

# 水中新興污染物檢測方法

## —固相萃取與高效液相層析/串聯式質譜儀法

中華民國 101 年 12 月 22 日環署檢字第 1010117222 號

自中華民國 102 年 3 月 31 日生效

NIEA W545.50B

### 一、方法概要

本方法檢測水中新興污染物(Emerging contaminants)，水樣經固相萃取後，收集沖提液，經濃縮過濾後，以高效液相層析/串聯式質譜儀法(HPLC/MS-MS)分析。

### 二、適用範圍

- (一) 本方法適用於飲用水、飲用水水源、地面水體、地下水及放流水中異丁苯乙酸(Ibuprofen, IBU)、動情激素( $17\beta$ -Estradiol, E2)、雌素酮(Estrone, E1)、雌素醇(Estriol, E3)、乙炔動情激素( $17\alpha$ -Ethinyl estradiol, EE2)、壬基酚(Nonylphenol, NP)、雙酚 A(Bisphenol A, BPA)、辛基酚(Octylphenol, OP)之檢測，如表一所示。表二與表三所列之其他新興污染物，如經驗證且符合本方法規範者亦可適用。
- (二) 本方法係依效能為基準 (Performance-based)，可依使用的固相萃取材料、前處理程序、高效液相層析儀、液相層析管柱及串聯式質譜儀廠牌的不同，分析人員可適當修改本方法之樣品前處理程序，惟修改後之方法其執行檢測之所有步驟及程序，應符合本方法所述品質管制規範。
- (三) 若有其他自動化設備或裝置，經驗證且符合本方法規範亦可使用。

### 三、干擾

- (一) 本方法的干擾可能來自於溶劑、試劑、玻璃器皿及樣品處理過程中所使用的硬體設備之污染，干擾物質會導致層析圖基線之上移，須執行空白樣品的測試，以證明無干擾情形。
- (二) 使用之玻璃器皿或玻璃材料必須以丙酮或其他溶劑清洗，存放

於乾淨之環境自然風乾。

- (三) 儀器必須將 MS-MS 的條件調整至最佳化，以達到要求的解析度及質量的準確度。在 HPLC/MS-MS 中如層析管柱材質、管柱的長度、內徑、移動相的流速、移動相及添加劑的選擇，都可能影響分析效果及儀器感度。而電灑法又跟待測物、溶劑及流速的關係密切，所以需考量液體本身的電導係數及介電常數，以減少離子抑制的情況，以達到 MS-MS 分析效率的最佳化。

#### 四、設備及材料

- (一) 採樣瓶：1 L，棕色玻璃瓶，並附螺旋瓶蓋，瓶蓋內襯為鐵氟龍墊片。使用前需先使用丙酮或其他溶劑清洗並乾燥。
- (二) 量筒：1 L。
- (三) 定量瓶：棕色硼矽玻璃材質，10.0mL 和 25.0 mL。
- (四) KD 管：硼矽玻璃材質，容量 15 mL，可定容至 2.0 mL。
- (五) 玻璃吸管。
- (六) 500 mL 玻璃血清瓶
- (七) 分析天平：可精秤至 0.1 mg。
- (八) 過濾膜：0.2  $\mu\text{m}$  孔徑，13 mm 直徑，Nylon 材質；或同級品。
- (九) 可調式微量吸管：0.2 – 2 mL，Acura R 835
- (十) 可調式微量吸管：10  $\mu\text{L}$ 、25  $\mu\text{L}$ 、50  $\mu\text{L}$ 、100  $\mu\text{L}$ 、200  $\mu\text{L}$ ，BRAND
- (十一) 純水裝置：Millipore 公司之 Milli-Q 型純水系統；或同級品。
- (十二) 高效液相層析串聯式質譜儀 (HPLC/MS-MS) 裝置
  1. 高效液相層析儀：HPLC (Agilent 1100； 1200 型)；或同級品。
  2. 串聯式質譜儀： AB SCIEX API 2000； AB SCIEX API 3000 MS-MS；或同級品。
  3. 數據處理系統：AB SCIEX 公司 Analyst 1.42 版；或其他能顯

