯化丁基錫混合標準溶液 (Organometallic butyltin chloride standard - butyltin trichloride, dibutyltin dichloride, tetrabutyltin, tributyltin chloride, 2000 mg/L) 購自 AccuStandard；氯化三丙基錫 (Tripropyltin chloride, 1000 mg/L)、乙基化三丙基錫 (Ethyltripropyltin, 1000 mg/L)、乙基化有機錫混合標準溶液 (Tin Ethyl Derivatives - mono-n-butyltriethyltin, di-n-butyl-diethyltin, monoethyltri-n-butyltin, monophenyltriethyltin, diphenyl-diethyltin, monoethyl-triphenyltin, mono-n-octyltriethyltin, di-n-octyl-diethyltin, monoethyltricyclohexyltin, tetra-n-butyltin, 1000 mg/L) 購自 Chiron；正己烷 (n-Hexane)、甲醇 (Methanol) 購自 Merck，四乙基硼化鈉 (Sodium tetraethylborate, NaBEt_4) 購自 Merck，pH 4.5 醋酸鹽緩衝溶液購自 Fluka；無水硫酸鈉 (Anhydrous Na_2SO_4) 購自 Merck；內含 1% 氬氣之氬氣、內含 20% 氧氣之氬氣、高純度氬氣及液態氬購自僑泰氣體公司。

(三) 方法

水中有機錫之萃取及衍生化方式主要參考 X. Wang²⁰ 等的處理程序並稍作修改。200 mL 水樣中加入 5 mL pH 4.5 醋酸鹽緩衝溶液，然後加入 0.1 mL 內標準品 (TprT-Cl, 50 $\mu\text{g/L}$) 及 1 mL 1% NaBEt_4 ，最後以正己烷萃取 30 min。靜置分層後，將有機層收集至離心管中，加入 2 g 無水硫酸鈉，手動震盪 1 min 以去除殘留的水溶液，最後以離心機於 2000 rpm 離心 3 min 以分離硫酸鈉及有機層，以 2 mL 正己烷潤洗離心管，連同萃出液收集至濃縮管，於室溫下吹氮濃縮至 1 mL。

為驗證 GC-ICP-MS 應用於水中丁基錫之檢測技術，選擇高雄港進行真實樣品之採樣及檢測。採樣時間為 99.10.19，採樣點如圖 2 所示，海水樣品以採水器採集水面下 3 m 的水體，以褐色玻璃瓶盛裝並貯存於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ ，並於 7 日內完成檢測。

三、結果與討論

(一) GC-ICP-MS 操作條件最佳化

GC-ICP-MS 系統之操作條件於檢測前必須進行最佳化，因氣體樣品相較於一般水樣，於進入 ICP-MS 電漿中，少了去溶劑化 (Desolvation) 的程序，故 ICP-MS 之最佳操作條件與一般水樣檢測時之操作條件會有差異，研究發現，影響訊號強度最大的操作條件為電漿功率與輔助氣體流量。因此，為了探討這兩個參數對於待測物訊號的影響，以兩種不同訊號來進行測試，一種為連續式的氬氣訊號 (由內含 1% 氬氣之氬氣提供)，另一種為 10 $\mu\text{g/L}$ 之三丁基錫測試溶液之積分面積。



電漿功率與輔助氣體流量為相互影響之兩個參數。在炬管深度 (Sampling depth) 為 7 mm 下, 設定不同電漿功率值後, 改變輔助氣體流量, 範圍從 0.35~1.15 L/min, 並測定氫氣感度, 氫氣之感應強度與電漿功率及輔助氣體流量之關係如圖 3 所示, 結果顯示, 最佳的設定值為 1000 W 之電漿功率及 0.65 L/min 之輔助氣體流量。從立體直條圖中, 可顯示在固定電漿功率下有一最佳之輔助氣體流量, 且隨著電漿瓦數之增加, 最佳輔助氣體流量亦隨之增加 (如 800W 0.45 L/min, 900 W 0.55 L/min, 1000W 0.65 L/min), 這個現象可能是因為這兩個參數控制著電漿溫度, 為了避免電漿過熱 (尤其是氣體進樣時), 當增加電漿功率時, 亦應隨之增加輔助氣體流量。除炬管深度 7 mm, 亦測試 5、6 及 8 mm 之炬管深度, 同樣可以得到相似之關係圖, 惟感度較差, 故後續研究將採炬管深度 7 mm, 電漿瓦數 1000W 及輔助氣體流量 0.65 L/min 之操作條件。

除了使用氫氣之連續訊號, 我們亦配製一 10 µg/L TBT 溶液進行上述測試。於炬管深度 7 mm 條件下, 不同電漿功率 (700~1100W) 及不同輔助氣體流量 (0.55~0.85 L/min) 下, 擷取 m/z 120Sn 之訊號, 並計算 TBT 之積分面積, 結果如圖 4 所示。結果顯示, 積分面積與電漿功率及輔助氣體流量之關係與用氫氣之連續訊號型態相近, 最佳操作條件同樣在電漿功率 1000W 及輔助氣體流量 0.65 L/min 下。此結果亦可顯示 GC-ICP-MS 系統於調機時, 可使用連續訊號之氫氣 (m/z 124) 進行, 避免使用 Sn 同位素進行耗時費力之訊號擷取過程。

