

油漆中氧化三丁錫檢測方法—熱裂解儀/氣相層析質譜儀法

中華民國99年11月22日環署檢字第0990103693號公告

自公告日起實施

NIEA T508.20B

一、方法概要

本方法使用熱裂解儀 (Pyrolyzer)，將油漆中之聚合物及各種填充料等進行熱裂解前處理，再配合氣相層析質譜儀，檢測油漆中氧化三丁錫 (Tributyltin oxide 或 Bis(tributyltin)oxide CAS No：56-35-9，簡稱 TBTO，分子式為 $(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3$) 含量。

二、適用範圍

本方法適用於檢測油漆原物料及基質為聚合物產品之有機化合物，如油漆中的氧化三丁錫。

三、干擾

- (一) 試藥、溶劑或器皿所含之雜質，可能污染並干擾分析結果。
- (二) 熱裂解樣品杯使用完畢，應以丙酮溶劑於超音波清洗後，再以棉花棒擦拭乾淨，晾乾後置於乾淨地點，避免污染。
- (三) 如樣品有嚴重的基質干擾，可添加標準品於樣品基質中，評估基質效應的影響程度。

四、設備及材料

(一) 熱裂解儀：

可控溫的裂解裝置 (圖一)：升溫設定可由 50°C 至 700°C 以內，可加裝具有選擇進樣之功能，能串聯不具分離效果之層析管柱或分離效果之層析管柱，與 GC 的進樣口直接連接或具相同功能之儀器。建議連接管柱如下：

1. 不具分離效果之不鏽鋼管柱 ALLOY-DTM，2.5 m (長度) × 0.15 mm (內徑) 或同級品。
 2. 具分離效果之的不鏽鋼或玻璃毛細管柱 DB-XLB，30 m (長度) × 0.25 mm (內徑) × 0.1 μm (膜厚) 或同級品。
- (二) 氣相層析質譜儀：具升溫程式系統及進樣分流裝置及微調流量控制器或具相同功能之儀器。

- (三) 氦氣 (He)：純度為 99.999% 以上。
- (四) 氮氣 (N₂)：純度為 99.999% 以上。
- (五) 空氣 (Air)：由空壓機 (Air compressor) 提供熱裂解爐冷卻用；或具相同功能之裝置。
- (六) 移液管(Pipette)：選擇適用高黏稠度活塞式 (Piston) 可拋棄式吸管尖 10 μ L。參考廠牌如 Gilson 或具相同功能器材。
- (七) 熱裂解儀樣品杯：耐高溫材質，容量約 80 μ L。
- (八) 樣品瓶：40 mL，瓶蓋附鐵氟龍墊片玻璃瓶。
- (九) 震盪器：參考廠牌如 VORTEX-2、EYELA Multi Shaker 或具相同功能之儀器。
- (十) 微量分析天平：可精秤至 0.00001 g。
- (十一) 超音波洗淨機：參考廠牌如 DELTA DC600H 型或具相同功能之儀器。

五、試劑

- (一) 丙酮：殘量級。
- (二) 空白油漆樣品：氧化三丁錫定性未檢出且無干擾情形之油漆均可使用。
- (三) 氧化三丁錫 (TBTO) 標準品：廠牌 ALDRICH，純度 96%以上或同級品。
- (四) 0.1% 氧化三丁錫 (TBTO) 標準溶液：以 10 μ L 微量移液管 (Micropipette) 吸取氧化三丁錫標準品於 10 mL 空白油漆樣品中，混合均勻，使用時配製。
- (五) 參考樣品：含有氧化三丁錫 (TBTO) 成分之油漆。
- (六) 質譜儀調校 (Tunning) 標準液：PFTBA (Perfluorotributylamine)，純質 (Neat) 或同級品。

六、採樣及保存

- (一) 油漆原物料或產品依包裝直接採集於室溫保存，需妥善保持密封狀況。

(二)其他性質樣品則依據本署公告之「事業廢棄物之採樣方法 NIEA R118」及其他相關檢測方法之規定執行。

七、步驟

(一) 樣品預處理

油漆樣品取樣前先將密封完整的包裝（如鐵罐），充分上下倒置等方式使其均勻混合，再取適量樣品移入樣品瓶中，分析前再以機械振盪器或適當工具振盪混合，使樣品分散均勻。

(二) 樣品熱特性分析：

樣品先以 EGA 模式進行熱特性分析，TBTO 標準品之裂解溫區為 150~260℃，油漆樣品之裂解溫區，依配方而異（註），約為 350~550℃（如圖二）；並以 TBTO 之質譜主要離子（ m/z ：177、251、369、483、539）進行定性篩檢分析，高分子樣品或其中待測物的判定可經由標準品比較其相對滯留時間和質譜後確認，以作為樣品定性結果之依據（圖三）。

