

環境質譜技術在新興污染物檢測的應用與發展

Application of Environmental Mass Spectrometry in Emerging Contaminants Analysis

丁望賢、陳鑫昌

Wang-Hsien Ding, Hsin-Chang Chen

近年來在環境檢測方面，液相層析質譜技術與串聯質譜技術的使用已成為主流。本文介紹這幾年液相層析串聯質譜技術結合大氣壓力游離法（如電灑游離法與大氣壓力光游離法）檢測新興污染物的應用與發展。串聯質譜技術應用於環境定量檢測成為近年來的研究重點，其能有效的降低偵測極限，並提升偵測靈敏度，特別以溴化耐燃劑、全氟烷基磺酸與羧酸類化合物、過氧酸根離子、內分泌干擾物質與荷爾蒙、奈米材料為例說明。在本文中同時也探討混成串聯質譜技術（如四極棒—直交式飛行時間混成串聯式質譜技術、四極棒—線性離子阱質譜串聯技術）應用在檢測複雜基質中藥物殘留物的最新發展。

In this overview article, we discussed the progress of liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS) and LC-tandem MS (LC/MS/MS) in environmental analysis. The article covered challenges and achievements that occurred last couple years for emerging contaminants analysis, especially focusing on brominated flame retardants, perfluorinated surfactants, perchlorate, endocrine disrupting compounds (EDCs) and hormones and nanomaterials. LC/MS coupled with atmospheric pressure ionizations (*i.e.*, electrospray ionization and atmospheric pressure photoionization) continued to dominate the new methods developed and the use of tandem MS technique has become commonplace for quantitative environmental analysis. The applications of newly developed hybrid mass spectrometric techniques, such as quadrupole time-of-flight MS and quadrupole linear-ion-trap MS, for pharmaceutical residues analysis in complex matrices were also introduced.

一、前言

氣相層析質譜技術 (GC/MS) 自 1950 年代發展至今已趨成熟，此技術已有效運用於檢測許多環境中具有低極性與半揮發性的含氯有機污染物質，尤其是被聯合國環境規劃署 (United Nations

Environmental Program, UNEP) 管制的 12 種持久性有機污染物質 (persistent organic pollutants, POPs)，GC/MS 技術已能準確的在複雜基質中定性與定量這些有機污染物的殘留濃度，其中利用氣相層析高解析質譜技術 (GC/HRMS) 精確的定性與定量複雜基質中超微量戴奧辛濃度，可說是已達環境檢測的

極致。然而近年來科學家們將研究方向指向許多殘留於環境中具有生物累積效應，且工業上大量使用的界面活性劑、塑化劑、耐燃劑、全氟烷基磺酸與羧酸類等化學物質，及另一類具有生物活性之微量有機污染物質，其中包括人體排放出之荷爾蒙物質、類荷爾蒙藥物與常用的藥物殘留物等，畜牧業也因大量使用抗生素與促進生長藥物(如類固醇)及動物體內排放之荷爾蒙物質等，而在附近水域檢測到此類藥物殘留物。這些新檢測的或尚未管制的污染物質統稱為新興污染物質(emerging contaminants)，其與 12 種 POPs 類似，皆具有慢毒性及生物累積性，會對生態及人類健康造成影響。目前研究發現大部分此類殘留物質都具有生物活性效應、毒性加成效應或抗藥性，更由於不同物種間的生物活性訊號接收系統相似，若低濃度生物活性物質的暴露對野生動物造成危害，表示這些物質亦可能會對人體健康造成威脅，其中會干擾內分泌之環境荷爾蒙物質便是最好例證。

這些殘留物大都具有極性官能基或含離子性，若要以 GC/MS 檢測，必須要將待測物先行衍生化，若用高效液相層析技術(HPLC)檢測，則有其分離與偵測方面的侷限，且有時無法得到最佳檢測結果。近年來液相層析質譜技術(LC/MS)結合不同游離源與質量分析器之應用已蓬勃發展，尤其是當 LC/MS 利用大氣壓力游離法(atmospheric pressure ionization, API)成功地解決了由液相轉變成氣相時體積膨脹造成儀器真空度下降的困境後，目前在研究非揮發性、半揮發性或離子性的新興污染物質時，很多都是以 LC/MS 為主。API 技術目前已趨於成熟，使得 LC/MS 已廣泛應用於環境樣品中微量新興污染物質的定性與定量工作。其中極性物質及離子性污染物質可利用電灑游離法(electrospray ionization, ESI)進行游離分析，極性較低之待測物則可利用大氣壓力化學游離法(atmospheric pressure chemical ionization, APCI)，使待測物形成質子化的分子離子以進行分析。而大氣壓力光游離法(atmospheric pressure photoionization, APPI)可針對非極性待測物進行離子化，以補足 ESI 及 APCI 之缺。在搭配不同樣品前處理方法後，以 LC/MS 結合不同游離源與質量分析器的方法開發，成為近年

來檢測有機污染物的主要研究方向。本文將就最近幾年相關文獻中以 LC/MS 應用於主要新興污染物的檢測作一回顧報告。又為因應奈米材料(nanomaterials)的大量使用對環境的可能衝擊，特別簡介以 LC/MS 檢測環境中的奈米殘留物(C₆₀-富勒烯(C₆₀-fullerenes))。此外，為了降低偵測極限、減少背景干擾及加強判定環境中未知的生物降解或光降解產物(bio- or photo-degradation products)的結構定性，搭配混成串聯質譜技術(hybrid MS techniques)已是不可避免的趨勢，本文也將對四極棒一直交式飛行時間混成串聯式質譜技術(Q-TOF-MS)與四極棒一線性離子阱質譜串聯技術(Qq-LIT-MS)在環境檢測上的最新應用作一介紹。

二、新興污染物的檢測

1. 溴化耐燃劑

耐燃劑可在製造產品過程中或之後被加入其中，其目的是降低或抑制材料易燃性，尤其是建築材料、電子與電器產品中。市場上有超過 170 多種耐燃劑，由於溴化耐燃劑(brominated flame retardants, BFRs)價格低廉，且具有高耐燃成效，因此廣泛使用於紡織品、傢俱、塑膠產品、電子產品、印刷電路板等易燃材料中。由於大量使用與用後不當丟棄，這類溴化耐燃劑已大量累積於環境、野生動物體及人體中，因而引起相當大的關切。溴化耐燃劑可區分為添加型及反應型兩大類。較常使用的溴化耐燃劑依據結構不同，主要可分為四類，其中多溴聯苯類(polybrominated biphenyls, PBBs)由於毒性強，早已於 1970 年代初期便停止生產使用，四溴丙二酚(tetrabromobisphenol A, TBBPA)屬於反應型溴化耐燃劑，經正常使用與回收後，較不易釋放至環境中。所以在此報告中主要介紹近年來常在環境基質與生物檢體中被檢測到的兩種溴化耐燃劑：多溴二苯醚與六溴環十二烷。

(1) 多溴二苯醚

多溴二苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)屬於添加型耐燃劑，應用於電子、電器產品及紡織品上，因其具有低反應性、低揮發性、高

表 1.

PBDEs 待測物與 $^{13}\text{C}_{12}$ -同位素標幟物一覽表。

PBDEs 待測物		PBDEs 同位素標幟	
名稱 ¹	編號	名稱	編號 ²
2,4,4'-TrBDE	BDE-28	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4,4'-TrBDE	BDE-28L
2,2',4,4'-TeBDE	BDE-47	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,4'-TeBDE	BDE-47L
2,2',4,4',5-PeBDE	BDE-99	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,4',5-PeBDE	BDE-99L
2,2',4,4',6-PeBDE	BDE-100	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,4',6-PeBDE	BDE-100L
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',6-HxBDE	BDE-139L
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	BDE-153	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,4',5,5'-HxBDE	BDE-153L
2,2',4,4',5',6-HxBDE	BDE-154	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,4',5',6-HxBDE	BDE-154L
2,2',3,4,4',5',6-HpBDE	BDE-183	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',5',6-HpBDE	BDE-183L
DeBDE	BDE-209	$^{13}\text{C}_{12}$ -DeBDE	BDE-209L

親脂性等性質，在環境中不易分解，具有生物累積效應，對人體肝及神經之發育有毒害，且會干擾甲狀腺內分泌，因此 UNEP 已將 PBDEs 列入 POPs 候選名單中，曾經被大量使用的五溴與八溴二苯醚，因毒性強，目前已被多數國家禁止使用。市場上目前主要以十溴二苯醚 (decabrominated diphenyl ether, BDE-209) 為主。PBDEs 檢測基質包含水樣、土壤、底泥、人體血清、母乳、生物檢體及廢棄電子電器設備 (waste electrical and electronic equipment, WEEE) 等。樣品前處理部分，針對固體樣品以索式萃取法 (Soxhlet extraction)、加壓溶劑萃取法 (pressurized liquid extraction, PLE) 或新開發的微波輔助萃取法 (microwave assisted extraction, MAE) 為主⁽¹⁾，電子電器產品可利用甲苯以超音波震盪方式將 PBDEs 萃取出；液態樣品則是以固相萃取法 (solid-phase extraction, SPE) 對樣品進行前處理。檢測方法以 GC/MS 為主，搭配 SIM 掃描模式以提高靈敏度。

環保署已於民國 96 年公告「多溴二苯醚的檢測方法－氣相層析高解析質譜法 (NIEA M802.00B)」⁽²⁾，本方法使用氣相層析儀／高解析質譜儀 (HRGC/HRMS) 檢測環境基質之土壤、底泥、廢棄物、生物組織、環境水體及水質等其他介質樣品中多溴二苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)，樣品經由萃取、濃縮、淨化等程序，利用 $^{13}\text{C}_{12}$ -同位素標幟稀釋法 (isotope dilution method)，測定 8 種多溴二苯醚濃度，如表 1 所示。在有標準品提供下，此方法可適用於其他多溴二苯醚 (PBDEs) 同系物之分析。除了應用高解析質譜

