

排放管道中聯苯胺檢測方法－高效能液相層析儀/紫外光偵測器法 草案

NIEA A815.70B

一、方法概要

以等速吸引方式將排氣導入含 0.17% 三乙胺之甲醇吸收液中採集聯苯胺 (Benzidine)，採樣後之吸收液樣品以高效能液相層析儀/紫外光偵測器 (HPLC/UV) 分析，測定溶液中聯苯胺之濃度後，換算出排氣中之濃度。

二、適用範圍

本方法適用於排放管道中聯苯胺之分析，其適用範圍依採樣體積而定，採樣體積為 1500 L 之空氣樣品時，其濃度範圍在 2.0 µg/mL 至 50 µg/mL；必要時藉由增加採樣體積或稀釋試樣溶液，可增加定量範圍。

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) 交互污染可能發生於連續分析高濃度與低濃度樣品，分析高濃度樣品後，可分析試劑水以確認是否有交互污染現象。
- (三) 成份複雜的管道排氣樣品，可能造成層析圖譜中訊號部分重疊。

四、設備與材料

- (一) 等速採樣裝置：排氣等速採樣裝置圖例如圖一。
 1. 採樣管：使用不受排氣成分腐蝕之材質，如玻璃管、石英管或不銹鋼管等，其前端應可換裝不同採樣管徑之吸氣嘴（註 1），以利等速採樣之進行。
 2. 氣體流率計：乾式或溼式氣體流率計，最小可量測刻度為 0.01 L，並裝設溫度計、壓差計。
 3. 大氣壓力計：最小可量測刻度至 2.5 mmHg (0.1 inHg)。

4.其他採樣裝置：包括抽氣幫浦、三通活栓、吸收瓶、流率調整閥、清洗瓶及定量瓶等。

(二) 排氣組成之測定裝置：

可參考排放管道中氣體組成檢測方法 - 奧賽德方法 (NIEA A003) 四、(四)，或其他具相當功能者。

(三) 水分採樣裝置：

吸溼管法之水分採樣裝置圖例如圖二所示，是由水分採取部、氣體吸引部及吸引流率測定部等所組成的。

1.水分採取部

包括下列所述之採樣管、吸溼管及冷卻水槽等。

(1) 採樣管

用玻璃製品或金屬製品。將採樣管從測定孔插入管道內使排氣導入吸溼管。

(2) 吸溼管

用 U 型吸溼管如圖三 (a) 或 Sheffield 型吸收瓶如圖三 (b)。裝無水氯化鈣等吸溼劑，並於出口處填裝玻璃纖維以防止吸溼劑飛散。原則上，需同時使用 2 個串連吸溼管。

(3) 冷卻水槽：用於冷卻吸溼管。

(4) 天平：可稱至 10 mg。

2.氣體吸引部

氣體吸引部包括下列所述之二氧化硫吸收瓶、除霧滴瓶、吸引裝置及吸引流率調節閥等。

(1) 二氧化硫吸收瓶

吸收瓶內裝 3% 之過氧化氫，以避免吸引裝置遭受硫氧化物腐蝕。

(2) 除霧滴瓶

將玻璃纖維、脫脂棉花或矽膠充填於瓶中，用於防止吸收液被帶入吸引裝置。

(3) 吸引裝置

在吸引排氣的裝置中，必須能夠克服排放管道內之負壓及採樣裝置各部分所產生之阻力，依所要求的流率選用適當吸引泵吸引排氣。在吸引裝置的排出部分，必要時應裝設除油霧器，以保護後接之流率計。

