

# 排放管道中半揮發性有機物檢測方法—氣相層析／串聯式質譜儀法草案

NIEA A812.70B

## 一、方法概要

排放管道中六氯苯等三項半揮發性有機物（含固相及氣相）以等速方式抽取，經採樣管、濾紙及充填於吸附管之吸附劑進行收集。採樣完成後，採樣管線依序以丙酮及二氯甲烷清洗，執行樣品回收，回收之樣品經萃取濃縮後，以氣相層析／串聯式質譜儀法(Gas chromatograph/tandem mass spectrometer, GC/MS-MS)分析，測定其待測物濃度。

## 二、適用範圍

本方法適用於排放管道中六氯苯、鄰苯二甲酸二（2-乙基己基）及多氯聯苯（註 1）等三項化合物之分析。

## 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，干擾分析結果。
- （二）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。

## 四、設備與材料

### （一）採樣裝置

採樣組裝如圖一所示，亦可採用商業化組合式設備，在組裝時連接處不得使用密封油脂(Sealing greases)，採樣組裝各組件說明如下：

- 1.吸氣嘴(Nozzle)：吸氣嘴之材質需為鎳、鍍鎳不銹鋼、石英或硼矽玻璃，尖端變細長部位之角度 $\leq 30^\circ$ ，且角度改變應在管之外壁，以保持吸氣嘴內徑不變。吸氣嘴之設計應為鈎鉤型或胳膊型，並備妥一系列不同口徑之吸氣嘴，以符合採樣時等速吸引之要求。
- 2.採樣管內管(Probe liner)：須為石英、硼矽玻璃材質。

- 3.採樣管外套：為不銹鋼或同級材質，用來包覆採樣管及加熱系統，採樣管加熱系統須可維持排氣在採樣管溫度為 120°C 至 134°C，同時應有熱電偶顯示溫度。
- 4.玻璃旋風器(Glass cyclone)：用於高濃度粒狀物採樣，連接於採樣管與濾紙固定器間，本組件為選擇性。
- 5.濾紙固定器(Filter holder)：由硼矽玻璃製成。另若有濾紙支撐體者，材質應為鐵氟龍或被覆鐵氟龍。
- 6.濾紙加熱系統(Filter heating system)：加熱系統在採樣時維持濾紙固定器周圍的溫度在 120°C 至 134°C，應有熱電偶能在採樣時監測濾紙附近之溫度。
- 7.冷凝管(Condenser)：玻璃製、螺旋型式。詳見圖二，其他形狀及尺寸大小之冷凝管亦可。
- 8.樣品傳輸管(Sample transfer lines)：樣品傳輸管內管材質應為鐵氟龍 (TFE)，內管外徑為 1/2 英吋，並含溫度監控顯示設備。自採樣管至濾紙或濾紙至冷凝管若須使用樣品傳輸管，則自採樣管至濾紙之傳輸管需加熱以維持出口管道排氣溫度在 120°C 至 134°C。而自濾紙至冷凝管之傳輸管須熱絕緣，且濾紙端傳輸管應高於冷凝管端，以使冷凝水流入冷凝管，本組件為選擇性。
- 9.吸附劑套組(Sorbent module)：玻璃容器可盛裝約 20 g 至 30 g 吸附劑，詳見圖二。其他形狀及尺寸大小之吸附管亦可。底端需用粗孔玻璃濾板以承載吸附劑，頂端需用經二氯甲烷淋洗之玻璃棉固定封口。組裝時吸附管應垂直置放，以使冷凝水流入及避免排放管道排氣流形成渠道現象 (Channeling)，且連接處應緊密可通過測漏試驗。
- 10.衝擊瓶組(Impinger train)：需有四支以上衝擊瓶，第一支為短頭式 Knock out 衝擊瓶，第二支為 Greenburg – Smith 標準衝擊瓶，第三支 (含) 以後為 Greenburg – Smith 修正衝擊瓶 (其吸收管末端為內徑 1.3 公分距衝擊瓶底部 1.3 公分之玻璃管)。必須在最後一個衝擊瓶的出口端放置熱電偶顯示溫

度（0°C 至 25°C 間和真值量測誤差在  $\pm 1^\circ\text{C}$  以內）並記錄之。

11. 冰水循環浴槽(Water circulating bath)：可提供冰水流經冷凝管及吸附管之水套，以維持排放管道排氣進入吸附管前之溫度小於 20°C。
12. 皮托管(Pitot tube)：S 型皮托管材質應為金屬（如不銹鋼），建議外徑介於 0.48 cm 至 0.95 cm 之間，且必須確認其原廠皮托管係數，皮托管應編號碼並刻在管壁上。皮托管構造特性如 NIEA A450 四、（一）3。
13. 壓差計：斜臂式壓力計或同級設備。大多數採樣組裝配備有 10 in. 水柱傾斜直立式壓差計，在 0 in. 至 1 in. 傾斜的範圍最小刻度至 0.01 inH<sub>2</sub>O，而在 1 in. 至 10 in. 傾斜的範圍最小刻度至 0.1 in H<sub>2</sub>O。前述型式之壓差計（或其他相同靈敏度的壓差錶）符合量測  $\Delta p$  低至 1.27 mmH<sub>2</sub>O（0.05 inH<sub>2</sub>O）之需求。必須有二個壓差計，一個壓差計用於量測皮托管速度壓差 ( $\Delta p$ )，而另一個用於量測小孔壓力計壓差 ( $\Delta H$ )。
14. 計量系統(Metering system)：包括真空表、無漏泵、在 0°C 至 90°C 間和真值量測誤差能在  $\pm 3^\circ\text{C}$  之溫度計或熱電偶、體積測量誤差在  $\pm 2\%$  以內之乾式氣體流量計，相關設備如圖一所示。當計量系統結合皮托管使用時，系統必須能由計算圖表或計算確認等速吸引率。需使用熱電偶來監測下列的採樣組裝部位：
  - (1) 管道排氣
  - (2) 採樣管內管
  - (3) 濾紙固定器
  - (4) 吸附管入口
  - (5) 矽膠衝擊瓶出口
  - (6) 乾式氣體流量計入口
  - (7) 乾式氣體流量計出口

15. 氣壓計(Barometer)：水銀或其他非水銀可量測大氣壓至 2.5 mm Hg (0.1 inHg) 刻度之氣壓計。

16. 氣體密度測試設備(Gas density determination equipment)：用來決定排放管道排氣流量、分子量、含水率等裝備，包括用來測定排放管道排氣流速與靜壓、排氣溫度、排氣 CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub> (由差值得出) 濃度、量測氣體體積及溫度與壓力、衝擊瓶收集之冷凝水重量，另排放管道中氣體組成裝置可參考 NIEA A003 四、(四)之規定。

## (二) 設備清洗及樣品回收

1. 固定蓋(Fitting caps)：磨砂玻璃蓋、鐵氟龍或鋁箔材質，用於密封採樣裝置上樣品暴露部分。

2. 清洗瓶：鐵氟龍材質。

3. 鐵氟龍毛刷：用於清洗採樣管及樣品傳輸管內管、吸氣嘴及濾紙固定器之鐵氟龍毛刷，需有不銹鋼或鐵氟龍柄，柄之長度應足以清洗採樣管及樣品傳輸管。而刷子之大小，應適於清洗管壁及吸氣嘴。

