

空氣中多氯聯苯等有機化合物檢測方法—氣相層析串聯式質譜儀法

中華民國 110 年 10 月 5 日環署授檢字第 1101005200 號

自公告日生效

NIEA A816.10B

一、方法概要

空氣中多氯聯苯等有機化合物使用高量採樣器以適當流率採集空氣中多氯聯苯等有機化合物於石英纖維濾紙及吸附劑上，樣品經萃取濃縮後，以氣相層析串聯式質譜儀(Gas chromatograph/tandem mass spectrometer, GC/MS/MS)進行分析。

二、適用範圍

本方法適用於空氣中多氯聯苯（註 1）及六氯苯之採樣分析。

三、干擾

- （一）溶劑之純度對樣品之淨化效率影響極大，故溶劑應使用殘量級，或經適當蒸餾後再使用。
- （二）高濃度與低濃度樣品接續分析時將有交互污染之虞（註 2）。

四、設備與材料

（一）採樣裝置

1. 高量採樣器（如圖一）：須有調整閥可控制採樣流率，在裝妥濾紙及採樣套筒後，可以 0.112 m³/min 至 0.142 m³/min 的流量抽引（註 3）。
2. 採樣套筒：玻璃材質之套筒，用以置放吸附劑，如圖二。
3. 濾紙：不含膠合劑(Bindless)之石英纖維濾紙或同級品。
4. 小孔校正器：可提供高量採樣器作多點校正用。
5. 樣品攜帶罐（非必需品）：用來攜帶及保護玻璃套筒。
6. 鋁箔：使用前須以正己烷淋洗。

（二）前處理設備

1. 索氏萃取裝置，包含以下項目：
 - (1) 索氏萃取管：硼矽玻璃材質。
 - (2) 冷凝管。
 - (3) 玻璃血清瓶：褐色玻璃，0.5 L 至 1 L，附鐵氟龍內墊之螺

旋蓋。

(4) 圓底燒瓶：硼矽玻璃材質，500 mL、250 mL。

(5) 洗瓶：鐵氟龍材質。

(6) 鐵氟龍沸石。

(7) 丟棄式玻璃滴管

2. 分析天平：可精稱至 0.1 mg。

3. 氮氣吹除裝置。

4. 濃縮裝置：可使用 K-D(Kuderna-Danish)濃縮裝置、減壓濃縮裝置、加熱減壓吹氮濃縮定量裝置、振盪減壓濃縮裝置、離心減壓濃縮裝置；或其他相似功能之裝置。

5. 烘箱：溫度須達 400 °C 以上。

6. 乾燥器(Desiccator)：乾燥濾紙用。

7. 真空烘箱：乾燥 XAD-2 樹脂用。

8. 玻璃棉：使用市售已清洗之產品或以二氯甲烷浸泡三次後，於 110 °C 烘乾，儲存於經二氯甲烷淋洗之附鐵氟龍內襯瓶蓋玻璃瓶。

(三) 分析設備

氣相層析串聯式質譜儀：

1. 氣相層析儀：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. 分離管柱：長 30 m，內徑 0.25 mm，膜厚 0.25 μm 之 InertCap 5MS/Sil 毛細管柱或其他具相同分離效果者。

3. 串聯式質譜儀：四極柱質譜解析度設定須等於或優於單位質量解析度（能夠分離 1 個質量單位差異的 2 支質譜峰）。

五、試劑

(一) 吸附劑：XAD-2 樹脂，使用市售經二氯甲烷淋洗之產品或依下列步驟清洗：

1. 清洗：可用索氏萃取裝置進行，將吸附劑移入萃接管中，所有萃接管須有粗孔玻璃濾板以承接萃取之吸附劑，並以玻璃棉蓋在上面，避免吸附劑在溶劑中浮起。以溶劑進行萃取時每小時至少迴流 4 次以上，順序如下：

溶劑	步驟
試劑水	起始淋洗：放樹脂於燒杯中以試劑水淋洗一次，棄置試劑水。再加滿試劑水，浸泡過夜，棄置試劑水。
試劑水	以試劑水萃取 8 小時
甲醇	萃取 22 小時
二氯甲烷	萃取 22 小時

2. 乾燥：從索氏萃取裝置中取出吸附劑置於真空烘箱，並連接高純度氮氣、在室溫下乾燥 2 小時至 4 小時（直至無溶劑）。
3. 儲存：清洗後之吸附劑，儲存於附鐵氟龍內襯瓶蓋之廣口棕色玻璃容器並於 28 天內使用。如購買已清洗之吸附劑，於開封後 28 天內使用，使用前於室溫下保存。

(二) 丙酮：殘量級。

(三) 二氯甲烷：殘量級。

(四) 正己烷：殘量級。

(五) 氮氣(N₂)：純度 99.99 % 以上。

(六) 氦氣(He)：純度 99.9995 % 以上。

(七) 標準溶液：可用高純度標準品配製或市售具可追溯濃度證明文件之溶液，其中多氯聯苯標準溶液物種如表一。

(八) 檢量線確認溶液：取與檢量線不同來源之儲備標準溶液，配製接近檢量線中點濃度之標準品確認檢量線。

(九) 檢量線查核溶液：配製接近檢量線中點濃度之標準品查核檢量線。

(十) 內標準品溶液：

1. 建議使用表二所列之內標準品，或依檢測項目選擇適當內標準品。
2. 以二氯甲烷或適當溶劑將內標準品配製為 200 µg/mL，使用前稀釋為 5 µg/mL（建議濃度值），檢量線標準溶液及樣品於上機前，每 1 mL 樣品加入 10 µL，濃度相當於 50 ng/mL（建議添加量）內標準品溶液。此內標準品溶液應儲存於 -10 °C 以下溫度。此內標準品溶液亦可購買市售已配製完成之溶液。

- (十一) 擬似標準品溶液：建議使用表二所列之擬似標準品。以丙酮或適當溶劑配製擬似標準品添加溶液，添加適量體積於樣品中，使其中每一擬似標準品濃度相當於 50 ng/mL（建議配製濃度）。
- (十二) 查核樣品分析溶液：與配製擬似標準品溶液相同，配製濃度可計算空白樣品經萃取、濃縮步驟後，所需空白萃取液中查核分析待測物之適當濃度為宜。

六、採樣與保存

(一) 採樣材料製備

1. 採樣頭構造（如圖三）

採樣頭包含濾紙支撐架與吸附筒。

2. 石英纖維濾紙製備

(1) 濾紙使用前以 400 °C 以上加熱至少 5 小時。

(2) 將濾紙放置於乾淨容器中，或者放置於採樣頭中一併攜帶至現場。

3. XAD-2 吸附劑製備

(1) 安置鎳網或不鏽鋼網（孔隙大小 200 mesh）於已用正己烷預洗過之玻璃套筒，以支撐 XAD-2 樹脂（註 4）。

(2) 取約 30 g 經洗淨之 XAD-2 樹脂放置於玻璃套筒內，約 5 cm 厚度。

(3) 玻璃套筒開口以鐵氟龍蓋子蓋妥，再以正己烷淋洗過之鋁箔紙包裹，置於已標示之樣品攜帶罐中密封。組裝之採樣套筒在密封狀態下可保存達 30 天。

(4) 每批組裝的採樣套筒中至少有一個做為實驗室空白分析，分析過程如同七、步驟（二）。

(二) 採樣系統校正

1. 小孔校正器之校正

小孔校正器使用前須以羅德斯錶(Roots meter)校正流率（如圖四），若無損壞，則每年進行校正一次。五片多孔擋板可使小孔改變流率，而得到小孔校正曲線（亦可利用羅德斯錶直接調整流率取代多孔擋板）。校正步驟如下所述：

