

水中極性有機物檢測方法—直測式液相層析／串聯式質譜儀法

中華民國106年2月20日環署檢字第1060013516號公告

自中華民國106年6月15日生效

NIEA W546.50B

一、方法概要

取水樣調整適當 pH 值後，經 0.22 μm 濾膜過濾後，直接以液相層析串聯式質譜儀 (LC/MS-MS) 分析，可檢測水樣中氫氧化四甲基銨 (Tetramethylammonium hydroxide, TMAH) 等極性有機物之含量。

二、適用範圍

- (一) 本方法適用於飲用水、飲用水水源、地面水（不包括海水）、放流水、地下水及廢（污）水中氫氧化四甲基銨等極性有機物之檢測。
- (二) 本方法為效能基準 (Performance-based) 分析方法，宜由具液相層析串聯式質譜儀分析經驗之人員或經由訓練通過認定者擔任。分析人員可依液相層析儀、層析管柱及串聯式質譜儀廠牌的不同，適當修改本方法檢測程序，惟調整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。其他未列舉之極性有機化合物如符合本方法之品管規範可適用之。

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漂移，須執行空白樣品的測試，以證明無干擾情形。
- (二) 干擾物質可能是樣品中之其他物質，基質干擾的程度隨樣品之來源而不同。由於本方法所使用之偵測系統具選擇性，因此可降低來自基質中的干擾，如果有干擾發生，可用適當的淨化程序去除。
- (三) 儀器必須將質譜儀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 LC/MS-MS 中如層析管柱材質種類、管柱的長度、內徑、層析的流速、移動相及添加劑的選擇，都可能影響分析效果及儀器感度。而電灑法又和待測物、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、設備與材料

- (一) 採樣瓶：250 mL 以上之聚丙烯(Polypropylene, PP)或聚乙烯(Polyethylene, PE)樣品瓶，並附螺旋瓶蓋。使用前需先用水和甲醇清洗並乾燥。
- (二) 酸鹼試紙：測量範圍 pH 值 1~14。
- (三) 震盪裝置：如(Scientific Industries Vortex-2 Genie, G-560)或其他具相同功能者。
- (四) 針頭式過濾膜：0.22 μm 孔徑，直徑 13 mm，PVDF 材質；或同級品。
- (五) 濾膜：棉質纖維素成分，1 μm ，4 μm 孔徑，直徑 70 mm；GF/F 材質，0.7 μm 孔徑，直徑 90 mm；PVDF 材質，0.45 μm 孔徑，直徑 90 mm；或同級品。
- (六) 塑膠針筒及針頭：參考一般市售規格。
- (七) 正壓式分注器：10 μL 、25 μL 、50 μL 、100 μL 、250 μL 及 1000 μL 。
- (八) 定量瓶：50 mL。
- (九) 試管：聚丙烯材質，50 mL。
- (十) 高效液相層析串聯式質譜儀。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測物之去離子水，或符合前述規格之市售純水。
- (二) 含 0.1% 甲酸的試劑水：HPLC 級或 LC/MS 級；或自行配製。
- (三) 甲醇 (Methanol)：HPLC 級或 LC/MS 級。
- (四) 甲酸 (Formic acid)：GR 級。
- (五) 儲備標準溶液：標準溶液可用市售 2.38% 氫氧化四甲基銨 (註 1)。

- (六) 工作標準溶液配製：吸取 10 μL 標準品溶液，以含 0.1% 甲酸水／甲醇(9：1)溶液定容至 50 mL，配製成 4.76 mg/L 的儲備標準溶液，並置入 50 mL 聚丙烯試管內，儲存於 $4\pm 2^\circ\text{C}$ 冰箱（註 2）。

六、採樣與保存

- (一) 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。
- (二) 以聚丙烯或聚乙烯樣品瓶採集適當水樣後，運送須保存於 10°C 以下，實驗室保存於 $4\pm 2^\circ\text{C}$ ，於採樣後 14 天內完成上機分析。