圖 5 為 GC-ICP-MS 於最佳操作條件下, 乙基化有機錫混合標準溶液及乙基化三丙基錫 10 µg/L 之層析圖譜, 由圖可知, 於 10 min 內各有機錫物種可有效分離。

(二) 檢量線製作

將乙基化有機錫混合標準溶液以正己烷稀釋至 0.1~20 µg/L 濃度範圍內上機。MBT、DBT 及 TBT 檢量線如圖 6 所示, 檢量線相關係數介於 0.9995~0.9998, 顯示在此濃度範圍內呈現良好線性關係。

(三) 方法偵測極限

以試劑水配製 7 瓶 200 mL 內含三種氯化有機錫 (氯化單丁基錫、氯化二丁基錫及氯化三丁基錫) 濃度各 0.20 ng/L 之樣品, 依水樣分析步驟萃取衍生, 並依本所公告環境檢驗方法偵測極限測定指引²¹ 規定製作方法偵測極限, MBT、DBT 及 TBT 之方法偵測極限分別為 0.12、0.28 及 0.09 ng/L。

(四) 品質管制數據

高雄港水樣中丁基錫物種檢測之品質管制數據彙整如表 2 所示, 每批次樣品皆含空白樣品分析、查核樣品分析、重複樣品分析及添加樣品分析, 各物種 4 批次之空白樣品分析皆小於兩倍方法偵測極限, 查核樣品分析平均回收率 88.0~96.2%, 相對標準偏差 4.2~5.2%, 添加樣品分析平均回收率 84.3~93.2%, 相對標準偏差 4.6~5.2%, 重複樣品分析平均相對差異百分比 6.4~8.6%, 標準偏差 1.8~3.4%。從品質管制數據結果顯示, 本方法之精密度與準確度良好。

(五) 真實樣品檢測



為驗證 GC-ICP-MS 應用於水中丁基錫之檢測技術，選擇高雄港進行真實樣品之採樣及檢測，檢測結果如圖 7 所示。MBT 濃度範圍 0.38~8.23 ng/L，DBT 濃度範圍 0.36~39.4 ng/L，TBT 濃度範圍 0.21~33.1 ng/L。外海之各錫物種濃度最低，因其未受到港區內船舶底部防污漆的溶出及愛河或前鎮河流出之家庭及工業污水污染，而各錫物種濃度最高區域皆為工作船渠，其可能原因為在修船過程中，船殼的油漆碎片會直接進入水體，而直接將 TBT 釋放至環境中，加上地理位置封閉，水體交換速率慢，加上 TBT 之降解，造成該區域中 DBT 及 TBT 之濃度明顯高於其他地區。

將高雄港區水樣中丁基錫物種平均濃度與其他研究數據整理如圖 8 所示。圖 8 中 97 年 1 月及 6 月之數據係採集至愛河高雄橋，因採樣點最為靠近高雄港，且其水質亦會受到高雄港海水影響，故一併納入參考。從結果顯示，91 年 8 月至 92 年 3 月，高雄港區海水 DBT 及 TBT 濃度有下降的趨勢，惟 92 年 4 月至 93 年 2 月，港區海水中 TBT 濃度明顯增加，93 年 2 月 TBT 濃度甚至高達 307 ng/L，而 DBT 濃度亦有增加趨勢。97 年後港區海水中丁基錫物種濃度明顯低於 93 年以前之含量，造成此結果的原因可能與 2003 年起，台灣開始限制 TBT 的使用有相當程度的關係。

四、結論

- (一) 本研究顯示，內含 1% 氬氣之氫氣可作為 GC-ICP-MS 分析 Sn 物種時，最佳化儀器條件（如電漿功率、輔助氣體流量及離子鏡參數等）時所使用之調機氣體。GC-ICP-MS 串連技術融合了 GC 高效分離及 ICP-MS 低偵測極限及寬廣動態範圍的優點，從真實樣品的品質管制數據結果，可顯示 GC-ICP-MS 對於環境水體中 Sn 物種之檢測，為一強有力且精確之分析方法。
- (二) 高雄港海水樣品檢測，MBT 濃度範圍 0.38~8.23 ng/L，平均值 4.16 ng/L；DBT 濃度範圍 0.36~39.4 ng/L，平均值 16.1 ng/L；TBT 濃度範圍 0.21~33.1 ng/L，平均值 9.06 ng/L。與歷年調查研究數據比對，高雄港海水中有機錫濃度有下降的趨勢，造成此結果的原因可能與 2003 年起，台灣開始限制 TBT 的使用有相當程度的關係。