(4) 吸引流率調節閥

為增減排氣之吸引流率，可在吸引裝置或氣體吸引部之適當地方裝設手動式或自動式調節閥調節之。

3. 吸引流率測定部

可採用濕式或乾式氣體流率計。但若使用乾式時，通過之氣體須先經乾燥。

(四) 排氣溫度之測定裝置：

依排放管道溫度使用適合之惰性氣體氣密式水銀溫度計或熱電偶式溫度計。

(五) 排氣流速及流率裝置：

1. 皮托管

可採用已知皮托管係數之皮托管。

2. 壓力計

採用之壓力計，包括如傾斜式壓差計等之微壓計、U 型壓差計或可把壓力轉換為電子訊號者。

(六) 分析設備：

1. 高效能液相層析儀：液相層析儀附有注射閥（裝置如 5 μL 或更大體積之樣品迴路）和可在 254 nm 操作下之紫外光吸收偵測器。

2. 層析管柱：Agilent Zorbax ODS C18 管柱，25 cm \times 4.6 mm(5 μm)或同等級層析分析管柱。

3.層析用積分儀。

(七) 微量注射器

(八) 定量瓶

(九) 樣品過濾裝置

(十) 濾頭：直徑 13 mm 且孔徑為 0.45 μm ，材質為 PVDF 或同級品

五、試劑

(一) 試劑水：不含待測物質之去離子水。

(二) 甲醇：HPLC 級或同級品。

(三) 聯苯胺：純度 99 % 以上或可購買市售標準品

(四) 三乙胺：純度 99 % 以上。

(五) 吸收液：0.17 % 三乙胺/甲醇溶液。取 0.85 mL 之三乙胺溶入 500 mL 甲醇配製而成。

六、採樣與保存

採樣流程詳細內容規定如下：

(一) 採樣方法

1.移動採樣法：使用一具採樣容器並移動至各測定點，而各點皆以同樣的吸氣時間採樣。

2.代表點採樣法：依六、(二) 3. 所選定的代表點，使用採樣容器採樣。

(二) 測定位置、測定孔及測定點，可依下述規定選定：

1.測定位置

原則上應避免選在排放管道彎曲部分或截面形狀急遽變化的部分，而應選在排氣氣流經整流後較為一致的地方，並應選在測定作業安全且易測定的場所。故正常測定位置應選在離彎曲、收縮或放大管道口之下游 8 倍管道直徑以上且在其離彎曲、收縮或放大管道口之上游 2 倍管道直徑以上之處；當無法在上述條件設置

適當測定孔時，則至少應選在離彎曲、收縮或放大排放管道口之下游 1.5 倍至 8 倍管道直徑且在其離彎曲、收縮或放大管道口之上游 0.5 至 2 倍管道直徑之處。

2. 測定孔

於排放管道壁面設測定孔，其內徑約為 100 mm 至 150 mm，如圖四所示，未測定時以適當的盲板密封。截面為圓形之排放管道時，其測定孔位置應於二個垂直相交的直徑線上，如圖五所示。截面為長方形和正方形之排放管道時，其測定孔設於如圖六及圖七截面可涵括各測點的位置。至於其他截面形狀的排放管道採樣孔，可沿用上述之原則設定。插入之裝置與測定孔間之空隙，應用耐熱材料等予以密封。

3. 測定點

應視排放管道截面之形狀和大小，依下列方法將排放管道截面分成小等分面積，然後在每一小等分面積設測定點。（註 2）

（1）圓形截面

在如圖五之測定截面，垂直相交之直徑線上，依表一選定測定點數。如排放管道直徑超過 4.5 m 時，測定點均為 20 點。

（2）長方形及正方形截面

如圖六及圖七所示，將截面積分為 4 個以上之等截面，其每個截面之邊長 (l) 在 1 m 以下，然後以各截面之中心作為測定點。測定點之取法及適用尺寸如表二所示。當截面積大於 20 m² 時，原則上以 20 個截面點處理，邊長則不受 1 m 以下之限制。

（3）其他形狀之截面

依據六、（二）3. 之原則訂立測定點。

（三）排氣組成之測定

可依排放管道中氣體組成檢測方法-奧賽德方法（NIEA A003）或其他適當方法之規定，例如排放管道中二氧化碳自動檢測法 - NDIR 法（NIEA A415）檢測二氧化碳、排放管道中氧自動檢測方法 - 儀器分析法（NIEA A432）檢測氧及排放管道中一氧化碳自動檢驗法 - 非分散性紅外線法（NIEA A704）檢測一氧化碳等。