儀檢測 PBDEs 外，新開發的桌上型氣相層析儀／四極棒質譜儀因其質量範圍已達 1100 Da 以上，也可用來檢測含有高溴數的 PBDEs，筆者實驗室就以加壓溶劑萃取技術結合桌上型氣相層析／四極棒質譜儀，成功地檢測河川底泥中 PBDEs 的含量。多溴二苯醚同系物經由電子撞擊 (electron-impact ionization, EI) 離子源游離後，主要會生成強的分子離子 $[\text{M}]^+$ 與斷裂兩個溴而形成的 $[\text{M}-2\text{Br}]^+$ 碎片離子，並可觀察到明顯的溴同位素特徵離子排列，圖 1 為高溴數的 PBDEs EI 全掃描質譜圖⁽³⁾。

曾有文獻報導，含有高溴數的 PBDEs (如含有七溴以上) 在氣相層析儀的高溫注射埠與烘箱中易被熱裂解，建議在檢測含有高溴數的 PBDEs 時應使用較低溫、較短的分離管柱及較快的流速，儘量使高溴數的 PBDEs 不要在高溫的 GC 中滯留太久⁽⁴⁾。因此有專家建議，以高效液相層析儀 (HPLC) 或液相層析質譜技術 (LC/MS) 結合不同游離源，進行含有高溴數的 PBDEs 檢測。筆者實驗室成功地開發出以液相層析質譜儀結合大氣壓力光游離源 (APPI)，以 MS/MS 在負離子模式下，檢測十溴二苯醚 (BDE-209) 於河川底泥中的含量⁽⁵⁾。液相層析質譜技術結合大氣壓力光游離源的基本原理與應用已詳細描述於筆者發表在「科儀新知」的文章⁽⁶⁾，有興趣的讀者請自行參閱。

檢測十溴二苯醚的最佳化檢測條件如下：以甲醇：水溶液 (99:1, v/v) 作為 HPLC 動相組成溶液，以流速 0.6 mL/min 沖提，並搭配 5% 異辛烷 (isooctane) 為摻雜劑 (dopant)，可得偵測極限為 50 ng/g、定量極限為 150 ng/g。圖 2 為十溴二苯醚的

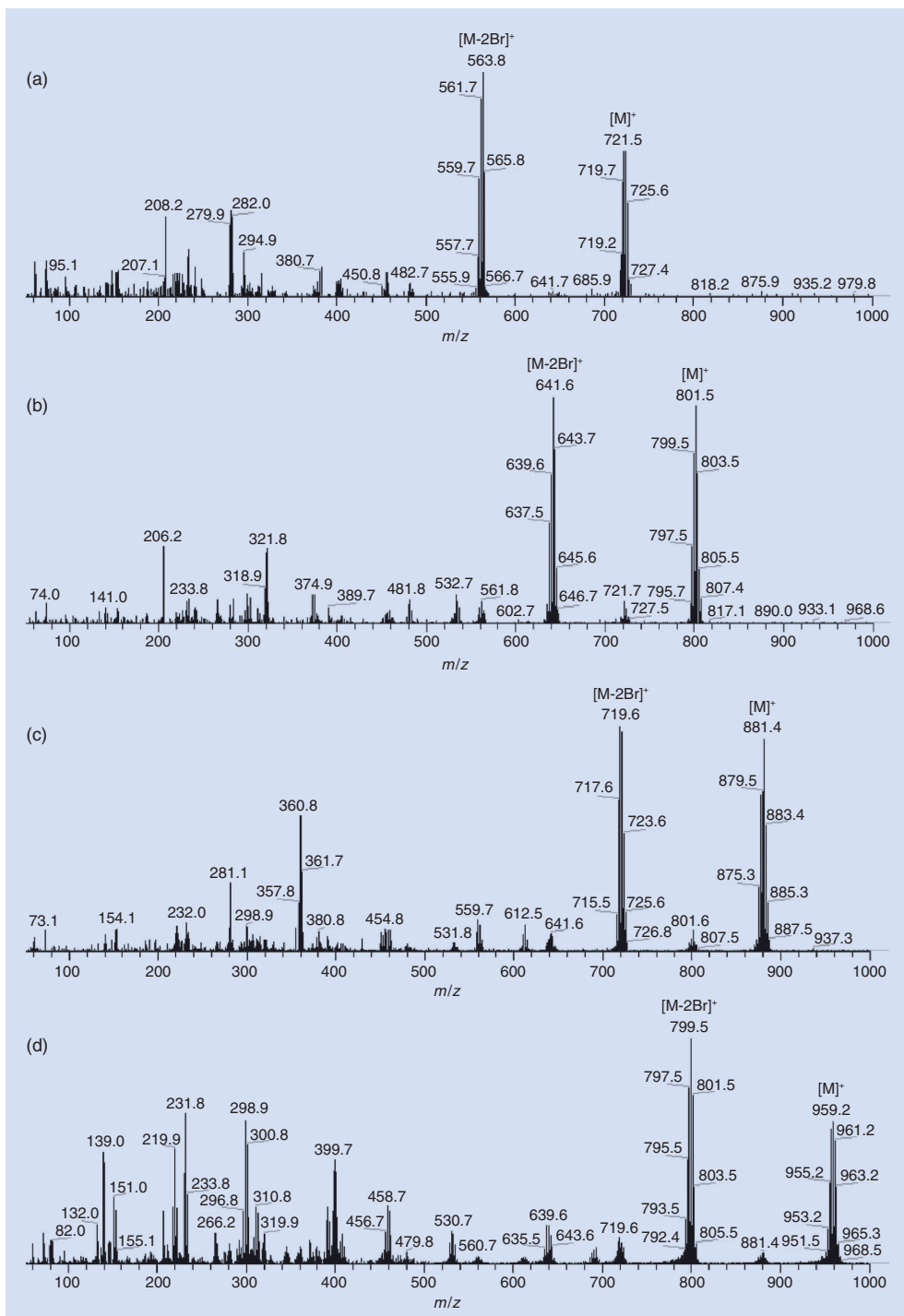
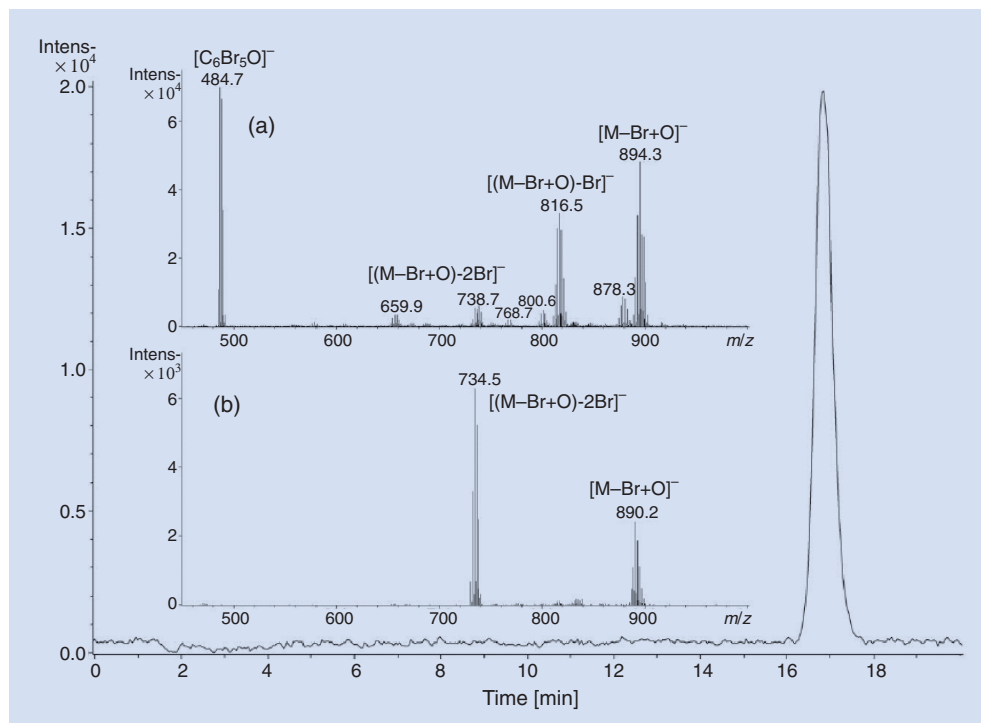


圖 1。
(a) 七溴，(b) 八溴，(c) 九溴及 (d) 十溴二苯醚的 EI 全掃描質譜圖⁽³⁾。

LC/APPI-MS/MS 層析圖與質譜圖。十溴二苯醚經由高能光子撞擊後，生成主要四種離子團：(1) 分子經由脫去一個溴原子後，立即與 APPI 游離源中的氧分子反應生成 $[M-Br+O]^-$ (m/z : 886–904)；(2) $[M-Br+O]^-$ 離子脫去一個溴原子而生成 $[(M-Br+O)-Br]^-$ (m/z : 806–824)；(3) $[M-Br+O]^-$

離子脫去兩個溴原子而生成 $[(M-Br+O)-2Br]^-$ (m/z : 729–743)；(4) 十溴二苯醚經由醚鍵 (C-O-C bond) 裂解而生成 $[C_6Br_5O]^-$ (m/z : 483–493)，此母離子質譜圖與其特徵離子斷裂情形如圖 2(a) 所示。再進行 MS/MS 質譜分析，主要生成母離子團 $[M-Br+O]^-$ (m/z : 886–904) 與特徵斷裂子離子團

