

# 利用固相萃取技術及高效液相層析串聯質譜儀檢測水中 2-甲氧基-1-丙醇

## Analysis of 2-Methoxy-1-Propanol in Water by Solid Phase Extraction Technology and High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometer

林淑芬 組長/正修科技大學環境毒物與新興污染物研究中心

賴昱劭 檢測員/正修科技大學環境毒物與新興污染物研究中心

2-甲氧基-1-丙醇為丙二醇甲醚合成時所產生的副產物，該物質會影響成人及胎兒的健康。在政府機關訂定排放規範的同時，檢驗機構亦須有能力檢出環境中的 2-甲氧基-1-丙醇並加以定量。但由於該物質之特性，其檢測方法於國內外的文獻並不多，相關研究也寥寥無幾。本文將提供一種穩定檢測方法利用固相萃取技術及高效液相層析串聯質譜儀來定量水中 2-甲氧基-1-丙醇。

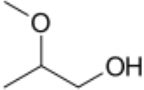
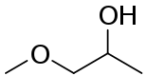
電子半導體產業製成產物時同時也伴隨著一些副產物的誕生，該產業越來越發達，其產量也慢慢在提高，若該產物或副產物對人體或環境有危害時，則會造成重大的影響。2-甲氧基-1-丙醇為丙二醇甲醚合成時所產生的副產物，根據 GHS 危險說明中，該物質具有部分物理危害及健康危害，最嚴重會造成眼睛損害或可能會影響未出生胎兒。為避免此物質汙染環境使得人們暴露於危害物質中，政府機關訂出規範，規定事業汙水排放標準，放流水其所含之汙染物必須低於排放標準才可排放。本中心在對 2-甲氧基-1-丙醇進行檢測方法研究開發時發現，該物質於國內外的文獻相當稀少，且絕大部分的文獻都是建議各檢驗單位利用氣相層析質譜儀進行檢測，但其驗證結果方法回收率都不太理想，僅有 30~40%。因此在執行的時候我們將開發重心擺在液相層析串聯質譜儀上，想藉由液相層析串聯質譜儀的分離能力及高鑑別度等優點，將 2-甲氧基-1-丙醇穩定且準確分析定量。

開發初期研究人員以直測法為目標進行測試，目的在於想去掉繁瑣的前處理程序以及避免前處理過程中造成的待測物損失；其步驟即將水樣高速離心後取上清液過濾，將該檢液直接注入機台中分析；但因該物質的特性，使得該物質於液相層析串聯質譜儀的感度並不理想，如水樣中同時存在其他和 2-甲氧基-1-丙醇類似的有機物時，將會抑制 2-甲氧基-1-丙醇之離子表現，使得其離子感度更加貧弱，幸好利用層析管柱將水樣中各化合物分離後，使其在不同時間點進入質譜儀中，在偵測器中彼此之間不互相干擾，讓整個方法的過程及結果不錯，也能夠穩定的定量分析。隨著法規的制定，其允許排放濃度訂出後，我們必須將方法的偵測極限下修以配合法規管制，但下修後該化合物於液

相層析串聯質譜儀感度較差的缺點則又顯現出來；因此我們必須注入大體積的檢體及使用高階的質譜儀來進行分析方能達到法規要求；但同時也會衍生出其他問題，當提高注入量時需同時考慮到管柱負載量、基質影響變大及機台汙染等問題，另外一般檢驗單位不一定有能力能夠使用高階質譜儀進行檢測使得設備受到限制。

本文將提供一種固相萃取方法將水樣淨化並濃縮後注入高效液相層析串聯質譜儀分析的方法，此方法能夠穩定且精確地將 2-甲氧基-1-丙醇分析定量。

表一 2-甲氧基-1-丙醇及丙二醇甲醚

名稱	簡稱	CAS	M.W	結構式
2-Methoxy-1-propanol	2M1P	1589-47-5	90.12	
Propylene Glycol Monomethyl Ether	PGME	107-98-2	90.12	