1. EGA 模式分析條件（係使用四、(一) 所述設備之實驗所得的最佳條件。若使用其它設備系統，則建議遵循製造商提供的操作條件執行）。建議操作條件如下：

EGA mode：

熱裂解爐(TD)升溫程式：起始設定 100℃ 保持 0 分鐘，以每分鐘 20℃ 從 100℃ 升溫至 700℃ 結束

介面溫度(Interface)：300℃

2. GC/MS 建議分析條件：

管柱 (Column)：使用 ALLOY 不鏽鋼管柱，長度 (L) 2.5m ×
內徑 (ID) 0.150 mm × 外徑 (OD) 0.470 mm
× 無膜厚，不具分離效果。

載流氣體 (Carrier gas)：氦氣 (He) 1.0 mL / min

分流模式 (Split mode)：Split ratio (50：1)

注射口溫度 (Inj temp)：300℃

升溫程式 (Oven temp)：300℃ 維持 30 分鐘

質譜掃描範圍 (MS range)：45-700 amu

質譜取樣數 (Sampling)：每個波峰至少有 5 筆掃描數據，且
每次掃描不超過 1 秒鐘

質譜室溫度 (Mass temp)：Quad 150℃、Source 280℃

(三)當七、(二)定性結果為檢出時，須執行程式升溫進樣(Heart-Cut)

模式

氧化三丁錫裂解反應後，主要之產物為氫化三丁基錫、四丁基錫及溴化三丁基錫（圖四），其中四丁基錫為主要成分，故 TBTO 定量選用四丁基錫之主要離子（ m/z ：121、177、235、291）進行定量分析，以各離子感應面積總和定量。

1. 熱裂解儀程式升溫進樣模式（Heart-Cut）建議分析條件：

操作模式（mode）：Heart Cut

熱裂解爐 A 區升溫程式：起始設定 300°C 保持 0 分鐘，以每分鐘 100°C 從 300°C 升溫至 320°C，保持 0.5 分鐘

熱裂解爐 B 區升溫程式：接續由每分鐘 100°C 從 320°C 升溫至 550°C，保持 0.5 分鐘

介面溫度(Interface)：300°C

2. GC/MS 建議分析條件：

管柱（Column）：使用 DB-XLB 毛細管柱，長度（L）30 m × 內徑（ID）0.250 mm × 膜厚（Filmthickness）0.1 μ m；或其他可適當分離之層析管柱。

載流氣體（Carrier Gas）：氦氣（He）1.0 mL/min（Constant Flow）

分流模式（Split Mode）：Split ratio（50：1）

注射口溫度（Inj temp）：300°C

升溫程式（Oven temp）：起始設定 50°C 保持 0 分鐘，以每分鐘 20°C 從 50°C 升溫至 250°C，保持 5 分鐘

溶劑延遲（Solvent delay）：3 min，10 min MS off

質譜掃描範圍（MS range）：45-550 amu

質譜取樣數（Sampling）：每個波峰至少有 5 筆掃描數據，且每次掃描不超過 1 秒鐘

質譜室溫度（Mass temp）：Quad 150°C、Source 280°C

（四）檢量線製作

以 10 μ L 移液管（Pipette），吸取 1 ~ 10 μ L 0.1% 氧化三丁錫標準溶液，於熱裂解杯（Cup）中，再移入熱裂解儀中，製作至少 5 點檢量線，製作之檢量線絕對量範圍約為 0.1~1.0 μ g，檢量線性相關係數 R 必須 > 0.99，才能視為一有效檢量線。如果無法達到上述需求，則應檢查問題來源，作適當修正後，重新建立檢量線，