圖 2.
十溴二苯醚 (BDE-209)
的 LC/APPI-MS/MS 層
析圖與質譜圖。內圖 (a)
為 APPI 母離子質譜
圖, (b) 為 MS/MS 子離
子質譜圖⁽⁵⁾。



$[(M-Br+O)-2Br]^-$ (m/z : 726–744), 以特徵斷裂子離子團作為定量離子, MS/MS 質譜圖與子離子掃描 (product ion scan) 層析圖如圖 2 所示。

由子離子掃描層析圖發現, 經由 MS/MS 質譜掃描, 能降低背景雜訊干擾, 且提升待測物訊雜比 (signal-to-noise ratio, S/N), 減低環境基質的干擾, 進而提升靈敏度, 能成功地分析複雜環境基質中十溴二苯醚的含量。文獻中亦有利用全方位二維 GC 結合同位素稀釋法, 以飛行時間式質譜儀 (comprehensive GC \times GC-ID-TOFMS) 偵測人體血清及母乳, 並與同位素稀釋高解析質譜法 (GC-ID-HRMS) 相比較, 然而兩者所得結果並無明顯差異⁽⁷⁾。

(2) 六溴環十二烷

六溴環十二烷 (hexabromocyclododecane, HBCD) 為非芳香環之溴化環烷類, 亦屬於添加型溴化耐燃劑, 主要用於熱塑聚合物中, 亦有少部分用於紡織品塗覆、地毯、乳膠黏結劑及不飽和聚酯化合物。相關文獻已證實 HBCD 亦具有生物累積性, 在環境中易形成持久性有機污染物, 且對於生物體可能影響其神經行為。六溴環十二烷的製造是

由丁二烯進行三聚反應產生環十二碳三烯 (*cis,trans,trans*-cyclododeca-1,5,9-triene) 後, 再將環十二碳三烯進行溴化反應得到六溴環十二烷。理論上, 六溴環十二烷具有十六種立體異構物, 包含六對鏡像異構物 (enantiomers), 其中 α 、 β 及 γ 構型為 HBCD 在十六種立體構型的組成比例中最主要的三種構型。如圖 3 所示, 其三種構型的鏡像中心 α 構型標示為 1R、2R、5S、6R、9R、10S, β 構型為 1R、2R、5S、6R、9S、10R, γ 構型為 1R、2R、5R、6S、9S、10R, 因此每個立體異構物又分別有一組相對應之鏡像異構物。

HBCD 的檢測曾經以氣相層析質譜儀搭配電子捕捉陰離子游離法 (electron capture negative ionization, ECNI), 其對於溴離子碎片 (Br^-) 有很高的靈敏度, 但受限於 HBCD 在高溫下會產生異構物間的構型轉化, 導致無法得到各構型比例之間在定量上的資訊, 因此近年來的研究偏向以液相層析質譜儀為主。雖然 HBCD 屬於低極性之物質, 預期在電灑游離介面中游離效果應該不如大氣壓力化學游離介面理想, 但研究中皆顯示電灑游離介面對 HBCD 有相對較高之靈敏度⁽⁸⁾。在不同的樣品基質中, HBCD 異構物間相對的比例有所不同。

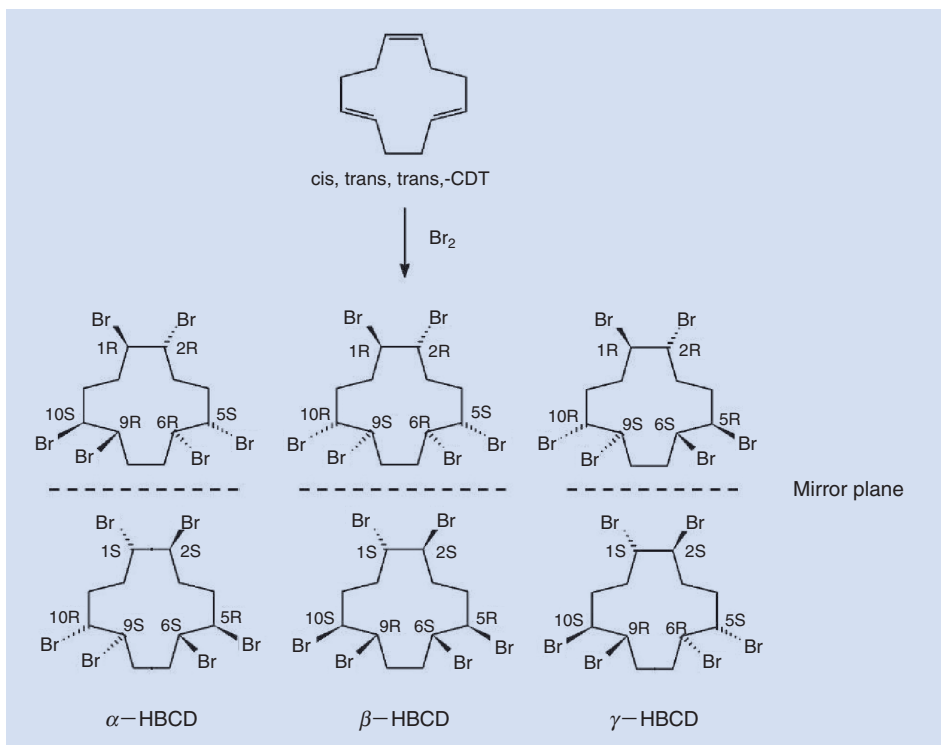


圖 3. 六溴環十二烷 α 、 β 及 γ 結構及其相對應之鏡相異構物結構圖。

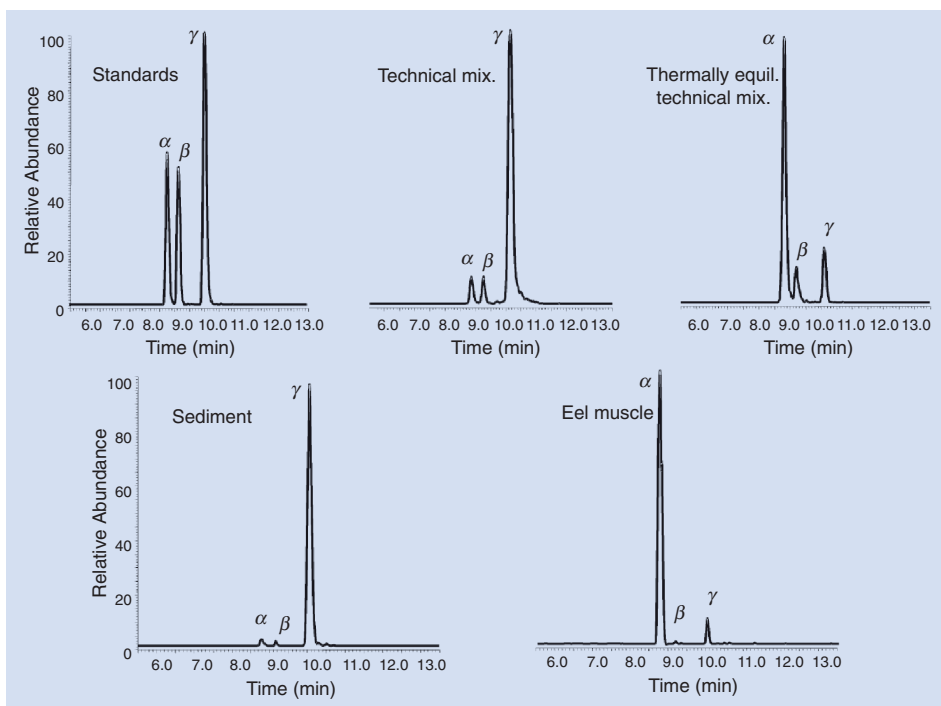


圖 4. HBCD 三個立體異構物在不同標準品與不同基質中的 LC/ESI-MS/MS 多重反應偵測 (MRM) 層析圖⁽⁹⁾。

圖 4 為 HBCD 三個立體異構物的標準品、工業用 HBCD 混合物、工業熱處理後 HBCD 混合物、底泥及魚體中 LC/ESI-MS/MS 多重反應偵測 (MRM) 層析圖。此三個立體異構物是以 Symmetry

C₁₈ (2.1 × 150 mm, 5 μm) 液相層析管柱分離，結合電灑游離源，以 MS/MS 在負離子模式下偵測，母離子為 [M-H]⁻ (m/z 640.6)，子離子為 Br⁻ (m/z 79.0 and 81.0)，掃描寬度 0.8 Da，掃描時間為 0.2