4. 濾紙儲存容器：附鐵氟龍內襯瓶蓋之廣口玻璃瓶、或玻璃培養皿，使用前以二氯甲烷淋洗晾乾。

5. 天平：可稱 0 g 至 2000 g 之天平，可準確至 0.5 g。

6. 鋁箔：以二氯甲烷淋洗三次。

7. 玻璃量筒：250 mL，最小刻度至 1 mL。

8. 樣品儲存容器：500 mL 或 1000 mL，附鐵氟龍內襯瓶蓋棕色玻璃瓶，使用前以二氯甲烷淋洗晾乾，用於儲存淋洗採樣裝置之溶液樣品。

## (三) 前處理及分析設備

1. 玻璃棉：使用前依序以二氯甲烷及正己烷浸泡淋洗，以氮氣吹乾後置於棕色瓶內備用，亦可使用市售清洗過之玻璃棉。

2. 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。

- 3.洗瓶：鐵氟龍材質，500 mL。
- 4.圓底燒瓶：硼矽玻璃材質，500 mL、250 mL。
- 5.鐵氟龍沸石。
- 6.索氏萃取管：硼矽玻璃材質。
- 7.五球冷凝管。
- 8.丟棄式玻璃滴管。
- 9.矽膠帽：1 mL 至 2 mL。
- 10.乾燥器(Desiccator)。
- 11.玻璃纖維濾紙：Type A/E 或同級品。
- 12.玻璃培養皿：直徑 12 cm。
- 13.天平：電子天平，可精稱至 0.01 g。
- 14.氮氣吹除裝置。
- 15.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。
- 16.烘箱：溫度可達 400°C。
- 17.水浴槽：可加熱至 90°C，溫度可控制在  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  以內者。
- 18.氣相層析儀：須包含下列部分：
  - (1)烘箱：能維持分離管柱所需操作溫度，提供至少 40  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  之升溫條件。
  - (2)溫度顯示：監測管柱烘箱、偵測器和注射口溫度至  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
  - (3)流量系統：氣體計量系統用以測定樣品、氣體及載流氣體流速。
  - (4)毛細管層析分離管柱：30 m (長度)  $\times$  0.25 mm (內徑)  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$  (膜厚) InertCap 5MS/Sil 管柱或同級品。
- 19.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) 濾紙：不含有機粘合劑(Binder)之玻璃或石英纖維濾紙，使用前需清洗乾淨或使用經二氯甲烷淋洗之市售產品，可至少捕集 99.95% 之 0.3  $\mu\text{m}$  苯二甲酸二辛酯(DOP)微粒測試 (Diethyl phthalate smoke particles) (< 0.05 % 之穿透)。濾紙效率可使用由供應商品質控制的測試數據確認。

濾紙清洗步驟：將濾紙放入底端有粗孔玻璃濾板之萃取杯中，其上亦以粗孔玻璃濾板壓在上方避免濾紙上浮，加入二氯甲烷並迴流 16 小時。萃取後，置冷，移去萃取液。取出濾紙利用氮氣吹乾，將濾紙置於經二氯甲烷清洗之玻璃培養皿中，並以鐵氟龍膠帶密封或置於經二氯甲烷清洗之附鐵氟龍內襯瓶蓋之玻璃瓶。

- (二) 吸附劑：Amberlite 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，自行清洗時應符合五、(二)、3.品質管制查核。

1. 清洗步驟：此步驟可用索氏萃取裝置來做，所有萃取杯須有粗孔玻璃濾板以承接萃取之吸附劑。將吸附劑移入萃取杯中，為避免吸附劑在二氯甲烷中會浮起，以玻璃棉蓋在上面，並加上不銹鋼圈。以下列之順序清洗：

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：吸附劑可移至大管徑玻璃柱，以溫度低於 40°C 之乾淨氮氣或惰性氣體吹乾，流速應大到足以輕微的激盪粒子，但不可使粒子浮起以致破碎。

- 3.品質管制查核：吸附劑隨實驗室方法空白樣品同批次分析，由實驗室規定管制值。
  - 4.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四週內用掉。購買已清洗之吸附劑，開封後四週內用掉。
- (三) 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。
- (四) 試劑水：去離子蒸餾水，儲存於經二氯甲烷淋洗之附鐵氟龍內襯瓶蓋玻璃瓶。
- (五) 矽膠：6 mesh 至 16 mesh 可變色之矽膠，使用過者置於 175°C 烘乾 2 小時，新購者可直接使用，其他具有相同效果之乾燥劑亦可。
- (六) 丙酮：殘量級。
- (七) 二氯甲烷：殘量級。
- (八) 正己烷：殘量級。
- (九) 無水硫酸鈉(Sodium sulfate, anhydrous)：粒狀，試藥級。使用前以二氯甲烷淋洗並烘乾後，儲存於附螺旋蓋鐵氟龍內墊之乾淨玻璃瓶容器備用。
- (十) 氮氣(N<sub>2</sub>)：純度 99.99% 以上。
- (十一) 氦氣(He)：純度 99.9995% 以上。
- (十二) 氬氣(Ar)：純度 99.9995% 以上。
- (十三) 標準溶液配製：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，其中多氯聯苯標準溶液物種如表一。
- (十四) 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之內標準品。

2.以二氯甲烷或適當溶劑將內標準品配製為 200 mg/L，使用前稀釋為 5000 ng/mL（建議濃度值），檢量線標準溶液及樣品於上機前，每 1 mL 加入 10  $\mu$ L（建議添加量）內標準溶液。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。

（十五）擬似標準品添加溶液：

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）。

（十六）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。

（十七）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。

（十八）查核樣品分析溶液：

與配製擬似標準品溶液相同，配製此溶液前，計算空白樣品經萃取、濃縮步驟後，空白萃取液中查核分析待測物之適當濃度，計算每一查核樣品中待測物之回收率。

## 六、採樣與保存

（一）採樣步驟

1.採樣前準備

(1)清潔玻璃器皿：所有之玻璃器皿都須清洗乾淨，下列清洗步驟可有效清潔（其他同效果可達無污染之清洗步驟亦可），其中有關衝擊瓶及其連接管不需執行E.步驟以下之部分，另由於採樣管內管通常不適用於玻璃器皿浸泡或加熱烘乾，僅依步驟F.淋洗後，密閉開口即可。

A. 將所有玻璃器皿浸置於熱 Alconox<sup>↓</sup> 或同級清洗液中。

B. 以自來水沖洗玻璃器皿上之清洗液。

C. 以試劑水淋洗玻璃器皿三次。



- D. 於 400°C 烘 2 小時（建議性）。
- E. 以丙酮淋洗三次（若有執行 d. 步驟則本步驟可免）。
- F. 以二氯甲烷淋洗三次。
- G. 以乾淨之固定蓋包覆玻璃器皿。
- H. 以顏色膠帶標示已用二氯甲烷淋洗之玻璃器皿。
- I. 建議新採樣管使用前以丙酮及二氯甲烷淋洗，再以鐵氟龍刷刷洗管壁，採樣管之連接管、O 型止洩墊圈、墊片及保存樣品瓶以鐵氟龍或披覆鐵氟龍為主。

(2) 吸附劑套組，配製步驟如下：

- A. 取一吸附管組與鐵氟龍製的粉體漏斗及淨化過的玻璃棉和 XAD-2。
- B. 取適量玻璃棉放入吸附管底部。
- C. 將吸附管立於不銹鋼架上，插入鐵氟龍製漏斗。
- D. 倒入 20 g 至 30 g (裝填至適量) 已淨化過的 XAD-2。
- E. 將玻璃棉夾入吸附管上端處，裝填至適量為止。
- F. 使用玻璃製或鐵氟龍製管帽與不銹鋼夾將吸附管上/下端封口。
- G. 以鋁箔包裹，並標示朝上之符號。
- H. 最外層包裹一層多泡式泡棉，以防止吸附管組運送時破裂。
- I. 應於 14 天內使用，使用前需 10°C 以下冷藏保存。