直到符合要求為止。

使用不通過原點的線性校正曲線，只要將儀器訊號與對應之校正標準品的濃度間作線性迴歸即可，其中儀器訊號值為非獨立之變數 y ，而校正標準品的濃度為獨立變數 x 。依下列線性方程式迴歸後，會得到一斜率和截距：

$$y = ax + b$$

其中： y ：儀器訊號（定量離子尖峰面積和）。

a ：直線的斜率(亦稱 x 的係數)。

x ：校正標準品的濃度。

b ：截距

將迴歸方程式移項，用以計算樣品的濃度，公式如下：

$$x = \frac{(y - b)}{a}$$

此校正公式可使電腦化儀器能直接將濃度數據讀出，同時以校正之最適公式（Goodness-of-Fit equation）作為定量之量測。

（五）樣品分析

1. 定性篩選分析：

（1）油漆 TBTO 定性篩選：

- a. 每次分析前須調校（Turning）質譜儀，以自動調校（Autotune）模式， m/z 69 強度（Abundance）設定為 $450,000 \pm 50,000$ 。
- b. 吸取適量製備後的均勻油漆樣品 2 μL 於樣品杯。依七、（二）節，先以 EGA 模式進行熱特性分析。
- c. 由質譜之 TIC 圖選擇以氧化三丁錫之特性離子（ m/z : 177、251、369、483、539）定性判別，待測物之離子強度或積分面積相對於 Base peak（ $m/z = 177$ ）比率須落在可接受的範圍，如表一 所示。
- d. 樣品定性篩選基準：當樣品 $m/z = 177$ 當強度小於 10,000 時，則報告表示為：定性未檢出；強度大於 10,000 時，須依下節進行定量分析。

2. 定量分析：

（1）當待測物定性確認後，該化合物必須依據其定量離子層析圖

進行定量，定量時以氧化三丁錫裂解後之產物四丁基錫之質譜主要離子（ m/z ：121、177、235、291）進行定量分析，且以各離子感應面積和做為定量基準。

- (2) 若樣品中含干擾物，致使化合物無法以原設定之定量離子定量時，應以其他較強且不受干擾之次要離子重新再加以定量。

八、結果處理

(一) 定性分析

油漆樣品先以 EGA 模式進行 TBTO 之質譜主要離子（ m/z ：177、251、369、483、539）定性篩檢分析，樣品中待測物的認定可經由比較其相對滯留時間和質譜是否符合表一規範。以氧化三丁錫之 Extraction $m/z=177$ Abundance 強度為 10,000 為篩選門檻，小於等於時，則以「定性未檢出」出具報告。

(二) 定量分析

計算樣品中待測物濃度 C （%）如下：

$$C(\%) = \frac{A \times 10^{-6} \times D_f}{W} \times 100\%$$

其中

A ：由檢量線計算求得之 TBTO 含量（ μg ）

D_f ：稀釋倍數

W ：樣品取樣量（ g ）

九、品質管制

- (一) 樣品若僅進行定性分析時，每批次檢驗須伴隨標準品或參考樣品檢測，不需執行檢量線等相關品管措施。
- (二) 檢量線至少包含 5 個以上不同體積標準液，其線性相關係數須大於 0.99 以上。
- (三) 每批樣品（至多 20 個樣品）分析時，必須執行一個空白樣品分析及一個重複樣品分析。

十、精密度及準確度

表二為單一實驗室，油漆真實樣品以基質添加方式，測試所得的準確

度及精密度資料。

十一、參考資料

- (一)「環境調查研究年報第 14 期」，油漆中毒性化學物質氧化三丁錫檢測技術建立，行政院環境保護署環境檢驗所，中華民國 96 年 12 月。
- (二)「研訂毒性化學物質中有機物質前處理方法及有機物質檢測方法」，EPA-95-1401-02-02，行政院環境保護署環境檢驗所，中華民國 95 年 12 月。
- (三)「研訂毒性化學物質中有機物質前處理方法及有機物質檢測方法（第二年）」，EPA-96-1401-02-01，行政院環境保護署環境檢驗所，中華民國 96 年 12 月。
- (四)行政院環境保護署，毒性化學物質中有機化合物檢測方法一樣品製備法（NIEA T704.20B），中華民國 96 年 10 月。
- (五)行政院環境保護署，毒性化學物質中有機化合物檢測方法—氣相層析質譜儀法（NIEA T706.20B），中華民國 96 年 10 月。
- (六) United Nations Environment Programme/Food and Agriculture Organization of the United Nations/Interim Chemical Review Committee, Fourth session, 2003 UNEP/FAO/PIC/ICRC.4/INF.5
- (七) International Maritime Organization, Anti-fouling Systems, 2002, <http://www.imo.org/>
- (八) Chrystelle Bancon-Montigny et al., Analytical Chemistry, Vol. 74, No. 21, November 1, 2002