示待測物的滯留時間及尖峰面積之定性及定量系統。

### (十三) 萃取裝置

1. 固相萃取管匣(膜)：Oasis HLB Cartridges 200 mg，6 mL、Atlantic HLB 47 mm disk 或同級品。固相萃取管柱匣可選用塑膠或玻璃材質。
2. 固相萃取裝置：Waters，SPE 萃取裝置；或同級品。
3. 蠕動馬達：Gilson Minipuls 3 型；或其他類似之蠕動馬達，可調整流速。
4. 真空幫浦：可調整真空度，可維持真空壓力至 8-10 mmHg。
5. 氮氣吹乾裝置(N<sub>2</sub> Evaporator)：可調整加熱溫度和氮氣吹出量。

## 五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測物之去離子水，其電阻應大於 18 MΩ-cm。
- (二) 甲醇(Methanol)：HPLC 級或 LC/MS 級；或更高純度。
- (三) 氰甲烷 (Acetonitrile)：HPLC 級或 LC/MS 級；或更高純度。
- (四) 氮氣 (N<sub>2</sub>)：純度 99.99% 以上。
- (五) 待測物儲備標準溶液：稱量約 0.01 g (精秤至 0.1 mg) 之已知純度待測物標準品，溶於甲醇、氰甲烷或適當溶劑，於 10 mL 量瓶中稀釋至標線；亦可選用市售經確認濃度之儲備標準溶液。建議將其儲存於鐵氟龍內襯瓶蓋密封之容器內，保存於 4°C 暗處。
- (六) 儲備標準溶液 A：以甲醇稀釋待測物儲備標準溶液，配製各待測物濃度為 2.0 mg/L 的混合液。
- (七) 中間濃度標準溶液：以甲醇稀釋儲備標準溶液 A，配製各待測物濃度為 200、20、2 μg /L 的混合液，使用於檢量線標準溶液之配製。

(八) 同位素內標準品溶液 B：以甲醇稀釋同位素內標準品，配製同位素內標準品 Bisphenol A-<sup>2</sup>d<sub>16</sub>、Estrone-<sup>2</sup>d<sub>4</sub>、Octylphenol-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> 濃度為 2000 µg/L 的混合液。

(九) 中間濃度同位素內標準品溶液：以甲醇稀釋同位素內標準品溶液 B，配製同位素內標準品濃度為 200 µg/L 的混合液。

## 六、採樣與保存

採樣方法可參考本署公告之現行飲用水水質採樣方法 NIEA W101、監測井地下水採樣方法 NIEA W103、河川、湖泊及水庫水質採樣方法 NIEA W104、事業放流水採樣方法 NIEA W109 等相關水質樣品採樣方法。

(一) 使用乾淨的玻璃瓶進行水樣採集 1L。

(二) 樣品與萃取液需保存於暗處，須於  $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$  冷藏。樣品於 14 天內完成萃取，萃取後 40 天內完成分析。

## 七、步驟

### (一) 水樣前處理

水樣中如果含有微粒或是不明混合物時，可先取適當水樣經過 4 µm 或 1 µm 孔徑的濾紙以真空抽引過濾，以不阻塞固相萃取管匣為原則。

(二) 固相萃取 (SPE) 步驟：( 以下是單一實驗室方法驗證時之操作條件，實驗室得依使用之萃取管柱不同，適當修正之；建議操作流程如圖一所示 )

1. 固相萃取管柱以 5 mL 甲醇流洗 1 次，再接著以 5 mL 試劑水流洗 1 次後，於萃取管柱注入 5 mL 試劑水，等待樣品載入 (Loading)。

2. 取 400 mL 水樣放入 500 mL 玻璃血清瓶中，並添加 200 µg/L 的中間濃度同位素內標準品 100 µL。水樣約以 6 mL/min 的流速流經固相萃取管柱後，抽乾固相萃取管柱。

4. 固相萃取管柱內加入 5 mL 甲醇重複 2 次，收集合併沖提液於

KD 管。

- 5.沖提液於約 40°C 下氮氣 (N<sub>2</sub>) 吹至約 0.5 mL 後，以甲醇定容至 1 mL。
- 6.最後經由 0.2 μm 孔徑，Nylon 過濾膜過濾之。
- 7.取適量樣品以高效液相層析串聯式質譜儀分析。

(三) 儀器分析條件(建議操作條件)：

1. 高效液相層析儀：

- (1) 層析管柱：Synergi 4μm polar-RP 80A 100 × 2mm, Phenomenex
- (2) 移動相 A 組成：10% 氬甲烷的試劑水
- (3) 移動相 B 組成：氬甲烷
- (4) 流速：0.45 mL/min。
- (5) 樣品注入量：10 μL。
- (6) 管柱溫度：40°C。
- (7) 分析時間：10.5 min。
- (8) 層析條件：如表四所示