(四) 排氣中含水量測定

1. 吸溼管法

(1) 測定點

依六、(二)所規定，選擇靠近排放管道截面中心點。

(2) 測定方法

A. 測定準備

a. 吸溼管之處理

將已充填吸溼劑之吸溼管外壁充分拭淨，密閉吸溼管活栓後，稱量之，其質量為 M_{a1} 。

b. 採樣管及管線之保溫

採樣管及管線必須保溫或加熱，以防止管內水分凝結。

c. 吸溼管之冷卻

排氣溫度在大氣溫度以上時，必須使用如圖二所示內加冰水之冷卻水槽。

B. 測定步驟

a. 吸引流率之決定

排氣之吸引流率是使吸溼管內每 1 g 吸溼劑在 0.1 L/min 以下，可由吸引流率調節閥來調節。其吸引流率可用積算流率計來確認。

b. 水分樣品之採取

水分採取裝置如圖二所示，組裝好採樣前要先進行測漏動作，調整水分採樣流率，塞住採樣管前端，並關掉旁通管栓，進行吸引測漏，不得超出水分採樣流率的 2%，開啟旁通管栓進行洩壓，採樣管由測定孔插入，確認有保溫或加熱後，採用旁通管栓，用排放管道排氣將採樣管的空氣充分置換後，關掉旁通活栓，打開吸溼管出入口之活栓開始吸氣。吸引量選擇以吸溼水分至少 100 mg 以上且後一瓶吸溼管之吸溼水分量不超過前後瓶吸溼水分總量之 5% 為

原則。吸引中同時量測氣體流率計所吸引氣體之溫度、壓力及流率，達到所要量測之排氣量後，關閉吸溼管活栓並從其前後之管線卸下。如用積算流率計計算吸引氣體量時需選可讀取至 0.1 L 者。

c. 稱量

吸溼管表面之水分及附著物經充分拭淨後稱量之，其質量為 Ma_2 。

C. 含水量之計算：排氣中水分含量之計算方法如下

使用溼式氣體流率計時：

$$X_w = \frac{\frac{22.4}{18} Ma}{V_m \times \frac{273}{273 + \theta_m} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} + \frac{22.4}{18} Ma} \times 100 \quad (1)$$

式中

X_w ：排氣中水蒸氣之體積百分率 (%)

Ma ：吸溼管所收集水分之質量 ($Ma_2 - Ma_1$) (g)

V_m ：吸引氣體量 (L) (溼式流率計之讀值)

θ_m ：氣體流率計所吸引氣體之溫度 (°C)

P_a ：大氣壓 (mmHg)

P_m ：在氣體流率計氣體之表壓 (mmHg)

P_v ：溫度 θ_m 時之飽和水蒸氣壓 (mmHg)

使用乾式氣體流率計時：

除去計算式 (1) 中之 P_v 項，以 V_m 為吸收後氣體量 (乾式氣體流率計之讀數) 計算之。但是，此法僅限用於在乾式氣體流率計之前已將氣體乾燥者。

2. 計算法

含水量也可由式 (2) 求得

$$X_w = \frac{W_g}{G} \times \frac{22.4}{18} \times 100 \quad (2)$$

式中

X_w ：排氣中水蒸氣之體積百分率（%）

G ：單位燃料之濕基排氣量 [Nm^3 / kg 固體或液體燃料) ，
 $\text{Nm}^3 / \text{Nm}^3$ (氣體燃料)]

W_g ：單位燃料產生氣體中之含水量 [kg / kg (固體或液體燃料) ，
 kg / Nm^3 (氣體燃料)]

使用固體或液體燃料時：

$$W_g = \frac{29}{22.4} A_v X + \frac{W_r}{100} + \frac{9H}{100}$$

使用氣體燃料時：

$$W_g = \frac{29}{22.4} A_v X + \frac{18}{22.4} \times \frac{1}{100} (H_2 + \sum \frac{1}{2} n C_m H_n)$$