(3) 矽膠：於最後一支衝擊瓶裝入約 200 g 至 300 g 矽膠。

(4) 濾紙：面向光查核濾紙是否有不規則裂紋或針孔。

2. 有關採樣前決定事項(測定孔位置、採樣點數目、採樣點位置等)請參照 NIEA A807 六、(一)2 程序進行操作。

3. 準備組裝採樣裝置

- (1) 當準備及組裝採樣裝置時，將所有可能污染會進入的裝置開口處密封，直至開始組裝或採樣，吸附管需以鋁箔包裝以防光防熱。

- (2)取分別裝大約100 mL 試劑水於第二及第三支衝擊瓶，第一、第四支（如果有使用）為空瓶，及預先稱好約 200 g 至 300 g 矽膠之衝擊瓶。
- (3)組裝採樣裝置如圖一。在衝擊瓶四周放置冰塊。如果採樣平台太小，以致採樣管無法直接連接至濾紙或冷凝管等採樣裝置時，可使用樣品傳輸管連接採樣管至濾紙或濾紙至冷凝管。
- (4)採樣設備組裝完成後，啟動冷凝管循環泵，開始監視氣體進入吸附管之溫度，採樣前確認適當的吸附管入口溫度。XAD-2 吸附樹脂之溫度不可超過 50°C，因太高之溫度會導致分解及造成擬似標準品穿透之情形。

#### 4.採樣組裝測漏步驟

- (1)採樣前測漏：組裝完成後開啟並設定濾紙及採樣管加熱系統之溫度。溫度穩定後，測定採樣組裝滲漏情形，其方法是以塞住吸氣嘴，並設定抽氣真空度至少 380 mmHg (15 inHg)，滲漏率不得大於平均採樣速率的 4% 或 0.00057 m<sup>3</sup>/min (0.020 cfm)，以二者之較低者為準。
- (2)採樣時測漏：採樣進行中必要更換某組件（例如濾紙或衝擊瓶）時，在更換前應立刻如採樣前測漏步驟執行測漏；惟其真空度設定在等於或高於採樣時之最大值，滲漏率超過規定值除記錄數據外應考慮捨棄本次採樣或依八、（一）1.修正採樣體積，完成組件更換後，如同採樣前進行測漏。
- (3)採樣後測漏：每次採樣結束後，測漏步驟如採樣前。惟其真空度設定在等於或高於採樣時之最大值，滲漏率超過規定值除記錄數據外應考慮捨棄本次採樣或依八、（一）1.修正採樣體積。
- (4)當測漏完成後，先慢慢的移開採樣管之塞子並迅速關掉幫浦，避免衝擊瓶水分倒抽進入濾紙固定器。

#### 5.操作採樣裝置

在採樣時，維持等速採樣速率，並維持採樣管、濾紙、傳輸

管（選擇件）之溫度在 120°C 至 134°C。

(1)完成採樣前測漏，應檢查以下事項：

- A.量測系統測試。
- B.壓差計水平及零點。
- C.泵運轉正常。
- D.皮托管線測漏檢查。
- E.採樣管標示核對。
- F.熱電偶讀值正確。
- G.吸氣嘴內徑及組裝方位。
- H.檢查等速吸引之K係數確保為正確。
- I.測定孔清除乾淨減少收集到沉積物之機會。
- J.必須檢查採樣管、傳輸管（使用時）及濾紙加熱系統溫度。
- K.必須檢查冷凝管/吸收冷卻系統溫度。
- L.必須確認吸氣嘴位於正確之採樣位置。

(2)確認皮托管及採樣管在正確的位置，將吸氣嘴放置於第一個採樣點頂端正對排氣氣流，立刻啟動幫浦並調整流量至等速狀態（調整小孔流量計壓差至依八、（一）7.計算之預估值），可利用計算圖表有助於迅速調整至等速避免計算耗時，依序將採樣管移動至依決定之採樣點位置執行採樣。

(3)採樣注意事項

- A.記錄乾式氣體流量計開始及結束時讀值、大氣壓力、溫度、小孔流量計壓差、排放管道排氣溫度、採樣管溫度、濾紙溫度、吸附管入口溫度、乾式氣體流量計進出口溫度、矽膠衝擊瓶出口溫度、系統真空度、皮托管速度壓差並隨時調整等速，當每次讀值有顯著改變時（速度頭讀值變動超過 20%）應調整流速。
- B.採樣過程應密閉測定孔以免造成擾流或稀釋管道排氣，抽出採樣管時，應注意吸氣嘴不可接觸採樣孔壁，避免雜物進入吸氣嘴。必須執行採樣後測漏並記錄滲漏率。

C.採樣時隨時觀察冷凝水情況，如冷凝明顯，表示溫度監測及加熱系統功能正常，隨時維持吸附管入口與矽膠衝擊瓶出口溫度小於 20°C。當系統真空度突然增加時要查明原因，如果超過 380 mmHg 或採樣前測漏設定之最大系統真空度時，則要暫停採樣更換濾紙。且若冷凝水過多一併更換衝擊瓶，每次更換採樣點時要檢查壓差計水平及零點，因為擾動或溫度變動會造成零點偏移。

D.測漏完成時應先行洩壓才關泵，完成採樣後測漏並洩壓後，應先拆掉吸附管與第一支衝擊瓶之玻璃連接管，以避免管線冷卻時，冷凝水倒抽至吸附管。

(4)採樣結束後，關閉粗調節閥從排放管道移開採樣管及吸氣嘴，關掉幫浦，記錄乾式流量計最後之讀值，並依六、(一)4.(3)執行採樣後測漏。同樣執行皮托管線測漏。必須通過測漏，才能確認速度頭壓差數據之有效性。

(5)依八、(一)9.計算等速百分比 (I)，以判定本次採樣是有效的或需做其他測試，如在  $90\% \leq I \leq 110\%$  表示可接受採樣結果。如因污染源狀況無法維持等速速率採樣，檢討可能的等速速率變化，註記在採樣記錄表。

## (二) 樣品回收步驟

- 1.當採樣完成，採樣管自排放管道取出後，並可穩定的拿住採樣管時，以鐵氟龍帶或鋁箔將吸氣嘴末端包好，除去吸氣嘴尖端、皮托管、採樣管外部之粉塵。自採樣裝置拆開採樣管，以鋁箔將兩頭包好，同時用鐵氟龍帶、磨砂玻璃蓋或鋁箔封住採樣裝置入口。
- 2.樣品回收前，將採樣管及衝擊瓶移至乾淨處，以減少樣品流失或污染至最低。組裝拆卸前和拆卸中，需檢查濾紙和衝擊瓶並注意任何異常情形，如濾紙破損或衝擊瓶液體有顏色等。樣品回收流程如圖三。
- 3.樣品回收步驟如下：
  - (1)1號濾紙儲存容器：取下濾紙固定器，用乾淨的鐵氟龍或不銹鋼鑷子夾取濾紙，假如必須折疊濾紙，要將粉塵留在折

疊處內，並將之放於一已標示之濾紙儲存容器中，另以鐵氟龍刷及尖銳刀片收集附著於固定器之任何粉塵物質和濾紙纖維，於 10°C 以下冰存運回實驗室，不可使冷藏冰水進入容器內。