(1) 在小孔校正紀錄表（如表三）上記錄室溫 $T_a(^{\circ}\text{C})$ 和氣壓計壓力 $P_1(\text{mmHg})$ 。

- (2)組裝小孔校正器裝置（圖四）。
- (3)執行系統測漏：夾住兩條壓差計管線及塞住小孔後，啟動高流率馬達並注意羅德斯錶讀值，若讀數改變，即系統有洩漏，校正前需排除洩漏的問題；若讀數不變，關掉馬達鬆開小孔和壓差管線夾。
- (4)在小孔和濾紙支撐架之間裝上五孔擋板。
- (5)逆時針轉動壓差計管線連接頭一圈，確定全部連接管打開。
- (6)輕拍或搖動去除管中氣泡和管壁上液體（若水柱壓差計需加水，移除管線連接頭加入清潔水）。滑動兩壓差計刻度尺使管中液體中點底（或頂）部至 0 位置。
- (7)啟動高流率馬達運轉 5 分鐘使馬達碳刷平順，然後關掉馬達。確認壓差計歸零，並重新啟動馬達。
- (8)利用羅德斯錶的數字型體積刻度與碼表，記錄通過羅德斯錶之體積及時間。
- (9)同時記錄小孔-水柱壓差計(ΔH)和羅德斯錶-水銀壓差計(ΔP)之讀數在小孔校正紀錄表（表三）上（ ΔH 、 ΔP 是壓差計兩管柱之高度差）。
- (10)關掉高流率馬達。
- (11)以七孔擋板置換五孔擋板。
- (12)重複六、（二）1（3）至六、（二）1（11）之步驟。
- (13)繼續對不同擋板（10孔、13孔、18孔）重複六、（二）1（3）至六、（二）1（11）之步驟，記錄所有結果於小孔校正紀錄表（表三）。
- (14)計算標準體積並記錄在小孔校正紀錄表：

$$V_{\text{std}} = V_m \left(\frac{P_1 - \Delta P}{P_{\text{std}}} \right) \left(\frac{T_{\text{std}}}{T_a + 273} \right)$$

其中 $V_{\text{std}} =$ 標準體積(Nm^3)

$V_m =$ 羅德斯錶測得體積(m^3)

$P_1 =$ 校正時大氣壓力(mmHg)

$\Delta P =$ 入口處至體積計之壓差(mmHg)

$P_{\text{std}} = 760 \text{ mmHg}$

$T_a =$ 校正時周界溫度($^{\circ}\text{C}$)

$T_{std} = \text{標準溫度}(298 \text{ K})$

(15)於小孔校正紀錄表上記錄標準體積(V_{std})

(16)以下式計算羅德斯錶標準流率：

$$Q_{std} = \frac{V_{std}}{\theta}$$

其中 $Q_{std} = \text{標準體積流率}(\text{Nm}^3/\text{min})$

$\theta = \text{經過時間}(\text{min})$

(17)記錄標準流率至最接近的 $0.01 \text{ m}^3/\text{min}$ 。

(18)對每個標準流率計算 $[\Delta H(P_1/P_{std})(298/[T_a+273])]^{1/2}$ 並記錄之。

(19)以 $[\Delta H(P_1/P_{std})(298/[T_1+273])]^{1/2}$ (Y 軸) 和標準流率 Q_{std} (X 軸) 值製圖，畫出最佳迴歸線，並計算出斜率 (M1)、截距(B1)及相關係數(CC1)。(此圖即為現場決定標準流率用)

2.高量採樣器多點校正

(1)採樣器流率可由文氏流率閥/壓差錶組裝測量，架設採樣系統如圖五。高量採樣器須每季用小孔校正器進行一次多點校正，採樣前後則需依六、(二)3.進行單點校正。

(2)多點校正前，將空的玻璃套筒放入採樣頭，開啟馬達，流率控制閥全開，調整馬達電壓器使壓差錶顯示至 110 % 預測流率。馬達暖機十分鐘後調整流率控制閥至預測流率，關掉採樣器並記錄周界空氣溫度和大氣壓力於多點校正紀錄表(如表四)。

(3)將小孔校正器與採樣頭串接固定，並用管線將小孔校正器與水柱壓差計連接(如圖五)，將壓差錶與水柱壓差計調整歸零。

(4)進行測漏試驗，使用橡皮塞或膠帶等將小孔開口封住，並將水柱壓差計之壓力孔封住，啟動採樣器馬達。(測漏不要抽太久，避免造成採樣器的磨損)無洩漏時壓差錶讀值應小於 1 英吋水柱。

(5)測漏試驗結束後，關掉採樣器馬達並將小孔開口與水柱壓差計封口取下，恢復校正狀態。

(6)將流率控制閥轉到全開位置並啟動採樣器，調整流率控制閥使壓差錶約為 70 英吋水柱。待壓差錶和水柱壓差計讀

數穩定後，記錄其讀值。將水柱壓差計讀值記錄在多點校正紀錄表的 Y1，壓差錶讀值記錄在 Y2。

(7)依序調整流率控制閥使壓差錶為 60 英吋水柱、50 英吋水柱、40 英吋水柱、30 英吋水柱、20 英吋水柱、10 英吋水柱。

(8)調整馬達電壓器至最大，調整流率控制閥至全開，觀察壓差錶讀值至少為 100 英吋水柱，關掉採樣器，再次確認壓差錶是否歸零。

(9)使用下列方程式來計算小孔校正器之每一個校正值：

$$\sqrt{\Delta H \left(\frac{P_a}{760} \right) \left[\frac{298}{T_a + 273} \right]}$$

其中 ΔH = 小孔校正器水柱壓差值(in H₂O)

P_a = 小孔校正時的大氣壓力(mmHg)

T_a = 校正時的溫度(°C)

(10)使用小孔校正器校正證明中的流率(Q_{std})當成“X”軸和計算出來的數值當成“Y”軸，做成線性迴歸分析，得到小孔校正器的相關係數(CC1)、截距(B1)和斜率(M1)，並將數值記錄在多點校正紀錄表中。

(11)利用下列方程式，可計算出每一小孔水柱壓差計讀值對應的小孔水柱壓差計校正值(Y3)：

$$Y3 = [Y1 (P_a / 760) (298 / \{T_a + 273\})]^{1/2}$$

P_a = 多點校正時現場的大氣壓力(mmHg)

(12)利用下列方程式來計算採樣器壓差錶的校正值(Y4)

$$Y4 = [Y2 (P_a / 760) (298 / \{T_a + 273\})]^{1/2}$$

(13)利用下列方程式來計算小孔流率(X1，scmm)

$$X1 = \frac{Y3 - B1}{M1}$$

(14)利用 X1 當作 X 軸和 Y4 當作 Y 軸，進行線性迴歸，記錄相關係數(CC2)、截距(B2)及斜率(M2)在多點校正紀錄表中。

(15)利用下列方程式來計算預設定流率的壓差值(Set point, SP)

$$SP = [(760)/(P_a)]([T_a + 273]/298)[M2 \times (\text{預設定流量}) + B2]^2$$

其中： P_a = 預估的大氣壓力，mmHg

T_a = 預估的大氣溫度，°C

$M2$ = 所計算迴歸線的斜率

$B2$ = 所計算迴歸線的截距

(16) 在採樣過程中，利用下列方程式將所觀察到的壓差錶讀值換算成流率。

$$Y5 = \left(\frac{\text{平均錶式壓差計讀值}(\Delta M)}{(T_a + 273) \left(\frac{298}{760} \right)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$X2 = \frac{Y5 - B2}{M2}$$

其中：

$Y5$ = 修正的壓差錶讀值

$X2$ = 最初計算的流率，scmm

(17) 使用小孔校正器來計算通過採樣器流率的採樣系統校正相關性圖例如圖六。

3. 高量採樣系統之單點檢查

(1) 單點檢查的時機為

- A. 每次採樣開始前。
- B. 每次採樣結束後。如果採樣器沒有移動時，採樣結束後的檢查可以取代下一次採樣開始前的檢查。
- C. 採樣器移動後進行採樣前。

(2) 單點查核前，將小孔校正器與採樣頭串接固定，用管線將小孔校正器與水柱壓差計連接。滑動水柱壓差計刻度尺使管中液體切齊至 0 位置。

(3) 將空玻璃套筒放入採樣頭並封妥盲板，開啟馬達後流率控制閥全開，進行測漏（參閱六、(二) 2. (4)及(5)），壓差錶讀值須小於 1 英吋水柱。關掉馬達，拆掉盲板，調整流率控制閥至預測流率，接著暖機 10 分鐘。

(4) 記錄水柱壓差計讀值 ΔH （英吋水柱）與壓差錶讀值

ΔM (英吋水柱) 於現場採樣單點查核紀錄表。

- (5) 記錄周界溫度和大氣壓力於現場採樣單點查核紀錄表 (表五)。
- (6) 依建立之流率校正曲線計算 Q_{Hs} 及 Q_{Ms} 值 (參閱六、(二) 2.)。
- (7) 此流率必須在採樣器的設定點 $\pm 10\%$ 以內, 如果不符合須重新作多點校正。
- (8) 移去小孔校正器和採樣頭。