式中

A_v ：單位燃料使用之乾空氣量 [Nm^3 / kg (固體或液體燃料) ，
 $\text{Nm}^3 / \text{Nm}^3$ (氣體燃料)]

X ：燃燒用空氣之絕對濕度 [濕空氣中之水蒸氣量與乾空氣量之質量比 (kg / kg 乾空氣)]

$$X = \frac{0.622 \phi P_v}{100 P_a - \phi P_v}$$

ϕ ：相對濕度（%）

P_v ：水之飽和蒸氣壓（mmHg）

P_a ：大氣壓（mmHg）

W_r ：燃料中總水分之質量百分率（%）

H ：燃料中氫成分（以使用時為基準）之質量百分率（%）

H_2 ：燃料氣體中氫氣之體積百分率（%）

C_mH_n ：燃料氣體中碳氫化合物之體積百分率（%）

當水分是由吹入蒸氣及製品或其他所產生，屬於含在排氣中，依式（3）或式（4）計算 G 值。

使用固體或液體燃料時：

$$G = G' + \frac{22.4}{18} Wg \quad (3)$$

此時：

$$G' = (m - 0.21) A_o + 1.867 \frac{C'}{100} + 0.7 \frac{S}{100} + 0.8 \frac{N}{100}$$

$$m = \frac{(N_2)}{(N_2) - 3.76[(O_2) - 0.5(CO)]}$$

$$A_o = \frac{1}{100} [8.89 C' + 26.7(H - \frac{O}{8}) + 3.33 S]$$

或

$$G' = \frac{1.867 C' + 0.7 S}{(CO_2) + (CO)}$$

式中

G'：單位燃料之乾基排氣量（Nm³ / kg）

m：空氣比

W：燃料中總水分之質量百分率（%）

H：燃料中氫之質量百分率（%）

C'：燃料中可燃碳之質量百分率（%）

S：燃料中可燃硫份之質量百分率（%）

N：燃料中氮氣之質量百分率（%）

O：燃料中氧之質量百分率（%）

A_o：相當燃料 1 kg 之理論空氣量（Nm³ / kg 燃料）

(N₂) : 乾基排氣中氮氣之體積百分率 (%)

$$(100 - O_2 - CO - CO_2)$$

(O₂) : 乾基排氣中氧氣之體積百分率 (%)

(CO) : 乾基排氣中一氧化碳之體積百分率 (%)

(CO₂) : 乾基排氣中二氧化碳之體積百分率 (%)

使用氣體燃料時：

$$G = G' + \frac{1}{100} \left(H_2 + \sum \frac{1}{2} n C_m H_n \right) \quad (4)$$

此時：

$$G' = \frac{(CO + CO_2 + \sum m C_m H_n)}{(CO) + (CO_2)}$$

式中

G' : 相當燃料氣體 1 Nm³ 之乾基排氣量 (Nm³ / Nm³)

H₂ : 乾燃料氣體中氫之體積百分率 (%)

C_mH_n : 乾燃料氣體中碳氫化合物之體積百分率 (%)

CO : 乾燃料氣體中一氧化碳之體積百分率 (%)

CO₂ : 乾燃料氣體中二氧化碳之體積百分率 (%)

在洗滌器或其他等出口當排氣中有液滴共存時，可採用排氣溫度之飽和水蒸氣壓，並依下式 (5) 計算含水量 (排氣溫度在 100 °C 以下之情況)。

$$X_w = \frac{P_v}{P_a + P_s} \times 100 \quad (5)$$

式中

X_w : 排氣中水蒸氣之體積百分率 (%)

P_v : 排氣溫度之飽和水蒸氣壓 (mmHg)

P_a : 大氣壓 (mmHg)