參考文獻

1. 楊平，2009。高雄市愛河流域有機錫物種及其分布之研究。國立中山大學海洋生物科技暨資源研究所碩士論文。
2. 林衍孜，2006。台灣高屏地區港口底質中有機錫化合物分布之研究。國立中山大學海洋生物科技暨資源研究所碩士論文。
3. 林維炤、林瓊玟，2002。毒性化學物質有機錫類化合物檢測方法之研究。行政院環保署環境檢驗所研究報告，EPA-91-E3S4-02-01。
4. 劉莉蓮、孟培傑、洪楚璋，2006。環境荷爾蒙干擾物質：臺灣有機錫研究之回顧。第四屆環境荷爾蒙及持久性有機污染物研討會論文集，96-105。
5. 李俊璋、陳嘉惠、陳櫻丹、林亭儀，2009。有機錫暴露風險評估與溝通。環境健康風險季刊（第一季），21-47。
6. R. Wahlen, 2002. A comparison of GC-ICP-MS and HPLC-ICP-MS for the analysis of



- organotin compounds. Agilent Technologies Application Note, 5988-6697EN.
7. R. Kurihara, R. B. Rajendran, H. Tao, I. Yamamoto, S. Hashimoto, 2007. Analysis of organotins in seawater of the southern ocean and suruga bay, japan, by gas chromatography/inductively coupled plasma mass spectrometry. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 26, No. 4, 647–654.
 8. C. Carlier-Pinasseau, G. Lespes, M. Astruc. 1996. Determination of butyltin and phenyltin by GC-FPD following ethylation by NaBEt₄. *Applied organometallic chemistry*, 10, 505-512.
 9. P. Rodriguez-Gonzalez, J. R. Encinar, J. I. Garcia Alonso, A. Sanz-Medel, 2002. Determination of butyltin compounds in coastal sea-water samples using isotope dilution GC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 824–830.
 10. M. Nash, Determination of organo-tin species in sediment extracts using GC coupled with X Series ICP-MS. Thermo electron corporation application note: 40698.
 11. M. Uveges, L. Abranko, P. Fodor, 2007. Optimization of GC–ICPMS system parameters for the determination of butyltin compounds in Hungarian freshwater origin sediment and mussel samples. *Talanta*, 73, 490–497.
 12. J. R. Ashby, P. J. Craig, 1991. Speciation for analysis of organotin compounds by GC AA and GC MS after ethylation by sodium tetraethylborate. *Applied organometallic chemistry*, 5, 173-181.
 13. M. Yamanaka, O.F.X. Donard, 2003. Speciation of organic compounds, using a newly developed, experimental GC-ICP-MS interface. Agilent Technologies Application Note, 5980-0336E.
 14. H. Tao, R. B. Rajendran, C. R. Quetel, T. Nakazato, M. Tominaga, A. Miyazaki, 1999. Tin speciation in the femtogram range in open ocean seawater by gas chromatography/inductively coupled plasma mass spectrometry using a shield torch at normal plasma conditions, *Anal. Chem.* 1999, 71, 4208-4215.
 15. S. White, T. Catterick, B. Fairman, K. Webb, 1998. Speciation of organo-tin compounds using liquid chromatography–atmospheric pressure ionisation mass spectrometry and liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry as complementary techniques. *J. Chromatogr. A*, Volume 794, Issues 1-2, 211-218.
 16. Pereiro IR, Díaz AC., 2002. Speciation of mercury, tin, and lead compounds by gas chromatography with microwave-induced plasma and atomic-emission detection (GC-MIP-AED). *Anal Bioanal Chem.*, 372(1):74-90.
 17. A. Flavia Locateli Godoi, R. Favoreto, M. Santiago-Silva, 2003. GC analysis of organotin compounds using pulsed flame photometric detection and conventional flame photometric detection. *Chromatographia*, Volume 58, Numbers 1-2, 97-101.
 18. M. L. GAC, G. Lespes, M. Potin-Gautier, 2003. Determination of organotin compounds in environmental samples by GC-PFPD. Varian Application Note.
 19. R. Morabito, P. Massanisso, 2000. Derivatization methods for the determination of organotin compounds in environmental samples. *Trends in analytical chemistry*, vol. 19, nos. 2+3,



113-119.

20. X. Wang, K. Sawano, T. Oomori, H. Tao, 2004. Detection of organotin compounds in the surface seawater and sediments along the coast of Okinawa Island, Japan. Bull. Fac. Sci., Univ. Ryukyus. No.77:123-135.
21. 行政院環保署環境檢驗所，民國 93 年 10 月。品質規範 NIEA-PA107：環境檢驗方法偵測極限測定指引。
22. 李俊璋、王應然、林維炤，2001。毒性化學物質環境流布暴露調查分析。行政院環境保護署九十年科技研究發展計畫。
23. 徐天琦，2003。有機錫對高雄港區毛蝦之毒性研究。國立中山大學海洋資源研究所碩士論文。
24. 張貴能，2004。高雄港區有機錫分佈及其污染史之研究。國立中山大學海洋資源研究所碩士論文。