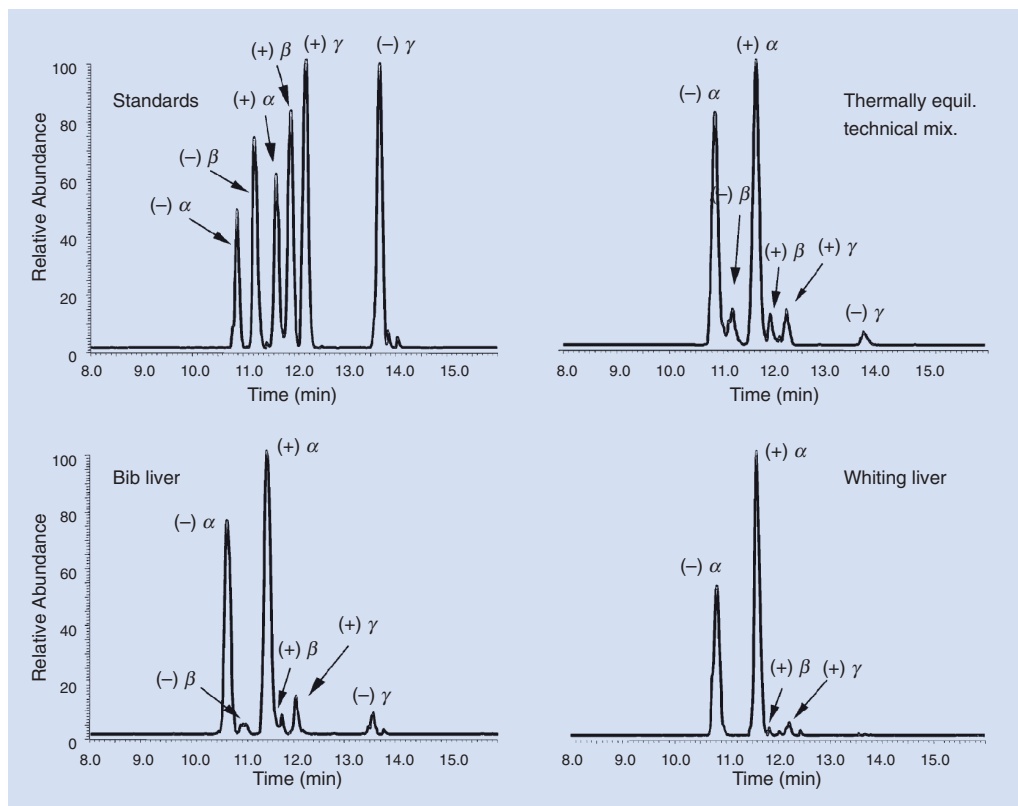


圖 5. HBCD 六個鏡像異構物的標準品與魚肝中 LC/ESI-MS/MS 多重反應偵測 (MRM) 層析圖⁽⁹⁾。

秒⁽⁹⁾。由層析圖中可以看出在不同樣品基質中 HBCD 異構物之相對比例，底泥中 HBCD 的成分主要以 γ 構型為主，與工業用之 HBCD 組成比例相似；但在生物體內則以 α 構型為主要成分 (如魚體內)，可能是由於生物體中細胞色素 P450 的選擇性作用，會先對 β 及 γ 構型的 HBCD 產生生物轉化作用所致。而工業熱處理後 HBCD 混合物，主要因其在工業上作為耐燃劑添加於聚苯乙烯等塑膠時，製程上必須伴隨一足以造成構型轉換的高溫，因此分子亦會趨向能量最低且最穩定的 α 構型存在。圖 5 為 HBCD 六個鏡像異構物標準品與魚肝中的 LC/ESI-MS/MS 多重反應偵測 (MRM) 層析圖。此六種鏡像異構物可利用內含 permethylated β -cyclodextrin 固定相的液相層析管柱 (NUCLEODEX beta-PM, 4.0 × 200 mm, 5 μ m) 完全分離⁽⁹⁾。在各樣品間檢測結果的差異，則可解釋為因各構型間溶解度的不同、個別構型以生物體的選擇性攝食、吸收等原因所綜合表現的結果。

2. 全氟烷基磺酸與羧酸類化合物

全氟界面活性劑 (perfluorinated surfactants) 的結構是由氟完全取代長碳鏈上的氫，再於尾端接上官能基所構成，其中以陰離子型之全氟辛基磺酸 (perfluorooctane sulfonate, PFOS, 化學式為 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$) 與全氟辛基羧酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA, 化學式為 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$) 使用最為廣泛。因其結構同時具有疏水與疏油的特性，PFOS 普遍應用於地毯防污劑、防火劑、冷卻劑與殺蟲劑等產品上，而 PFOA 則大量使用塗覆於紡織品、地毯、廚房用具及汽車上，用於防水、防污及防油等產品上。與一般之碳氫化合物相比，氟元素的存在使得 PFOS 及 PFOA 之化學結構更為穩固，具有很好的熱穩定性，不易與酸、鹼、還原劑及氧化劑反應，更不易被水解、光裂解及生物降解，因此容易殘存於環境中，形成另一種持久性有機污染物，一旦進入動物體內也難被代謝降解。根據文獻指出，PFOS 已在人體及野生動物體的血液中被偵測到，因此自 2002 年起，PFOS 已停止生

產。而微量的 PFOA 亦存在於人體血液中，且相關文獻已證實 PFOA 會持續殘留於環境中，成為持久性的有毒物質，並被歸類為致癌因子之一。由於結構的特殊性，此類污染物具有高極性但無法被 UV 偵測，使得傳統之 GC/MS 或 HPLC 技術無法直接檢測，且受到限制。近年來由於電灑游離法的發展，檢測環境中 PFOS 與 PFOA 含量之技術已有相當大的突破，現今的檢測技術是以 LC/ESI-MS/MS 為主，在不同環境基質之樣品及生物檢體中，其檢測濃度可達 ppb ($\mu\text{g/L}$) 至 ppt (ng/L)。

根據近年來相關文獻得知，檢測 PFOS 與 PFOA 主要方法是以 C_8 或 C_{18} -HPLC 層析管柱以 ESI 負離子模式搭配 SIM 一次質譜方式，或利用三段式四極棒質量分析器，以 MS/MS 技術進行偵測，其樣品基質包含表面水、地下水、廢物水處理廠進流水與放流水、人體與動物體血液、人體血清、動物體血漿、土壤、底泥及污泥等^(10, 11)。水樣部分主要是以 C_{18} 或 HLB-SPE 萃取方式進行前處理後，再用 LC/MS 進行分析。也有文獻記載將民生廢物水樣以大體積進樣方式直接進樣 500 μL ，進行 LC/ESI-MS/MS 分析⁽¹²⁾。針對血液及血漿之前處理方法，是加入四級銨鹽 (TBA) 使之形成離子配對，再以 MTBE 萃取後吹乾，以甲醇溶回再用 LC/MS 進行分離偵測。血清及牛奶樣品亦可利用 C_{18} 或 HLB-SPE 進行前處理後再進行儀器分析。底泥及污泥樣品之前處理方法，則可利用超音波震盪方式搭配 C_{18} -SPE 去除干擾物後再送入儀器偵測，在使用質譜儀檢測 PFOS 與 PFOA 時有幾點要注意的事項：

- (1) 在多重反應偵測法中，兩個待測物的母離子與子離子的設定如表 2 所示。雖然 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ 在多重反應偵測中會產生 SO_3^- (m/z 80) 與 FSO_3^- (m/z 99) 兩個子離子，且 SO_3^- 離子峰較強，但因 FSO_3^- 離子峰具有 F 元素，對檢測 PFOS 與 PFOA 類化合物有其特殊性，因此大多以 m/z 99 作為 MRM 的定量離子。
- (2) 相關文獻中大多以三段四極矩式質譜儀 (QqQ-MS) 作為 MRM 質量分析器。若利用離子阱質譜儀作為 PFOS 與 PFOA 類化合物 MRM 分析儀器時，應注意全氟磺酸類化合物，因為母離

子質荷比 (如 PFOS 為 m/z 499) 和子離子質荷比 (FSO_3^- 為 m/z 99) 差異太大，離子阱質譜儀分辨離子範圍的侷限性而無法測得，且會產生質荷比小於 100 的許多強度小的斷裂離子，因此 MRM 質譜圖感度極差，使 FSO_3^- 無法做為定量離子⁽¹³⁾。

- (3) 由於 HPLC 進樣系統中含有許多鐵氟龍管線，在有些實驗條件下會釋放出 PFOA 相關化合物，而干擾檢測結果，因此在進行需要低「偵測極限」的檢測工作時，要確定無背景干擾。為檢測極低濃度，樣品又有敏感性時，目前還是有些實驗室使用 GC/MS 或 GC/MS/MS 檢測經衍生化後的 PFOS 與 PFOA 類化合物⁽¹⁴⁾。

3. 過氯酸根離子

以液相層析質譜儀檢測環境污染物的標準方法目前不多，美國環保署也只有少數幾個方法是利用液相層析質譜儀檢測環境中有機與無機污染物的標準方法，其中以檢測環境基質中的過氯酸根離子 (perchlorate, ClO_4^-) 最受到重視：在廢棄物 SW 系列中有 SW-6850 (利用 LC/ESI-MS 或 LC/ESI-MS/MS) 與 SW-6860 (利用離子層析的 IC/ESI-MS 或 IC/ESI-MS/MS)；在水質檢測系列中有 method 331.0 (利用 LC/ESI-MS 或 LC/ESI-MS/MS) 與 method 332.0 (利用 IC-ESI/MS 或 IC/ESI-MS/MS)。過氯酸根離子普遍認為會干擾碘對甲狀腺分泌之正常生理作用，進而影響動物甚至人體的代謝、成長與發育，依其對動物造成之影響機制，過氯酸根離子亦可被歸類於「疑似環境荷爾蒙化學物質」之一種。過氯酸根離子於 1997 年首先在美國加州、內華達州與猶他州的許多自來水中被檢測到，繼而於美國東岸的許多州亦被檢測到，甚至在一些牛奶、

表 2. MRM 偵測 PFOA 與 PFOS 的母離子與子離子設定。

Precursor ion (m/z)	Fragment Loss (m/z)	Product ion (m/z)
$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-$ (413)	COO (44)	$\text{C}_7\text{F}_{15}^-$ (369)
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ (499)		FSO_3^- (99)

蔬菜及瓶裝水中被檢測到。據文獻報導過氯酸根主要來自於過氯酸銨 (ammonium perchlorate)，其為火箭、飛彈或是煙火中固態推進化學混劑的主要氧化物；農業用化學肥料中亦含有過氯酸根成分，這或許是污染地表水與地下水的主要來源。過氯酸根離子其水溶性很高，在水中很穩定，不易再被分解，很容易堆積於植物體內，爾後會被動物或人類因食用而進入體內，或是在飲用自來水或飲用瓶裝水時直接進入體內影響健康。檢測過氯酸根離子主要方法是以離子層析管柱 (ion chromatography, IC) 或陰離子交換層析管柱結合 ESI 負離子模式，搭配 SIM 一次質譜方式或利用 QqQ-MS 以多重反應偵測法進行偵測⁽¹⁵⁾。