2. 串聯式質譜儀：

- (1) Ionization mode: 負離子電灑游離法模式(ESI<sup>-</sup>)
- (2) MS/MS 系統參數如表五所示
- (3) MRM 離子對參數與 ESI 參數如表六所示

(四) 檢量線製備 (建議配製方式及濃度如下，使用者可依儀器廠牌的感度及線性範圍作適當的修正)

1. 檢量線溶液配製：取濃度為 2000、200、20、2 μg/L 的標準溶液，以及濃度為 2000 μg/L 的同位素內標準品溶液，參考表七配製成

0.2 ~ 800 µg/L 之檢量線溶液。

2. 分析至少 5 個不同濃度，可參考由上述所製備的檢量線標準品溶液，最低一點濃度宜與方法定量極限（約為 3 倍方法偵測極限）之濃度相當。
3. 使用液相層析串聯質譜系統之多重反應監測模式(Multiple Reaction Monitoring mode, MRM)時，對每一種化合物監測其母離子/子離子之母子離子對兩對，除非要避掉干擾，一般以感度較高的母子離子對作為定量，另一對母子離子對作定性。表六為各待測物的定量與定性母子離子對。
4. 本方法檢量線的製備係採用線性迴歸法(linear regression)，根據內、外標以線性迴歸法製作檢量線，以對樣品中待測物進行檢量，其線性相關係數(correlation coefficient, r)，經  $1/x$  加權後必須大於或等於 0.995。各待測物的的檢量線範圍及相對應內標準品，建議可參考表八。

#### (五) 樣品分析

1. 完成檢量線後，若緊接著分析樣品，其後每 20 個樣品，以標準品校正查核初始檢量線的續用性。若日後繼續使用同一檢量線，應於分析樣品前，先以標準品校正初始檢量線的續用性，之後每 20 個樣品再確認一次。校正程序為分析檢量線中間濃度的標準品，將此單個標準品之計算所得的濃度與配製濃度作比較，若其相對誤差值落在  $\pm 20\%$  內，則初始檢量線仍然有效，否則應重新製作檢量線後再分析樣品。
2. 定性與定量準則：
  - (1) 待測物之滯留時間須落在檢量線標準品平均滯留時間  $\pm 2.5\%$  範圍之內，或標準添加樣品之標準品之滯留時間  $\pm 2.5\%$  範圍之內。
  - (2) 一般以待測物感度較高的監測母子離子對之面積來定量該待測物的含量。若要避掉干擾，可選用其他的母子離子對之面積來定量。
  - (3) 待測物之兩監測母子離子對（積分面積或高度）的相對比率

(Ion Ratio) 須落在可接受的離子比例範圍之內 (母子離子對比值的最大相對誤差表, 如表九所示), 其相對比率須以檢量線查核分析或標準添加樣品的母子離子對的比例為基準計算之。

## 八、結果處理

(一) 由檢量線求得待測化合物之檢出濃度  $C$ , 依下列公式計算樣品濃度:

$$\text{樣品濃度}(\text{ng/L}) = \frac{C \times V \times D \times 1000}{M}$$

其中

$C$ : 由檢量線求得之化合物檢出濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )

$V$ : 定量體積 ( $\text{mL}$ )

$M$ : 樣品取樣量, 水體樣品單位為 ( $\text{mL}$ )