(三) 採樣

1. 一般規定

- (1) 採樣器必須放在沒有障礙的區域, 至少離任何障礙物 2 m 以上。排氣口需拉到下風處避免空氣迴流到採樣頭。
- (2) 當採樣器移至不同地點時, 所有樣品接觸的區域都需要再清潔, 用裝於鐵氟龍洗瓶中的正己烷淋洗採樣頭 3 次以上, 待溶劑蒸發後才可進行採樣套筒之製備。

2. 採樣頭之製備

- (1) 鬆開洗淨之採樣頭下部從攜帶罐中取出採樣套筒並置於採樣頭下部。
- (2) 將經烘乾之乾淨石英纖維濾紙置於濾紙固定器頂端, 並將濾紙固定環放在濾紙上, 再將採樣頭組裝緊密後, 使用鋁箔紙封住採樣頭的末端, 以避免半揮發性物質於運送到採樣現場前, 由末端擴散至樣品中。
- (3) 以妥善之容器將上述準備好之採樣頭攜至採樣器旁邊。

3. 樣品收集

- (1) 將流率控制閥全開, 啟動馬達暖機 5 分鐘。
- (2) 採樣系統組裝完成後, 先執行測漏及單點流率檢查 (參閱六、(二) 3.)。
- (3) 檢查採樣器壓差錶歸零, 記錄周界溫度、大氣壓力等資訊於現場採樣紀錄表上 (表六)。將採樣頭與採樣器連接後, 開啟採樣器進行測漏, 測漏通過後關掉採樣器, 取下盲板。
- (4) 將採樣頭移出採樣器, 此為現場空白樣品。用裝於鐵氟龍洗瓶中的正己烷淋洗所有樣品接觸的區域, 等正己烷完全揮發後才可進行下一個採樣套筒之組裝。

- (5) 採樣開始 5 分鐘後觀察流率是否穩定，並記錄壓差錶讀值、周界溫度及大氣壓力於現場採樣紀錄表上，另外於採樣停止前 5 分鐘記錄壓差錶讀值、周界溫度及大氣壓力於現場採樣紀錄表上，並計算採樣流率。
- (6) 採樣期間採樣流率均須落在所設定之採樣流率的 $\pm 10\%$ 以內。

4. 樣品回收

- (1) 採樣結束時關閉電源，取出含濾紙和採樣套筒之採樣頭至潔淨區域。
- (2) 由採樣頭下部取出採樣套筒並以鋁箔包裹，並避免 XAD-2 套筒水平放置，減少污染與吸附劑外溢。
- (3) 使用乾淨鐵氟龍鑷子自採樣頭上部取出濾紙。
- (4) 樣品濾紙可個別置於適當之攜行盒，或朝內對摺數次置於玻璃套筒之頂端。
- (5) 前後蓋上鐵氟龍蓋子，以鋁箔紙包裹樣品，放於原先樣品攜帶罐內，於此罐上貼上樣品標籤並密封貼上封條。
- (6) 樣品運送期間需冷藏 $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，同時需防止光線照射以避免待測物分解。
- (7) 採樣器進行單點流率檢查（參閱六、（二）3.），若校正偏差超過最初讀值 $\pm 10\%$ ，所得樣品必須標示紀錄，且此採樣器須檢查維修或不再使用。
- (8) 每批樣品或每 10 個樣品至少有 1 個現場空白。
- (9) 樣品儲存於冷藏箱送回實驗室，分析前需於 $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。以冰塊包存樣品時，需防止水份滲入樣品罐內。樣品必須在採樣後 30 天內萃取，並在萃取後 45 天內完成分析。

七、步驟

（一）前處理步驟

樣品萃取：使用索氏萃取法萃取與濃縮

1. 以玻璃棉將索氏萃取管上端蒸氣迴流口塞住，索氏萃取管底部再填入適量厚度之玻璃棉。索氏萃取管連接 500 mL 磨砂口燒瓶，燒瓶編號標示。
2. 將採樣濾紙樣品對折兩次後，夾出置入索氏萃取管底部。原容器以二氯甲烷淋洗 3 次併入索氏萃取管內。

3. 將樣品 XAD-2 採樣套筒入口端內之玻璃棉夾出並置入索氏萃取管內，以最少量之丙酮將採樣套筒內之 XAD-2 吸附劑倒洗入索氏萃取管內，待 XAD-2 全部被洗出後，以二氯甲烷置換索氏萃取管內之丙酮溶液，令其迴流至燒瓶內。
4. 取擬似標準品(SS)溶液 25 μL 或適當體積，添加在索氏萃取管內之 XAD-2 上。以適當體積之二氯甲烷溶劑進行索氏萃取，調整熱源令其每小時至少迴流 4 次，萃取 18 小時以上，移去熱源繼續冷凝至室溫。
5. 萃取液經減壓濃縮至 1 mL，以二氯甲烷轉移至 1 mL 注射樣品瓶中，以少量二氯甲烷淋洗轉移二次。以氮氣吹除至體積 1 mL。
6. 上機前添加內標準品(IS)溶液 10 μL ，於注射樣品瓶中。

(二) 氣相層析串聯式質譜儀建議分析條件

1. 烘箱起始溫度：40 $^{\circ}\text{C}$ 維持 2 分鐘。
2. 烘箱升溫過程：每分鐘 10 $^{\circ}\text{C}$ 升溫到 60 $^{\circ}\text{C}$ ，再以每分鐘 40 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至 170 $^{\circ}\text{C}$ ，再以每分鐘 8 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至 310 $^{\circ}\text{C}$ 維持 4 分鐘。
3. 注入口溫度：280 $^{\circ}\text{C}$ 。
4. 傳輸管溫度：300 $^{\circ}\text{C}$ 。
5. IntertCap-5MS (長度 30m \times 內徑 0.25 mm \times 膜厚 0.25 μm) 管柱或同級品。
6. 氣體及流速：高純度氦氣，1.0 mL/min。
7. 樣品注入量：1 μL 。
8. 注入方法：不分流。
9. 離子化模式：電子式撞擊(Electron impact)，70 eV。
10. 離子源溫度：250 $^{\circ}\text{C}$ 。
11. 偵測模式：多重反應監測模式(Multiple reaction monitoring mode, MRM)，監測離子對及其質譜參數如表七所示。

(三) 檢量線製備 (可依儀器的靈敏度及線性範圍作適當調整)

1. 配製至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液，最低一點濃度宜與方法定量極限之濃度相當，其餘濃度應包含樣品濃度範圍。每一濃度之檢量線標準品分析前應添加定量濃度之內標準品 (如 50 ng/mL)，所有檢量線標準溶液須存於 -10 $^{\circ}\text{C}$ 以下，有異常發生時須立即重新配製。

2. 檢量線製備採用平均感應因子進行校正

以其待測物及擬似標準品依所對應之內標準品之層析波峰面積或高度對濃度計算個別之感應因子（Relative response factor, RRF，見下式），再求得平均感應因子與相對標準偏差（RSD）；若待測物RSD小於 25%，則可以平均感應因子作定量分析。若有待測物RSD大於 25%，應重新建立檢量線。

$$RRF = \frac{A_s \times C_{is}}{A_{is} \times C_s}$$

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{N}$$

$$RSD(\%) = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\%$$

其中 A_s ：待測物或擬似標準品之波峰面積（或高度）

A_{is} ：內標準品之波峰面積（或高度）

C_s ：待測物或擬似標準品之濃度，ng/mL

C_{is} ：內標準品之濃度，ng/mL

RRF_i ：每一點檢量線標準溶液中，待測物的感應因子

SD：檢量線標準溶液待測物感應因子的標準偏差

\overline{RRF} ：檢量線標準溶液中每一個化合物的平均感應因子

N：感應因子的個數

RSD：相對標準偏差

3. 檢量線製備完成，應以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品（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）進行分析確認，其分析結果應合於相對誤差值在 $\pm 30\%$ 以內。

（四）樣品分析

1. 在每批次樣品分析前，須執行檢量線查核，以確認滯留時間及檢量線之穩定性，以求樣品分析後定性定量結果之可信度。
2. 使用氣相層析串聯質譜系統之多重反應監測(MRM)模式，對每一種化合物設定監測離子對 2 組，以其中感度較高的的監測離子對作為定量，另一監測離子對則作為定性的依據。