(2) 吸附劑套組：從採樣裝置拆除吸附劑套組，將兩端以磨砂玻璃蓋密閉並標示之，10°C 以下冰存運回實驗室，不可使冷藏冰水進入吸附劑內。

(3) 2號樣品儲存容器：回收沈積於吸氣嘴、採樣管、樣品傳輸管、濾紙固定器及旋風分離器（如果有使用）上之物質。首先，以丙酮配合鐵氟龍刷淋洗吸氣嘴、濾紙固定器、旋風分離器及連接管 3 次，再以二氯甲烷淋洗 3 次，收集淋洗液於 2 號容器。清洗採樣管及樣品傳輸管時，將管傾斜，並旋轉及以丙酮潤溼採樣管內管壁，再以鐵氟龍刷旋轉刷入管內，同時以丙酮自上部噴洗；重複此步驟 2 次以上或清洗液無粒狀物為止，刷毛再予清洗使粒狀物不殘留。以丙酮淋洗濾紙固定器和冷凝管間的連接管 3 次，再以二氯甲烷淋洗 3 次連接管，若使用可分離的冷凝管和吸附管，用淋洗連接管之方式，淋洗冷凝管，收集所有淋洗溶液裝於 2 號容器，並標示液面，於 10°C 以下冰存運回實驗室，不可使冷藏冰水進入容器內。

(4) 衝擊瓶組水：利用量筒量取衝擊瓶之冷凝水，測定至 1 mL 或以稱重方式稱其重量至 0.5 g，記錄其體積或重量，此數據併同矽膠吸收之水分，用於計算管道排氣之含水率，記錄後可丟棄此液體。

(5) 矽膠：注意矽膠的顏色是否改變，以檢查其是否完全失效，並註記其狀況。稱衝擊瓶重量以確定吸收增加之水分重量。

(6) 完成採樣後樣品置於 10°C 以下環境下保存，在 30 天內完成萃取，經溶劑萃取後之則於 28 天內分析完成。

## 七、步驟

### (一) 前處理步驟

#### 1. 樣品萃取

- (1)將 2 號樣品容器中之採樣管線(二氯甲烷／丙酮)洗液移入 500 mL 之磨砂口燒瓶內進行減壓濃縮，並標示為(A 瓶)。於原樣品容器加入少量二氯甲烷淋洗三次，淋洗液一併收集在燒瓶內，減壓濃縮至 1 mL 至 2 mL。
- (2)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(A 瓶)。
- (3)將樣品濾紙對折兩次後，夾出置入索氏萃取管底部。原容器以二氯甲烷淋洗三次併入索氏萃取管內。
- (4)將樣品 XAD-2 吸附管入口端內之玻璃棉夾出並置入索氏萃取管內，以最少量之丙酮將吸附管內之 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(A 瓶)內。
- (5)再將 500 mL 燒瓶(A 瓶)中之溶劑以減壓濃縮減容至約 1 mL，並將其轉移至索式萃取管中。
- (6)再取一乾淨之 500 mL 燒瓶(B 瓶)連接索式萃取管，添加擬似標準品(SS)溶液 25  $\mu$ L 或適當體積，並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四次，萃取 18 小時以上，移去熱源繼續冷凝至室溫。
- (7)萃取液經減壓濃縮至約 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燒瓶二次，洗液併入注射樣品瓶中。以氮氣吹除至體積 1 mL。
- (8)可視需要將樣品分為二等分，視分析結果判斷是否須進行適當淨化，淨化方法及步驟可參考矽酸鎂管柱淨化法(NIEA M182)及礬土管柱淨化法(NIEA M181)。
- (9)淨化前，須將樣品溶劑以正己烷完全置換，並依檢測項目需求，濃縮定量至適當體積。
- (10)上機前添加內標準品(IS)溶液 10  $\mu$ L，於注射樣品瓶中。

## (二) 氣相層析串聯式質譜儀之建議分析條件

烘箱起始溫度：40°C 維持 2 分鐘

烘箱升溫過程：每分鐘 10°C 升溫到 60°C，再以每分鐘 40°C 升溫至 170°C，再以每分鐘 8°C 升溫

至 310°C 維持 4 分鐘

注入口溫度：280°C

傳輸管溫度：300°C

層析管柱：IntertCap-5MS(長度30m × 內徑0.25 mm × 膜厚0.25 μm)管柱或同級品

載流氣體：高純度氦氣，1.0 mL/min

樣品注入量：1 μL

注入方式：不分流

離子化模式：電子撞擊式 (EI)，70 eV。

離子源溫度：250°C。

偵測模式：多重反應監測模式 (Multiple Reaction Monitoring mode, MRM)，監測之主要離子對及其質譜參數如表三、表四所示。

### (三) 檢量線製備 (可依儀器的靈敏度及線性範圍作適當調整)

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內標準品(如 50 ng/μL)，所有檢量線標準溶液須存於 -10°C 以下。注入 1 μL (建議值) 於氣相層析串聯式質譜儀中。

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 (Response factor, RF，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。若有待測物大於 25%，應重新建立檢量線。

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

$$\overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{N}$$

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

$A_s$ ：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， $\mu\text{g/mL}$ 。

$C_{is}$ ：內標準品之濃度， $\mu\text{g/mL}$ 。

$RF_i$ ：每一點檢量線標準溶液中，待測物或擬似標準品的感應因子

SD：檢量線標準溶液待測物或擬似標準品感應因子的標準偏差

$\overline{RF}$ ：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

檢量線製備完成，應即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）上機分析

1. 使用 MRM 模式時，對每一種化合物監測其主次要離子對兩對，以其中感度較高的主次要離子對作為定量，另一主次要離子對則作為定性的依據，若感度較高的主次要離子對有干擾，亦可以另一主次要離子對作為定量。
2. 定性與定量準則
  - (1) 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。
  - (2) 以待測物感度較高的監測主次要離子對之面積來定量該待測物的含量。
  - (3) 待測物之定性離子/定量離子之積分面積或高度的相對強度（Ion Ratio）須以標準品或添加樣品分析的比例為基準計算，應符合表五所列之管制範圍內。



(4)當樣品待測物濃度超過檢量線時，須經適當稀釋後重新上機分析，應使其濃度落到檢量線範圍內。

(5)多氯聯苯定量：若在同一滯留時窗區間內有測到定性離子/定量離子之相對強度（Ion Ratio）符合表五之規範者，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濃度加總，即為多氯聯苯濃度。

## 八、結果處理

### （一）採樣計算公式

#### 1.乾式氣體體積

$$T_m = \sum_{i=1}^n (T_i + T_o)_i / 2n + 273$$

$T_m$ ：乾式氣體流量計絕對平均溫度，K。

$T_i$ ：乾式流量計入口溫度， $^{\circ}\text{C}$ 。

$T_o$ ：乾式流量計出口溫度， $^{\circ}\text{C}$ 。

將乾式氣體流量計所測體積依標準情況 ( $0^{\circ}\text{C}$ , 760 mmHg) 以公式 1 修正。

$$V_{m(std)} = V_m Y \left( \frac{T_{std}}{T_m} \right) \left( \frac{P_m}{P_{std}} \right) = K_1 V_m Y \left( \frac{P_m}{T_m} \right) \quad (1)$$

$V_{m(std)}$ ：修正為標準狀況後之乾式氣體流量計所測體積，dscm (dscf)

$V_m$ ：以乾式氣體流量計量測之氣體樣品體積，dcm (dcf)

$Y$ ：乾式氣體流量計校正因子

$T_{std}$ ：標準絕對溫度，273 K。

$P_m$ ：乾式氣體流量計壓力，mmHg (inHg)， $(P_{bar} + \Delta H / 13.6)$

$P_{std}$ ：標準絕對壓力，760 mmHg (29.92 inHg)

$K_1 = 0.3594 \text{ K /mmHg}$

若  $L_p$  或任一  $L_i$  超出  $L_a$  值，公式(1)必需做如下修正

(1)情況 I：採樣時並無更換組件。此時，公式(1)中的  $V_m$  以下列

公式取代

$$V_m' = V_m - (L_p - L_a) \times \theta$$

$V_m'$ ：情況I修正後之 $V_m$ ，dcm (dcf)