註：根據文獻船用油漆為達較好之效能，多以共聚合（Copolymer）型態生產，當以 Copolymer 型態存在時，其 TBTO 與聚合物間係以化學鍵方式結合，故油漆樣品以 EGA（Evolved Gas Analysis）模式分析時，其熱裂解溫區明顯與標準品不同，其溫區較高（圖五）。

表一 氧化三丁錫 (TBTO) 定性離子比率 (Ion Ratio) 的允許誤差

相對強度 (% of Base Peak m/z =177)	離子比率的 允許誤差
>50%	±20%
>20% to 50%	±35%
>10% to 20%	±50%
≤10%	±80%

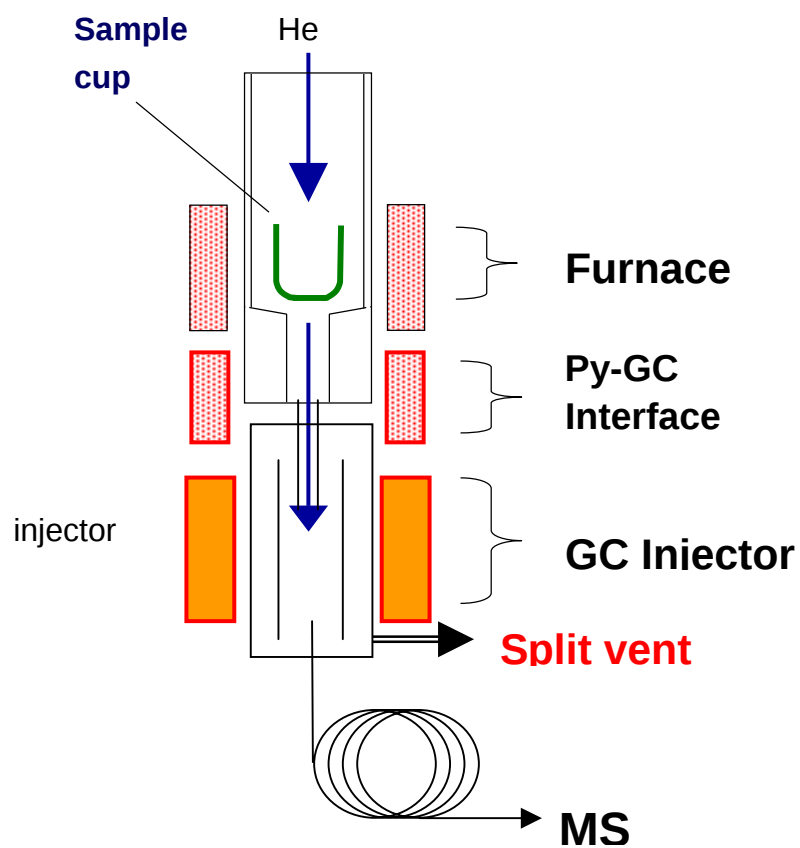
表二 單一實驗室油漆樣品中添加不同濃度氧化三丁錫 (TBTO) 分析之準確度及精密度結果

TBTO	1.0 µg	3.0 µg	5.0 µg
測值 1	0.82	3.07	5.13
測值 2	1.03	3.60	4.76
測值 3	0.86	3.27	4.86
平均值 (µg)	0.90	3.31	4.92
標準偏差 (µg)	0.112	0.268	0.191
準確度 (%)	90 %	110 %	98 %
精密度 (%)	12.4 %	8.1 %	3.9 %