3. 定性與定量準則

- (1) 待測物之滯留時間須落在當天標準品待測物之平均滯留時間 $\pm 2.5\%$ 範圍之內。
- (2) 待測物之定性離子及定量離子（積分面積或高度）的相對離子強度(Ion ratio)須以標準品或添加樣品分析的比例為基準計算，應符合表八所列之管制範圍。
- (3) 多氯聯苯定量：若在同一滯留時窗區間內有測到定性離子及定量離子之相對離子強度(Ion ratio)符合表八之規範者，則視為同一氯數多氯聯苯同源物，以其平均感應因子進行計算，並將各氯數多氯聯苯濃度加總，即為多氯聯苯濃度。

八、結果處理

(一) 採樣體積計算

1. 採樣標準流量之換算

$$Q_{\text{std}} = \frac{1}{M2} \left[\sqrt{\Delta M \left(\frac{P_2}{P_{\text{std}}} \right) \left(\frac{T_{\text{std}}}{T_2 + 273} \right)} - B2 \right]$$

其中 Q_{std} = 標準狀態下之採氣流量(Nm^3/min)

$M2$ = 斜率（多點校正回歸線計算出之斜率）

ΔM = 壓差錶讀值(in.H₂O)

P_2 = 採樣現場之大氣壓力(mmHg)

P_{std} = 標準大氣壓力(760 mmHg)

T_{std} = 標準大氣溫度(298 K)

T_2 = 採樣現場之大氣溫度($^{\circ}\text{C}$)

$B2$ = 截距（多點校正回歸線計算出之截距）

2. 總標準採樣體積之計算

$$V_{\text{std}} = \frac{(Q_1 + Q_2)}{2} \times \theta$$

其中 V_{std} ：總標準採樣體積(Nm^3)

Q_1 ：開始 5 min 時標準狀態下之採氣流量(Nm^3/min)

Q_2 ：結束前 5 min 時標準狀態下之採氣流量(Nm^3/min)

θ ：採集時間(min)

(二) 樣品濃度

1. 當待測物已被鑑定，其定量將根據主要特性離子強度的積分，使用內標準品校正方式也可做定量用，使用之內標準品是以待測物滯留時間最近者（參閱七、（三）3(2)）。
2. 六氯苯濃度計算公式如下：

$$C = \frac{(A_s)(C_{is})(V_t)D}{(A_{is})(\overline{RRF})V_{std}}$$

其中 C：樣品中待測物濃度，ng/Nm³

A_s：待測物特性離子面積

C_{is}：內標準品之濃度，ng/mL

V_t：萃液濃縮後定容的體積，mL

D：稀釋因子，若無稀釋 D=1

A_{is}：內標準品特性離子面積

\overline{RRF} ：平均感應因子

V_{std}：總標準採樣體積，Nm³

3. 多氯聯苯濃度計算公式如下：

$$C_{xi} = \frac{(A_x)(C_{is})(V_t)D}{(A_{is})(\overline{RRF})V_{std}}$$

C_{xi}：樣品中單一多氯聯苯同氯數同源物待測物濃度，ng/Nm³

i：多氯聯苯之氯數(i=1、2...、10)

A_x：多氯聯苯同氯數同源物之波峰面積（或高度）總合

A_{is}：內標準品之波峰面積（或高度）

C_{is}：內標準品之濃度，ng/mL

\overline{RRF} ：平均感應因子

V_t：萃液濃縮後定容的體積，mL

D：稀釋因子

V_{std} ：總標準採樣體積， Nm^3

C （多氯聯苯濃度）= $C_{x1} + C_{x2} + \dots + C_{x10}$

（三）採樣濃度換算

待測物濃度可換算成採樣濃度 C' (ppbv)，如下式：

$$C'(\text{ppbv}) = \frac{C \times 24.4}{MW_A} \times 10^3$$

其中 C ：待測物濃度 (ng/Nm^3 ，參閱八、(二))

MW_A ：分析物分子量， $g/g\text{-mole}$

24.4：標準狀態(25 °C、760 mmHg)，理想氣體莫耳體積 $L/mole$

九、品質管制

（一）採樣品質管制

1. 校正：設備校正是維持數據品質最重要方式之一，有關校正品質規定如表九。
2. 現場空白：係指採樣組裝於系統測漏完成後，不採樣即進行樣品回收步驟所收集的樣品，一般同一採樣地點每批次或每 10 件樣品應有一現場空白。

（二）分析品質管制

1. 檢量線查核：每批次或每 10 個樣品分析前、每 12 小時及樣品完成分析後，應作檢量線查核，所測得濃度之相對誤差值不應超過 $\pm 30\%$ 。
2. 現場空白分析：空白樣品分析值須小於 2 倍方法偵測極限。
3. 實驗室空白分析：每批次或每 10 個樣品，應進行實驗室空白樣品分析，空白樣品分析值應小於 2 倍方法偵測極限。
4. 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品，應進行查核樣品分析，回收率應介於 60% 至 140% 之間。
5. 疑似標準品添加在樣品萃取、濃縮、分析過程中，若回收率落在 50% 至 150% 之範圍內，則表示樣品前處理沒有問題，若超出此範圍須找出問題並改進，並與本身所建立的品管要求比較，觀察有無異常情況出現。
6. 內標準品監測：在同一 12 小時批次內，樣品中每一個內標準

品的滯留時間與檢量線標準溶液中濃度之內標準品滯留時間比較，差異應在 $\pm 0.4\%$ 以內，其離子波峰面積相對偏差應在 -50% 至 $+100\%$ 之間。當發現超出標準時，須立即尋找原因並加以修正。

十、精密度與準確度

單一實驗室自行配製標準品模擬採樣及分析結果，所得方法偵測極限及精密度與準確度如表十。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，空氣中硝苯等半揮發性有機物調查技術開發(1/2)，中華民國109年。
- (二) 行政院環境保護署，周界空氣中苯駢(a)芘與其他多環芳香烴檢測方法—氣相層析與高效能液相層析儀偵測法，NIEA A801.90C，中華民國86年。
- (三) 行政院環境保護署，空氣中戴奧辛及呋喃採樣方法，NIEA A809.11B，中華民國99年。
- (四) 行政院環境保護署，排放管道中半揮發性有機物檢測方法-氣相層析串聯式質譜儀，NIEA A812.70B，中華民國109年。

註1：多氯聯苯依含氯量（一氯至十氯）共有 209 種同源物(Congeners)，本方法將各氯數多氯聯苯各取一個標準品製備檢量線，若於同一滯留時窗區間內測到定量離子，且定性離子/定量離子之相對離子強度符合標準規範，則視為同一氯數多氯聯苯，以其平均感應因子進行計算，並將各氯數多氯聯苯同源物濃度加總，即為多氯聯苯濃度。

註2：分析一個異常高濃度樣品後，可分析一個空白之吸收液來確認是否有交互污染現象。

註3：採樣器設定之抽引流率變化誤差須在 $\pm 10\%$ 以內。

註4：於採樣套筒安裝 XAD-2 樹脂時，上下端可以玻璃棉固定 XAD-2。

表一 多氯聯苯標準溶液物種

多氯聯苯 標準溶液	物種名稱	化學文摘社 登記號碼 CAS No.
PCB 1	一氯聯苯 (2-Chlorobiphenyl)	2051-60-7
PCB 11	二氯聯苯 (3,3'-Dichlorobiphenyl)	2050-67-1
PCB 29	三氯聯苯 (2,4,5-Trichlorobiphenyl)	15862-07-4
PCB 47	四氯聯苯 (2,2',4,4'-Tetrachlorobiphenyl)	2437-79-8
PCB 121	五氯聯苯 (2,3',4,5',6-Pentachlorobiphenyl)	56558-18-0
PCB 136	六氯聯苯 (2,2',3,3',6,6'-Hexachlorobiphenyl)	38411-22-2
PCB 185	七氯聯苯 (2,2',3,4,5,5',6-Heptachlorobiphenyl)	52712-05-7
PCB 194	八氯聯苯 (2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl)	35694-08-7
PCB 206	九氯聯苯 (2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl)	40186-72-9
PCB 209	十氯聯苯 (Decachlorobiphenyl)	2051-24-3

