

六溴聯苯檢測方法－氣相層析高解析或串聯式質譜儀法

中華民國 111 年 3 月 3 日環署授檢字第 1117101184 號

自公告日生效

NIEA M503.60B

一、方法概要

環境樣品中六溴聯苯 (Hexabromobiphenyls, HBBs) 經由萃取、淨化及濃縮等前處理後，以氣相層析高解析質譜儀 (Gas chromatograph high-resolution mass spectrometer, GC/HRMS) 或氣相層析串聯式質譜儀法 (Gas chromatograph tandem mass spectrometer, GC/MS/MS) 分析，測定五種六溴聯苯濃度。

二、適用範圍

本方法適用於測定一般環境基質之土壤、底泥、廢棄物、飛灰、底渣、生物組織及其他基質樣品中六溴聯苯中五種同系物之含量，其名稱如表一所示。

本方法所使用之 GC/HRMS 或 GC/MS/MS 宜由具氣相層析/質譜儀分析經驗之人員負責，或經由訓練通過認定者擔任；每一實驗室在使用本方法時皆須遵行九、品質管制規範，以證明其具有能力產生可接受之檢測報告。

三、干擾

- (一) 分析過程所使用之玻璃器皿、溶劑及試劑等可能導入未知污染，導致高背景基線(Baseline)以及低訊噪比(Signal to noise ratio, S/N)，因而影響層析解析度與分析定量靈敏度。
- (二) 溶劑純度不足可能對樣品之淨化效率影響甚大，故一般溶劑應使用殘量級，或經適當蒸餾後再使用。
- (三) 玻璃器皿使用後應浸入清潔液以超音波震盪洗淨，再以熱水沖洗，依序再以試劑水、丙酮等溶劑淋洗晾乾後，使用鋁箔封口備用，使用前再以二氯甲烷淋洗，若實驗室在符合本方法品保條件下可自行調整此器皿清洗程序。

四、設備與材料

- (一) 玻璃棉：使用前以二氯甲烷及正己烷浸泡淋洗後，以氮氣吹乾後避光貯存備用，亦可使用市售清洗過之玻璃棉。
- (二) 纖維濾筒：43 m/m (內徑) × 123 m/m (筒長)、25 m/m (內徑) × 90 m/m (筒長) 玻璃纖維材質或其他適當尺寸、材質。
- (三) 洗瓶：鐵氟龍材質，500 mL 或其他適當體積。

- (四) 樣品瓶：內容量分別 24 mL、16 mL 及 12 mL 或其他適當體積，附鐵氟龍內襯之螺旋蓋。
- (五) 圓（平）底燒瓶：Pyrex 材質或同等品，1000 mL 及 500 mL，磨砂口規格 24/40，或其他適當尺寸。
- (六) 鐵氟龍沸石。
- (七) 索氏萃取管：Pyrex 材質或同等品，下端磨砂口規格 24/40，上端磨砂口規格 50/50，內徑約 70 mm，或其他適當尺寸。
- (八) 冷凝管：Pyrex 材質或同等品，接口處磨砂口規格 50/50，或其他適當尺寸。
- (九) 矽膠軟管：8 m/m（內徑）× 12 m/m（外徑），或其他適當尺寸。
- (十) 藥勺：不鏽鋼材質或其他適當材質。
- (十一) 玻璃血清瓶：Pyrex 材質或同等品，附鐵氟龍墊片蓋子。
- (十二) 拋棄式玻璃滴管。
- (十三) 螺紋樣品瓶(Dram vial)：6 dram、8 dram 或其他適當尺寸。
- (十四) 矽膠帽。
- (十五) 天平：可精稱至 0.01 g。
- (十六) 氮氣吹除裝置：附流量調整閥。
- (十七) 減壓濃縮機：具控溫、控壓之功能者。
- (十八) 烘箱：溫度可達 400 °C。
- (十九) 乾燥器(Desiccator)。
- (二十) 氣相層析儀：須包含下列部分：
 - 1. 具設定升溫程式功能之氣相層析儀，以及其它必須之附件，如注射針、層析管柱及氣體等的完整分析系統。
 - 2. 毛細管層析分離管柱：（參考）
 - (1) 15 m（長度）× 0.25 mm（內徑）× 0.10 μm（膜厚） Rtx-1614 column 管柱或同級品。
 - (2) 30 m（長度）× 0.25 mm（內徑）× 0.10 μm（膜厚） DB-5HT 管柱或同級品。
- (二十一) 三重四極柱串聯式質譜儀：質量解析度(ΔM)設定需等於或優於單位質量解析度(Unit resolution)。具 70 eV 電子撞擊式離子源和選擇反應監測(Selected reaction monitoring, SRM)功能。