$D$ : 稀釋因子, 無單位。若未經稀釋,  $D = 1$ 。

## 九、品質管制

(一) 檢量線: 至少 5 點不同濃度, 經  $1/x$  加權, 線性相關係數應大於或等於 0.995。

(二) 檢量線查核: 每批次或每 20 個樣品須查核檢量線之續用性, 所測得濃度之相對誤差值不應超過  $\pm 20\%$ 。

(三) 空白樣品分析: 每 20 個或每批次樣品至少執行一次空白樣品分析, 空白樣品分析值應低於待測物方法偵測極限的 2 倍。

(四) 查核樣品分析: 每 20 個或每批次樣品至少執行一次查核樣品分析, 其回收率應在 65 至 135% 範圍內。

(五) 重複樣品分析: 每 20 個或每批次樣品至少執行一次重複樣品分析, 其相對差異百分比應在 30% 內。

(六) 添加樣品分析：每 20 個或每批次樣品至少執行一次添加樣品分析，其回收率應在 40 至 160% 範圍內。。

#### 十、準確度與精密度

單一實驗室空白樣品平均濃度如表十所示，查核樣品與添加樣品之精密度與準確度如表十一及表十二所示。層析圖如圖二。

#### 十一、參考資料

- (一) 王根樹，邁向頂尖大學學術領域全面提升計畫書之子計畫：環境荷爾蒙及新興污染物暴露評估，國立臺灣大學公共衛生學院，中華民國 99 年。
- (二) 陳家揚、龍世俊，生活污水中個人保健品殘留化學物質之檢測技術建立研究，環保署研究報告，計畫編號：EPA-99-E3S4-02-02，中華民國 96~99 年。
- (三) European Commission Decision of 13 March 2003 amending Decision 2002/657/EC as regards the setting of minimum required performance limits (MRPLs) for certain residues in food animal origin (2003/18/EC), Off. Eur. Commun. L71, 2003
- (四) U.S. EPA, Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS. Method 1694, 2007.

註 1：本檢驗相關樣品廢液，依不含鹵素有機溶劑廢液處理。



表一 新興污染物(I)一覽表

英文名稱	中文名稱	CAS NO.
Estriol	雌素醇	50-27-1
Bisphenol A	雙酚 A	80-05-7
17 $\beta$ -estradiol	動情激素	50-28-2
17 $\alpha$ -ethynyl estradiol	乙炔動情激素	57-63-6
Estrone	雌素酮	53-16-7
4-tert-Octylphenol	辛基酚	85771-77-3
4-Nonylphenol	壬基酚	104-40-5
Ibuprofen	異丁苯乙酸	15687-27-1

表二 新興污染物(II)一覽表

英文名稱	中文名稱	CAS NO.
Acetaminophen	乙醯胺酚	103-90-2
Aminopyrine	氨基比林	58-15-1
Phenazone(Antipyrine)	非那宗(安替比林)	60-80-0
Finasteride(Proscar)	菲那雄胺(波斯卡)	98319-26-7
Oxybenzone	羥苯甲酮	131-57-7
Methylbenzylidene camphor	甲基亞苳亞基樟腦	36861-47-9
Benzophenone	二苯酮	119-61-9
DEET	敵避	134-62-3
Caffeine	咖啡因	58-08-2
Huperzine A	石杉鹼甲	102518-79-6

表註 1: 200 mL 水樣建議以 88% 甲酸調整 pH 值至 3 後, 添加同位素標準品, 以固相萃取管柱 J.T. Baker Polar Plus C18 (50 mg) 萃取。固相萃取管柱各以 5 mL 甲醇/二氯甲烷(1:1) 和甲醇清洗一次, 再以 5 mL pH 3.0 之試劑水(以 88% 甲酸調整) 清洗一次, 水樣以 5 mL/min 的流速流經固相萃取管柱後, 並抽乾固相萃取管柱。再以 0.3 mL 甲醇和 0.3 mL 甲醇/二氯甲烷(1:1) 各沖提兩次, 合併收集沖提液於收集瓶內。收集之沖提液經 PTFE 材質過濾頭(0.22  $\mu$ m, 13 mm) 過濾後, 於 45°C 下, 10 torr 壓力下進行減壓離心濃縮, 濃縮至小於 1 mL, 添加 0.3 mL 試劑水渦流混合(vortex), 繼續濃縮至 0.5 mL。

表註 2: 層析管柱建議為 Phenomenex 公司之 Kinetex PFP, 50  $\times$  2.1 mm, 2.6  $\mu$ m, 動相 A 與動相 B 分別為甲醇與試劑水含 5 mM 醋酸銨, 流速: 0.8 mL/min, 一開始為動相 A/B=10/90, 隨時間提高動相 A 的比例, 4.5 分鐘時 A/B=90/10, 維持兩分鐘, 以 0.5 分鐘將動相切回 A/B=10/90, 平衡兩分鐘。注射體積: 4  $\mu$ L。

表註 3: Ionization mode: 正離子電灑游離法模式(ESI<sup>+</sup>)

表註 4: 建議之內標準品為: <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-<sup>15</sup>N<sub>1</sub>-Acetaminophen、<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-Aminopyrine、<sup>2</sup>D<sub>3</sub>-Phenazone、<sup>2</sup>D<sub>6</sub>-DEET、Oxybenzone(<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-phenyl)、<sup>2</sup>D<sub>10</sub>-Benzophenone、<sup>13</sup>C<sub>3</sub>-Caffeine