在質譜儀調機 (tuning) 方面要注意，因一般 ESI-MS 調機所使用的化合物有較大的質荷比 (m/z) 範圍，適用於大分子量的物質，不適用於如過氯酸根離子其質量數在 m/z 100 左右的待測離子。為偵測過氯酸根離子，標準方法建議使用 sodium iodide/rubidium iodide 混合溶液為調機化合物。使氯酸根離子 ($^{35}\text{ClO}_4^-$) 質荷比在 99 ± 0.3 、($^{37}\text{ClO}_4^-$) 質荷比在 101 ± 0.3 範圍內，內標準品 ($^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-$) 的質荷比在 107 ± 0.3 範圍內。在多重反應偵測法偵測中，三個離子的母離子與子離子的設定如表 3 所示⁽¹⁵⁾。由於 ^{35}Cl 與 ^{37}Cl 同位素比約略為 3:1，為確認氯酸根離子在真實樣品中的存在，若以 SIM 偵測，其分子離子 M 與 M^{+2} ，比值 (99/101)，或以 MRM 偵測，其相應的子離子比值 (83/85) 要介於 2.31 至 3.85 之間，也就是理論值 3.08 的 $\pm 25\%$ 之間。

4. 內分泌干擾物質與荷爾蒙

內分泌干擾物質 (endocrine disrupting compounds, EDCs) 又可稱為環境荷爾蒙，其範圍包含有機氯農藥、戴奧辛相關污染物、烷基酚、有機錫化合物等化學物質。此類化合物因與正常的類固醇類荷爾蒙 (steroid hormones，如雌激素 (estrogen)、雄激素 (androgen) 等) 有相似的化學結構，進入動物體內可以模擬正常荷爾蒙功能，矇騙身體產生過度或不足反應，甚至搶奪正常荷爾蒙的受器，阻擾荷爾蒙—受器複合體之生成，而抑制正常荷爾蒙的功能，影響動物體在生殖、發育、成長與行為等方面甚

表 3. MRM 偵測過氯酸根離子的母離子與子離子設定。

Precursor ion (m/z)	Fragment Loss (m/z)	Product ion (m/z)
$^{35}\text{ClO}_4$ (99)	^{16}O (16)	$^{35}\text{ClO}_3$ (83)
$^{37}\text{ClO}_4$ (101)	^{16}O (16)	$^{37}\text{ClO}_3$ (85)
$^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_4$ (107)	^{18}O (18)	$^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_3$ (89)

鉅，更有可能影響到下一代。圖 6 為文獻中常被討論與檢測的內分泌干擾物質與雌性激素 (如雌二醇 (estradiol, E_2)) 的化學結構圖⁽¹⁶⁾。近年來有許多回顧文獻介紹其樣品前處理與檢測技術的發展與應用^(17, 18)，主要利用 GC/EI-MS、GC/EI-MS/MS、LC/ESI-MS 與 LC/ESI-MS/MS，針對環境水樣、底泥與生物檢體進行檢測。水樣前處理以 SPE 或固相微萃取法 (solid-phase microextraction, SPME) 為主，固態樣品則以超音波震盪、加壓溶劑萃取法或微波輔助萃取法為主，將待測物萃取出並進行必要的淨化，再送入儀器檢測。

在多種內分泌干擾物質中，以天然雌性荷爾蒙具有最強的荷爾蒙效應，其主要來源除了經由人類、禽畜及野生動物的排放外，尚有用於醫藥及畜牧業的人造雌性荷爾蒙 (如乙炔二氫基雌二醇 (17α -ethynylestradiol, EE_2))。這些荷爾蒙活性物質在環境中分布廣，但濃度低。傳統的 GC/MS 分析需經衍生化才能偵測，近幾年來改以 LC/MS 為主要分析儀器，搭配 ESI 及串聯質譜方式可有效偵測不同基質中雌性荷爾蒙含量。筆者實驗室最近針對這些荷爾蒙活性物質以三種不同 LC/MS 離子源游離偵測，探討游離效率及基質干擾在檢測含有複雜基質的真實樣品過程中所造成的影響，試以較適當的離子源搭配 MS/MS 技術，降低基質所造成的離子抑制現象 (ion suppression)⁽¹⁹⁾。研究結果顯示，ESI 及摻雜劑輔助之大氣壓力光游離法 (dopant-assisted atmospheric pressure photoionization, DA-APPI) 對這些化合物具有較好的游離效率及感度。以去鹽萃取法 (de-salting extraction) 結合 SPE，針對含有複雜基質的廢污水樣品進行樣品前處理，再以 LC/MS/MS 搭配 ESI 及 DA-APPI，探討基質干擾所造成之離子抑制現象，並利用此兩種游離法的

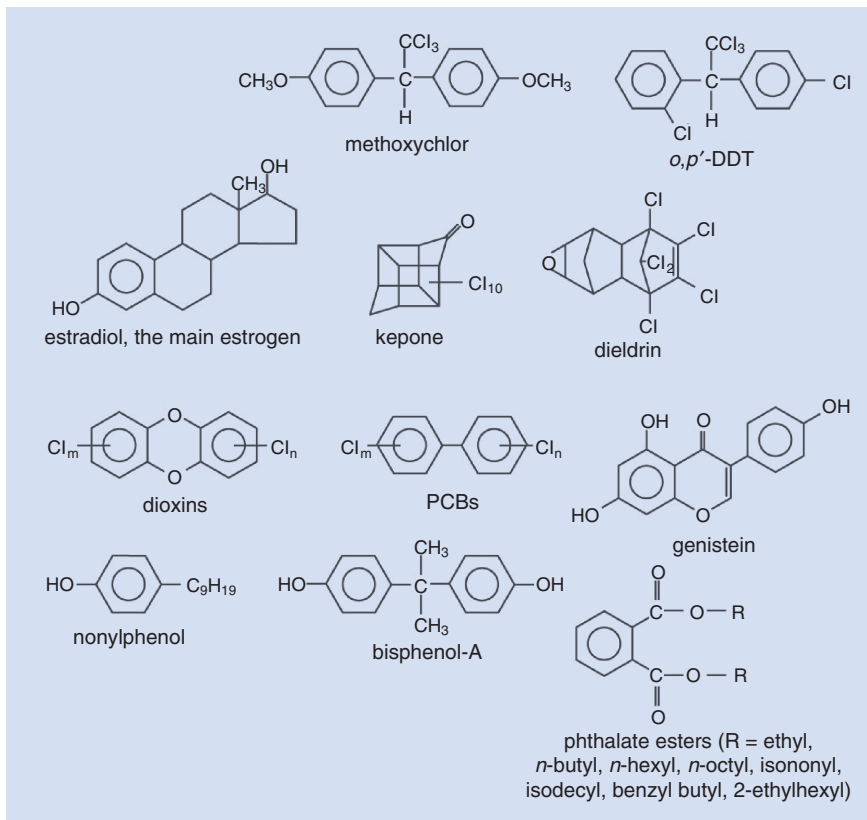


圖 6. 文獻中常被討論與檢測的內分泌干擾物質與雌二醇化學結構圖⁽¹⁶⁾。

互補性，以補足單一游離法在複雜基質水樣中定量限制。表 4 為不同水樣的萃取回收率及其離子抑制因子 (ion suppression factors) 的比較表。ESI 的平均離子抑制因子為 $52 \pm 5\%$ ，而 DA-APPI 只有 $27 \pm 7\%$ 。在以 LC/ESI-MS/MS 為檢測系統時，當水樣為含有複雜基質的廢污水進流水 (influent) 時，其感度與游離效率均明顯降低。廢污水進流水與放流水中均可測得雌性荷爾蒙的存在，在進流水中之濃度為 n.d. – 230 ng/L，而在放流水中之濃度為 n.d. – 28.5 ng/L。此研究結果顯示，利用具有較低偵測極限之 ESI 游離法輔以具有較高基質容忍度之 DA-APPI 游離法，對於複雜基質中之雌性荷爾蒙的定量可達相輔相成的作用。且由進流水中與放流水中雌性荷爾蒙的濃度差異，可推算廢污水處理場對這些荷爾蒙活性物質的移除效率。

5. 奈米材料

不論是產官學界，奈米材料 (nanomaterials) 與奈米科技 (nanotechnology) 的研究可說是目前最熱門的課題之一，大部分都以開發新的奈米科技或生

產新的奈米產品為研究重心，這些研究成果有很大一部分已在使用或添加於許多產品中，這些奈米材料對環境的可能衝擊已漸漸受到重視。近幾年來美國環保署特別成立一部門，專門研究奈米材料在環境中殘留、流布及對健康的影響。奈米材料除了已添加於許多民生用品 (如化妝品、清潔劑、衣物、油漆、汽車輪胎) 中，未來還會用到抗癌的化療、藥物於體內的傳遞及食品安全上。奈米材料的化學結構非常多樣化，如富勒烯 (fullerenes) 與具官能基的富勒烯、量子點 (quantum dots)、TiO₂ 奈米粒等。有文獻報導，由於 C₆₀-fullerenes 具有電子接受能力，在細胞體內只要微量濃度 (2.2 μg/L) 就會破壞 DNA 作用機制，使 C₆₀ 具有高的基因毒性 (genotoxicity)⁽²⁰⁾。文獻中主要以 C₁₈-HPLC 層析管柱結合 ESI 負離子模式搭配 SIM 方式，針對生物檢體中 C₆₀ to C₉₈-fullerenes 殘留進行檢測⁽²¹⁾。生物檢體先均質化 (homogenization)，以甲苯進行液-固萃取，再將萃取液直接送入儀器作分析檢測。定量上以 ¹³C₆₀ 作為內標，偵測極限為 0.02 μg/L。在 ESI-MS 條件下，穩定的 [M]⁻ 為主要分子離子，