(二十二) 高解析度質譜儀：質量解析度 ($M/\Delta M$, 10 % 波谷) 可達 5000 以上，穩定度 ± 5 ppm，具 35 eV 電子撞擊式(Electron-impact ionization, EI)離子源和選擇性離子監測(Selected ion monitoring, SIM)功能。

五、試劑

- (一) 正己烷(*n*-Hexane)：殘量級或同級品。
- (二) 甲苯(Toluene)：殘量級或同級品。
- (三) 二氯甲烷(Dichloromethane, DCM)：殘量級或同級品。
- (四) 正壬烷(*n*-Nonane)：殘量級或同級品。
- (五) 丙酮(Acetone)：殘量級或同級品。
- (六) 硫酸(Sulfuric acid)：試藥級或同級品。
- (七) 無水硫酸鈉(Sodium sulfate, anhydrous)：粒狀，試劑級或同級品。
- (八) 矽藻土(Celite)：Supelco 2-0199 或同級品。
- (九) 活性碳(Activated carbon)：CAPE Technologies, CCXC4-60 或同級品。
- (十) 矽膠(Silica gel)：Thermo Fisher, 100-200 mesh 或同級品。使用前，以 180 °C 至少加熱 30 分鐘活化之，於乾燥器中冷卻至室溫後儲存於附鐵氟龍內襯螺旋蓋之玻璃瓶備用。
- (十一) 酸性矽膠(Acid silica gel)：CAPE technologies, 15 mm acid silica column 或同級品。
- (十二) 氮氣(Nitrogen, N₂)：純度 99.99 % 以上。
- (十三) 氦氣(Helium, He)：純度 99.9995 % 以上。
- (十四) 氬氣(Argon, Ar)：純度 99.9995 % 以上。
- (十五) 全氟煤油(Perfluorokerosene, PFK)：試藥級或同級品。
- (十六) 同位素標準溶液 (註 1)：
 1. 內標準溶液 (Internal standard solution, IS)：以正壬烷配製內含如表二所示參考濃度之 HBB 同位素工作標準溶液。亦可使用附有可追溯濃度證明文件之市售標準溶液。
 2. 回收標準溶液(Recovery standard solution, RS)：以正壬烷配製內含如表二所示參考濃度之六溴二苯醚 (Hexabrominated diphenyl ether, HxBDE) 同位素工作標準溶液。亦可使用附有可追溯濃度證明文件之市售標準溶液。

- (十七) 檢量校正標準溶液：以正壬烷配製內含表三所示參考濃度之所有待測物及同位素標準品之 HBBs 及 HxBDE。若樣品濃度過低，可使用附有可追溯濃度證明文件之市售已製備好或自行配製之低濃度檢量校正標準溶液。

六、採樣與保存

- (一) 土壤、底泥、污泥、灰渣可參考本署公告「土壤採樣方法(NIEA S102.6)」、「事業廢棄物採樣方法(NIEA R118.0)」、「底泥採樣方法(NIEA S104.3)」及「廢棄物焚化灰渣採樣方法(NIEA R119.0)」等相關採樣方法採樣(註2)。
- (二) 魚介類樣品採集後，先鑑定種類、記錄體長、體重及採樣地點和時間；其他介質樣品如植物、肉類、蛋類、乳製品類等，採集後 4°C 以下冷藏送至實驗室預處理(註3)。
- (三) 樣品如經乾燥、研磨、過篩後存於室溫暗處，保存期限可達一年。
- (四) 實驗室於收樣後，儘可能在 30 天內完成萃取，萃取後 45 天內完成分析，萃取後至完成分析期間，應將萃取液存放安全無虞之區域。