表二 內標準品及擬似標準品濃度

內標準品 (IS)	濃度 (ng/mL)
Acenaphthene-d ₁₀	50.0
Phenanthrene-d ₁₀	50.0
Chrysene-d ₁₂	50.0
Perylene-d ₁₂	50.0
擬似標準品 (SS)	
2-Fluorobiphenyl	50.0
2,4,6-Tribromophenol	50.0
Terphenyl-d ₁₄	50.0

表三 二級小孔校正器校正紀錄表 (範例)

	1	2	3	4	5	6	7	8	8a
Run No.	流率計起始值 Roots Meter reading start V_i (m^3)	流率計結束值 Roots Meter reading stop V_c (m^3)	經過時間 Elapsed time Θ (min)	採氣總體積 Volume measured V_m (m^3)	流率計壓差 Roots Meter Pressure Different ΔP (mmHg)	標準採氣總體積 Standard Volume V_{std} (std m^3)	標準採氣流率 (X-軸) Flow rate Q_{std} (std m^3/min)	小孔校正器讀值 Pressure Drop Across Orifice ΔH (in. H_2O)	(Y-值) $\sqrt{\Delta H \left(\frac{P_1}{P_{std}} \right) \left(\frac{298}{T_1 + 273} \right)}$
1									
2									
3									
4									
5									
6									

紀錄校正資料

流量計序號(Roots Meter No.) _____
 小孔流量計(Orifice) · 型號(Model No.) _____ 序號(Serial No.) _____
 大氣壓力 P_1 _____ mmHg
 大氣溫度 T_1 _____ $^{\circ}C$
 校正人員 _____ 測漏 _____
 校正日期 _____ 暖機 _____

計算公式

- (1) $V_m = V_c - V_i$
- (2) $V_{std} = V_m [(P_1 - \Delta P) / P_{std}] (298 / T_1 + 273)$
- (3) $Q_{std} = V_{std} / \Theta$
- (4) $P_{std} = 760 \text{ mmHg}$
- (5) $T_{std} = 298 \text{ K} (25^{\circ}C)$

最小平方法計算 (Least Squares Calculations)

線性 ($Y = mX + b$) 迴歸方程式於小孔校器校正時 $Y = (\Delta H (P_1 / 760) (298 / (T_1 + 273)))^{1/2}$, $X = Q_{std}$, (亦即 $(\Delta H (P_1 / 760) (298 / (T_1 + 273)))^{1/2} = mQ_{std} + b$)
 斜率 (slope, m) = _____ 截距 (intercept, b) = _____ 迴歸係數 (Corr. Coefficient, $CC1$) = _____

表四 高量採樣器多點校正紀錄表（範例）

二級小孔校正器之基本資料

現場資料

型號	_____	高量採樣器編號	_____
序號	_____	大氣溫度	_____ °C
校正日期	_____	大氣壓力	_____ mmHg
迴歸係數(CC1)	_____	校正時間	_____
斜率(M1)	_____	校正地點	_____
截距(B1)	_____	校正人員	_____
		測漏	_____

實際讀值		計算值		
小孔水柱壓差	採樣器壓差錶	小孔水柱壓差校正	採樣器壓差校正	標準流率(X軸)
Y1	Y2	Y3	Y4	X1
(in. H ₂ O)	(in. H ₂ O)			(m ³ /min)
	70.0			
	60.0			
	50.0			
	40.0			
	30.0			
	20.0			
	10.0			

定義

Y1 = 二級小孔校正器讀值, in. H₂O

Y2 = 採樣器壓差錶讀值, in. H₂O

P_a = 大氣壓力計讀值, mmHg

B1 = 二級小孔校正器校正迴歸線的截距

M1 = 二級小孔校正器校正迴歸線的斜率

CC1 = 二級小孔校正器校正迴歸線迴歸係數

Y3 = 小孔校正器水柱壓差計算值

Y4 = 壓差錶計算值

$$= [Y2(P_a/760)(298/\{T_a+273\})]^{1/2}$$

X1 = 小孔校正器流率計算值, scmm

$$= (Y3-B1)/M1$$

P_{std} = 標準大氣壓力, 760mmHg

T_a = 溫度計讀值, °C

T_{std} = 標準溫度, 25°C

以最小平方方法計算使用線性(Y=M2X+B2)迴歸方程式

於高量採樣器校正時，其中 Y=Y4, X=X1, 計算可得

斜率(M2)=_____ 截距(B2)=_____

迴歸係數(CC2)=_____

表五 高量採樣器現場採樣單點查核紀錄表（範例）

二級小孔校正器之基本資料

型號_____

序號_____

校正日期_____

迴歸係數(CC1)_____

斜率(M1)_____

截距(B1)_____

高量採樣器基本資料

高量採樣器編號_____

多點校正日期_____

多點校正線性係數(CC2)_____

多點校正斜率(M2)_____

多點校正截距(B2)_____

	採樣前	採樣後
校正日期		
校正地點		
校正人員		
小孔校正器測漏		
預設定流率之錶壓(in. H ₂ O)		
採樣器熱機(10 min)		
大氣溫度(T _a , °C)		
大氣壓力(P _a , mmHg)		
水柱壓差計讀值(ΔH, in.H ₂ O)		
壓差錶讀值(ΔM, in.H ₂ O)		
小孔換算流率(Q _{HS} , L/min)		
採樣器換算流率(Q _{MS} , L/min)		
差異百分比(%)		

$$Q_{HS} = \{ [\Delta H (P_a / 760) (298 / (T_a + 273))]^{1/2} - B1 \} / M1$$

$$Q_{MS} = \{ [\Delta M (P_a / 760) (298 / (T_a + 273))]^{1/2} - B2 \} / M2$$

$$\text{差異百分比}(\%) = (Q_{MS} - Q_{HS}) / Q_{HS} * 100 \%$$

表六 高量採樣器現場採樣紀錄表（範例）

高量採樣器序號_____ 採樣員_____

樣品編號_____ 多點校正斜率(M2)_____

採樣地點_____ 多點校正截距(B2)_____

採樣開始_____ 採樣結束_____

測漏時間_____ 測漏時間_____

測漏結果_____ 測漏結果_____

項目	採樣開始	採樣結束
日期		
時間		
天氣		
大氣溫度 T ₂ (°C)		
大氣壓力 P ₂ (mmHg)		
計時器讀數		
壓差表讀值 ΔM (in.H ₂ O)		
計算值		
計算採樣流率 Q _{std} (scmm)		

總採樣時間 θ (分鐘) _____

總採氣體積 V_{std} (scm) _____

流率變化結果 (0.112 m³/min ± 10%) _____

計算公式

$$Q_{std} = \frac{1}{M_2} \left[\sqrt{\Delta M \left(\frac{P_2}{P_{std}} \right) \left(\frac{298}{T_2 + 273} \right)} - B_2 \right]$$

$$V_{std} = \left(\frac{Q_1 + Q_2}{2} \right) \times \theta$$

表七 氣相層析串聯式質譜儀監測離子對設定參數

開始 時間 (分)	結束 時間 (分)	化合物名稱	前驅離子	產物離子
8.00	17.10	Acenaphthene-d10(IS)	164	158、134
		2-Fluorobiphenyl(SS)	172	152、146
		2-Chlorobiphenyl (#1)	190	152
			188	152
		2,4,6-Tribromophenol(SS)	330	222、141
10.65	22.00	Phenanthrene-d10(IS)	188	160、186
		Hexachlorobenzene	284	249
			286	251
		3,3'-Dichlorobiphenyl (#11)	224	152
			222	152
		2,4,5-Trichlorobiphenyl (#29)	258	188
			256	186
		Terphenyl-d14(SS)	244	240、226
13.00	28.30	2,2',4,4'-Tetrachlorobiphenyl (#47)	292	222
			290	220
		2,3',4,5',6-Pentachlorobiphenyl (#121)	326	256
			324	254
		2,2',3,3',6,6'-Hexachlorobiphenyl (#136)	362	292
			360	290
		2,2',3,4,5,5',6-Heptachlorobiphenyl (#185)	396	326
			394	324
Chrysene-d12(IS)	240	236		
	118	116		
20.00	28.30	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl (#194)	430	360
			428	358
		2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachloro- biphenyl (#206)	464	394
			462	392
		Decachlorobiphenyl (#209)	500	430
498	428			
Perylene-d12(IS)	264	260、236		