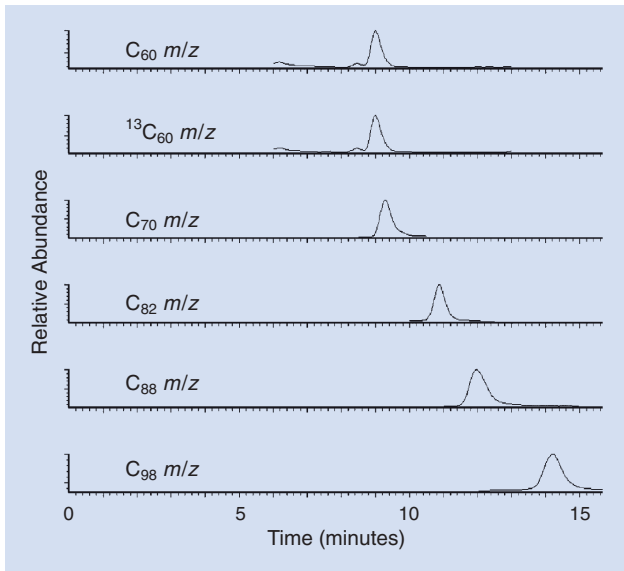


圖 7. LC/ESI-MS 的 fullerenes SIM 層析圖⁽²¹⁾。

C_{60} 的 m/z 為 720, $^{13}C_{60}$ 的 m/z 為 728 to 740; C_{70} 、 C_{82} 、 C_{88} 及 C_{98} 的 m/z 分別為 840、984、1056 及 1176。圖 7 為 LC/ESI-MS 的 fullerenes SIM 的層析圖⁽²¹⁾。

三、混成串聯質譜技術在環境檢測的應用

在檢測微量的新興污染物上，液相層析串聯質譜技術因具有良好的靈敏度及選擇性而被公認為最適合的檢測技術之一，其中以三段式四極棒質譜儀 (triple quadrupoles MS, QqQ-MS) 及離子阱質譜儀 (ion-trap MS, IT-MS) 最被普遍使用。由於質譜技術與儀器的不斷創新開發，現今在檢測微量的新興污染物上又增加了混成串聯質譜技術 (hybrid MS techniques)，如四極棒—直交式飛行時間混成串聯式質譜技術 (Qq-TOF-MS) 與四極棒—線性離子阱混成串聯質譜技術 (Qq-LIT-MS)，由於這些儀器具有高掃描速度、高質量的解析力 (如 Qq-TOF-MS) 及高靈敏度 (如 Qq-LIT-MS)，因此已在數個應用領域裡被廣泛使用。又由於液相層析技術及系統的改善，如超高效能液相層析儀 (ultra-performance liquid chromatography, UPLC) 及快速解析液相層析

表 4. 不同水樣萃取回收率及離子抑制因子。

	Spiked recovery (%)				
	E ₃	E ₂	EE ₂	E ₁	DES
ESI					
D. I. water	96 ^a (4) ^b	91 (2)	93 (4)	97 (2)	96 (5)
Tap water	95 (2)	96 (3)	97 (4)	95 (6)	99 (3)
Ground water	99 (4)	99 (2)	93 (5)	89 (4)	77 (4)
River water	82 (9)	85 (4)	80 (12)	79 (7)	80 (5)
Effluent	83 (8)	61 (5)	64 (7)	82 (6)	70 (3)
Influent	0	40 (15)	43 (13)	47 (17)	53 (11)
APPI					
Effluent	73 (14)	65 (11)	70 (8)	76 (11)	74 (13)
Influent	71 (9)	61 (9)	61 (6)	80 (7)	71 (12)
Ion suppression factor, ISF (%)					
	E ₃	E ₂	EE ₂	E ₁	DES
ESI					
D. I. water	0 ^c	0	0	0	0
Tap water	1	0	0	0	0
Ground water	0	0	4	9	20
River water	15	7	14	19	17
Effluent	14	33	31	15	27
Influent	100 ^d	56	54	52	45
APPI					
Effluent	24	29	25	22	23
Influent	26	33	34	18	26

^a Mean recovery ($n = 3$) at final concentration of 200 ng/L for each analyte.

^b Relative standard deviation (%RSD) provided in parentheses ($n = 3$).

^c "0" Ion suppression was not significant.

^d "100" Ion suppression was most significant.

其中 E₃ 與 E₁ 為 E₂ 代謝物，DES 為 diethylstilbestrol.

儀 (rapid resolution liquid chromatography, RRLC) 的推出，更大幅提昇 LC/MS/MS 的效能及快速性。

根據文獻指出，由於人類大量使用藥物及個人衛生用品 (特別稱為 pharmaceuticals and personal care products, PPCP)，若藥物在體內尚未完全代謝便排出體外，或個人衛生用品使用後排放，進入民生廢污水處理場進行處理，然而民生廢污水處理廠無法完全將此類具生物活性的物質移除，這些 PPCP 殘留物因而排放至水環境中。由於 PPCP 大量的使用與持續的排放，因此 PPCP 及其代謝物存在於水環境中已造成污染進而影響生態，這些在環

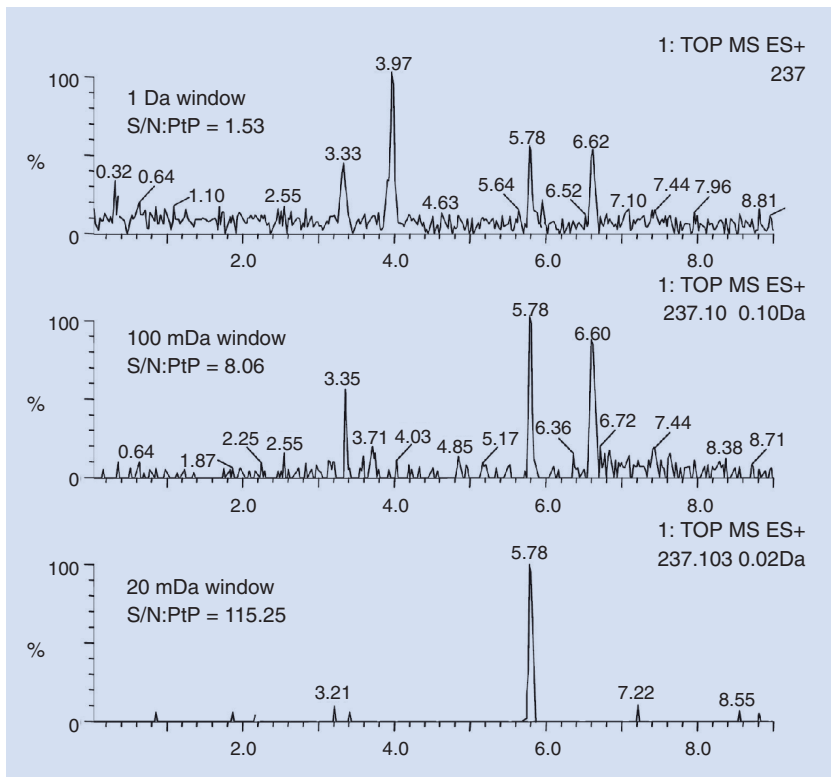


圖 8. 藥物 carbamazepine (m/z 237.103) 在廢污水中經「強化選擇性」的 UPLC/ESI-Qq-TOF-MS 選擇質量層析圖⁽²²⁾。

境中具生物活性的 PPCP 殘留物最近已引起相當大的關注，本文僅以兩種混成串聯質譜技術在檢測環境樣品中 PPCP 及其代謝物的最新發展作一介紹。

由於 Qq-TOF-MS 具有高的掃描速度及質量解析力，近年來已有實驗室應用此特性，針對特定污染物的生物降解或光降解產物進行結構鑑定，並經由精確的質量測定及子離子全掃描圖譜的建立，大幅降低假陽性的檢測結果及不確定性。Qq-TOF-MS 除了可得到與絕對質荷比 (exact m/z) 誤差在數百萬分之一 (parts-per-million, ppm) 以下的測定值外，亦可藉由縮小量測的質量視窗 (mass window)，有效的移除與絕對質荷比相近的干擾離子，提升靈敏度。如圖 8 為藥物 carbamazepine (m/z 237.103) 在廢污水中經「強化選擇性」的 UPLC/ESI-Qq-TOF-MS 選擇質量層析圖，當質量視窗從 1 Da 縮小至 20 mDa 時，其 S/N 提升近 70 倍，且可移除同質量離子 (isobaric ions) 的干擾，大大提升檢測的靈敏度⁽²²⁾。圖 9 為藥物 *N*-acetyl-4-aminoantipyrine (4-AAA, m/z 246.12 ± 0.02) 在廢污水中如何以 LC/ESI-TOF-MS 經三步驟將其精確的定性出來⁽²³⁾。

另一混成串聯質譜技術 Qq-LIT-MS，因其具有高靈敏度，近年來也有實驗室應用 LC/ESI-Qq-LIT-MS 進行廢污水中微量藥物殘留物檢測。Qq-LIT-MS 儀器構造如圖 10 所示。Q1 施加射頻電壓/直流電壓 (RF/DC)，為標準的四極棒質量過濾器，q2 作為碰撞室，Q3 為具有質量選擇軸向射出 (mass-selective axial ejection) 的線性離子阱 (LIT)，亦可施加 RF/DC 作為四極棒質量過濾器。Qq-LIT-MS 有別於一般的 QqQ 質量分析器，其在 Q3 四極棒上為一組線性離子阱，經由施加徑向射頻電壓於四極棒上及軸向直流電壓於出口端離子透鏡 (exit lens)，便可將離子捕捉於 Q3 中，再進行掃描或斷裂/掃描等離子阱操作模式。由於 Q3 從四極棒功能切換至離子阱功能的時間小於 1 毫秒 (1 ms)，因此可在同一個分析裡同時執行 QqQ 及 Q3 離子阱功能之操作模式。Qq-LIT-MS 除了保有一般 QqQ 的掃描功能，如選擇反應偵測模式 (selected-reaction monitoring, SRM)、子離子掃描模式 (product ion scan)、中性丟失掃描 (neutral loss scan) 及母離子掃描模式 (precursor ion scan) 外，亦提供