表 1 GC-ICP-MS 操作條件

GC	
Column	HP-5 (30m × 0.32 mm × 0.25 μm)
Carrier gas	He (3 mL/min)
GC program	70°C (1 min) to 280°C (2 min) at 30°C/min
Injector mode	Splitless
Injection temperature	280°C
GC-ICP-MS interface	
Transfer line temperature	250°C
Injector temperature	250°C
Make up gas EPC	15 psi
ICP-MS	
RF power	1000 W
Plasma gas flow	15.0 L/min
Sample depth	8 mm
Extract 1	-200 V
Extract 2	0 V
Omega bias-cs	-36 V
Omega lens-cs	9.0 V
Cell entrance	30 V
QP focus	2 V
Cell exit	-36 V
Octp. Bias	-6.0 V
QP bias	-3.0 V
Isotopes monitored	¹¹⁸ Sn, ¹¹⁹ Sn, ¹²⁰ Sn, ¹²⁴ Xe

表 2 品管數據彙整^{註1}

化合物	查核樣品分析 ^{註2} (n=4)		添加樣品分析 ^{註3} (n=4)		重複樣品分析 (n=4)	
	平均回收率(%)	RSD (%)	平均回收率(%)	RSD (%)	平均相對差異百分比(%)	SD (%)
單丁基錫	88.0	4.8	84.3	5.2	8.6	2.9
二丁基錫	96.2	4.2	93.2	4.6	6.4	1.8
三丁基錫	91.4	5.2	86.5	4.9	8.3	3.4