$L_p$ ：採樣後測漏之滲漏率， $m^3/\text{min}$  (cfm)

$L_a$ ：採樣前或組件更換測漏時可接受之最大滲漏率；等於  
 $0.00057 m^3/\text{min}$  (0.020 cfm) 或 4% 平均採樣速率，以二者之較低者為準

$\theta$ ：總採集時間，min

(2)情況II：採樣時更換一個或以上組件。此時公式(1) 中的

$V_m$  以下列公式取代

$$V_m'' = V_m - (L_1 - L_a)\theta_1 - \sum_{i=2}^n (L_i - L_a)\theta_i - (L_p - L_a)\theta_p$$

$V_m''$ ：情況II修正後之 $V_m$ ，dcm (dcf)

$L_1$ ：在執行第一次更換組件前測漏所得之個別的洩漏率， $m^3/\text{min}$  ( $\text{ft}^3/\text{min}$ )

$L_i$ ：第  $i$  次組件更換前之滲漏率， $m^3/\text{min}$  (cfm), ( $i = 1, 2, 3, \dots$ )

$\theta_1$ ：從每次採樣開始至第一次更換組件之採樣間隔時間，min。

$\theta_i$ ：從第一次及第二次更換組件間隔時間開始，在二次成功更換組件之採樣間隔時間，min。

$\theta_p$ ：從最後一次( $n^{\text{th}}$ ) 更換組件至結束此次採樣之間隔時間，min。

## 2. 含水率

$$V_{wc(std)} = \frac{(V_{fc} - V_{ic})\rho_w RT_{std}}{P_{std} M_w} = K_2 (V_{fc} - V_{ic}) \text{ 或}$$

$$V_{wc(std)} = \frac{(W_{fc} - W_{ic})RT_{std}}{P_{std} M_w} = K_3 (W_{fc} - W_{ic})$$

$V_{wc(std)}$ ：衝擊瓶收集之冷凝水修正至標準狀態之體積，scm (scf)

$V_{fc}$ ：最終冷凝水體積，mL

$V_{ic}$ ：最初冷凝水體積，mL

$\rho_w$ ：水密度，0.9982 g/mL (0.002201 lb/mL)

$R$ ：理想氣體常數，0.06236 mmHg.m<sup>3</sup>/K·g-mole (21.85 inHg.ft<sup>3</sup>/K·lb-mole)

$M_w$ ：水分子量，18.0 g/g-mole (18.0 lb/lb-mole)

$W_{fc}$ ：最終冷凝水重量，g

$W_{ic}$ ：最初冷凝水重量，g

$K_2 = 0.001243 \text{ m}^3/\text{mL}$

$K_3 = 0.001245 \text{ m}^3/\text{g}$

$$V_{wsg(std)} = \frac{(W_f - W_i) RT_{std}}{P_{std} M_w K_4} = K_5 (W_f - W_i)$$

$V_{wsg(std)}$ ：矽膠收集到所有水修正為標準狀態之體積，scm (scf)

$W_f$ ：最終矽膠加衝擊瓶之重量，g

$W_i$ ：最初矽膠加衝擊瓶之重量，g

$K_4 = 1.0 \text{ g/g}$

$K_5 = 0.001245 \text{ m}^3/\text{g}$

$$B_{ws} = \frac{V_{wc(std)} + V_{wsg(std)}}{V_{wc(std)} + V_{wsg(std)} + V_{m(std)}}$$

$B_{ws}$ ：排氣含水率，體積比

### 3. 排氣絕對壓力

$$P_{static} = P_t - C_p^2 \times \Delta p$$

$$P_s = P_{bar} + \frac{P_{static}}{13.6}$$

$P_{static}$ ：排氣靜壓，mmH<sub>2</sub>O (inH<sub>2</sub>O)

$P_t$ ：管道排氣全壓，mmH<sub>2</sub>O (inH<sub>2</sub>O)

$C_p$ ：皮托管係數，無因次

$\Delta p$ ：皮托管速度平均壓差，mmH<sub>2</sub>O (inH<sub>2</sub>O)

$P_s$ ：排氣絕對壓力，mmHg (inHg)

$P_{bar}$ ：採樣場所大氣壓力，mmHg (inHg)

13.6：水銀比重

#### 4. 排氣分子量

$$M_d = 0.440(\%CO_2) + 0.320(\%O_2) + 0.280(100 - (\%O_2 + \%CO_2))$$

$$M_s = M_d \times (1 - B_{ws}) + (B_{ws} \times M_w)$$

$M_d$ ：乾基排氣分子量，g/g-mole (lb/lb-mole)

$M_s$ ：濕基排氣分子量，g/g-mole (lb/lb-mole)

$\%CO_2$ ：乾基  $CO_2$  體積百分率

$\%O_2$ ：乾基  $O_2$  體積百分率。

$\%N_2$ ：乾基  $N_2$  體積百分率。

0.280 =  $N_2$  或  $CO$  分子量，除以 100。

0.320 =  $O_2$  分子量，除以 100。

0.440 =  $CO_2$  分子量，除以 100。

#### 5. 排氣流速

$$V_s = K_p \times C_p \times \sqrt{\Delta P} \times \sqrt{\frac{T_s}{P_s \times M_s}}$$

$V_s$ ：排氣流速，m/sec (ft/sec)。

$K_p$ ：流速公式常數。

$T_s$ ：排氣絕對平均溫度，K。

$$\begin{aligned} K_p &= 85.49 \frac{ft}{sec} \left[ \frac{(lb/lb-mole)(inHg)}{R(inH_2O)} \right]^{1/2} \\ &= 34.97 \frac{m}{sec} \left[ \frac{(g/g-mole)(mmHg)}{K(mmH_2O)} \right]^{1/2} \end{aligned}$$

#### 6. 吸氣嘴內徑選擇之參考公式

$$D_n = \sqrt{\frac{K_6}{C_p} \times \left( \frac{1}{1 - B_{ws}} \right) \times \sqrt{\frac{T_s \times M_s}{P_s \times \Delta P}}}$$

$D_n$ ：吸氣嘴內徑，mm (in.)。

$K_6 = 33.38$ ，公制，以乾式氣體流量計其壓力為 760 mmHg，溫度 20 °C，流量 21.24 L/min 狀況為基準。

= 0.001519，英制，以乾式氣體流量計其壓力為 29.92 inHg，溫度 68 °F，流量 0.75 ft<sup>3</sup>/min 狀況為基準。

### 7. 等速方程式

$$\Delta H = \left( K_7 \times C_p^2 \times \Delta H_{@} \times D_n^4 \times \left( \frac{M_d}{M_s} \right) \times (1 - B_{ws})^2 \times \left( \frac{T_m}{T_s} \right) \times \left( \frac{P_s}{P_m} \right) \right) \Delta P$$

$\Delta H$ ：小孔流量計平均壓差，mmH<sub>2</sub>O (inH<sub>2</sub>O)

$\Delta H_{@}$ ：在 20 °C 及 760 mmHg，流量為 0.02124 m<sup>3</sup>/min (0.75 cfm) 時小孔流量計壓差，mmH<sub>2</sub>O (inH<sub>2</sub>O)，一般由儀器廠商提供或經由校正求得。

$K_7 = 8.038 \times 10^{-5}$ ，公制

= 849.8，英制

### 8. 乾排氣平均流量

$$Q_{sd} = V_s \times A_s \times (1 - B_{ws}) \times \left( \frac{T_{std} \times P_s}{T_s \times P_{std}} \right) \times \left( \frac{3600 \text{ sec}}{\text{hr}} \right)$$

