

行政院環境保護署公告

中華民國 109 年 1 月 14 日

環署授檢字第 1081008593 號

主 旨：預告訂定「水中極性有機物檢測方法－液相層析／串聯式質譜儀法（NIEA W547.50B）」草案。

依 據：行政程序法第 154 條第 1 項。

公告事項：

一、訂定機關：行政院環境保護署。

二、訂定依據：水污染防治法第 68 條。

三、草案如附件。本案另詳載於本署環境檢驗所網站（<https://www.epa.gov.tw/niea/C79C6CF22A0FE69D>）「草案預告」網頁及公共政策網路參與平台之眾開講（<https://join.gov.tw/policies/>）。

四、對於本草案內容有任何意見或修正建議者，請於本預告刊登公報之次日起 60 日內陳述意見或洽詢：

（一）承辦單位：行政院環境保護署環境檢驗所

（二）地址：桃園市中壢區民族路 3 段 260 號

（三）電話：(03)4915818 分機 2117

（四）傳真號碼：(03)4910419

（五）電子郵件：tjlin@epa.gov.tw

署 長 張子敬

水中極性有機物檢測方法－液相層析／串聯式質譜儀法（NIEA W547.50B）草案 總說明

為執行水中極性有機物之檢測，爰依水污染防治法第六十八條，擬具「水中極性有機物檢測方法－液相層析／串聯式質譜儀法（NIEA W547.50B）」草案，其要點如下：

- 一、本方法適用於地面水體、地下水體、廢（污）水、放流水、飲用水之檢驗。
- 二、樣品經固相萃取後，以液相層析串聯式質譜儀分析。
- 三、可檢測二乙二醇二甲醚、N-甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺與N-甲基吡咯烷酮化合物。

水中極性有機物檢測方法—液相層析／串聯式質譜儀法（NIEA W547.50B）草案

公 告	說 明
主旨：公告「水中極性有機物檢測方法—液相層析／串聯式質譜儀法（NIEA W547.50B）」，並自中華民國一百零九年八月十五日生 效。	方法名稱及生效日期。
依據：水污染防治法第六十八條。	法源依據。
公告事項：方法內容詳如附件。	方法內容。

水中極性有機物檢測方法—液相層析／串聯式質譜儀法草案

NIEA W547.50B

一、方法概要

樣品流經固相萃取管匣萃取後，續以溶劑清洗及抽乾固相萃取管匣，再以含 0.5% 甲酸之甲醇沖提，收集沖提液，定容及過濾後，以液相層析／串聯式質譜儀(LC/MS-MS)檢測。

二、適用範圍

本方法適用於地面水體、地下水體、廢(污)水、放流水、飲用水中二乙二醇二甲醚、N-甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺與 N-甲基吡咯烷酮之檢測。

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) 含有餘氯的水樣每升應額外加 100 mg 抗壞血酸去除餘氯，以防止餘氯與待測物產生作用，而降低回收率。

四、設備與材料

- (一) 採樣瓶：1 L 以上之聚丙烯(Polypropylene, PP)或聚乙烯(Polyethylene, PE)樣品瓶，並附螺旋瓶蓋。使用前需先用水及甲醇清洗並乾燥之。

- (二) 定量瓶：硼矽玻璃材質，容量 10 mL 或其他適當體積。
- (三) 分析天平：可精秤至 0.1 mg。
- (四) 玻璃滴管：Pasteur glass pipette 9 inch 或同級品。
- (五) 液相層析串聯式質譜儀 (LC/MS-MS) 裝置。
 - 1. 液相層析儀。
 - 2. 串聯式質譜儀。
 - 3. 數據處理系統：能顯示待測物的滯留時間及尖峰面積之定性及定量系統。
- (六) 固相萃取管匣(膜)：Sep-Pack AC-2 或同級品。
- (七) 過濾膜：0.22 μm 孔徑，直徑 13 mm，PVDF 材質；或同級品。
- (八) 蠕動馬達：Gilson Minipuls 3 型；或其他類似之蠕動馬達，可調整流速。
- (九) 抽氣幫浦。
- (十) pH 試紙或 pH 測定儀：能測量 pH 值 1 至 14。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測物之去離子水，或市售蒸餾水。
- (二) 甲醇 (Methanol)：LC 級或 LC/MS 級。
- (三) 甲酸 (Formic acid)：LC 級或 LC/MS 級。
- (四) 正己烷：殘量級或以上。
- (五) 異丙醇：LC 級或 LC/MS 級。
- (六) 含 0.5% 甲酸之甲醇：LC 級或 LC/MS 級；或自行配製。
- (七) 含 0.5% 甲酸的異丙醇：LC 級或 LC/MS 級；或自行配製。
- (八) 含 0.1% 甲酸的試劑水：LC 級或 LC/MS 級；或自行配製。
- (九) 氨水：LC 級或 LC/MS 級。