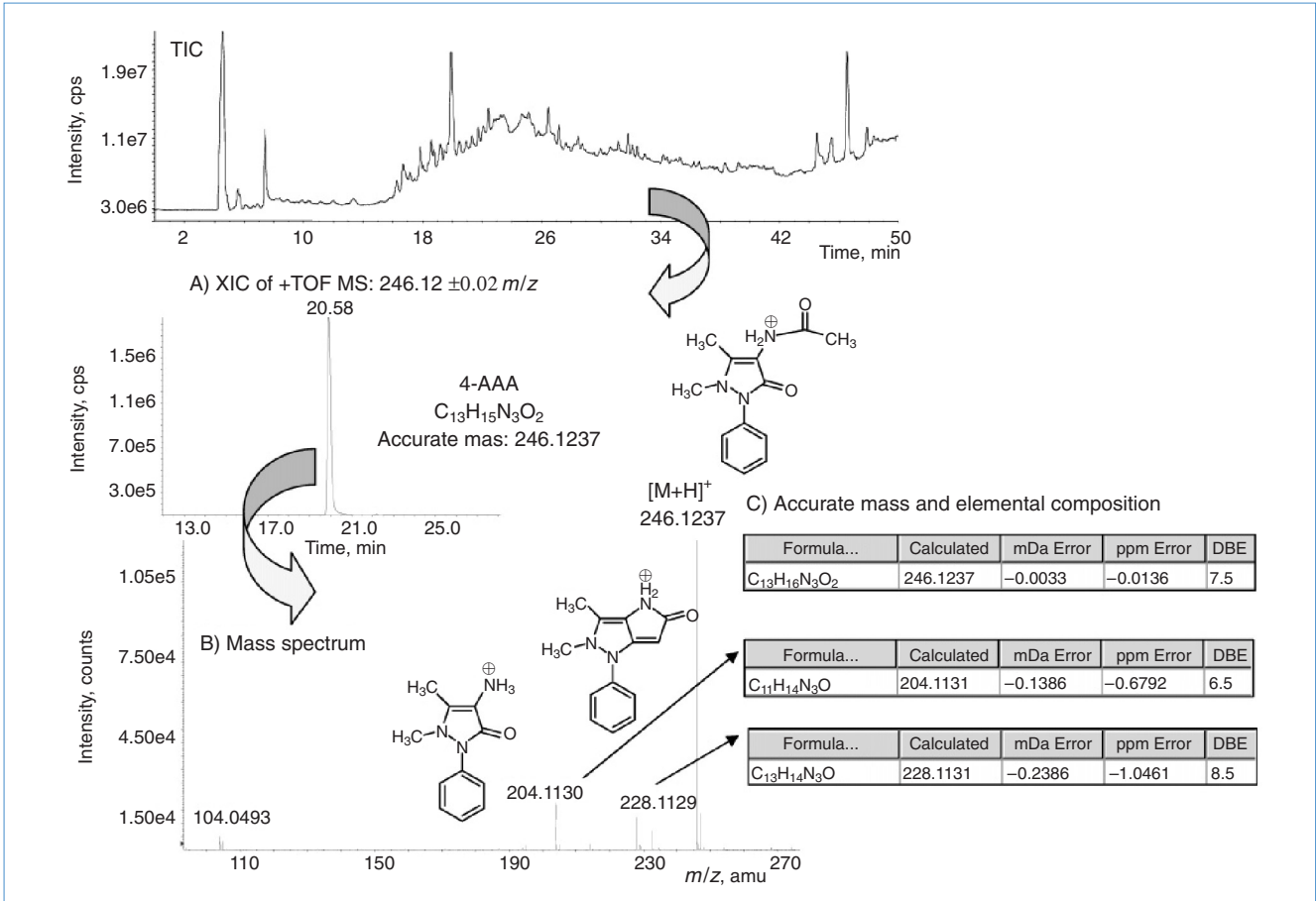


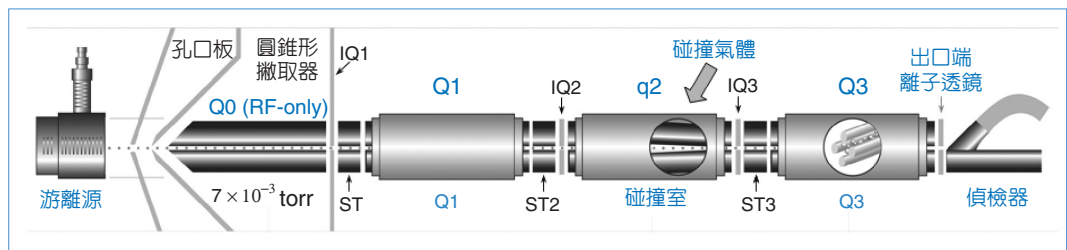
圖 9. 藥物 *N*-acetyl-4-aminoantipyrine (4-AAA, m/z 246.12 ± 0.02) 在廢污水中如何以 LC/ESI-TOF-MS 經三步驟將其精確的定性⁽²³⁾。

混成串聯質譜離子阱的六種功能，如表 5 所示。Qq-LIT-MS 還具有高速的掃描週率 (duty-cycle)，可提供較佳的靈敏度及全質譜圖感度，且在不影響 S/N 下，利用增強子離子掃描模式 (EPI) 可進行分子鑑定，由於具有較高解析力及精確度，在複雜環境中具有較佳的離子選擇能力。

表 6 為 LC/Qq-LIT-MS 在增強子離子掃描 (EPI) 下同時以三個不同位置的裂解電壓進行

MRM 操作設定，以檢測 β -受體阻滯藥物 (β -blockers)⁽²⁵⁾。利用 Qq-LIT-MS 特有的多重掃描模式 information-dependent acquisition (IDA)，此模式結合 EMS 與 EMC (當 Q3 為離子阱功能時) 及 SRM 與中性丟失掃描 (當 Q3 為四極棒功能時)。表 7 為利用多重掃描模式 IDA 技術，檢測 β -受體阻滯藥物的線性範圍、儀器偵測極限與定量極限，在檢測廢污水中殘留的 β -受體阻滯藥物時，其定量結果

圖 10. Qq-LIT-MS 儀器示意圖 (由 Applied Biosystems 公司提供)。



操作模式	Q1	q2	Q3 (LIT)
當 Q3 作為線性離子阱時			
1. 增強 Q3 之一次質譜 (enhanced Q3 single MS, EMS)	RF-only	無碰撞斷裂	捕捉／掃描
2. 增強子離子掃描 (enhanced product ion, EPI)	解析 (固定離子)	斷裂	捕捉／掃描
3. 三次質譜模式 (MS ³)	解析 (固定離子)	斷裂	隔離／斷裂 捕捉 ／掃描
4. 時間延遲斷裂 (time delayed fragmentation, TDF)	解析 (固定離子)	捕捉／無斷裂	斷裂／捕捉 ／掃描
5. 增加 Q3 解析度之一次質譜 (enhanced resolution Q3 single MS, ER)	RF-only	無碰撞斷裂	捕捉／掃描
6. 增強多價電荷 (enhanced multiply charged, EMC)	RF-only	無碰撞斷裂	捕捉／掃描

表 5.
Qq-LIT-MS 混成
串聯質譜技術強
化後的另六種功
能⁽²⁴⁾。

Compounds	R _t (min)	Precursor ion	DP-CE-CXP	MRM1	DP-CE-CXP	MRM2
Atenolol-d ₇ (IS)	3.40	274 [M+H] ⁺	60-20-10	274 > 190		
Atenolol	3.51	267 [M+H] ⁺	60-35-8	267 > 145	60-35-14	267 > 190
Sotalol	3.89	273 [M+H] ⁺	60-25-8	273 > 213	60-25-6	273 > 255
Pindolol	11.84	249 [M+H] ⁺	60-30-8	249 > 116	60-30-14	249 > 88
Timolol	14.52	317 [M+H] ⁺	60-30-20	317 > 262	60-30-6	317 > 44
Metoprolol	14.94	268 [M+H] ⁺	60-35-10	268 > 121	60-35-8	268 > 133
Carazolol	17.42	299 [M+H] ⁺	60-35-8	299 > 116	60-35-2	299 > 122
Propranolol	18.57	260[M+H] ⁺	60-30-8	260 > 116	60-30-10	260 > 183
Betaxolol	18.93	308 [M+H] ⁺	60-40-8	308 > 116	60-40-14	308 > 121

表 6.
LC/Qq-LIT-MS 在
增強子離子掃描
(EPI) 下，同時以
三個不同位置的裂
解電壓進行 MRM
操作設定，以檢測
 β -受體阻滯藥物 (β -
blockers)。

DP, declustering potential; CXP, collision cell exit potential; CE, collision energy; IS, internal standard.