註 1：各物種空白樣品分析 (n=4) 皆小於兩倍方法偵測極限。

2：查核樣品濃度：5 μg/L。

3：添加樣品分析：以 10 μg/L 混合氯化丁基錫標準溶液添加 0.5 mL 於 200 mL 樣品中。

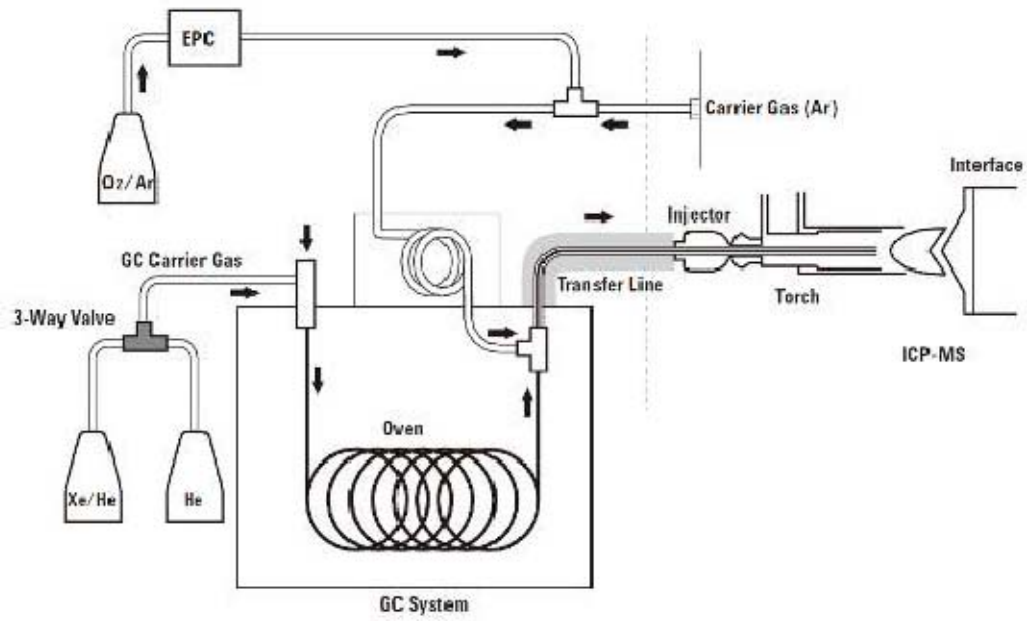


圖 1 GC-ICP-MS 系統配置圖

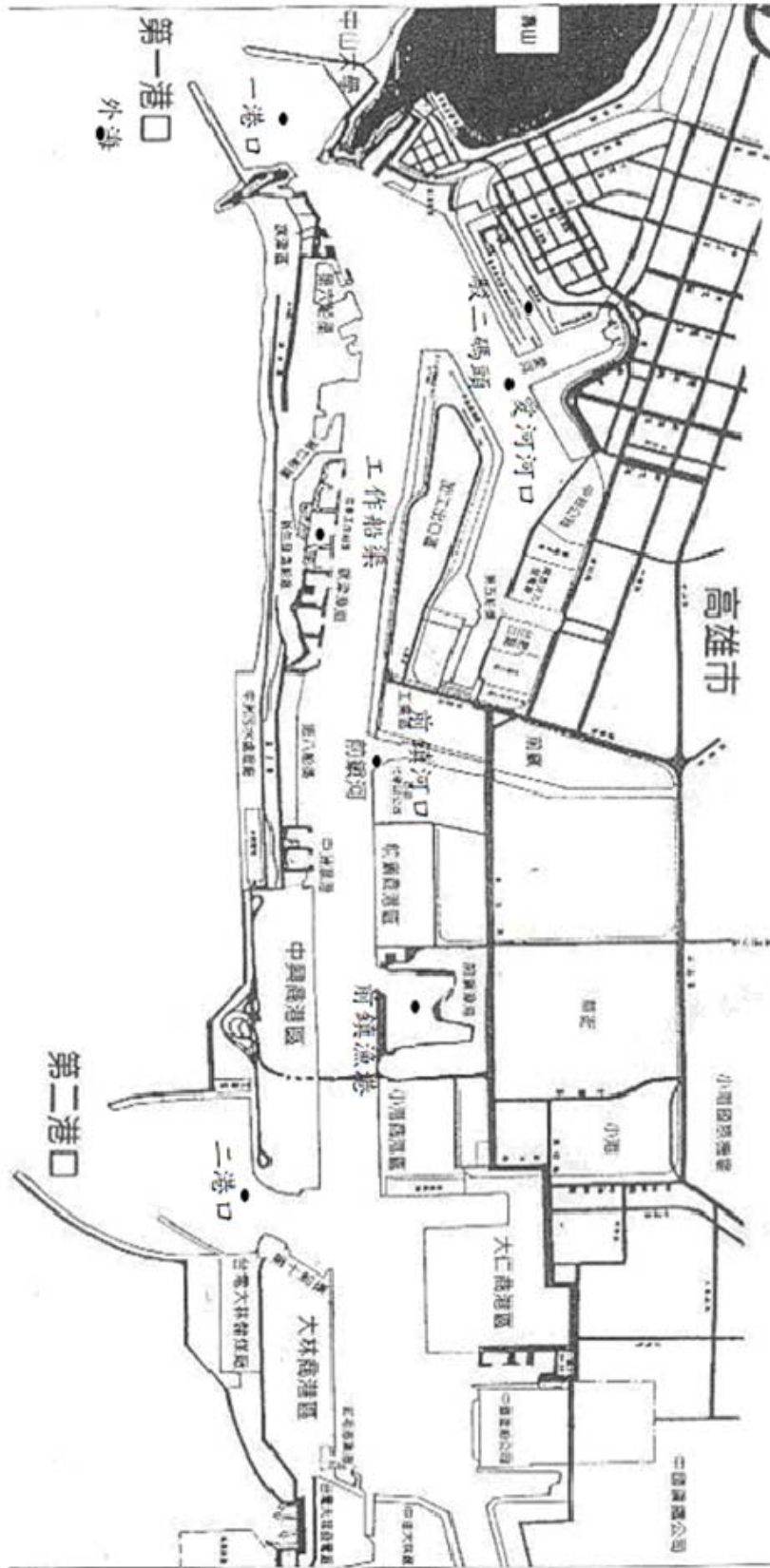


圖 2 高雄港採樣點位置圖

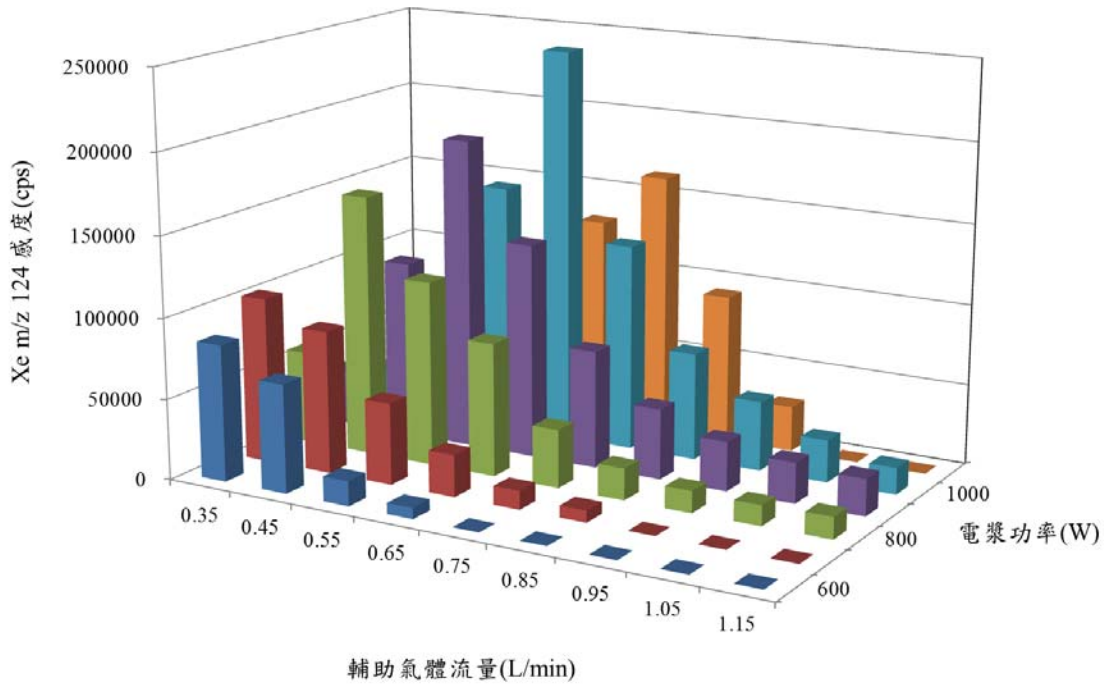


圖 3 Xe 感度、輔助氣體流量及電漿瓦數關係圖 (炬管深度 7 mm)