- (十) 抗壞血酸(Ascorbic acid)：試藥級。
- (十一) 標準溶液可用高純度標準品配製或市售可追溯濃度證明文件之溶液。
1. 儲備標準溶液：稱取約 10 mg (精秤至 0.1 mg) 各待測物標準品，並分別以適當量的甲醇定容至 10 mL；若該化合物的純度為 96% 或更高時，則所稱之重量，可直接計算儲備標準溶液之濃度，而不需考慮因標準品純度不足 100% 所造成之誤差。
 2. 中間標準溶液配製：將儲備標準溶液以甲醇稀釋配製成中間標準溶液 (建議配製濃度為 1 mg/L)，貯存於棕色之玻璃瓶 (瓶蓋需有鐵氟龍內襯)，於 -10°C 以下保存；或使用經製造商或一獨立機構確認過之市售標準溶液。以此溶液使用於檢量線標準溶液之配製。

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) 以採樣瓶採集水樣 1 L 後，含餘氯水樣每公升需加入 100 mg 抗壞血酸並保存於 $4^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下，於採樣後 14 天內完成分析。

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：添加至少 5 種不同濃度之待測物標準品於含 0.5% 甲酸之甲醇中，建議濃度範圍為 $1\ \mu\text{g/L}$ 至 $200\ \mu\text{g/L}$ ，可依個別待測物感度適當調整之。
 2. 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且無不同批號標準品時時，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 $\pm 30\%$ 。
 3. 檢量線查核：檢量線應至少每 12 小時執行檢量線查核，所測

得濃度之相對誤差值不應超過 $\pm 30\%$ 。

4. 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，若未能符合則可使用高次迴歸，惟相關係數仍須符合前述規定。

(二) 樣品前處理

1. 以 pH 試紙或 pH 測定儀量測樣品，若樣品 pH 值未落在 7 ± 1 ，以甲酸或氨水調整至 7 ± 1 後，進行固相萃取。
2. 樣品中如果含有微粒或是懸浮物時，可先取適當樣品經過 $4\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ 或孔徑更小濾膜以真空抽引過濾。
3. 固相萃取：(以下是單一實驗室方法驗證時之操作條件，實驗室得依實際情況，適當修正之)
 - (1) 固相萃取管分別以 6 mL 含 0.5% 甲酸之異丙醇及 6 mL 含 0.5% 甲酸之甲醇流洗一次後，再以 6 mL 試劑水流洗一次。
 - (2) 取適量體積樣品，最快以每秒 1 滴的流速流經固相萃取匣。
 - (3) 續以 6 mL 之試劑水清洗固相萃取匣，抽乾固相萃取匣約 5 分鐘，再以 6 mL 正己烷清洗固相萃取匣，抽乾固相萃取匣約 5 分鐘。
 - (4) 固相萃取匣內加入含 0.5% 甲酸之甲醇，沖提 2 次 (每次約 4 mL)，收集沖提液，以 0.5% 甲酸之甲醇定容至與萃取樣品相同之體積。
 - (5) 定容之萃液續以 $0.22\ \mu\text{m}$ 孔徑的 PVDF 過濾膜過濾。
 - (6) 取過濾完成之萃液進行液相層析串聯式質譜儀分析。

(三) 液相層析串聯式質譜儀參考條件如下，可依實際需要適當調整之：

1. 層析管柱：Waters 公司之 Xbridge HILIC 管柱， $3.5\ \mu\text{m}$ ， $2.1\ \text{mm} \times 150\ \text{mm}$ ；或同級品。