表八 GC/MS/MS 相對離子強度(Ion ratio)規範

相對離子強度 (% of Base Peak)	允許誤差 (%)
> 50	± 20
> 20 to 50	± 25
> 10 to 20	± 30

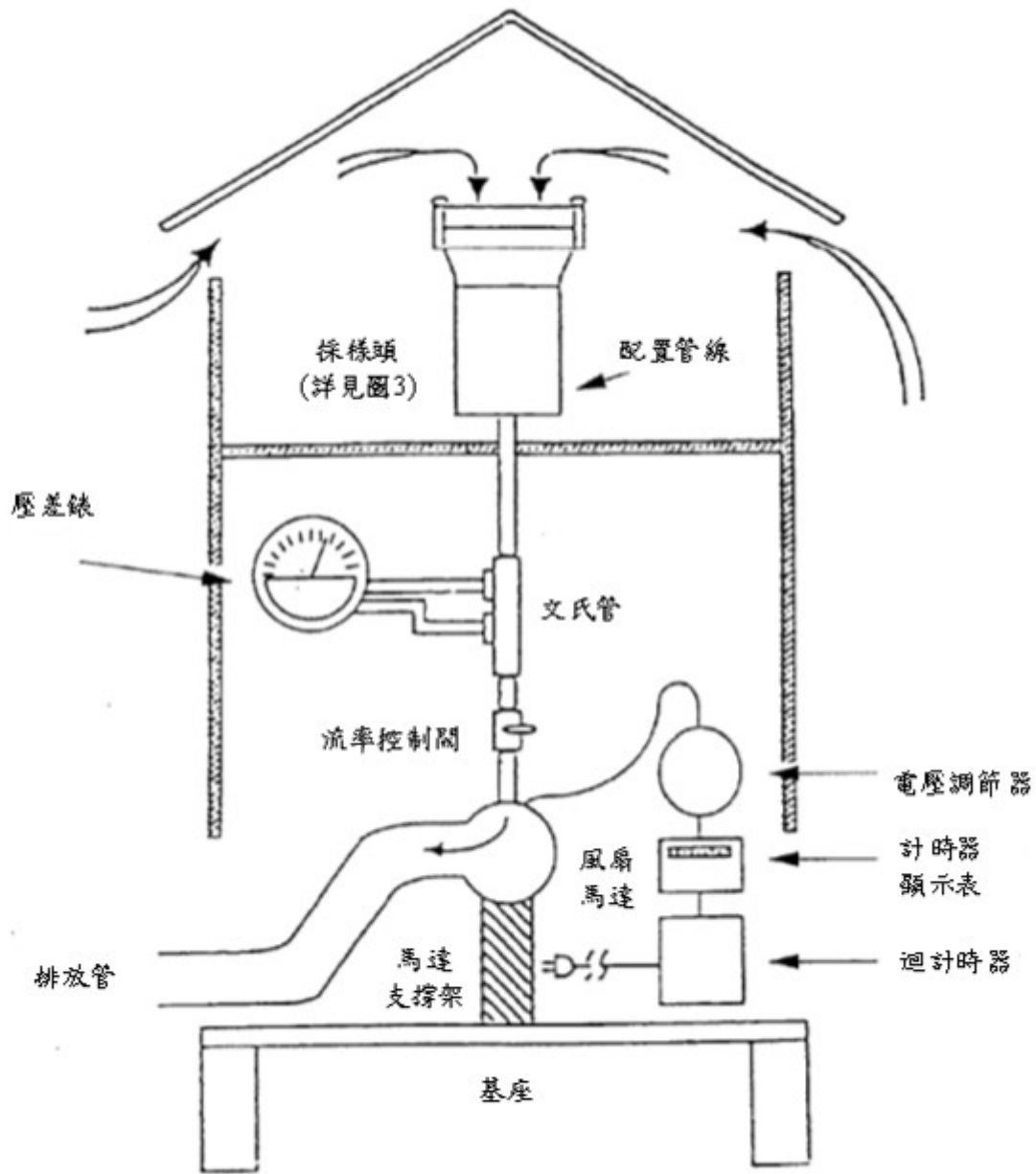
表九 採樣裝置校正品質規定

校正項目	頻 率	管 制 值
二級小孔校正器校正	每年	r > 0.999
高量採樣器多點校正	新機、每季或維修後	r > 0.995
高量採樣器單點校正	現場使用前、後	± 10 %
大氣溫度計校正	每年	± 1 °C
大氣壓力計校正	每年	± 2.5 mmHg
計時器	每年	± 2 min/24 hr

表十 單一實驗室各化合物之方法偵測極限、準確度與精密度(n=7)

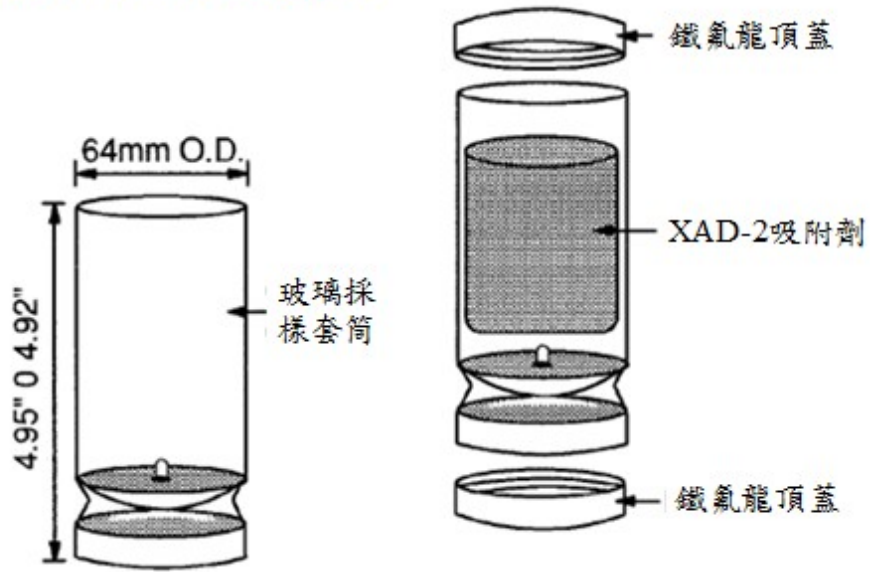
化合物名稱	方法偵測極限(ng/m ³)	準確度(%)	精密度(%)
六氯苯	0.0164	82.2	5.9
多氯聯苯			
PCB 1 (一氯聯苯)	0.0131	74.4	6.9
PCB 11 (二氯聯苯)	0.0149	89.1	4.2
PCB 29 (三氯聯苯)	0.0128	92.1	3.9
PCB 47 (四氯聯苯)	0.0114	96.8	4.3
PCB 121 (五氯聯苯)	0.0153	101.1	5.3
PCB 136 (六氯聯苯)	0.0174	90.0	2.7
PCB 185 (七氯聯苯)	0.0172	93.8	2.4
PCB 194 (八氯聯苯)	0.0198	102.5	2.9
PCB 206 (九氯聯苯)	0.0197	100.9	5.4
PCB 209 (十氯聯苯)	0.0183	97.4	6.1

資料來源：空氣中硝苯等半揮發性有機物調查技術開發(1/2)成果報告，中華民國109年

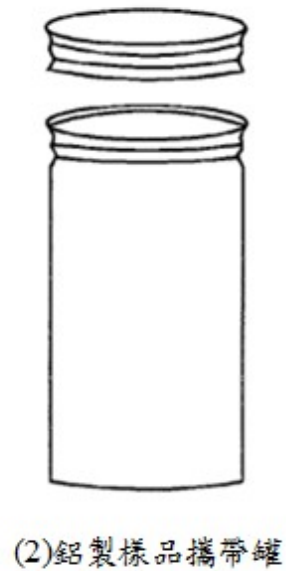
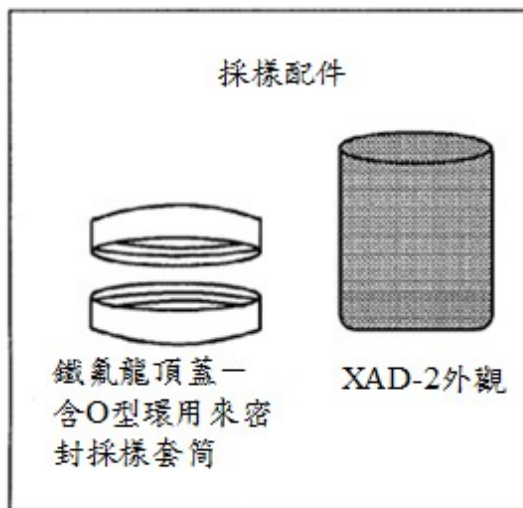