七、步驟

- (一) 檢量線製備（配製方式及濃度參考如下，使用者可依儀器的靈敏度及線性範圍作適當調整）
1. 檢量線製備：試劑水先以甲酸調 pH 至 3 左右，以此試劑水配製不同濃度之待測物標準品，並以 $0.22\ \mu\text{m}$ 濾膜過濾。
 2. 分析至少 5 個不同濃度，最低一點濃度應宜與方法定量極限之濃度相當。
 3. 檢量線的製備係採用線性迴歸法(Linear regression)，以線性迴歸法製作檢量線，對樣品中待測物進行檢量，為避免低濃度之偏差，可使用 $1/x$ 加權進行校正，以提高低濃度數值之準確性，其線性相關係數(Correlation coefficient, r)，必須大於或等於 0.99。
- (二) 水樣前處理
1. 水樣中如果含有微粒或是懸浮物時，可先取適當水樣經過 $4\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ 或孔徑更小濾膜以真空抽引過濾。
 2. 取適量樣品以甲酸調 pH 至約 3，並以 $0.22\ \mu\text{m}$ 濾膜過濾後，直接以高效液相層析串聯式質譜儀分析。
 3. 當樣品待測物濃度超過檢量線時，需要推估濃度後，以 pH 約 3 左右的試劑水適當稀釋後重新上機分析，應使其濃度落到檢

量線範圍內。

4. 高效液相層析儀參考條件如下，可依實際需要適當調整之：

- (1) 層析管柱：Waters 公司之 Xbridge HILIC 管柱，3.5 μm ，(100 \times 2.1 mm)；或同級品。
- (2) 移動相組成：含 0.1% 甲酸試劑水/甲醇 (9:1)。
- (3) 流速：0.3 mL/min。
- (4) 樣品注入量：20 μL 。
- (5) 管柱溫度：40°C。
- (6) 分析時間：5 分鐘。

5. 正電荷模式串聯式質譜儀條件(電噴灑法)：

- (1) Ion Spray Voltage (IS)：5.5 Kv。
- (2) Curtain Gas (CUR)：13。
- (3) Nebulizer Gas：13。
- (4) Turbo Gas (GS2)：8 L/min。
- (5) Temperature(TEM)：450°C。
- (6) Collisionally Activated Dissociation (CAD)：4。
- (7) 氫氧化四甲基銨之多重反應監測模式 (Multiple Reaction Monitoring mode, MRM)母子離子對及其質譜參數如表一所示。

(三) 鑑定與分析

1. 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子離子對兩對(母子離子對層析圖如圖一所示)。

2. 定性與定量準則：

- (1) 待測物之滯留時間須落在當天標準品或添加樣品待測物之滯留時間 $\pm 2.5\%$ 範圍之內。

- (2) 若無特殊干擾，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，若有干擾，亦可以另一母子離子對作為定量。
- (3) 待測物之兩監測母子離子對須同時出現，定量離子對的訊噪比 (S/N) 必須 ≥ 10 ，定性離子對的訊噪比 (S/N) 必須 ≥ 3 。
- (4) 當樣品中待測物濃度定量結果未超過法規管制標準二分之一時，即可出具報告；若超過法規管制標準二分之一時，須完整進行第七.(三).2.(5)點之確認動作。
- (5) 待測物之定性離子/定量離子（積分面積或高度）的相對比率 (Ion Ratio) 須以檢量線標準品或添加樣品分析的母子離子對的比率為基準計算，應符合表二所列之管制範圍內。

八、結果處理：

(一)線性迴歸校正法

$$C_w = C_a \times D$$

C_w = 水樣濃度， $\mu\text{g/L}$

C_a = 由檢量線所求得之樣品濃度， $\mu\text{g/L}$

D = 稀釋因子，無單位，若未經稀釋 $D=1$

九、品質管制

- (一) 依本方法執行極性有機物之實驗室，必須有完整之品保品管程序，包括空白樣品分析、重複樣品分析、查核樣品分析、添加樣品分析等實驗室能力建立資料，據以持續評估實驗室之效能，以期執行樣品分析時能確實符合各項品管指標之規範。
- (二) 檢量線確認：檢量線製備完成後，應即以第二來源標準品(若無第二來源標準品時，至少應使用另一獨立配製之標準品)配製接近檢量線中點濃度，進行檢量線確認，所測得濃度之相對誤差不得超過 $\pm 25\%$ 。
- (三) 檢量線查核：每批次樣品分析前，應作檢量線查核，所測得濃度之相對誤差值不應超過 $\pm 25\%$ 。
- (四) 空白樣品分析：每批次或每 20 個樣品，應執行空白樣品分析，空