七、步驟

依效能基準(Performance-based)，對於特殊或不同類別基質之樣品分析人員可適當修改本方法七之程序，以克服干擾物質對分析結果的影響，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。

(一) 檢量線製備：

1. 在建立 HBB 分析儀器操作條件時，其 HBBs 待測物所對應定量之同位素標準品參考如表二。
2. 起始檢量線校正：採用表三之 7 組標準品溶液 (CS1 至 CS7)，其中至少需要 5 點不同濃度進行起始檢量校正，每一待測物及內標準品之平均感應因子的相對標準偏差都應小於或等於表四所列限值，同時表三之標準溶液在 GC/MS/MS 或 GC/HRMS 分析時之 S/N 至少要 10 以上。
3. 檢量線查核：樣品分析前先行分析表三之中間濃度標準溶液 (1 μ L 至 2 μ L)，計算每項待測物之相對感應因子，並與起始檢量線校正之相對應的平均感應因子比較。此外，離子強度比必須符合理論比值之 $\pm 15\%$ 以內。

(二) 樣品前處理：

土壤、底泥、廢棄物(如飛灰及底渣)等樣放置於乾淨的玻璃

璃器皿中或鋁箔紙上置於乾淨區域，先剔除石礫、樹枝等雜物後自然風乾（註4）（約需7天至10天）或冷凍乾燥。風乾過程需偶爾將團粒（如粒徑大於15 mm）剝散，並有利於乾燥速度。風乾完成後以木鎚或適當工具敲碎，用2 mm(10 mesh)標準篩網過篩，再經過研磨使其通過18 mesh（即孔徑 \leq 1 mm）標準篩，再充分混合均勻裝入樣品瓶，待進行萃取處理程序（註5）。土壤及底泥，另取乾燥前之樣品依土壤及底泥水分含量測定方法—重量法(NIEA S280.6)進行含水率測試。

魚類樣品送至實驗室後先記錄重量、長度再放入冰櫃冷凍，處理時小心除去魚皮、魚鱗，刮下魚肉組織如肌肉或內臟等稱其重量（貝類樣品去殼後稱重、肉類樣品則去骨頭後稱重），經冷凍乾燥除水後稱重，依八、（二）計算其含水率，再以研磨機磨成粉狀後，置入樣品瓶內待進行萃取處理程序（註6）

（三）樣品萃取：

萃取裝置在使用前需再以有機溶劑預先萃取迴流，樣品進行索氏萃取（註7）時應先添加10 μ L的同位素內標準品100 pg/ μ L，如表二。

稱取約10 g（或適量）已研磨之樣品置入纖維濾筒，移入索氏萃取裝置中，並將加有鐵氟龍沸石及適量萃取溶劑(*n*-Hexane:Acetone = 1:1, v/v)之乾淨燒瓶，承接索氏萃尿管進行萃取迴流，調整熱源使其每小時至少迴流4次，萃取6小時後冷卻至室溫，之後將萃取溶液以吹氮濃縮至體積約1 mL。

（四）樣品淨化：

- 1.以20 mL之正己烷分別活化酸性矽膠管柱及活性碳管柱。將活化之酸性矽膠管柱下端與活化之活性碳管柱結合，製備完成淨化管柱。
- 2.將前述七、（三）之萃取濃縮溶液直接轉移至已製備完成之酸性矽膠及活性碳串接管柱（註8），全部轉移完成後，再以40 mL正己烷流洗淨化管柱，並以螺紋樣品瓶收集流洗液。後續將活性碳管柱從串接管柱中分離並反接活性碳管柱於玻璃管柱上，以8 mL至10 mL正己烷：甲苯溶劑(1:1, v/v)流洗活性碳管柱，並與前述溶液合併收集，最終氮吹濃縮至約0.1 mL的淨化溶液，並編號儲存，待進行七、（五）節之儀器分析。