Ps：排氣之靜壓（mmHg）

（五）排氣溫度之測定

1.測定點

可依六、（二）3.之規定，如確認其溫度均勻分佈時，測定點數可酌情減少。

2.測定方法

選好測定點，由測定孔將溫度計插入。測定孔與溫度計間的空隙，以小塊耐熱布填塞，使孔隙完全密閉，以便正確地測定排氣溫度。

（六）排氣流速及流率之測定

1.測定點

依六、（二）3.之規定。

2.排氣流速之測定方法

（1）皮托管測漏

排氣流速測定前，要先進行皮托管測漏，皮托管測漏時，先將注射筒連接塑膠軟管套入皮托管動壓側施一壓力至 7.6 cm 水柱，壓力水柱應維持穩定 15 秒以上無變動；測漏完成後接著套入皮托管靜壓側，抽引一壓力至 7.6 cm 水柱，壓力水柱亦應維持穩定 15 秒以上無變動。

（2）排氣動壓之測定方法

測定排氣之動壓時，可使用已知皮托管係數之皮托管及傾斜式壓差計。測定器具之組成如圖八所示。皮托管之全壓孔正對測定點之排氣流向，用壓力計測定其動壓。在該測點皮托管與排氣流向的角度偏差，需在 10° 以下。

（3）排氣靜壓之測定方法

在各該測定點與六、（六）2.（2）一樣用壓力計量測皮托管的靜壓孔的壓力。

（4）排氣密度的求法

無論由計算排氣組成求得者或得自密度計的測定值者均可依下式 (6) 予以計算：

$$r = r_0 \times \frac{273}{273 + \theta_s} \times \frac{Pa + Ps}{760} \quad (6)$$

r_0 可由排氣之組成計算求出：

$$r_0 = \frac{1}{22.4 \times 100} \left[(M_1 X_1 + M_2 X_2 + \dots + M_N X_N) \left(1 - \frac{X_w}{100}\right) + 18 X_w \right]$$

或由氣體密度計之測定值計算求出：

$$r_0 = r' \left(1 - \frac{X_w}{100}\right) + \frac{18}{22.4 \times 100} X_w$$

式中

r ：排放管道內排氣單位體積之重量 (kg_f/m^3)

r_0 ：已經換算為標準狀況時之溼排氣單位體積之重量 (kg_f/Nm^3)

r' ：乾基排氣單位體積之重量 (kg_f/Nm^3)

Pa ：大氣壓 (mmHg)

Ps ：各測定點排氣靜壓之平均值 (mmHg)

θ_s ：各測定點排氣溫度之平均值 ($^\circ\text{C}$)

M_1, M_2, \dots, M_N ：排氣各成分之分子量

X_1, X_2, \dots, X_N ：乾基排氣各成分之體積百分率 (%)

X_w ：排氣中水蒸氣之體積百分率 (%)

參考：一般固體燃料及液體燃料使用空氣燃燒時，可以用 $r_0 = 1.3 \text{ kg}_f/\text{Nm}^3$ 之值粗估。

(5) 排氣流速的計算範例：各測點排氣流速，可依式 (7) 求出

$$V = C \sqrt{\frac{2gh}{r}} \quad (7)$$

式中

V：流速 (m/s)

C：皮托管係數

h：皮托管之動壓測定值 (kgf/m² 或 mmH₂O)

r：排放管道內排氣單位體積之重量 (kgf/m³)

g：重力加速度 (9.81 m/s²)

3. 排氣流率之求法

(1) 溼基排氣流率之求法：溼基排氣流率可依下述 a. 或 b. 求出

a. 由排氣流速及排放管道截面積求出之情形：

$$Q_N = A \times \bar{V} \times \frac{273}{273 + \theta_s} \times \frac{Pa + Ps}{760} \times 60 \times 60 \quad (8)$$

式中

Q_N：溼基排氣流率 (Nm³/h)

A：排放管道之截面積 (m²)

Pa：大氣壓 (mmHg)

Ps：各測定點排氣靜壓之平均值 (mmHg)