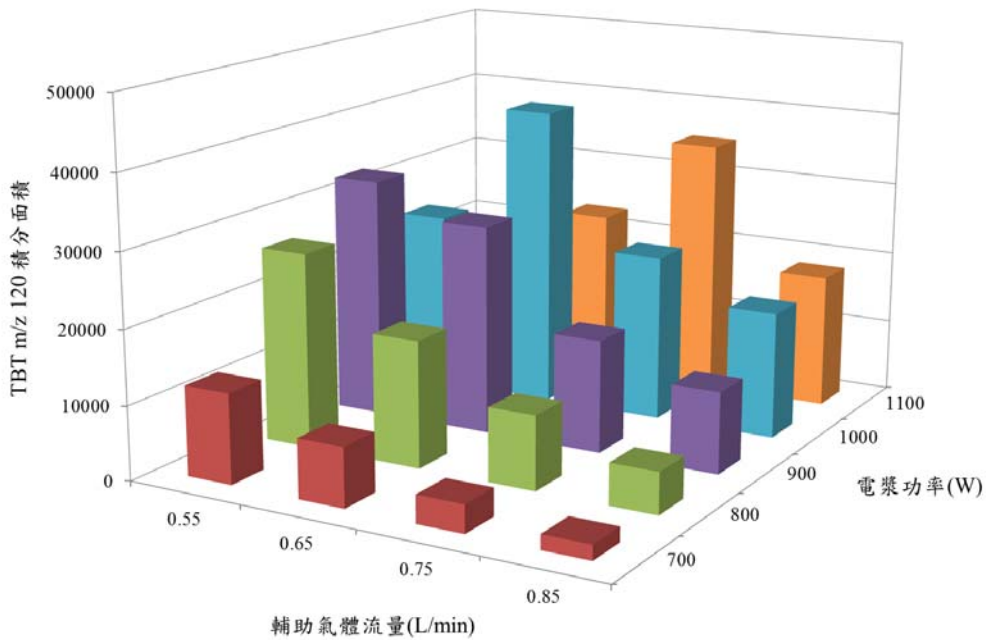


圖 4 三丁基錫積分面積、輔助氣體流量及電漿瓦數關係圖 (炬管深度 7 mm)