$Q_{sd}$ ：修正至標準狀態下管道乾基排氣平均流量，dscm/hr (dscf/hr)

$A_s$ ：管道截面積，m<sup>2</sup> (ft<sup>2</sup>)

### 9. 等速吸引百分率

$$\%I = \frac{K_8 \times V_{m(std)} \times T_s}{V_s \times \theta \times P_s \times (1 - B_{ws}) \times A_n}$$

$I$ ：等速吸引百分率

$A_n$ ：吸氣嘴截面積，m<sup>2</sup> (ft<sup>2</sup>)

$K_8 = 4.637$ ，公制

## (二) 待測物濃度計算

1. 六氯苯、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯濃度計算如下：

$$C = \frac{(A_s \times C_{is})}{(A_{is} \times \overline{RF})} \times V_f \times D \div V_{m(std)} \times 10^3$$

$C$ ：樣品中待測物濃度，ng/Nm<sup>3</sup>

$A_s$ ：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）

$C_{is}$ ：內標準品之濃度，μg/mL

$\overline{RF}$ ：平均感應因子

$V_f$ ：萃液濃縮後定容的體積，mL

$D$ ：稀釋因子

$V_{m(std)}$ ：經過換算至乾基及標準狀態下後的樣品體積，Nm<sup>3</sup>

## 2. 多氯聯苯濃度計算

$$C_{xi} = \frac{A_x \times C_{is}}{A_{is} \times \overline{RF}} \times V_f \times D \div V_{m(std)} \times 10^3$$

$C_{xi}$ ：單一多氯聯苯同氯數異構物濃度，ng/Nm<sup>3</sup>

$i$ ：多氯聯苯之氯數（ $i=1、2\dots、10$ ）

$A_x$ ：多氯聯苯同氯數異構物之波峰面積（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，μg/mL

$\overline{RF}$ ：平均感應因子

$V_f$ ：萃液濃縮後定容的體積，mL

$D$ ：稀釋因子

$V_{m(std)}$ ：經過換算至乾基及標準狀態下後的樣品體積，Nm<sup>3</sup>

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

## 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，有關校正品質規定彙整如表六。

#### (1) 計量系統

A. 乾式氣體流率計定期校正：以參考流率計（如已經國家

度量衡標準實驗室校正，誤差在  $\pm 1\%$  溼式流率計或容量在 400 L 以上之 Spirometer) 或選擇工作流率計 (如已經過參考流率計校正之流率計或標準小孔計) 校正乾式氣體流率計，求出平均之  $Y$  和  $\Delta H_{@}$ ，校正  $Y$  值之單一校正值  $Y_i$  和平均值  $Y_{avg}$  之差值在  $\pm 0.02$  以內， $\Delta H_{@}$  單一校正值  $\Delta H_{@i}$  和平均值之差值在  $\pm 5.08 \text{ mmH}_2\text{O}$  以內。

B. 乾式氣體流率計採樣後查核：以工作流率計查核乾式氣體流率計，採樣後之校正值 ( $Y_{post}$ ) 和乾式氣體流率計校正係數 ( $Y_{full}$ ) 之差值不得超過  $\pm 5\%$ 。

## (2) 溫度計

A. 衝擊瓶、吸附管、乾式氣體流率計 (出、入口) 熱電偶：使用參考溫度計校正  $0^\circ\text{C}$ 、室溫、 $100^\circ\text{C}$  (沸水或恆溫槽)，誤差需在  $\pm 2^\circ\text{C}$  以內。

B. 採樣管、烘箱熱電偶：使用溫度校正器模擬溫度訊號至主機，校正  $0^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$  及  $250^\circ\text{C}$  等六點，誤差不得超過  $\pm 1.5\%$  (以絕對溫度計算)。

C. 管道熱電偶：使用參考溫度計校正  $0^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$  (沸水或恆溫槽)、 $250^\circ\text{C}$  以上 (油浴沸點或恆溫槽)，誤差不得超過  $\pm 1.5\%$  (以絕對溫度計算)。校正曲線可外插涵蓋工作溫度範圍。

D. 樣品傳輸管熱電偶：使用溫度校正器模擬溫度訊號至傳輸管溫度顯示監控器，校正  $50^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$  及  $250^\circ\text{C}$ ，誤差不得超過  $\pm 1.5\%$  (以絕對溫度計算)。

(3) 氣壓計：與水銀壓力計或參考壓力計比較，其差異應  $\leq 2.5 \text{ mmHg}$ 。

(4) 吸氣嘴：其內徑應經原廠或國家或國際標準認可之長度校正項目之實驗室量測，並求出內徑平均值，其量測標準可追溯至國家或國際標準。每次採樣前，用可量至  $0.025 \text{ mm}$  之游標卡尺測定三個不同位置的內徑，最大與最小測值之差值不得大於  $0.1 \text{ mm}$ ，以確認吸氣嘴入口為圓形構造。吸氣嘴損壞後不可再使用，每一吸氣嘴應標示識別號碼。

(5)天平：移動後以標準砝碼執行重複性校正，偏差不得超過  $\pm 0.5 \text{ g}$ 。

## 2.採樣空白

現場空白：係指採樣組裝於系統測漏完成後，不進行採樣即如同樣品回收步驟所收集的樣品，其測值應低於 5 倍方法偵測極限，一般同一採樣場所每 1 批次或每 10 件樣品應有一現場空白。

3.其他規定彙整如表七。

## (二) 分析品質管制

- 1.若待測物檢量線之相對感應因子之 RSD 小於 25%，則可以平均感應因子定量。若 RSD 大於 25%，則重新建立檢量線。檢量線確認分析結果相對誤差值應在  $\pm 30\%$  以內。
- 2.樣品分析時，每批次或每 10 個樣品，需進行一個實驗室空白樣品分析及檢量線查核分析，完成樣品分析後應再執行一次檢量線查核，其相對誤差應在  $\pm 30\%$  以內。
- 3.六氯苯及多氯聯苯之實驗室空白樣品分析濃度測值應小於 2 倍方法偵測極限；鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯須小於 500 ng，以減少誤差。
- 4.查核樣品分析其回收率應介於 60% 至 140% 之間。
- 5.實驗室應評估樣品中擬似標準品的回收率，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.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間濃度之內標準品滯留時間比較，差異應在  $\pm 0.4\%$  以內，而其離子尖峰面積變異，則應介於 -50% 至 +100% 之間。當發現超出範圍時，須立即尋找原因並加以修正。

## 十、精密度與準確度

單一實驗室以標準品配製分析後結果，方法偵測極限及精密度與準確度整理如表八至表十。

## 十一、參考資料



- (一) 行政院環境保護署，排放管道中硝苯等半揮發性有機物調查技術開發，中華民國108年。
- (二) 行政院環境保護署檢測方法，排放管道中粒狀污染物採樣及其濃度測定方法，NIEA A101.75C，中華民國101年。
- (三) 行政院環境保護署檢測方法，排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法，NIEA A807.75C，中華民國99年。
- (四) 行政院環境保護署檢測方法，半揮發性有機物檢測方法－氣相層析質譜儀法，NIEA M731.02C，中華民國106年。
- (五) U.S. EPA. Modified Method 5 Sampling Train. Method 0010,1986 .
- (六) U.S. EPA. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Method 8270e, 2018.