θ_s：各測定點排氣溫度之平均值 (°C)

\bar{V} ：各測定點流速之平均值 (m/s)

$$\bar{V} = (V_1 + V_2 + \dots + V_n) / n$$

式中

n：測定點的數目

V₁, V₂...V_n：在各測定點之流速 (m/s)

b. 由燃燒計算之情形：

$$Q_N = GW \quad (9)$$

式中

Q_N ：溼基排氣流率 (Nm^3/h)

G ：單位燃料量之溼基排氣量 [Nm^3/kg (固體或液體燃料) Nm^3/Nm^3 (氣體燃料)]

W ：每小時的燃料耗用量 [kg/h (固體或液體燃料)， Nm^3/h (氣體燃料)]

(2) 乾基排氣流率之求法

由六、(六)3.(1)所求溼基排氣流率，依下式求乾基排氣流率

$$Q_N' = Q_N \left(1 - \frac{X_w}{100} \right) \quad (10)$$

式中

Q_N' ：乾基排氣流率 (Nm^3/h)

Q_N ：溼基排氣流率 (Nm^3/h)

X_w ：排氣中水蒸氣之體積百分率 (%)

4. 吸引氣體量之測定方法：吸引氣體量測定，可採用四、(三)3. 規定之積算流率計予以測定。其測定方法依下述步驟：

- (1) 為確定所吸引時間，故需記錄吸引開始及終了的時間。
- (2) 讀取在吸引開始及終了時流率計的讀值並讀至 0.1 L。
- (3) 吸引氣體期間同時測定流率計上吸引氣體之溫度及壓力。
- (4) 在標準狀況下吸引氣體量可依下式 (11) 求出：

$$V_N' = V_m \times \frac{273}{273 + \theta_m} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} \times 10^{-3} \quad (11)$$

式中

V_N' ：標準狀況下所吸引之乾基排氣量 (Nm^3)

V_m ：氣體吸引量 (濕式流率計之讀值) (L)

θ_m ：流率計中所吸引氣體之溫度 ($^{\circ}\text{C}$)

Pa：大氣壓 (mmHg)

Pm：流率計中氣體之表壓 (mmHg)

Pv： θ_m 時之飽和水蒸氣壓 (mmHg)

但若使用乾式氣體流率計，其氣體已先經乾燥時，式 (11) 之 Pv 項可除去，Vm 項以吸引之乾氣體量 (乾式氣體流率計讀值) 計算之。

等速吸引之吸引流率計算：使用普通型採樣裝置時，其用等速吸引的吸引流率可依下式 (12) 求得：

$$q_m = \frac{\pi}{4} d^2 v \left(1 - \frac{X_w}{100} \right) \frac{273 + \theta_m}{273 + \theta_s} \times \frac{Pa + Ps}{Pa + Pm - Pv} \times 60 \times 10^{-3} \quad (12)$$

式中

q_m ：氣體流率計之等速吸引流率 (L/min)

d：吸氣嘴之內徑 (mm)

v：排氣之流速 (m/s)

x_w ：排氣中水蒸氣之體積百分率 (%)

θ_m ：氣體流率計所吸引氣體之溫度 (°C)

θ_s ：排氣之溫度 (°C)

Pa：大氣壓 (mmHg)

Ps：測定點之靜壓 (mmHg)

Pm：氣體流率計所吸引氣體之表壓 (mmHg)

Pv： θ_m 溫度時之飽和水蒸氣壓 (mmHg)