（五）儀器分析：

使用GC/MS/MS或GC/HRMS分析樣品，分析條件如下1、2

及 3 所述。分析前每件樣品加入 (註 9) 10 μL 如表二所示之回收標準溶液，抽取 1 μL 至 2 μL 注入 GC 進行分析，測定 HBBs 同系物含量。

1. 氣相層析儀操作條件，可視實際需要適當調整：

注射口：接毛細層析管柱，非分流模式(Splitless)，約 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

載流氣體：氦氣，約 1.0 mL / min。

管柱溫度：140 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) 以 40 $^{\circ}\text{C}$ / min 升溫至 200 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)，然後以 10 $^{\circ}\text{C}$ / min 升溫至 325 $^{\circ}\text{C}$ (1.5 min)。

2. 串聯式質譜儀操作條件，可視實際需要適當調整：

碰撞氣體：氬氣(Ar)。

離子化模式：70 eV 電子撞擊式。

離子源溫度：約 320 $^{\circ}\text{C}$ 。

監測模式：SRM，監測離子對如表五所列。

3. 高解析度質譜儀操作條件，可視實際需要適當調整：

參考標準品：PFK。

解析度：5000 (10 % 波谷)。

離子化模式：35 eV 電子撞擊式。

離子源溫度：約 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

監測模式：SIM 模式，監測離子如表六所列；選擇離子層析圖譜如附圖。

4. 定性準則：下列定性準則係用於鑑定 HBBs。

(1) 離子強度比應介於理論比值 $\pm 15\%$ 以內，GC/HRMS 及 GC/MS/MS 品管範圍詳見表七及表八。

(2) 待測物之滯留時間須落在相對應之 $^{13}\text{C}_{12}$ -內標準品之滯留時間 3 秒範圍內。

(3) 表五及表六所列待測物之兩監測離子達最大強度值時之滯留時間差在 2 秒範圍內。

(4) 鑑定無相對應 $^{13}\text{C}_{12}$ -內標準品之待測物時，若該待測物與其滯留時間最接近之內標準品的相對滯留時間(Relative retention time, RRT)，落在連續檢量校正時所得之相對滯留時間的 0.005 RRT 內，則可鑑定其存在。

(5)表五及表六所列待測物之兩監測離子 S/N 須為 2.5 以上；在檢量校正時必須為 10 以上。

5. 定量準則：每一待測物之二監測離子對之面積和可用以代表該待測物的含量。用 PBB-153L 內標準品定量 HBBs；用 PBDE-154L 計算 PBB-153L 內標準品之回收率。

八、結果處理

(一) 專用名詞

A_{ai} = 待測物滯留時間出現之雜訊面積和。

A_{cij} = 第 j 濃度檢量校正標準溶液中，待測物 i 的二監測離子之面積和。

A_i = 樣品中待測物 i 的兩監測離子對之面積和。

A_{rs} = 回收標準品的兩監測離子對之面積和。

A^*_{ci} = 檢量校正標準溶液中，內標準品 i 的兩監測離子對之面積和。

A^*_{cij} = 第 j 濃度檢量校正標準溶液中，內標準品 i 的兩監測離子對之面積和。

A^*_i = 樣品中內標準品 i 的兩監測離子對之面積和。

C_i = 樣品中 HBBs 的濃度。

C_T = 樣品中 HBBs 的濃度總和。

H_{is} = 樣品中內標準品 i 的兩監測離子對高度之和。

M_{cij} = 第 j 濃度檢量校正標準溶液中，待測物 i 注入儀器的質量，pg。

M_{rs} = 回收標準品注入儀器的質量，pg。

M^*_{ci} = 檢量校正標準溶液中，內標準品 i 注入儀器的質量，pg。

M^*_i = 樣品中內標準品 i 之添加量，pg。

N_x = 待測物滯留時間附近出現之背景雜訊高度。

R^* = 內標準品回收率。

\overline{RRF}_i = 檢量校正標準品相對於內標準品之平均相對感應因子。

\overline{RRF}_{IS} = 內標準品相對於回收標準品之相對感應因子。

W = 樣品分析量（重量或體積）。

W_w : 樣品濕重，g。

W_d : 樣品乾重，g。

(二) 樣品含水率

$$\text{含水率 \%} = \frac{W_w - W_d}{W_w} \times 100 \%$$

(三) 檢量校正標準品相對於內標準品之平均相對感應因子

$$\overline{RRF}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{A_{cij} \times M_{ci}^*}{A_{cij}^*} \times M_{cij}$$