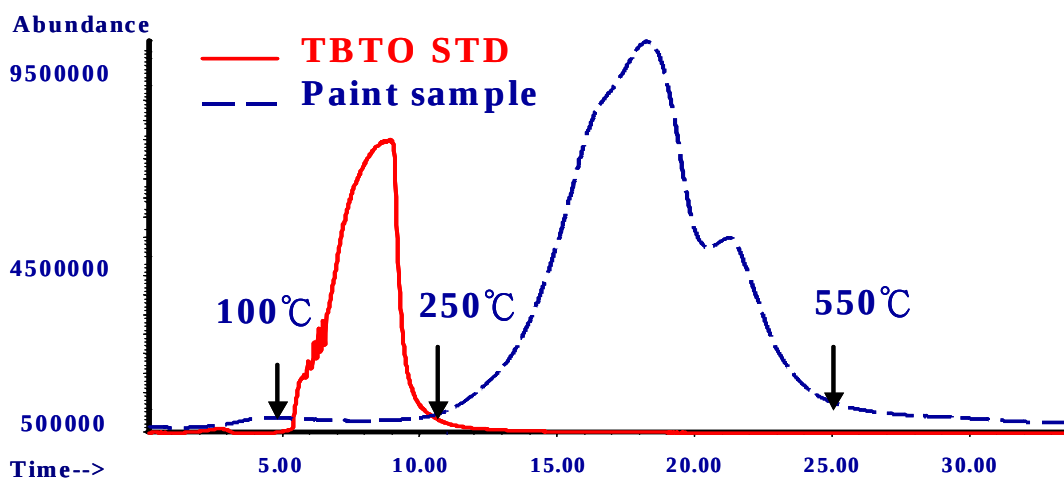
註 1 測試方法：取空白油漆樣品 3mL 添加 96% 氧化三丁錫標準品 3 µL 充分震盪混合，及濃度相當於 0.1% ；分取樣品各 1、3、5µL 於熱裂解杯 (Cup) 中，移入熱裂解儀中，各做 3 重複分析，相當於添加氧化三丁錫量 1、3、5 µg。

註 2 測試條件：熱裂解儀 (廠牌為 Frontier，型號 PY-2020iD) 串聯氣相層析質譜儀 (廠牌 Agilent 6890，型號 5975MSD) 使用，條件參見：七、步驟 (三)。