但是使用乾式氣體流率計前，氣體已先乾燥者，計算時可除去式 (12) 中 Pv 項。其餘變數參考採用前述公式的測值。

(七) 樣品採集

1. 使用容量為 250 mL (或適當容積) 之串聯吸收瓶作為採樣容器，兩瓶內各裝約 150 mL 吸收液。

2. 樣品氣體之吸收裝置，儘可能接近採樣位置，且污染源排放處至吸收裝置之管線須加熱至 $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 14\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。吸收瓶應置於冷卻槽內，以冰水作為冷卻液。
3. 塞住吸氣嘴，啟動採樣幫浦，以採樣時流率進行採樣前測漏，洩漏率不得高於採樣流率之 4%。
4. 採樣前、後應記錄氣體流率計之體積前、後讀值。採樣過程中，應記錄流率計溫度、壓力，同時量測大氣壓力。
5. 測漏完成後，即可進行採樣，設定採樣速率小於 5 L/min，以前述計算各目標採樣點之等速採樣流率，進行目標採樣點之等時間採樣，以均質化所採集之樣品，建議總採樣量至少 300 L 以上。
6. 採樣完成後，亦應執行採樣後測漏，洩漏率不得高於流率之 4%。
7. 採樣完成後，需以適量吸收液溶劑清洗自吸氣嘴至採樣管末端之內部管路，清洗液置入前吸收瓶之單一樣品瓶（A 瓶）；後吸收瓶則為 B 瓶，並分別定量至適當體積。

（八）樣品保存

採樣完成後，樣品保存於 $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下，保存期限 28 天。

七、步驟

（一）檢量線製備

1. 配製至少五種不同濃度之聯苯胺於吸收液中，做為檢量線使用（建議濃度範圍 $2.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 至 $50\text{ }\mu\text{g/mL}$ ），檢量線最低的濃度宜與方法定量極限之濃度相當。
2. 將此一系列檢量線標準溶液定體積直接注入液相層析系統，由層析訊號對檢量線溶液濃度關係製作檢量線。
3. 檢量線製作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溶液確認，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。

（二）樣品分析：

1. 層析條件：建議條件如下，可以程式改變流洗液之甲醇組成，整體層析條件可視樣品複雜度與解析度要求略加修改。

(1) 管柱：C-18，25 cm × 4.6 mm 或同級品，溫度控制於 30 °C，流率 1.5 mL/min。

(2) 移動相梯度：甲醇/水 (60/40) (v/v) 維持至 15 分鐘

(3) 紫外光偵測器：吸收波長，254 nm

(4) 樣品注射體積：10 μL

2. 樣品經 0.45 μm 濾膜過濾後，直接注入高效能液相層析儀中分析測定，標準樣品層析圖如圖九。

八、結果處理

(一) 定性分析：

1. 樣品中聯苯胺可經由比對樣品與標準品之滯留時間進行定性確認。聯苯胺化合物之滯留時間如圖九，但可能因應實際儀器條件修正略有不同，分析工作者應自行修正。

2. 樣品中聯苯胺之滯留時間再現性應在標準品平均滯留時間 ± 3 倍標準偏差或 ± 0.03 分範圍內。

(二) 定量分析:由下式計算樣品中，以乾燥氣體體積為基準之待測物的濃度 C；其中當 B 瓶中待測物濃度測值大於等於 2 倍方法偵測極限，並小於 A 瓶待測物濃度之 10 % 時，才需加總 A、B 瓶中待測物含量：

$$C = \frac{[(C_f \times V_f) + (C_b \times V_b)] \times 10^{-3}}{V_N}$$

C：排放管道中聯苯胺待測物之濃度 (mg/Nm³)

C_f：A 瓶溶液之聯苯胺濃度 (μg/mL)

C_b：B 瓶溶液之聯苯胺濃度 (μg/mL)

V_f：A 瓶溶液之定量體積 (mL)

V_b：B 瓶溶液之定量體積 (mL)

V_N：經過換算 (乾基及標準狀態下) 後的樣品體積，Nm³

九、品質管制

(一) 採樣品質管制：

1. 設備校正：有關校正品質規定彙整如表三。

(1) 計量系統：氣體流量計，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），或工作流率計（如經過一級標準流量計校正之氣體流量計）校正之。