(四) HBBs 之濃度

$$C_i = \frac{A_i \times M_i^*}{A_i^* \times RRF_i \times W}$$

(五) 內標準品相對於回收標準品之平均相對感應因子

$$\overline{RRF}_{IS} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{A_{ci}^* \times M_{rs}}{A_{rs}} \times M_{ci}^*$$

(六) 內標準品之回收率

$$R^* = \frac{A_i^* \times M_{rs}}{A_{rs} \times M_i^* \times RRF_{IS}} \times 100\%$$

(七) 最低可偵測極限(Minimum detectable limit, M_{inDL})

$$M_{inDL} = 2.5 \frac{A_{ai} \times M_i^*}{A_{ci}^* \times RRF_i}$$

或

$$M_{in}DL = 2.5 \frac{N_x \times M_i^*}{H_{is} \times RRF_i}$$

(八) 樣品中 HBBs 的濃度總和

$$C_T = \sum_{i=1}^n C_i$$

任何 HBBs 其結果低於 $M_{in}DL$ 時，則將其結果以零計算（或依相關規定採 $M_{in}DL$ 或二分之一 $M_{in}DL$ 計算，當 $M_{in}DL$ 為 0 時，則以實驗室方法偵測極限之值替代），以便計算樣品中 HBBs 的總濃度值。

九、品質管制

- (一) 每一批次樣品分析前應執行檢量線查核，感應因子需符合表四所列規範，若上機分析時間超過一日（24 小時），則需每 24 小時執行檢量線查核一次。
- (二) 每一批次至少要做一次方法空白分析(BK)及空白基質添加標準品(QC)分析或查核樣品分析。
- (三) 空白基質添加標準品回收率：待測物添加之回收率須落在 50 % 至 150 % 範圍內。
- (四) 內標準品回收率：內標準品係於萃取前加入每一樣品中，其目的是用以定量計算存在樣品中 HBBs 之含量，同時測定整個萃取及分析過程之效率。回收率須落在 30 % 至 140 % 範圍內。

十、精密度與準確度

單一實驗室樣品分析之精密度評估係以計算空白基質添加回收率之相對標準偏差及內標準品之相對標準偏差。樣品分析之準確度評估係以計算空白基質添加標準品平均回收率，見表九至表十二。

- (一) 精密度：係以空白樣品、空白基質添加標準品及真實樣品添加同位素內標準品計算回收率相對標準偏差結果及空白基質添加標準品計算回收率之相對標準偏差結果。
- (二) 準確度：係以空白基質添加標準品，計算各待測物之平均回收率。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，多溴二苯醚檢測方法—氣相層析/高解析質譜法 NIEA M802.00B，中華民國 96 年。

(二) 行政院環境保護署，戴奧辛及呋喃檢測方法—同位素標幟稀釋氣相層析／串聯式質譜儀法 NIEA M805.01B，中華民國 108 年。

(三) 103-104 年度毒性化學物質環境流布背景調查計畫（第二年），EPA-104-J103-02-105，中華民國 104 年。

(四) Scientific Opinion on Polybrominated Biphenyls (PBBs) in Food. EFSA Journal 2010; 8(10):1789, 2010.