表三 新興污染物(III)一覽表

英文名稱	中文名稱	CAS NO.
Dichlofenac-Na	雙氯芬酸鈉	15307-79-6
Indomethacine	吲哚美辛	53-86-1
Ketoprofen	可多普洛菲	22071-15-4
Naproxen	拿百疼	22204-53-1
Acetylsalicylic acid	乙醯水楊酸	50-78-2
Fenoprofen	非諾洛芬鈣	31879-05-7
Meclofenamic acid	甲氯芬那酸	644-62-2
Triclosan	三氯沙	3380-34-5
4-chloro-3,5-xyleneol	4-氯-3,5-二甲基苯酚	88-04-0
Methyl paraben	4-羥基苯甲酸甲酯	99-76-3
Ethyl paraben	4-羥基苯甲酸乙酯	120-47-8
Propyl paraben	4-羥基苯甲酸丙酯	94-13-3
Butyl paraben	4-羥基苯甲酸丁酯	94-26-8

表註 1: 200 mL 水樣建議以 88% 甲酸調整 pH 值至 3 後, 添加同位素標準品, 以固相萃取管柱 J.T. Baker Polar Plus C18 (50 mg) 萃取。固相萃取管柱各以 5 mL 甲醇/二氯甲烷(1:1) 和甲醇流洗一次, 再以 5 mL pH 3.0 之試劑水(以 88% 甲酸調整) 流洗一次, 水樣以 5 mL/min 的流速流經固相萃取管柱後, 並抽乾固相萃取管柱。再以 0.3 mL 甲醇和 0.3 mL 甲醇/二氯甲烷(1:1) 各沖提兩次, 合併收集沖提液於收集瓶內。收集之沖提液經 PTFE 材質過濾頭(0.22  $\mu$ m, 13 mm) 過濾後, 於 45°C 下, 10 torr 壓力下進行減壓離心濃縮, 濃縮至小於 1 mL, 添加 0.3 mL 試劑水渦流混合(vortex), 繼續濃縮至 0.5 mL。

表註 2: 層析管柱建議為 Supelco 公司之 Ascentis Express C18, 50  $\times$  2.1 mm, 2.7 mm, 動相 A 與動相 B 分別為甲醇與試劑水含 10 mM 甲基嗎啡啉, 流速: 0.5 mL/min, 一開始為動相 A/B=10/90, 隨時間提高動相 A 的比例, 4 分鐘時 A/B=90/10, 維持 1.5 分鐘, 以 0.5 分鐘將動相轉回 A/B=10/90, 平衡兩分鐘。注射體積: 8  $\mu$ L。

表註 3: Ionization mode: 負離子電灑游離法模式(ESI<sup>-</sup>)

表註 4: 建議之內標準品為: <sup>2</sup>D<sub>4</sub>-Dichlofenac、<sup>2</sup>D<sub>4</sub>-Indomethacine、<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-<sup>2</sup>D<sub>3</sub>-Ketoprofen、<sup>13</sup>C<sub>1</sub>-<sup>2</sup>D<sub>3</sub>Naproxen、<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-Methyl paraben、<sup>2</sup>D<sub>3</sub>-Triclosan、<sup>2</sup>D<sub>4</sub>-17  $\beta$ -Estradiol、

表四 液相層析梯度沖提條件

時間(min)	流速 ( $\mu$ L/min)	HPLC 動相組成	
		動相 A(%)	動相 B(%)
0	450	98	2
0.5	450	45	55
4	450	45	55
4.1	450	12	88
6	450	2	98
6.5	450	98	2
10.5	450	98	2

表五 MS/MS 系統參數

MS/MS System	ESI 參數
Nebulizer gas (NEB)	7
Curtain gas (CUR)	10
Collisionally-activated dissociation (CAD)	5
Ion Spray Voltage (IS)	-4200
Temperature( $^{\circ}$ C)	430