2. 移動相組成：A : B = 98% : 2%

A：甲醇溶液

B：含 0.1% 甲酸的試劑水

3. 流速：0.25 mL/min。

4. 樣品注入量：5 μ L。

5. 管柱溫度：40°C。

6. 分析時間：8 分鐘。

7. 正電荷模式串聯式質譜儀條件(電噴灑法)：

(1) Ion Spray Voltage (IS) : 5.2 kV。

(2) Curtain Gas (CUR) : 30。

(3) Ion Source Gas 1 (GS1) : 55。

(4) Ion Source Gas 2 (GS2) : 55。

(5) Temperature (TEM) : 600°C。

(6) Collision Gas (CAD) : Medium。

(7) 質譜參數如表一。

(四) 定性與定量準則

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)，前驅/產物離子對如表二所示。對每一種待測物監測其前驅/產物離子對兩對，以其中感度較高的前驅/產物離子對作為定量，第二前驅/產物離子對作為定性的依據。若有干擾，亦可以第二前驅/產物離子對作為定量。多重反應監測模式下前驅/產物離子對層析圖如圖一所示。

2. 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。

3. 待測物之兩監測前驅/產物離子對(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(如表三

所示)，其相對比率須以檢量線查核分析或品管樣品的前驅/產物離子對的比例為基準計算之。

八、結果處理：

$$C_w = (C \times V \times D) / M$$

其中

C_w ：水樣濃度($\mu\text{g/L}$)

C ：由檢量線求得之待測物檢出濃度 ($\mu\text{g/L}$)

V ：定容體積 (mL)

M ：樣品取樣量，單位為 (mL)

D ：稀釋倍數。

九、品質管制

- (一) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品，應執行空白樣品分析，空白樣品分析值應小於 2 倍方法偵測極限。
- (二) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品，應執行重複樣品分析，其相對差異百分比應在 30% 以內。
- (三) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品，應執行查核樣品分析，其回收率範圍 50% 至 150%。
- (四) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品，應執行添加樣品分析，其回收率範圍 40% 至 160%。

十、精密度與準確度

單一實驗室查核及添加樣品分析之精密度與準確度的結果如表四。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，EPA154108003，事業放流水中較難檢測之有機物質檢測技術開發，中華民國 108 年。

(二) 行政院環保署環境檢驗所，水中丙烯醯胺檢測方法－固相萃取與高效液相層析／串聯式質譜儀法，NIEA W544.50B，中華民國 101 年。

表一 前驅/產物離子對之質譜參數

待測物名稱	前驅離子	產物離子	DP	EP	CE	CXP
二乙二醇二甲醚	135	59	55	10	15	10
(Diethylene glycol dimethyl ether)	135	103	55	10	9	10
N-甲基甲醯胺	60	42	80	8	15	4
(N-methylformamide)	60	32	80	8	17	4
二甲基乙醯胺	88	46	90	10	17	10
(Dimethylacetamide)	88	43	90	10	26	10
N-甲基吡咯烷酮	100	58	120	10	27	10
(1-Methyl-2-pyrrolidene)	100	69	120	10	23	10

註1：DP：Decluster Potential, EP：Entrance Potential, CE：Collision Energy, CXP：Cell Exit Potential。本方法使用儀器：液相層析儀(Agilent 1290 Infinity II)；串聯式質譜儀：Sciex QTRAP 5500。