註1：多氯聯苯依含氯量(一氯至十氯)共有 209 種同分異構物，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比率符合標準規範，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濃度加總，即為多氯聯苯濃度。

註2：本方法引用之行政院環境保護署公告方法之內容及編碼，以最新公告者為準。

表一 多氯聯苯標準溶液配置一覽表

多氯聯苯 標準溶液	物種名稱
PCB 1	一氯聯苯 (2-Chlorobiphenyl)
PCB 11	二氯聯苯 (3,3'-Dichlorobiphenyl)
PCB 29	三氯聯苯 (2,4,5-Trichlorobiphenyl)
PCB 47	四氯聯苯 (2,2',4,4'-Tetrachlorobiphenyl)
PCB 121	五氯聯苯 (2,3',4,5',6-Pentachlorobiphenyl)
PCB 136	六氯聯苯 (2,2',3,3',6,6'-Hexachlorobiphenyl )
PCB 185	七氯聯苯 (2,2',3,4,5,5',6-Heptachlorobiphenyl )
PCB 194	八氯聯苯 (2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl)
PCB 206	九氯聯苯 (2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl)
PCB 209	十氯聯苯 (Decachlorobiphenyl)

表二 半揮發性有機物內標準品及擬似標準品濃度一覽表

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

表三 六氯苯、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)之監測離子對一覽表

Start Time	End Time	化合物名稱	Precursor ion	Product ion
6.54	13.85	Acenaphthene-d <sub>10</sub> (IS)	164	158,134
		2,4,6-Tribromophenol(SS)	330	222,141
		Hexachlorobenzene	284	249
			286	251
8.54	13.85	Phenanthrene-d <sub>10</sub> (IS)	188	160,186
		Terphenyl-d <sub>14</sub> (SS)	244	240,226
16.91	28	Chrysene-d <sub>12</sub> (IS)	240	236
		DEHP	118	116
			167	149
			149	65

表四 多氯聯苯之監測離子對一覽表

Start Time	End Time	化合物名稱	Precursor ion	Product ion
3.98	13.85	Acenaphthene-d <sub>10</sub> (IS)	164	158,134
		2-Chlorobiphenyl (#1)	188	152
			190	152
		2,4,6-Tribromophenol(SS)	330	222,141
6.54	28	Phenanthrene-d <sub>10</sub> (IS)	188	160,186
		3,3'-Dichlorobiphenyl (#11)	222	152
			224	152
		2,4,5-Trichlorobiphenyl (#29)	255.9	186
			257.9	186
		2,2',4,4'-Tetrachlorobiphenyl (#47)	289.9	219.9
			291.9	221.9
		2,3',4,5',6-Pentachlorobiphenyl (#121)	323.9	253.9
			325.9	255.9
		2,2',3,3',6,6'-Hexachlorobiphenyl (#136)	359.9	289.9
			361.9	291
	Terphenyl-d <sub>14</sub> (SS)	244	240,226	
13.85	28	2,2',3,4,5,5',6-Heptachlorobiphenyl (#185)	393.8	323.9
			395.8	325.9
		Chrysene-d <sub>12</sub> (IS)	240	236
			118	116
		2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl (#194)	427.8	357.8
			429.8	359.8
19.9	28	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl (#206)	461.7	391.8
			463.7	393.8
		Decachlorobiphenyl (#209)	497.7	427.8
			499.7	429.8
		Perylene-d <sub>12</sub> (IS)	264	260
			130	116

表五 GC/MS-MS相對離子強度 (Ion Ratio) 規範

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

註：相對離子強度由定性離子對與定量離子對之波峰面積相除而得

表六 採樣設備校正品質管制規定一覽表

設 備	方 式	頻 率	管 制 值
參考流率計	校正	1 年	誤差在 $\pm 1\%$ 以內
工作流率計	校正	1 年或使用 200 小時後	$Y_{ds}$ 在 0.95 至 1.05 之間，最大與最小 $Y_{ds}$ 之差值不得大於 0.03
乾式氣體流率計	校正	6 個月	1. $Y_i$ 和 $Y_{avg}$ 之差值在 $\pm 2\%$ 以內 2. $\Delta H_{@i}$ 和其平均值之差值在 5.08 mmH <sub>2</sub> O 以內
乾式氣體流率計	檢查	採樣後	$Y_{post}$ 和 $Y_{full}$ 之差值 $\leq 5\%$
溫度計、熱電偶	校正	6 個月	如九、(一) 1. (2)
氣壓計	檢查	採樣前	誤差在 2.5 mmHg 以內
吸氣嘴	確認吸氣嘴入口為圓形構造	採樣前	最大值與最小值之差值不得大於 0.1 mm
皮托管	風洞校正或確認構造特性	採樣前	構造特性如 NIEA A450 四、(一) 3.
天平	檢查	現場	測得重量和標準砝碼重量偏差在 0.5 g 以內

表七 採樣品質管制規定一覽表

方 式	頻 率	管 制
採樣設備校正	如九、(一) 1.	如九、(一) 1.
管道排氣組成測定裝置 測漏	測定前	滲漏率不得大於 0.2 mL/ 4 min
計量系統測漏	配合採樣主機校正時 (6 個月) 執行	氣體加壓至 13 公分至 18 公分，無洩漏現象
水分採樣組裝測漏	每次採樣前及採樣後	不得大於平均採樣速率 的 4% 或 0.00057 m <sup>3</sup> /min (0.020 cfm)，以 二者之較低者為準
Δp 計水平	每次採樣前、後	水平
皮托管測漏	每次採樣前及採樣後	吹氣至 7.6 cm 水柱，維 持穩定 15 秒以上
皮托管方向檢查	每次採樣時	皮托管為水平在氣流垂 直方向沒有明顯的旋轉
採樣組裝測漏	採樣前後或更換組件時	不得大於平均採樣速率 的 4% 或 0.00057 m <sup>3</sup> /min (0.020 cfm)，以 二者之較低者為準
採樣管、傳輸管、濾 紙、吸附管及矽膠衝擊 瓶能維持在特定溫度範 圍	每次採樣時	採樣管及濾紙、傳輸管 維持在 120°C 至 134°C，吸附管入口及 矽膠衝擊瓶出口氣體溫 度能維持小於 20°C
採樣空白	如九、(一) 2.	如九、(一) 2.

表八 單一實驗室半揮發性有機化合物檢測方法之精密度與準確度 (n=7)

化合物名稱	方法偵測極限 (ng/Nm <sup>3</sup> )	平均回收率 (%)	相對標準偏差 (%)
六氯苯	0.0494	94.4	8.2
鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	24.9467	126.6	25.1
PCB 1(一氯聯苯)	0.1314	94.5	5.6
PCB 11(二氯聯苯)	0.1807	93.4	5.0
PCB 29(三氯聯苯)	0.1667	92.9	5.8
PCB 47(四氯聯苯)	0.1807	96.8	5.1
PCB 121(五氯聯苯)	0.1767	94.2	6.0
PCB 136(六氯聯苯)	0.2194	90.0	5.3
PCB 185(七氯聯苯)	0.212	97.6	5.2
PCB 194(八氯聯苯)	0.276	109.2	4.0
PCB 206(九氯聯苯)	0.1834	102.3	13.2
PCB 209(十氯聯苯)	0.0967	97.7	10.0