註1：同位素標準溶液之濃度、添加量可依樣品最終定量體積及所使用之檢量線濃度範圍而調整之。

註2：本文引用之所有公告方法名稱及編碼，以行政院環境保護署最新公告者為準。

註3：採集之樣品如未能於 24 小時內送至實驗室處理，應在 0 °C 以下貯存，以避免樣品變質。

註4：固態樣品在剔除雜物時應儘量將附著其上的樣品回收，風乾樣品厚度最好不超過 15 mm，風乾時須避免直接日曬，並使用不吸水的容器。對受有機性污染的土壤樣品應注意避免與皮膚接觸，且在乾燥過程必須注意通風與排氣等。

註5：乾燥、研磨、過篩等預處理工作，最好能在個別獨立的空間中進行，並避免樣品間交互污染，敲碎或研磨、過篩後，皆應將樣品重新混合。若檢測樣品量小於 2 g，則須另取經過 2 mm (10 mesh) 篩的代表性樣品至少 20 g 進一步研磨，使通過 250 μ m (60 mesh) 篩網後，再稱取樣品。

註6：魚類樣品經均質處理後，亦可直接取足量濕重樣品，加入適量無水硫酸鈉後，進行萃取程序。

註7：以溶劑進行有機物之萃取，樣品中應避免殘留水分，如直接取溼重樣品檢測時，至少需加入 3 倍至 5 倍樣品量之無水硫酸鈉充分攪拌均勻，此時需考慮容積較大之索氏萃取裝置。

註8：樣品中若含有硫之干擾物質時，可使用銅粒以除去硫。

註9：回收標準溶液之加入量即為樣品之最終定量體積，回收標準品添加體積係配合內標準品添加體積而定，一旦內標準品添加體積固定之後，回收標準品添加體積就不可以更動，其絕對量須與檢量線之回收標準溶液一致。

表一 HBBs待測物與同位素標準品一覽表

待測物	編號	CAS No.	同位素標準品	編號	CAS 登錄碼
HBBs					
2,2',4,4',6,6'-HBB	PBB-155	59261-08-4			
2,2',4,4',5,6'-HBB	PBB-154	36402-15-0			
2,2',4,4',5,5'-HBB	PBB-153	59080-40-9			
2,3,3',4,4',5-HBB	PBB-156	7760709-1			
3,3',4,4',5,5'-HBB	PBB-169	60044-26-0			
IS					
			¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,5'-HBB	PBB-153L	1401249-00-0
RS					
			¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5'-HxBDE	PBDE-154L	446254-95-1

表二 同位素工作標準溶液

成份	編號	濃度(pg/μL)
內標準溶液 (Internal standard solution)		
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,5'-HBB	PBB-153L	100
回收標準溶液(Recovery standard solution)		
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5'-HxBDE	PBDE-154L	100

表三 起始檢量校正標準溶液組成一覽表

化合物名稱	編號	1	2	3	4	5	6	7
待測物		濃度(pg/μL)						
2,2',4,4',6,6'-HBB	PBB-155	2	50	100	200	400	800	2000
2,2',4,4',5,6'-HBB	PBB-154	2	50	100	200	400	800	2000
2,2',4,4',5,5'-HBB	PBB-153	2	50	100	200	400	800	2000
2,3,3',4,4',5-HBB	PBB-156	2	50	100	200	400	800	2000
3,3',4,4',5,5'-HBB	PBB-169	2	50	100	200	400	800	2000
內標準品								
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,5'-HBB	PBB-153L	100	100	100	100	100	100	100
回收標準品								
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5'-HxBDE	PBDE-154L	100	100	100	100	100	100	100

表四 檢量線校正相對感應因子品管限值

待測物	編號	相對感應因子	
		起始檢量校正 RSD %	每日(批次)檢量校正 %差異度
2,2',4,4',6,6'-HBB	PBB-155	20	30
2,2',4,4',5,6'-HBB	PBB-154	20	30
2,2',4,4',5,5'-HBB	PBB-153	20	30
2,3,3',4,4',5-HBB	PBB-156	20	30
3,3',4,4',5,5'-HBB	PBB-169	20	30
內標準品			
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,5'-HBB	PBB-153L	35	50

表五 HBBs 待測物及同位素標準品之監測離子對(GC/MS/MS)