## 1. 方法

- a) 試劑及標準品  
2-甲氧基-1-丙醇採購自 Sigma、ALFA、PS、CIL 公司的標準品(表一)。試劑水應不含待測物的去離子水，其電阻應大於 18MΩ-cm。殘量級甲醇(CH<sub>3</sub>OH)。丙酮(Acetone)需 HPLC 級、LC/MS 級或更高純度。正己烷需 HPLC 級、LC/MS 級或更高純度。甲酸 Formic acid: GR 級或更高純度。內部自行配製 0.5%甲酸異丙醇及 0.5%甲酸甲醇。固相萃尿管 Waters Sep-Pak AC2 400 mg 活性碳。
- b) 檢量線製備  
秤取 10 mg 2-甲氧基-1-丙醇標準品於 10 mL 定量瓶中，以甲醇定容至刻線，即為 1000 ppm 2-甲氧基-1-丙醇標準溶液；吸取 2-甲氧基-1-丙醇標準溶液(1000 ppm) 0.1 mL 於 10 mL 定量瓶中，以甲醇定容至刻線，即為 10 ppm 2-甲氧基-1-丙醇標準溶液；臨用時以 0.1%甲酸水溶液為基質配置成檢量線，範圍為 50~1000 ppb。
- c) 前處理  
將樣品調整 pH 至 6~8。水樣中如果含有微粒或是不明混合物時，需經過濾紙過濾去除懸浮微粒。將固相萃尿管 Waters Sep-Pak AC2 400 mg 分別以 6 mL 0.5%甲酸異丙醇及 6 mL 0.5%甲酸甲醇流洗一次，再用 6 mL 試劑水平衡。取 200 mL 水樣流經固相萃尿管柱(1 滴/秒)。用 6 mL 試劑水清洗固相萃尿管柱，負壓抽乾 5 分鐘，此處不得抽乾太久；再用 6 mL 正己烷清洗固相萃尿管柱，抽乾 5 分鐘，此處不得抽乾太久。固相萃尿管柱以 5 mL 0.5%甲酸甲醇沖提一次，收集沖提液，以 0.5%甲酸甲醇定容到 5 mL。取 0.1 mL 沖提液加入 0.9mL 0.1%甲酸水溶液，定容至 1 mL，混合均勻。經高速

離心過濾。取濾液以高效液相層析串聯式質譜儀分析。  
流程見附件一。

d) 層析條件

分析管柱為 Agilent Eclipse Plus-C18(100 × 4.6 mm，粒徑 3.5 μm)，管柱溫控設定 40°C，流動相 A: 0.1% 甲酸水溶液、流動相 B: 0.1% 甲酸甲醇溶液。注入量: 30 μL。0-4 分鐘 100 A 到 85 A；4-10 分鐘 85 A 到 0 A；10-11 分鐘 0 A 到 100 A；維持 100 A 9 分鐘。

e) 離子源及質譜條件

採用正離子電灑游離法模式(ESI+)，Source 溫度為 250°C，使用多重反應監測模式(Multiple Reaction Monitoring mode, MRM)；2-甲氧基-1-丙醇的母離子為 91，子離子為 59 及 31。

## 2. 測試及討論

為了追求更低的方法偵測極限，在開發的過程中，我們嘗試將實驗中的沖提液進行濃縮或是將更大體積的檢液直接注射入機台分析。

a) 我們將沖提液進行吹氮濃縮，嘗試將 5 mL 沖提液濃縮至 1 mL，但由於 2-甲氧基-1-丙醇分子量較小(M.W 90)，且沸點較低，在吹氮濃縮的時候部分 2-甲氧基-1-丙醇會隨著溶劑揮發一起損失，測試結果僅有 50~60% 的回收率；雖然濃縮過後確實成功將方法偵測極限往下修，但同時也造成了回收率低的缺點。

b) 我們將更大體積的檢液(0.1 mL 以上) 直接注射入機台分析，試圖直接將感度往上拉；測試結果雖然有把感度提高，但層析圖也變形了，因管柱可能無法承載如此高的檢體量，另外注入量提高的同時也一同提高了基質的影響，而高極性的化合物對於基質的變化又更加敏感。

因此我們最終決定將水樣濃縮後再用水溶液當基質稀釋，雖然此做法會使得濃縮倍數不高，但能有效且穩定的將檢體濃縮，回收率表現良好，還能將檢體基質穩定在含高比例的水中，讓整個層析圖譜能良好呈現。

## 3. 結果

a) 檢量線

檢量線分析結果顯示在 50~1000 ppb 的範圍內，2-甲氧基-1-丙醇有良好的線性關係，其標準曲線  $R^2 > 0.995$ ，如圖一；且其 50 ppb 之噪訊比  $> 3$ ，在儀器端能清楚看見一個明顯且完整的波峰，如圖二。

b) 方法定量極限

我們將 200 mL 的水樣濃縮成 5 mL 後，再稀釋 10 倍，而機台的定量極限為 50 ppb，所以方法的定量極限為 12.5 ppb。

c) 回收率

我們將不同的真實水樣添加 100 ppb 的標準品後進行前處理並分析定量，收集其數據並計算回收率，整理後發現其回收率落在 91.72~104.57 之間，呈現高回收率且穩定的狀態。表二。