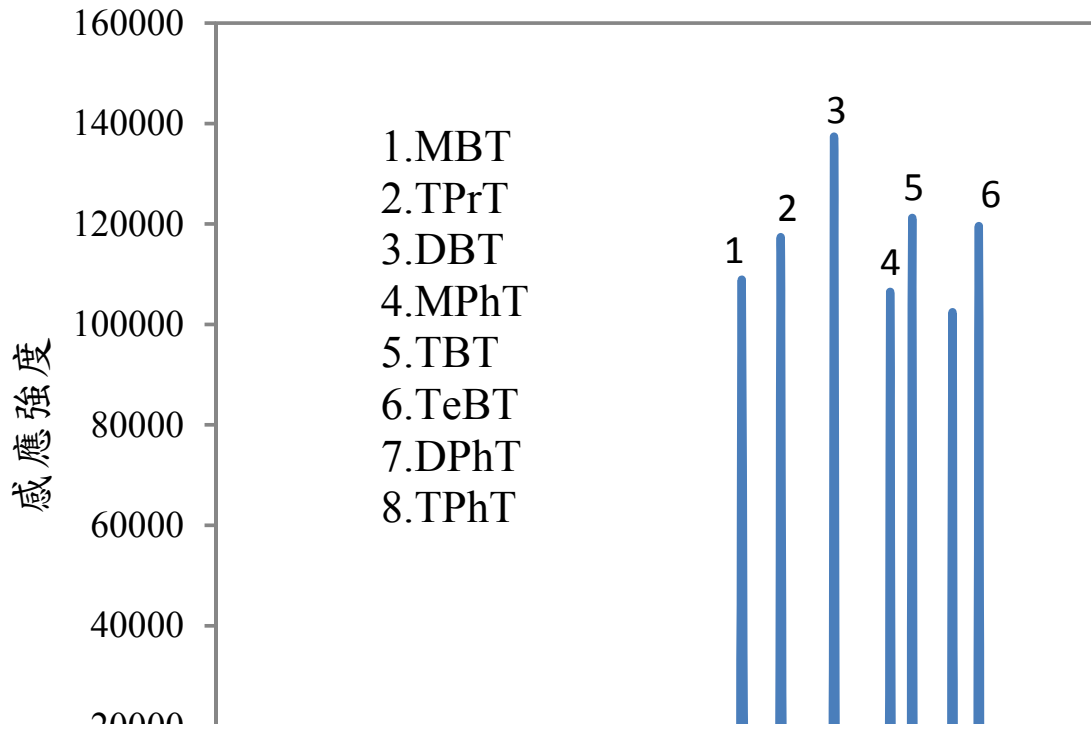


圖 5 各錫物種 10 µg/L 標準溶液層析圖譜

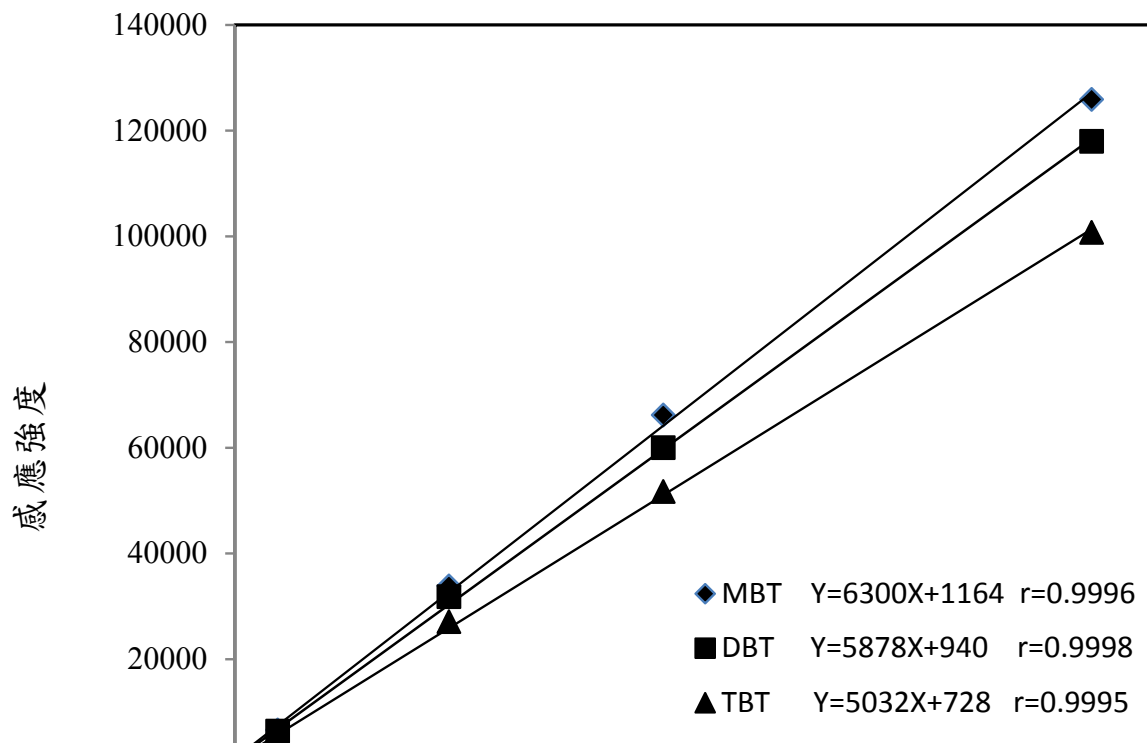


圖 6 丁基錫物種檢量線

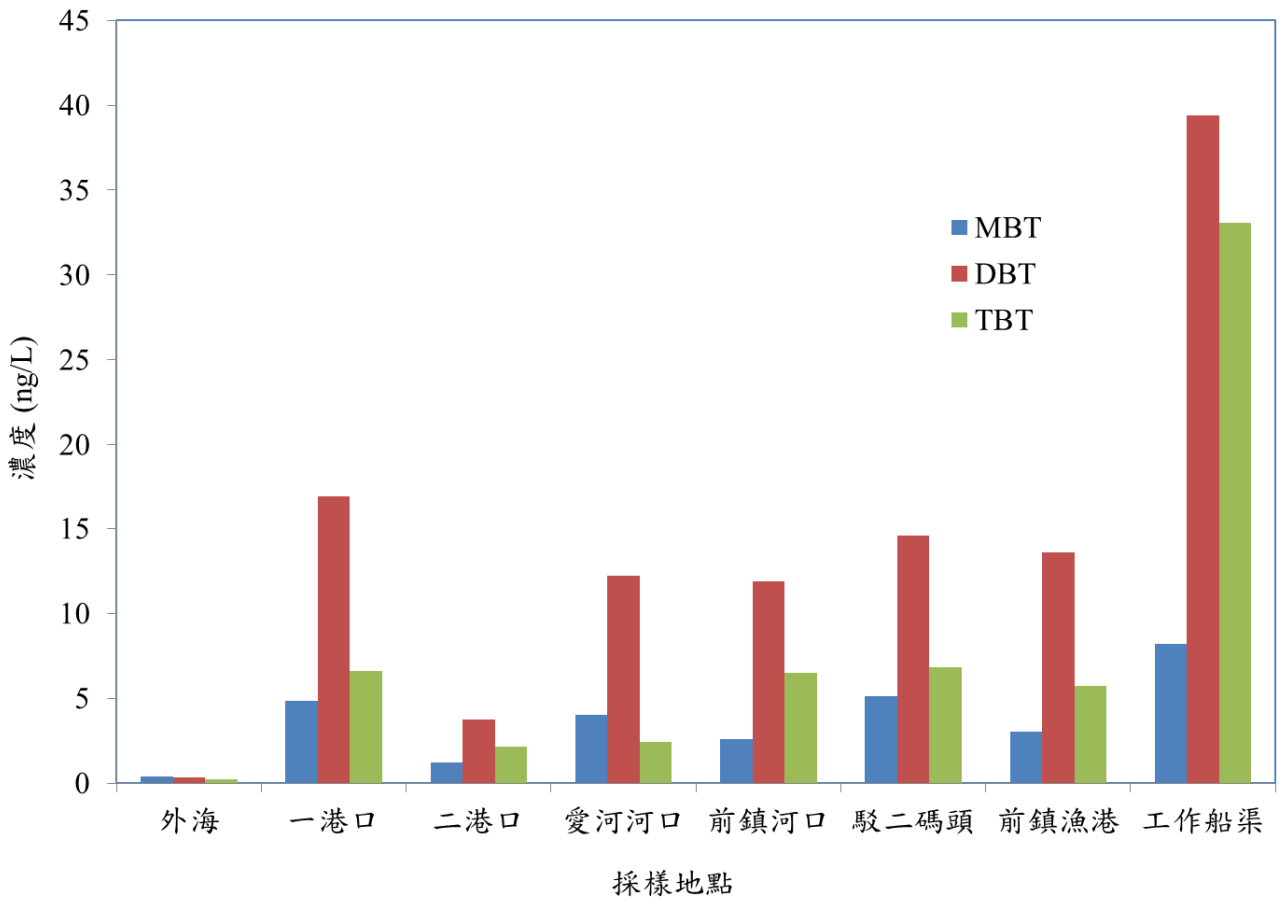