化合物	RT (min)	前驅離子(m/z)	產物離子(m/z)	碰撞能量(eV)
PBB-155	13.94	627.5	467.7	35
PBB-155	13.94	629.5	469.7	35
PBB-154	15.11	627.5	467.7	35
PBB-154	15.11	629.5	469.7	35
PBB-153	16.27	627.5	467.7	35
PBB-153	16.27	629.5	469.7	35
PBB-156	18.04	627.5	467.7	35
PBB-156	18.04	629.5	469.7	35
PBB-169	18.82	627.5	467.7	35
PBB-169	18.82	629.5	469.7	35
IS				
PBB-153L	16.27	639.6	479.7	35
PBB-153L	16.27	641.6	481.7	35
RS				
PBDE-154L	17.88	655.6	495.7	15
PBDE-154L	17.88	657.6	497.7	15

表六 HBBs 待測物和同位素標準品之監測離子對(GC/HRMS)

監控時窗	監控質量	離子型態	監控離子組成	簡稱
<u>Fn-1; Br-6</u>	625.5372	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_4$	HBB
	627.5352	M+6	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_3$	HBB
	604.9633	lock	$^{12}\text{C}_{14}\text{F}_{23}$	PFK
<u>Fn-2; Br-6</u>	625.5372	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_4$	HBB
	627.5352	M+6	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_3$	HBB
	637.5775	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_4$	$^{13}\text{C}_{12}\text{HBB}$
	639.5754	M+6	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_3$	$^{13}\text{C}_{12}\text{HBB}$
	653.5724	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{OBr}_4$	$^{13}\text{C}_{12}\text{HxBDE}$
	655.5704	M+6	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{OBr}_3$	$^{13}\text{C}_{12}\text{HxBDE}$
	716.9569	lock	$^{12}\text{C}_{17}\text{F}_{27}$	PFK

原子量:

^1H	= 1.007825	^{12}C	= 12.000000	^{13}C	= 13.003355	^{19}F	= 18.998403
^{16}O	= 15.994915	^{79}Br	= 78.918337	^{81}Br	= 80.916291		

PFK : Perfluorokerosene

表七 GC/HRMS 中 HBBs 離子強度比之品管範圍

溴原子數	離子型態	理論比值	管制值	
			下限	上限
6	(M+4)/(M+6)	0.77	0.65	0.89
	(M+6)/(M+8)	1.37	1.16	1.58

表八 GC/MS/MS 中 HBBs 離子強度比之品管範圍

產物離子 溴原子數	離子型態	理論比值	管制值	
			下限	上限
4	$\frac{((M+8) \rightarrow (M+6))}{((M+6) \rightarrow (M+4))}$	0.65	0.55	0.75
	$\frac{((M+8) \rightarrow (M+4))}{((M+6) \rightarrow (M+4))}$	0.49	0.41	0.56

表九 單一實驗室空白基質添加樣品分析結果(N=4)

化合物名稱	添加濃度	回收率範圍	平均回收率	相對標準偏差
				RSD
	ng/mL	%	%	%
待測物				
PBB-155	100	94.5 至 117.2	104.1	8.0
PBB-154	100	87.7 至 111.5	96.7	9.4
PBB-153	100	90.5 至 125.0	102.3	13.1
PBB-156	100	78.8 至 95.8	88.8	8.1
PBB-169	100	58.7 至 66.4	62.6	6.2
內標準品				
PBB-153L	100	49.6 至 75.8	62.9	14.8

表十 單一實驗室空白樣品同位素內標分析結果(N=5)