備註:採樣體積以1500(NL)計算

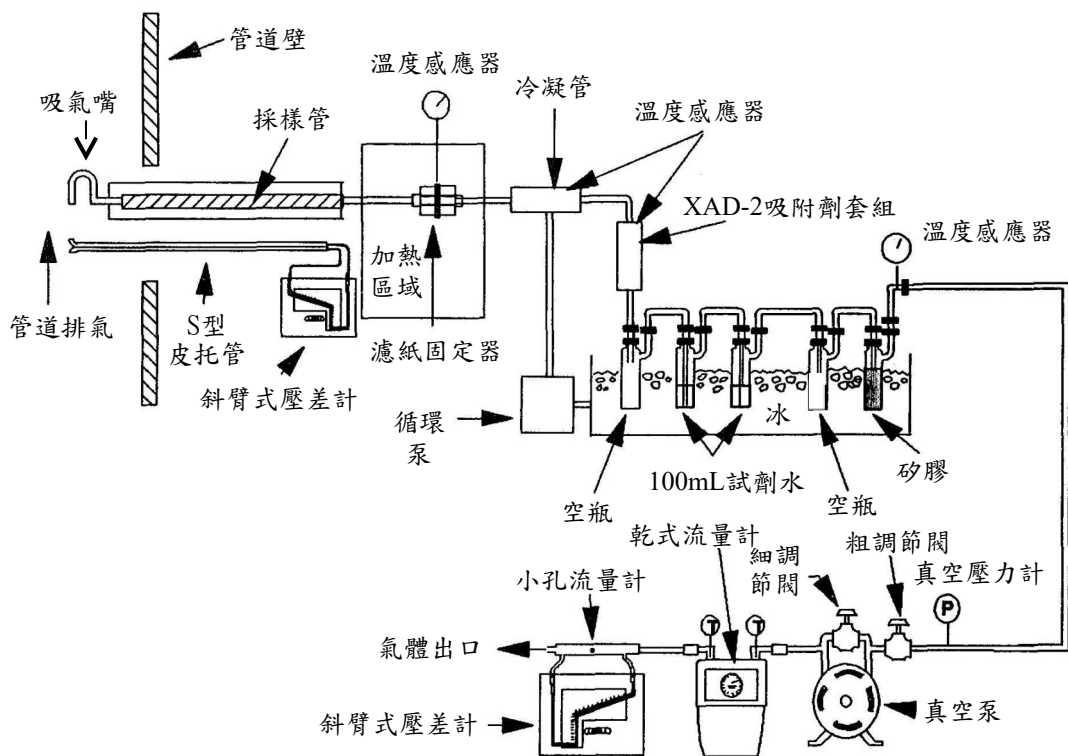


表九 空白基質添加之Aroclors回收率測試結果

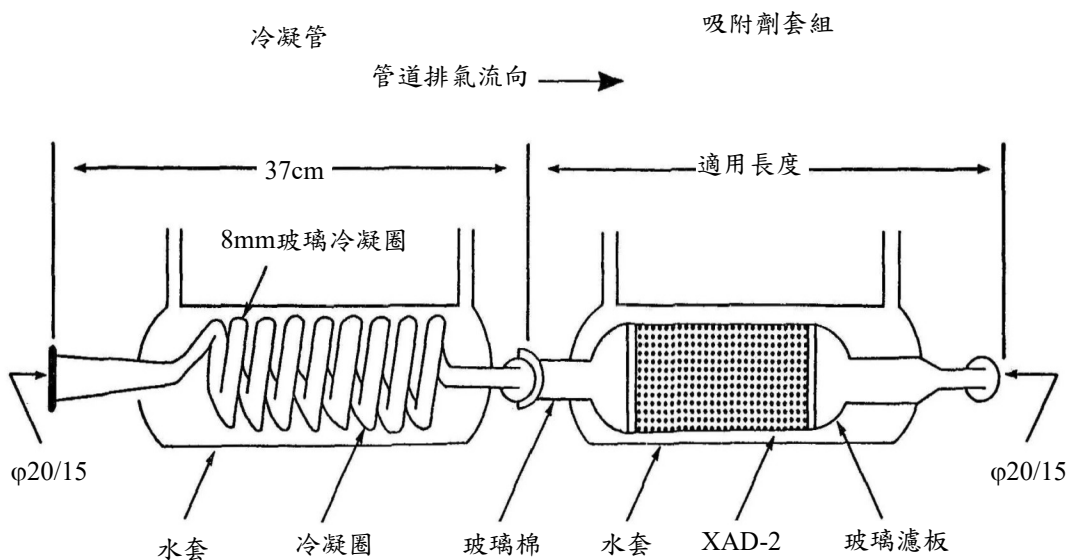
Aroclors	回收率(%)			
		配製濃度 (50 ppb)		配製濃度 (200 ppb)
Aroclor 1221	1	93.39	1	91.26
	2	95.94	2	89.64
	3	93.36	3	95.42
Aroclor 1232	1	92.84	1	95.46
	2	96.39	2	94.69
	3	92.54	3	94.41
Aroclor 1242	1	104.16	1	87.82
	2	104.06	2	99.67
	3	103.17	3	102.20
Aroclor 1248	1	102.93	1	94.35
	2	98.10	2	94.49
	3	92.55	3	96.06
Aroclor 1254	1	91.04	1	89.71
	2	87.70	2	91.04
	3	89.99	3	89.28

表十 空白基質添加之戴奧辛類多氯聯苯回收率測試結果

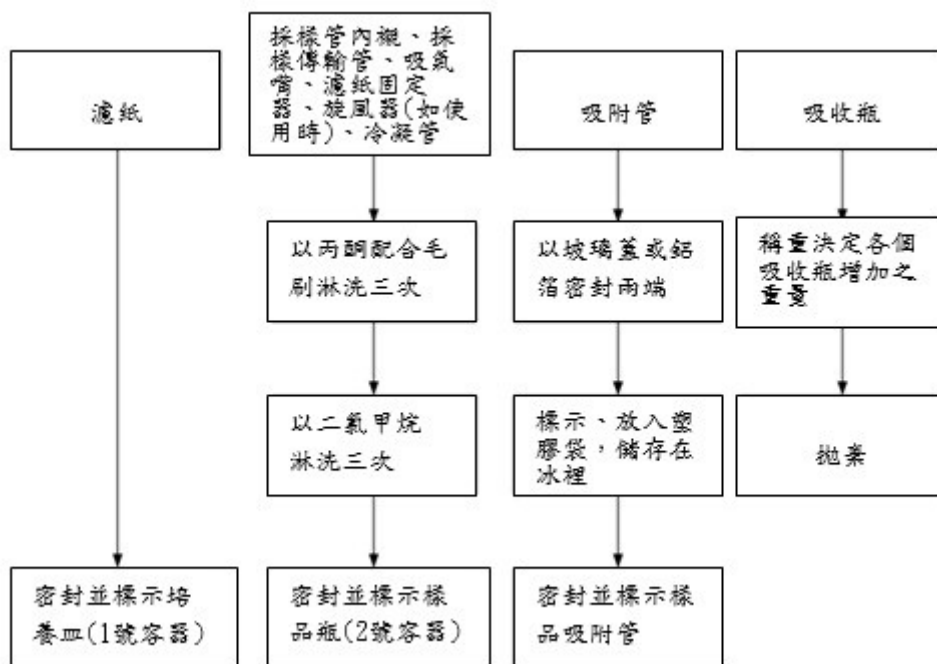
PCB 標準品	添加濃度 (10 ng/mL)	
	回收率(%)	平均回收率(%)
PCB-81 (4Cl)	129.51	
PCB-77 (4Cl)	122.58	
PCB-123 (5Cl)	95.84	
PCB-118 (5Cl)	98.95	
PCB-114 (5Cl)	99.24	
PCB-105 (5Cl)	88.22	98.53
PCB-126 (5Cl)	82.25	
PCB-167 (6Cl)	81.68	
PCB-156 (6Cl)	82.27	
PCB-157 (6Cl)	81.95	
PCB-169 (6Cl)	75.41	
PCB-189 (7Cl)	144.45	



圖一 採樣組裝



圖二 冷凝管及 XAD-2 吸附劑套組 (吸附管應垂直置放)



圖三 樣品回收流程