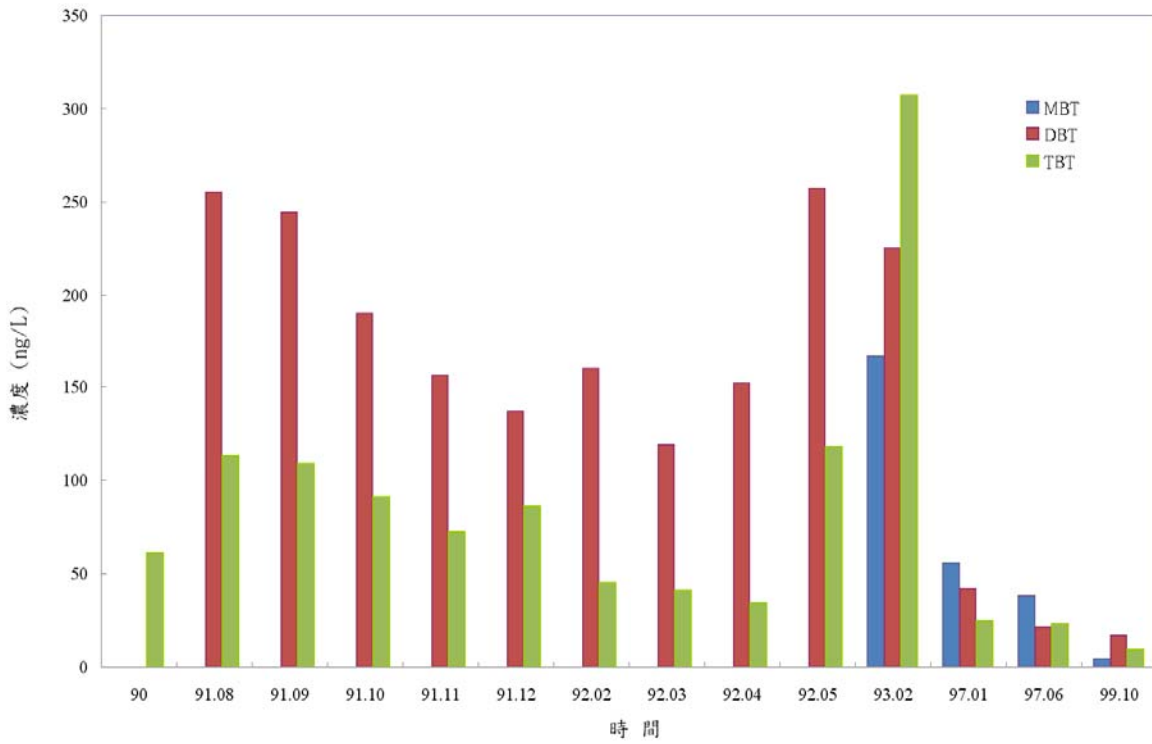


圖 7 高雄港區水樣中有機錫物種濃度



註 1：91.08 表示 91 年 8 月，餘類推。

2：90 資料來源同參考資料 22；91.08~92.05 資料來源同參考資料 23；93.02 資料來源同參考資料 24；97.01~97.06 資料來源同參考資料 1。

圖 8 高雄港區海水中歷年錫物種濃度