表六 MRM 離子對參數與 ESI 參數

Compound name	Q1 Mass → Q3 Mass (amu)		DP (volts)	FP (volts)	EP (volts)	CE (volts)	CXP (volts)
Estriol	287.1→171.1	定量	-59	-354	-10	-50	-8
	287.1→145.0	定性				-56	-10
BPA-d <sub>16</sub> (ISTD)	241 →223	定量	-48	-306	-10	-27	-8
	241 →141.9	定性				-35	-10
Bisphenol A	226.9→212	定量	-48	-308	-10	-25	-10
	226.9→133	定性				-34	-8
Estrone-d <sub>4</sub> (ISTD)	273 →147	定量	-55	-356	-10	-54	-9
	273 →187	定性				-52	-8
Estradiol	271.1→144.9	定量	-56	-354	-10	-52	-9
	271.1→183.1	定性				-62	-10
17 $\alpha$ -Ethinyl estradiol	295.1→145.1	定量	-52	-361	-10	-52	-6
	295.1→158.8	定性				-50	-6
Estrone	269.1→145.1	定量	-60	-352	-10	-50	-12
	269.1→182.8	定性				-46	-14
Octylphenol	204.9→132.9	定量	-48	-333	-10	-37	-8
	204.9→117	定性				-46	-14
4-tert-Octylphenol- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (ISTD)	211→138.9	定量	-50	-320	-10	-36	-11
4-Nonylphenol	219.1→132.9	定量	-46	-316	-10	-47	-8
	219.1→105.8	定性				-29	-8
Ibuprofen	205→161	定量	-20	-300	-10	-10	-8
	205→159	定性				-10	-5
Ibuprofen- <sup>13</sup> C <sub>3</sub> (ISTD)	208→163	定量	-20	-300	-10	-10	-8
Acetaminophen	152.1 →110.0	定量	101	377	11	22	8
	152.1 →93.0	定性				31	7
Aminopyrine	232.3 →113.2	定量	89	81	11	20	5
	232.3 →98.1	定性				24	4
Phenazone	189.2 →56.2	定量	129	330	5	50	3
	189.2 →77.1	定性				57	3
Finasteride	373.5 →305.1	定量	79	321	11	39	18
	373.5 →57.4	定性				71	8
Oxybenzone	229.2 →151.0	定量	75	375	11	26	11
	229.2 →105.0	定性				28	7
Methylbenzylidene camphor	255.4 →91.2	定量	78	345	11	65	8
	255.4 →105.1	定性				41	16
Benzophenone	183.2 →105.2	定量	17	80	11	22	4
	183.2 →77.2	定性				43	5
DEET	192.2 →119.0	定量	74	330	10	24	10
	192.2 →91.0	定性				43	7
Caffeine	195.2 →138.0	定量	75	342	11	27	10
	195.2 →110.0	定性				32	8
Huperzine A	243.4 →225.1	定量	62	301	10	31	2
	243.4 →210.1	定性				42	7
Dichlofenac	293.9 →249.9	定量	-32	-187	-10	-16	-16

Compound name	Q1 Mass →Q3 Mass (amu)		DP (volts)	FP (volts)	EP (volts)	CE (volts)	CXP (volts)
	293.9 →214.1	定性				-30	-13
Indomethacine	356.3 →312.0	定量	-23	-152	-5	-13	-7
	356.3 →297.0	定性				-27	-6
Ketoprofen	253.1 →209.1	定量	-19	-130	-5	-12	-3
	253.1 →197.2	定性				-10	-3
Naprofen	229.2 →185.0	定量	-21	-165	-4	-10	-11
	229.2 →169.8	定性				-21	-9
Acetylsalicylic acid	179.0 →146.7	定量	-107	-350	-10	-23	-8
	137.0 →92.9	定性	-30	-155	-10	-23	-3
Fenoprofen	241.1 →93.2	定量	-46	-257	-11	-52	-3
	241.1 →197.1	定性				-13	-3
Meclofenamic acid	294.3 →258.0	定量	-24	-239	-5	-20	-16
	294.3 →214.3	定性				-27	-13
Triclosan	287.0 →35.1	定量	-72	-385	-5	-29	-4
	289.0 →35.1	定性	-56	-363	-9	-30	-4
4-chloro-3,5-xyleneol	155.1 →35.1	定量	-48	-226	-10	-35	-4
	155.1 →119.1	定性				-24	-5
Methyl paraben	151.1 →92.1	定量	-40	-207	-11	-28	-3
	151.1 →136.1	定性				-20	-6
Ethyl paraben	165.1 →92.1	定量	-44	-211	-10	-36	-3
	165.1 →137.1	定性				-24	-7
Propyl paraben	179.2 →92.2	定量	-44	-211	-10	-36	-3
	179.2 →136.2	定性				-24	-7
Butyl paraben	193.2 →92.2	定量	-39	-204	-11	-34	-15
	193.2 →135.9	定性				-22	-7