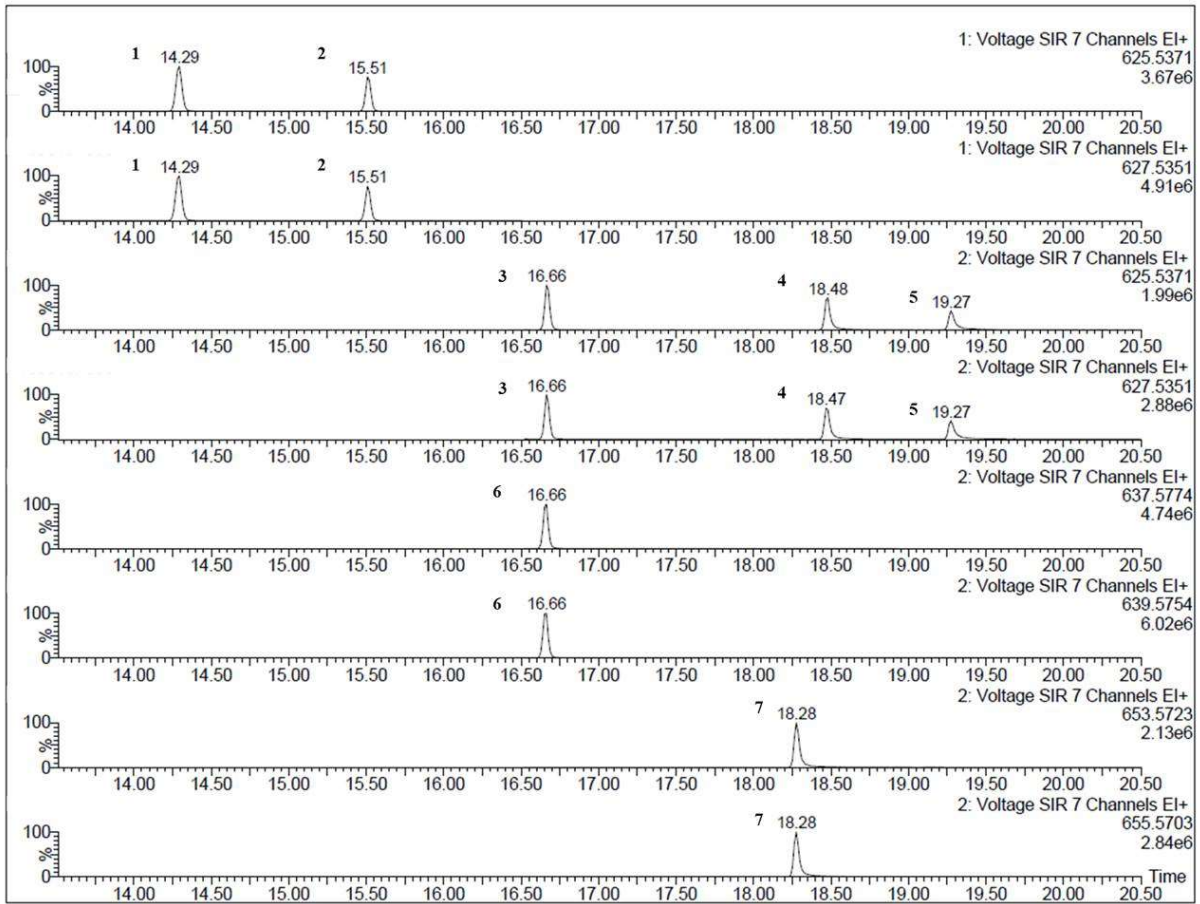
化合物名稱	添加濃度	回收率範圍	相對標準偏差
			RSD
	ng/mL	%	%
內標準品			
PBB-153L	100	42.7 至 63.1	12.2

表十一 單一實驗室真實樣品（土壤）同位素內標準品分析結果(N=10)

化合物名稱	添加濃度	回收率範圍	相對標準偏差
			RSD
	ng/mL	%	%
內標準品			
PBB-153L	100	43.6 至 88.7	29.4

表十二 單一實驗室真實樣品（魚體）同位素內標準品分析結果(N=4)

化合物名稱	添加濃度	回收率範圍	相對標準偏差
			RSD
	ng/mL	%	%
內標準品			
PBB-153L	100	50.6 至 76.4	16.2



附圖 GC/HRMS 層析圖譜

註:

- | | | | |
|-------------|--------------|---------------|-------------|
| 1 = PBB-155 | 2 = PBB-154 | 3 = PBB-153 | 4 = PBB-156 |
| 5 = PBB-169 | 6 = PBB-153L | 7 = PBDE-154L | |