註2：除前驅離子與產物離子外不可改變外，其餘質譜參數可依實際需要適當調整之。

表二 待測物前驅/產物離子對

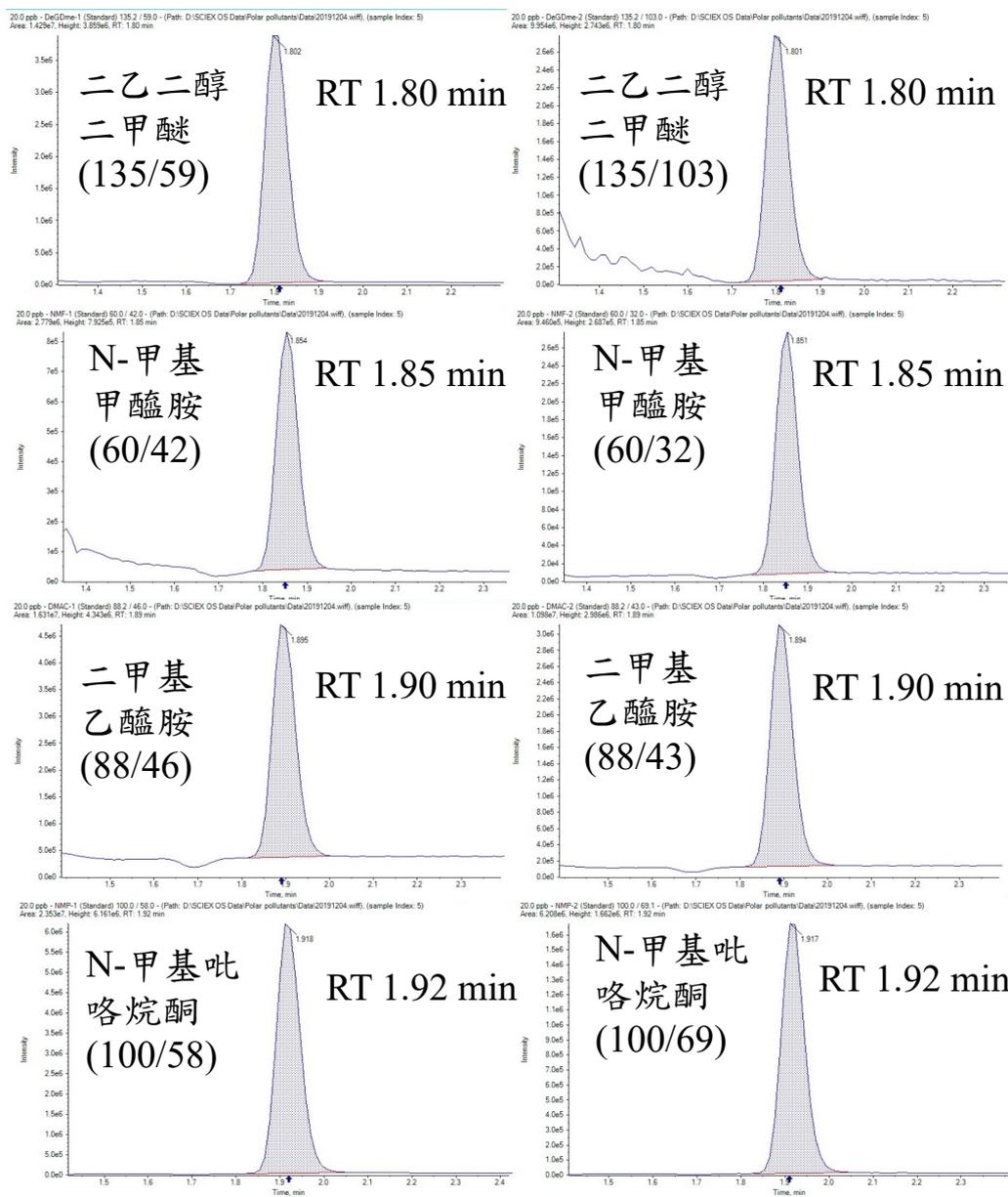
待測物名稱	前驅離子	產物離子
二乙二醇二甲醚	135	59, 103
N-甲基甲醯胺	60	42, 32
二甲基乙醯胺	88	46, 43
N-甲基吡咯烷酮	100	58, 69

表三 LC/MS-MS 前驅/產物離子對之離子強度比率 (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%

表四 單一實驗室查核及添加樣品分析之精密度與準確度 (n=4)

待測物名稱	查核樣品回收率		添加樣品回收率	
	平均 (%)	標準偏差 (%)	平均 (%)	標準偏差 (%)
二乙二醇二甲醚	75.2	4.2	68.5	2.1
N-甲基甲醯胺	70.8	13.7	74.0	1.4
二甲基乙醯胺	123.4	7.4	116.3	1.0
N-甲基吡咯烷酮	121.2	7.4	113.8	1.0



圖一 待測物多重反應監測模式(MRM) 前驅/產物離子對之層析圖