DP : Declustering Potential、FP : Focusing Potential、EP : Entrance Potential、CE : Collision Energy、  
CXP : Collision Cell Exit Potential

表七 檢量線標準品配製方法

編號	使用標準品濃度(μg/L)	使用標準品體積(μL)	甲醇體積(μL)	同位素標準品 2000 μg/L 添加體積(μL)	總體積(μL)	配製濃度(μg/L)
CS1	2	100	890	10	1000	0.2
CS2	2	400	590	10	1000	0.8
CS3	20	100	890	10	1000	2.0
CS4	20	400	590	10	1000	8.0
CS5	200	100	890	10	1000	20.0
CS6	200	400	590	10	1000	80.0
CS7	2000	100	890	10	1000	200.0
CS8	2000	400	590	10	1000	800.0

表八 待測物滯留時間與檢量線範圍

Compounds	ISTD	RT(min)	ISTD RT(min)	Concentration (μg/L)	
				lowest	highest
E3	BPA-d <sub>16</sub>	3.17	3.72	0.2	800
BPA	BPA-d <sub>16</sub>	3.76	3.72	0.2	800
E2	E1-d <sub>4</sub>	3.83	4.18	0.2	800
IBU	IBU-C <sub>3</sub>	3.85	3.86	0.2	800
EE2	E1-d <sub>4</sub>	4.01	4.18	0.2	800
E1	E1-d <sub>4</sub>	4.20	4.18	0.2	800
OP	4-t-OP-C <sub>6</sub>	5.16	5.15	0.2	800
4-NP	4-t-OP-C <sub>6</sub>	5.76	5.15	2	800

表九 HPLC/MS-MS 兩母子離子對比率 (Ion Ratio) 規範

相對強度(% of Base Peak)	兩離子對比率的最大允許誤差
>50%	±20%
>20% to 50%	±25%
>10% to 20%	±30%
≤10%	±50%

表十 單一實驗室空白樣品平均濃度 (ng/L)

		NP	BPA	OP	IBU	E3	E2	EE2	E1
Glass SPE (n=4)	平均值	17.2	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	標準差	11.9	1.1	-	-	-	-	-	-
Plastic SPE (n=5)	平均值	85.4	11.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	標準差	25.9	9.6	-	-	-	-	-	-

註：取 400 mL 試劑水，先添加濃度為 200  $\mu$ g/L 的同位素內標準品 100  $\mu$ L，經固相萃取管匣淨化萃取後，沖提液經吹氮濃縮以甲醇定容至 1 mL。

表十一 單一實驗室手動固相萃取查核樣品之準確度與精密度(%)

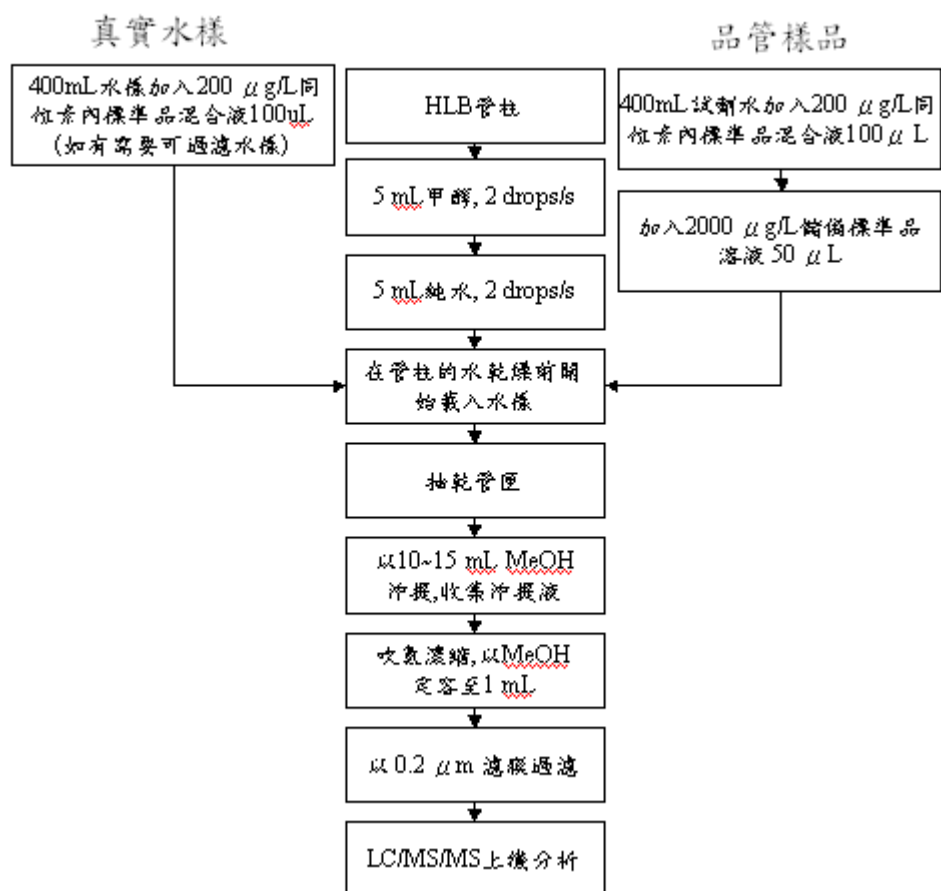
		NP	BPA	OP	IBU	E3	E2	EE2	E1
Glass SPE (n=4)	平均值	97.2	110.3	100.8	113.5	106.0	112.8	128.5	108.3
	標準差	8.3	5.9	6.6	4.4	13.3	8.4	28.8	7.2
Plastic SPE (n=4)	平均值	92.0	110.0	96.5	111.8	100.8	102.0	108.4	103.8
	標準差	15.6	5.3	2.2	9.5	6.6	6.8	8.1	6.2