註 3 單一實驗室方法偵測極限 (MDL) 為 0.05%(w/w)。

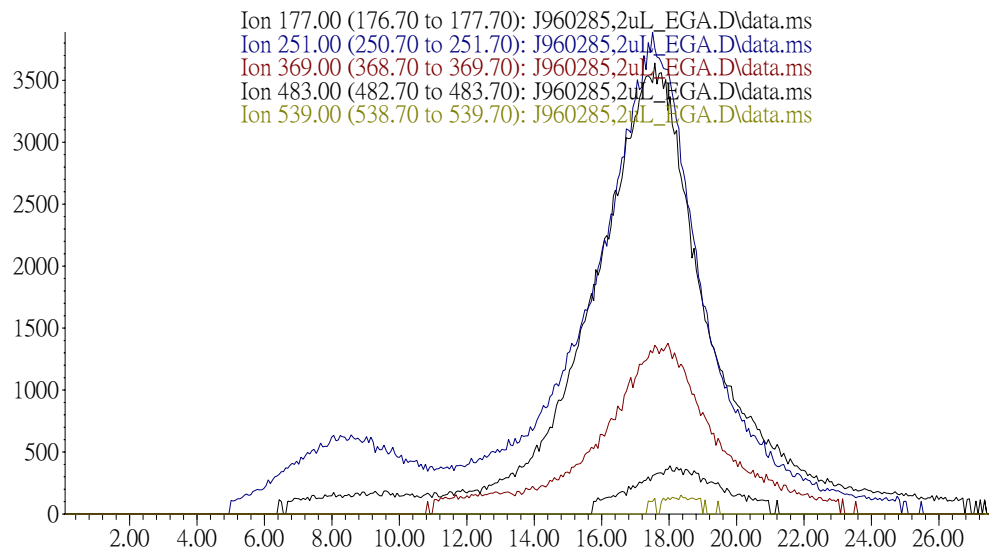


圖一 熱裂解爐 (Pyrolyzer) / 氣相層析質譜 (GCMS) 進樣示意圖



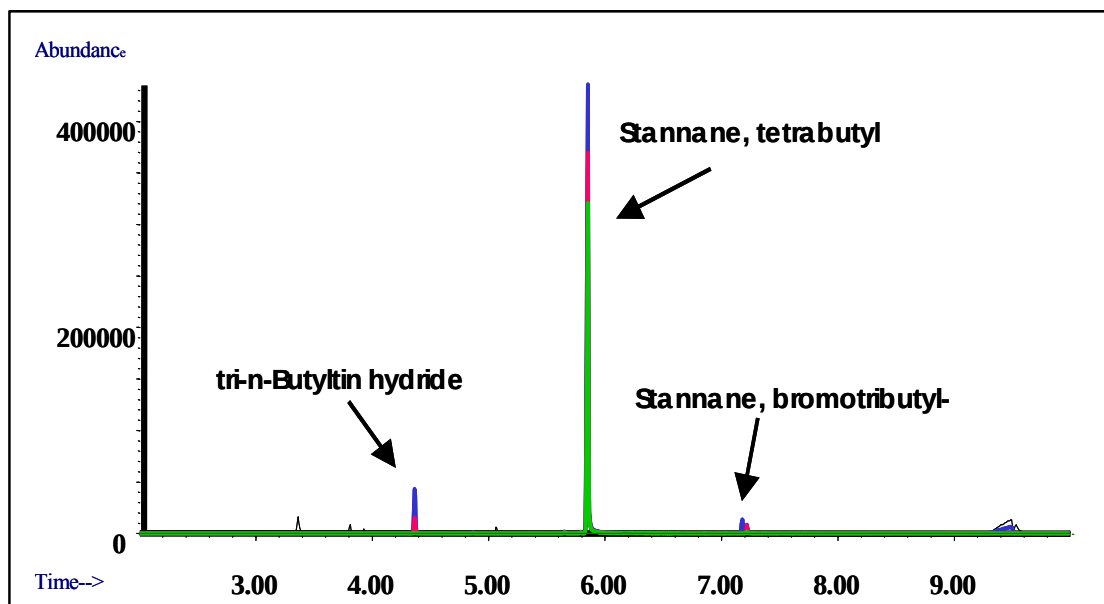
圖二 TBTO 標準品與油漆樣品之 EGA-GCMS TIC 圖譜範例

Abundance

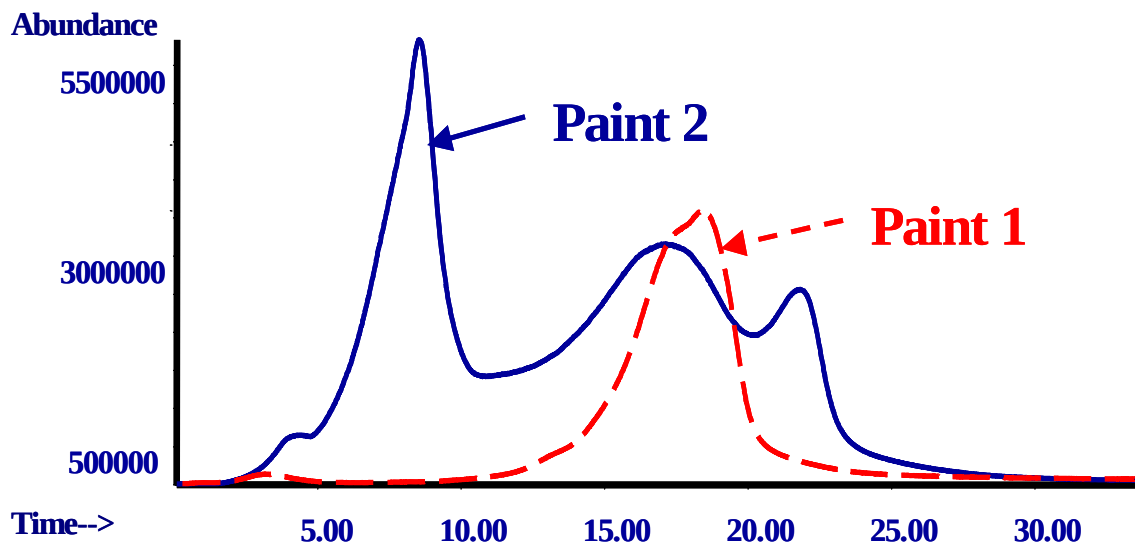


Time-->

圖三 油漆樣品中氧化三丁錫之定性離子 $m/z=177,251,369,483,539$



圖四 TBTO 標準品之 Heart cut - GCMS TIC 圖譜範例



圖五 未鍵結型 (paint 1) 及鍵結型 (paint 2) 油漆之 EGA 溫區熱特性
範例