圖一 高量採樣器 (圖例)

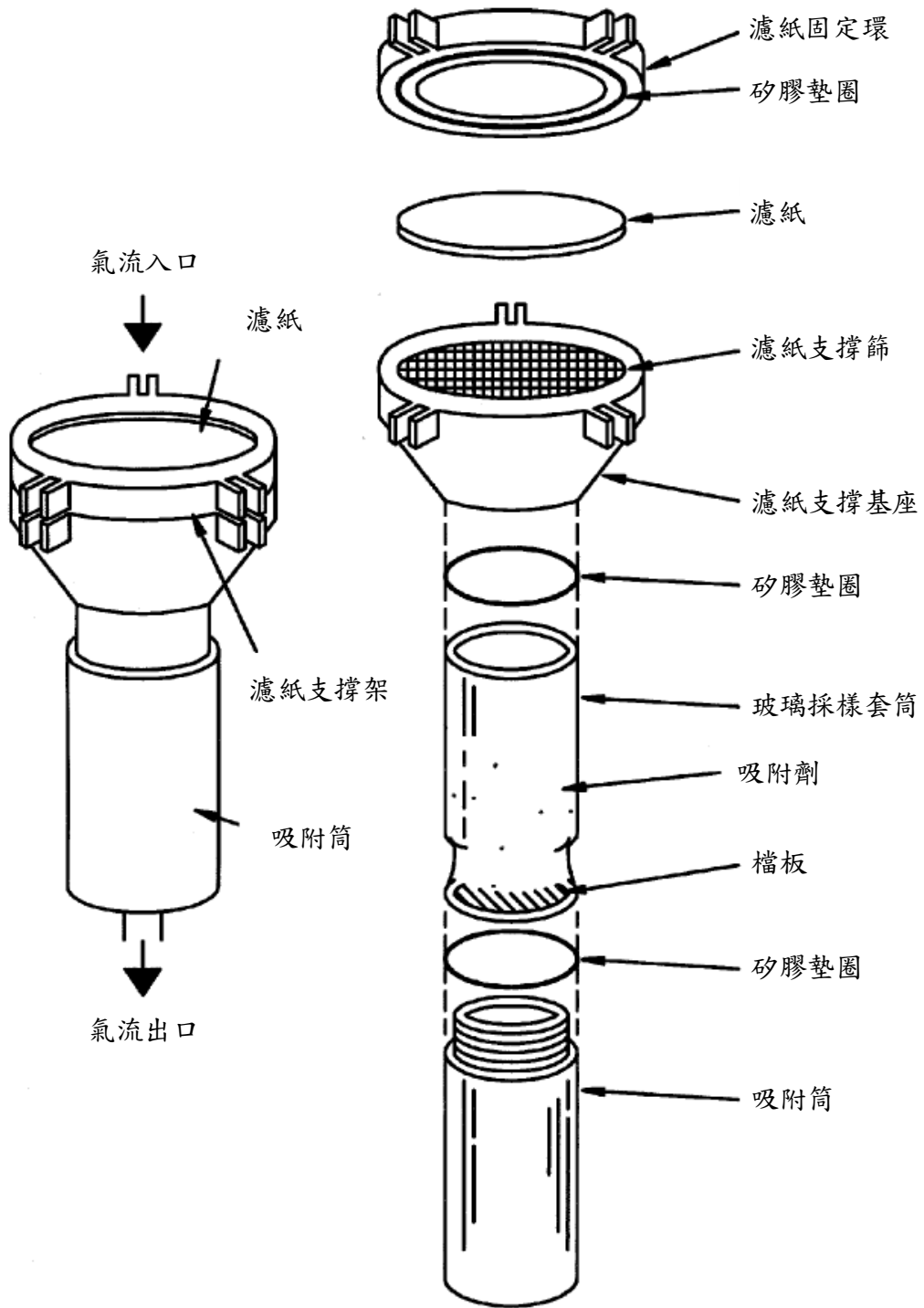
含不銹鋼篩之玻璃採樣套筒



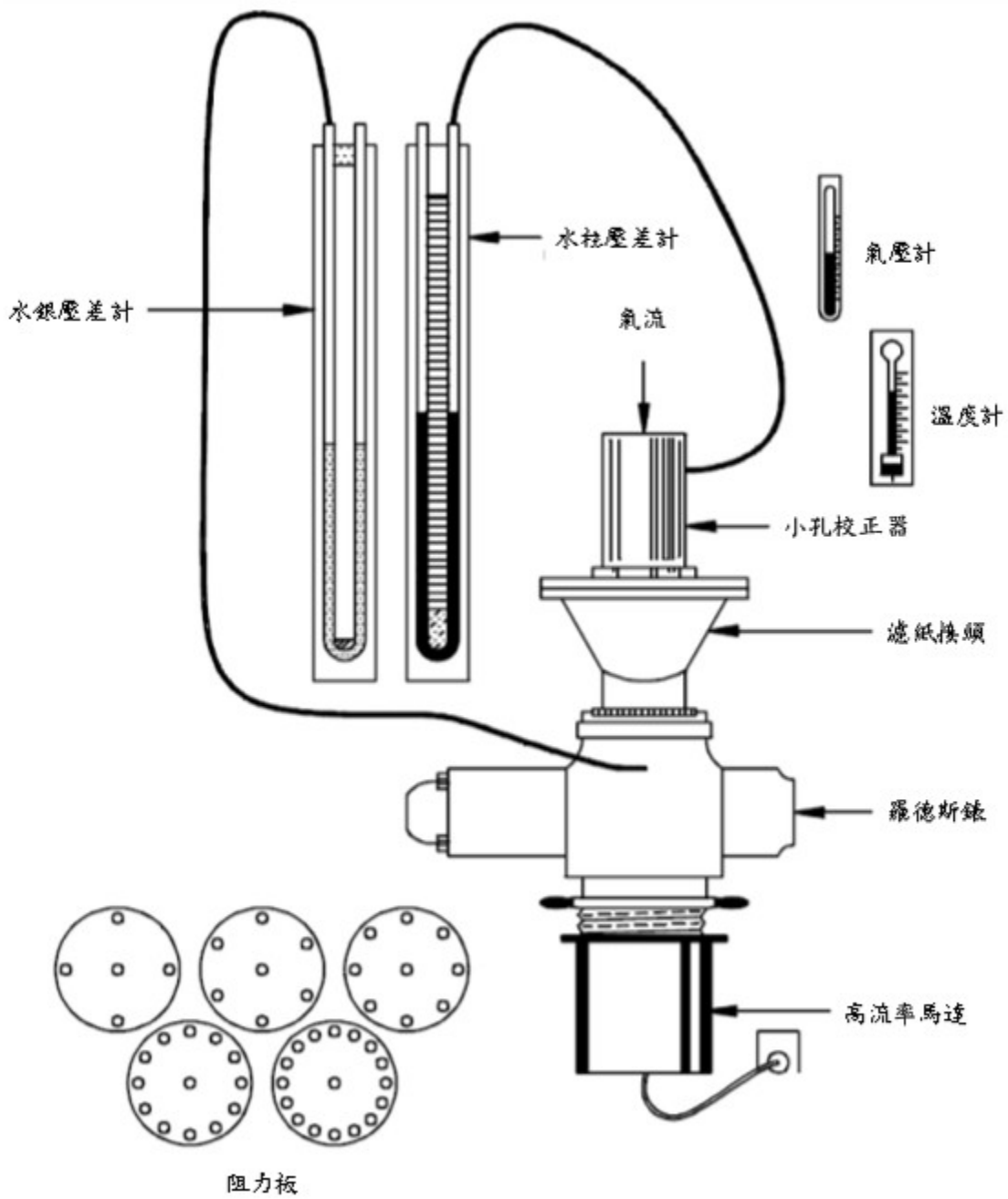
(1) 玻璃採樣套筒



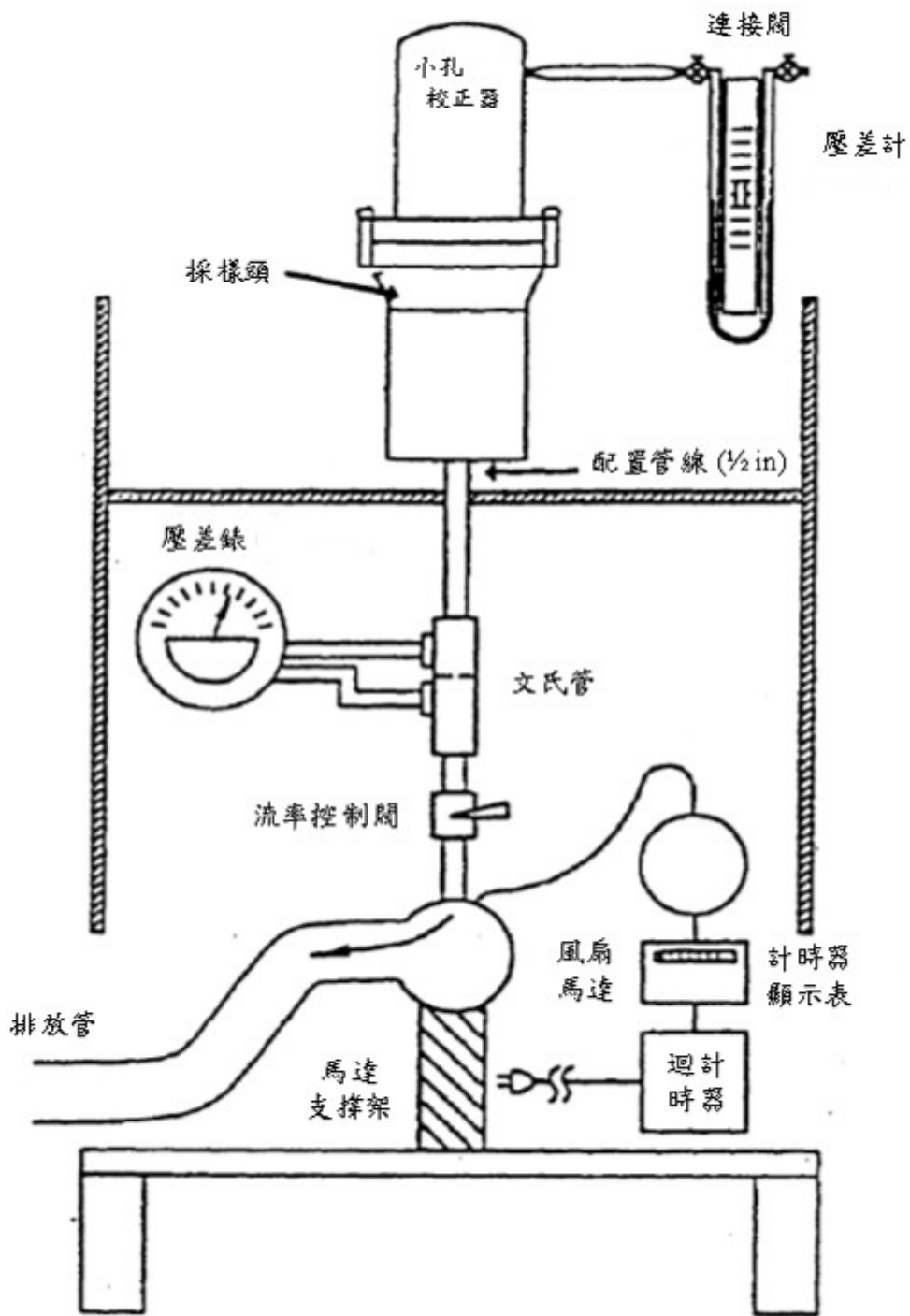
圖二 使用於高量採樣器的採樣套筒及攜帶罐 (圖例)



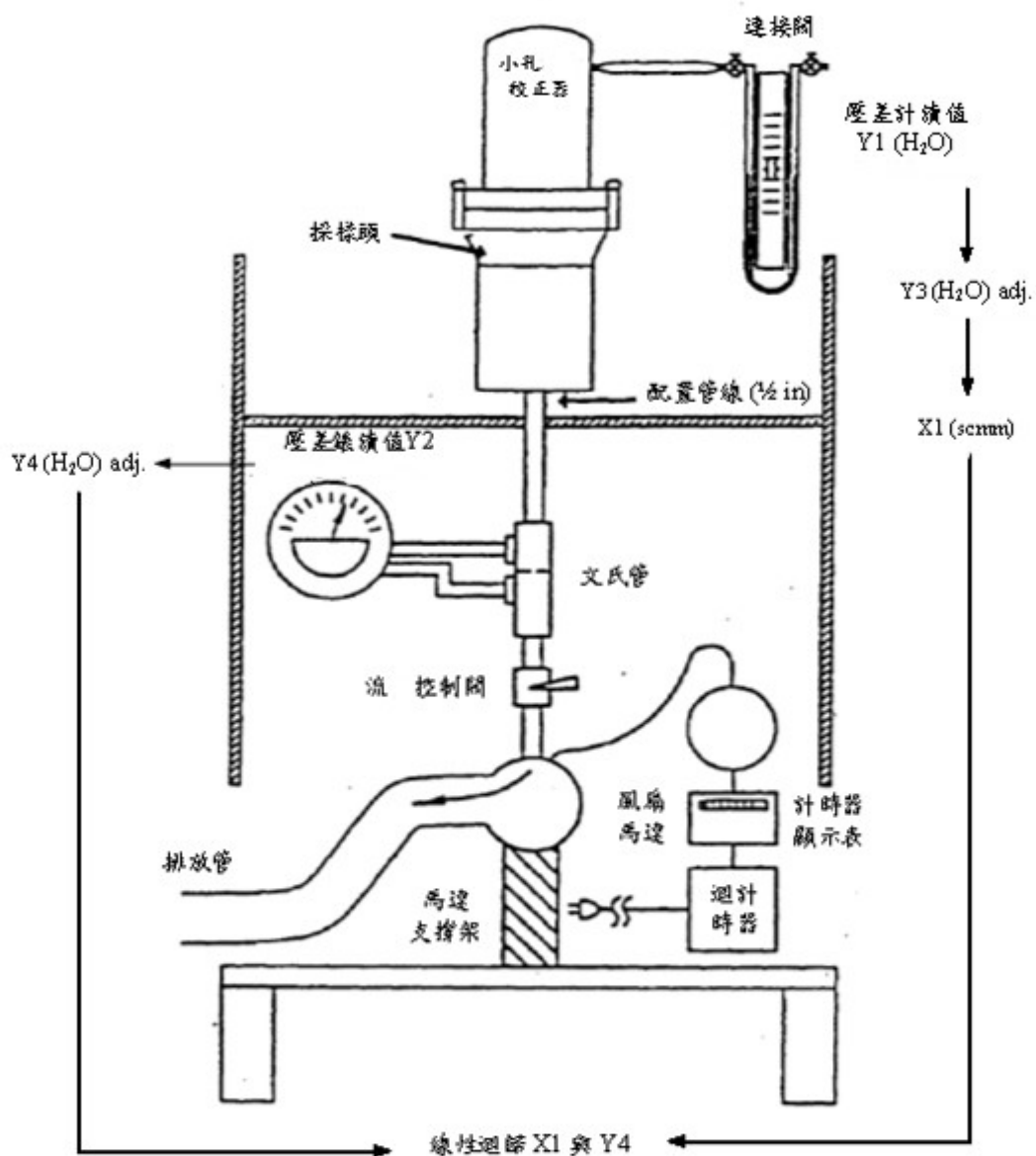
圖三 高量採樣器採樣頭裝配圖（圖例）



圖四 實驗室小孔校正器校正裝置（圖例）



圖五 高量採樣器現場校正圖 (圖例)



計算斜率M2和截距B2

$$X2 = \frac{Y5 - B2}{M2}$$

$$Y5 = \left[\frac{\text{平均錶式壓差計讀值}(\Delta M)}{(T_a + 273) \left(\frac{298}{760}\right)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

圖六 小孔校正器及通過採樣器之流率相關性圖例