表 7. LC/Qq-LIT-MS 在多重掃描模式 IDA 下檢測 β -受體阻滯藥物的線性範圍、儀器偵測極限與定量極限。

	Linearity (r^2) (0.1 – 200 $\mu\text{g/L}$)	IDL (pg injected)	MDL (ng/L)		MQL (ng/L)	
			Wastewater effluent	Wastewater influent	Wastewater effluent	Wastewater influent
Atenolol	0.9998	2.3	1.5	1.1	5.0	4.0
Sotalol	0.9997	2.7	6.4	6.5	22.0	22.0
Pindolol	0.9994	0.2	0.2	0.4	0.6	1.2
Timolol	1.000	0.4	0.4	0.4	1.4	1.1
Metoprolol	0.9999	2.2	0.5	1.3	1.8	4.3
Carazolol	0.9965	0.6	0.4	0.4	1.3	1.2
Propranolol	0.9985	0.7	0.4	0.5	1.2	1.5
Betaxolol	0.9988	2.0	3.0	3.4	10.0	11.3

雖與 QqQ 表現相當，但在增強子離子掃描模式
下，卻有極好的子離子質譜圖。圖 11 為以 Qq-LIT-
MS 檢測廢污水中殘留的 β -受體阻滯藥物 atenolol
時，在增強子離子掃描模式下，得到清楚的子離子

全質譜圖感度。由於篇幅有限，Qq-TOF-MS 與
Qq-LIT-MS 的基本操作原理及最近在環境檢測上的
應用將另闢文章介紹。

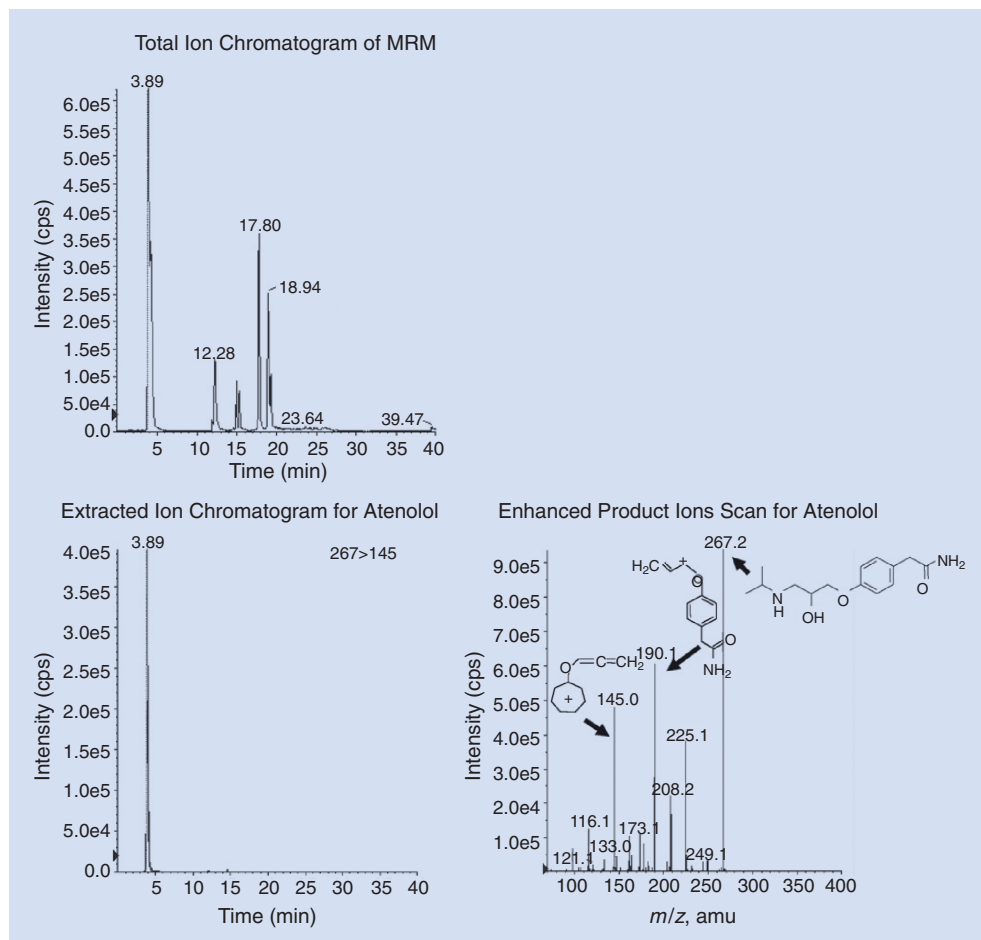


圖 11. 以 Qq-LIT-MS 檢測廢污水中殘留的 β -受體阻滯藥物 atenolol 時，在增強子離子掃描模式下，得到極好的子離子全質譜圖感度⁽²⁵⁾。

四、結論

近年來質譜技術發展迅速，環境中微量的新興污染物檢測方法已快速的被開發及應用。由於環境樣品之基質複雜，慎選適當的樣品前處理方法及質譜游離法是一項重要的研究課題，可有效去除基質干擾。慎選適當質量分析器或以混成串聯質譜技術的使用，亦能提升檢測的靈敏度與降低定量極限。藉由質譜技術的發展與應用可得知環境中污染物的來源、流布及濃度含量，因而可訂定相關法規，以便規範此類污染物在生活中或工業上的使用，或尋找相關替代物以降低其污染性及對環境與人體的危害性，已成為地球永續發展的重要課題之一。環境質譜技術對新興污染物檢測每年都有突破，美國化學會重要期刊 *Analytical Chemistry*，在每年年中的回顧專刊中都有環境質譜技術與水環境檢測的最新回顧文章，如參考文獻 26 與 27 所示。鼓勵有興趣

的讀者自行參考。期望藉由此類資訊的提供，以達環境的保護，及提升人類生活品質與健康。

參考文獻

1. 鍾尹如, 丁望賢, *化學*, **63** (3), 343 (2005).
2. 多溴二苯醚的檢測方法—氣相層析高解析質譜法 (NIEA M802.00B), 環保署環檢所 (2007).
3. Y. J. Jhong and W. H. Ding, *J. Chinese Chem. Soc.*, **55**, 335 (2008).
4. A. Covaci, S. Voorspoels S, and J. de Boer, *Environ. Int.*, **29**, 735 (2003)
5. Y. J. Jhong and W. H. Ding, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, **21**, 4158 (2007).
6. 郭瀚文, 丁望賢, *科儀新知*, **26** (2), 81 (2004).
7. J. F. Focant, A. Sjodin, W. E. Turner, and D. G. Patterson Jr., *Anal. Chem.*, **76**, 6313 (2004).
8. S. Morris, P. Bersuder, C. R. Allchin, B. Zegers, J. P. Boon, P. E. G. Leonards, and J. Boer, *Trends Anal. Chem.*, **25**, 343 (2006).
9. K. Janak, A. Covaci, S. Voorspoels, and G. Becher, *Environ.*

- Sci. Technol.*, **39**, 1987 (2005).
10. B. Boulanger, J. D. Vargo, J. L. Schnoor, and K. C. Hornbuckle, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5524 (2005).
 11. Z. Kuklennyik, J. A. Reich, J. S. Tully, L. L. Needham, and A. M. Calafat, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3698 (2004).
 12. M. M. Schultz, D. F. Barofsky, and J. A. Field, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 289 (2006).
 13. C. L. Tseng, L. L. Liu, C. M. Chen, and W. H. Ding, *J. Chromatogr. A*, **1105**, 119 (2006).
 14. W. M. Henderson, E. J. Weber, S. E. Duirk, J. W. Washington, and M. A. Smith, *J. Chromatogr. B*, **846**, 155 (2007).
 15. US-EPA Method 331.0, *Determination of Perchlorate in Drinking Water by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Mass Spectrometry (LC/ESI/MS)* (2005).
 16. C. Baird and M. Cann, *Environmental Chemistry*, 4th ed. New York, W. H. Freeman, 518 (2008).
 17. S. Wang, W. Huang, G. Z. Fang, Y. Zhang, and H. Qiao, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **88**, 1, (2008)
 18. S. Gonzalez, M. Petrovic, and D. Barcelo, *Trends Anal. Chem.*, **26**, 116 (2007).
 19. H. C. Chen, H. W. Kuo, and W. H. Ding, *Chemosphere*, **74**, 508 (2009).
 20. A. Dhawan, J. S. Taurozzi, A. K. Pandey, W. Shan, S. M. Miller, S. A. Hashsham, and V. V. Tarabara, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7394 (2006).
 21. C. W. Isaacson, C. Y. Usenko, R. L. Tanguay, and J. A. Field, *Anal. Chem.*, **79**, 9091 (2007).
 22. M. Petrovic, M. Gros, and D. Barcelo, *J. Chromatogr. A*, **1124**, 68 (2006).
 23. M. J. M. Bueno, A. Aguera, M. J. Gomez, M. D. Hernando, J. F. Garcia-Reyes, and A. R. Fernandez-Alba, *Anal. Chem.*, **79**, 9372 (2007).
 24. G. Hopfgartner, E. Varesio, V. Tschappat, C. Grivet, E. Bourgogne, and L. A. Leuthold, *J. Mass Spectrom.*, **39**, 845 (2004).
 25. M. Gros, T. M. Pizzolato, M. Petrovic, M. J. Lopez de Alda, and D. Barcelo, *J. Chromatogr. A*, **1189**, 374 (2008).
 26. S. D. Richardson, *Anal. Chem.*, **79**, 4295 (2007).
 27. S. D. Richardson, *Anal. Chem.*, **80**, 4373 (2008).
-

- 丁望賢先生為美國紐約州立大學奧爾巴尼分校化學博士，現任國立中央大學化學系教授。
- 陳鑫昌先生為國立中央大學化學博士，現任國立中央大學博士後研究員。
- Wang-Hsien Ding received his Ph.D. in chemistry from the State University of New York at Albany, USA. He is currently a professor in the Department of Chemistry at National Central University.
- Hsin-Chang Chen received his Ph.D. in chemistry from National Central University. He is currently a postdoctoral in National Central University.