註：取 400 mL 試劑水，先添加濃度為 200  $\mu$ g/L 的同位素內標準品 100  $\mu$ L 以及濃度為 2000  $\mu$ g/L 的儲備溶液 50  $\mu$ L，經固相萃取管匣淨化萃取後，沖提液經吹氮濃縮以甲醇定容至 1 mL。

表十二 單一實驗室手動固相萃取添加樣品之準確度與精密度(n=3) (%)

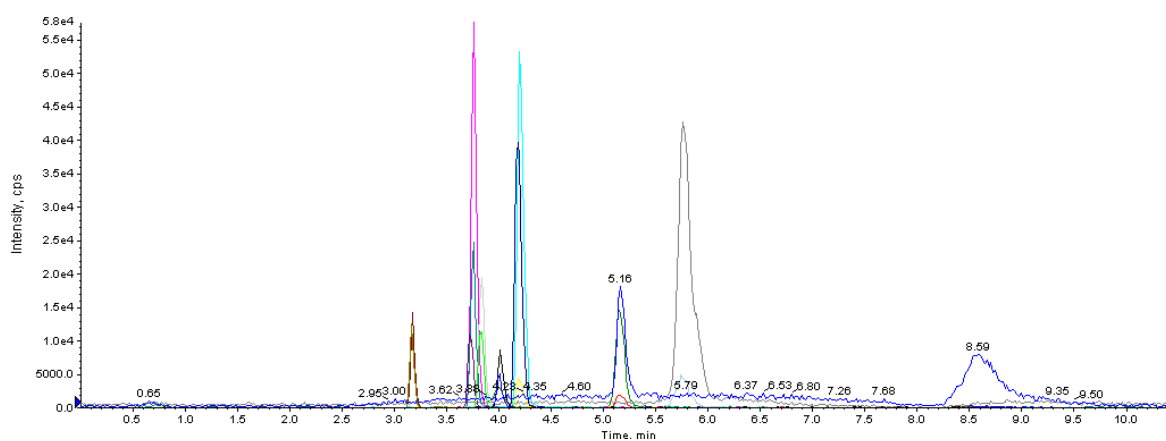
	NP	BPA	OP	IBU	E3	E2	EE2	E1
平均值	86.9	106.3	97.3	105.2	103.9	117.3	114.5	121.0
標準差	8.7	3.6	4.8	16.5	9.2	29.2	28.2	24.0

註：取 400 mL 樣品，先添加濃度為 200  $\mu$ g/L 的同位素內標準品 100  $\mu$ L 以及濃度為 2000  $\mu$ g/L 的儲備溶液 50  $\mu$ L，經玻璃固相萃取管匣淨化萃取後，沖提液經吹氮濃縮以甲醇定容至 1 mL。



圖一 固相萃取流程圖





圖二 標準品濃度 20  $\mu\text{g/L}$  於 Synergi 4 $\mu\text{m}$  polar-RP column 之層析圖譜圖