## 4. 結論

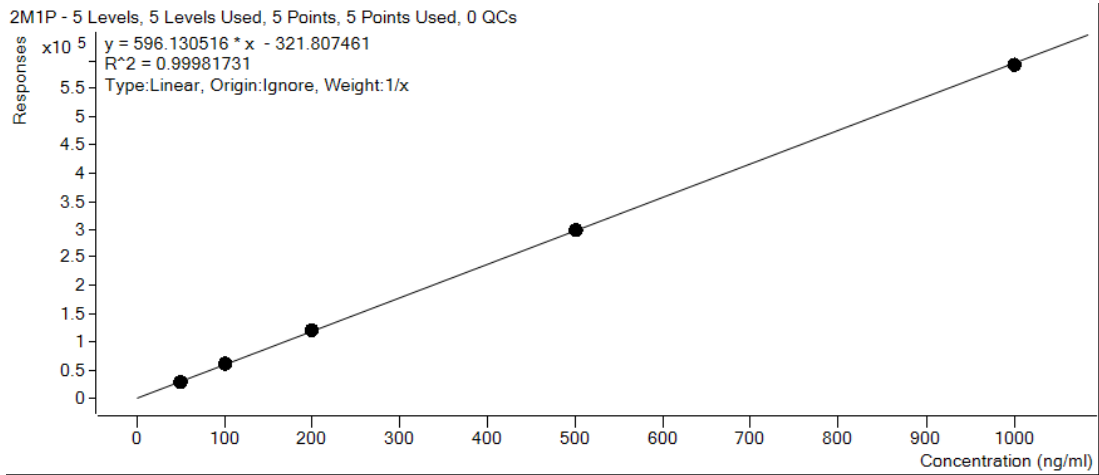
溶劑類的污染物通常都會使用氣相層析儀等儀器來檢測，國內外文獻或公告方法也都是建議以氣相層析儀分析，但其測試及檢測結果皆顯示其回收率並不理想，且前處理過程較繁雜及使用太多溶劑去萃取。

因此本文提供一種較為簡易的前處理步驟，利用固相萃取技術將水樣濃縮後搭配高效液相層析串聯質譜儀進行分析。此方法不僅使用的溶劑較少，並成功地將 2-甲氧基-1-丙醇分析，能準確定量放流水中含有 12.5 ppb 的 2-甲氧基-1-丙醇，回收率範圍落在 91.72%~104.57%之間，而重複性範圍落在 0.43%~4.05%之間，在達到精確定量的同時還能有高回收率及高穩定度的優勢。未來若能在濃縮倍數上在往上提升或是在去除基質干擾的部分再加強，就能再將此方法的定量極限再往更低的濃度去探討。

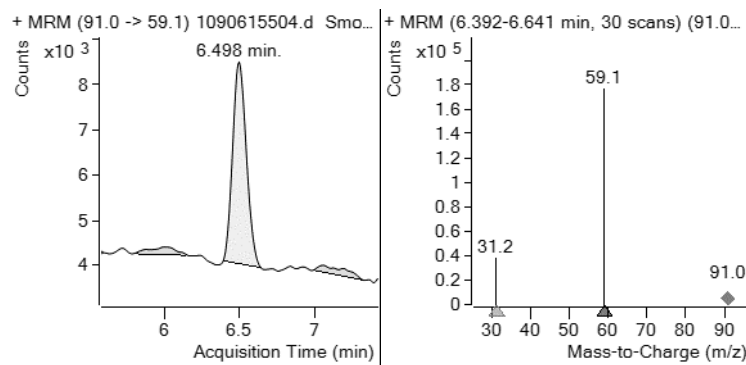
審稿者：黃建二 博士/正修科技大學環境毒物與新興污染物研究中心

### 參考文獻

- Dow Chem Co; The Glycol Ethers Handbook Midland, MI: Dow Chem Co pp. 97 (1990)
- Bosen SF et al; Ullmann's Encycl Indust Chem. 5th ed. Gerhartz W, ed. Deerfield Beach, FL: VCH Pub A3: 24 (1985)
- Lewis RJ Sr, ed; Hawley's Condensed Chemical Dictionary. 13th ed. NY, NY: John Wiley & Sons, Inc. p. 934 (1997)
- 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。
- 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。



圖一 2-甲氧基-1-丙醇標準曲線



圖二 2-甲氧基-1-丙醇(50 ppb)層析圖譜及其離子對

表二 2-甲氧基-1-丙醇真實樣品添加回收率

樣品名稱	添加濃度(ppb)	分析濃度	回收率(%)	重複性(%)
B1090410C	200	183.43	91.72	1.18
B1090507A	200	183.48	91.74	1.57
B1090512D	200	209.14	104.57	2.06
B1090604B	200	201.58	100.79	4.05
B1090610N	200	195.44	97.72	0.43