白樣品分析值應小於 2 倍 MDL。

(五) 重複樣品分析：每批次或每 20 個樣品，應執行重複樣品分析，其相對差異百分比應在 25% 以內。

(六) 查核樣品分析：每批次或每 20 個樣品，應執行查核樣品分析，其回收率範圍 70 至 130%。

(七) 添加樣品分析：每批次或每 20 個樣品，應執行添加樣品分析，其回收率範圍 60 至 130%。

十、精密度與準確度

單一實驗室添加樣品分析之精密度與準確度的結果如表三。

十一、參考資料

(一) U.S. EPA, Determination of selected organic contaminants in drinking water by direct aqueous injection – liquid chromatography/tandem mass spectrometry (DAI-LC/MS/MS), Method 538, 2009.

(二) 行政院衛生署食品藥物管理局食品化學檢驗方法之確效規範，中華民國102年9月9日。

註1：氫氧化四甲基銨溶於水，具強腐蝕性，高濃度需謹慎使用。

註2：配製濃度可依儀器靈敏度適當調整。

表一 氫氧化四甲基銨MRM離子對及質譜參數

待測物名稱	Precursor ion	Product ion	DP	FP	EP	CE	CXP
TMAH	*74.1	*59.1	21	150	10	23	5
	74.1	58.2	20	150	10	29	4

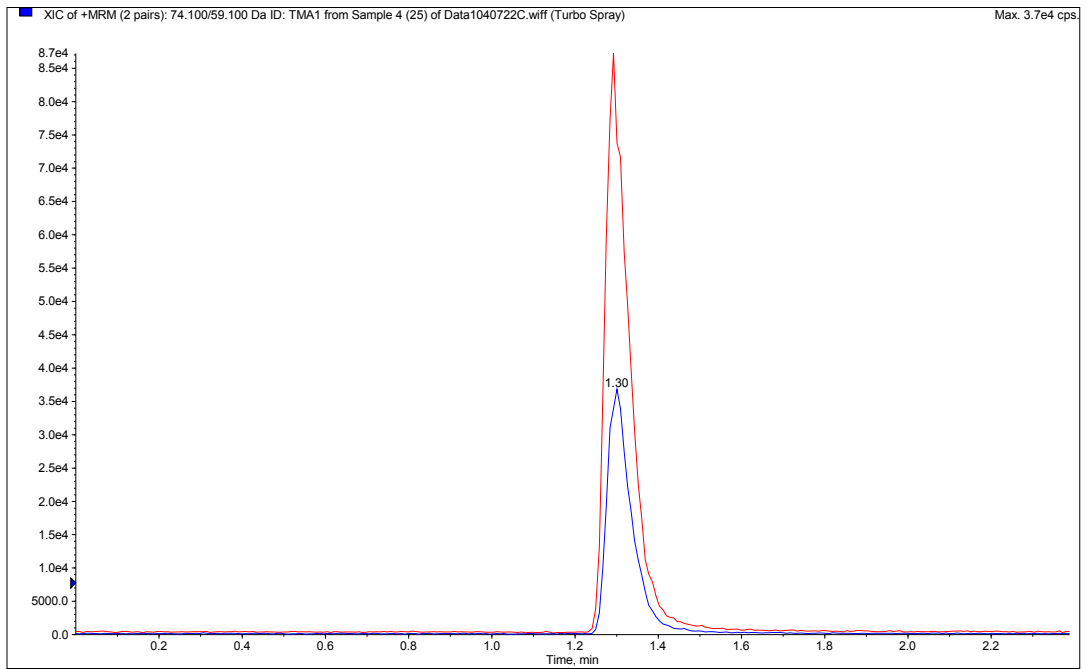
註 1：DP：Decluster Potential, FP：Focus Potential, EP：Entrance Potential, CE：Collision Energy, CXP：Cell Exit Potential，標示*者為定量離子對。本方法使用儀器：高效液相層析儀(Agilent 1200 SL)；串聯式質譜儀：ABI ,API3000

表二 LC/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%

表三 單一實驗室添加樣品分析之精密度與準確度

分析物名稱	添加濃度 (µg/L)	平均回收率(%)			RSD (%)		
		試劑水 (n=7)	原水 (n=7)	清水 (n=7)	試劑水 (n=7)	原水 (n=7)	清水 (n=7)
氫氧化四甲基銨 (TMAH)	5	119	96	95	10	7	6



圖一 TMAH 母子離子對(MRM)萃取離子層析圖