(2) 溫度計

A. 量測環境溫度：以參考溫度計校正，誤差不得超過 $\pm 2^\circ\text{C}$

B. 量測排氣之溫度：以參考溫度計校正，誤差不得超過 $\pm 1.5\%$ （絕對溫度）。

(3) 氣壓計：與水銀壓力計或參考壓力計比較，不得超過 $\pm 2.5\text{ mmHg}$ 。

(4) 吸氣嘴：用可量至 0.025 mm 之游標卡尺測定三個不同位置的內徑，最大與最小測值差異不得大於 0.1 mm，並求平均值。吸氣嘴損壞後不可再用。

(5) 天平：採樣現場稱吸溼管之天平以砝碼檢查，誤差不得超過 $\pm 0.01\text{ g}$ 。

2. 現場空白樣品：每批次或每 10 個樣品應有一現場空白。

3. 其他規定彙整如表四。

(二) 排氣組成測定應符合排放管道中氣體組成檢測方法 - 奧賽德方法 (NIEA A003) 及其他適當檢測方法之品質管制規定。

(三) 檢量線相關係數應大於或等於 0.995。

(四) 檢量線查核：每日分析前、每批次或每 12 小時為週期之樣品分析前及完成樣品分析後，應執行檢量線查核，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。

(五) 試劑空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品應有一個以上試劑空白樣品，其分析值須小於 2 倍方法偵測極限。

- (六) 現場空白樣品分析：同一採樣現場，每批次或每 10 個樣品應有一個以上現場空白樣品，其分析值須小於 2 倍方法偵測極限。
- (七) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行一個查核樣品分析，回收率應介於 75 % 至 125 %。
- (八) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行一個添加樣品分析，回收率應介於 75 % 至 125 %。
- (九) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行一個重複樣品分析，相對差異百分比應小於 15 %。
- (十) B 瓶中待測物濃度測值應小於 2 倍方法偵測極限或小於 A 瓶待測物濃度之 10 %。

十、精密度與準確度

單一實驗室以標準品配製分析，方法偵測極限及精密度與準確度整理如表五。

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，排放管道中極性有機化合物檢測方法—氣相層析儀／火焰離子化偵測法，NIEA 737.71B，中華民國103年。

註1：吸氣嘴內不填充玻璃纖維棉、濾紙等過濾物質，需保持管內採樣氣體之暢通。

註2：在測定斷面之測定點取法，如依六、(二) 3.之規定，評估其流速分佈有對稱之可能性時，對於水平煙道，以其垂直對稱軸的半面，或對垂直之煙道，以 1/4 之截斷面，把其測定點數減為 1/2 或 1/4。

註3：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。

表一 圖形截面之測定點適用排放管道直徑

適用排放管 道直徑 2R (m)	半徑區 分數	測定 點數	測定點至排放管道中心之距離 (m)				
			r ₁	r ₂	r ₃	r ₄	r ₅
1 (含) 以下	1	4	0.707 R	-	-	-	-
1~2 (含)	2	8	0.500 R	0.866 R	-	-	-
2~4 (含)	3	12	0.408 R	0.707 R	0.913 R	-	-
4~4.5 (含)	4	16	0.354 R	0.612 R	0.791 R	0.935 R	-
4.5以上	5	20	0.316 R	0.548 R	0.707 R	0.837 R	0.949 R

表二 長方形及正方形截面之測定點之取法

排放管道截面積A (m ²)	區分後之邊長ι (m)
1 (含) 以下	$\iota \leq 0.5$
1 - 4 (含)	$\iota \leq 0.667$
4 - 20 (含)	$\iota \leq 1$

表三 採樣設備校正品質規定一覽表

設備	方式	頻率	管制值
參考流率計	校正	一年	誤差 $\pm 1\%$ 內
工作流率計	校正	一年	誤差 $\pm 2\%$ 內
溼式流率計	校正	6個月	誤差 $\pm 2\%$ 內
乾式氣體流率計	校正	6個月	誤差 $\pm 2\%$ 內
溫度計	校正	6個月	量測環境溫度：誤差 $\pm 2^\circ\text{C}$ 量測排氣之溫度：誤差 $\pm 1.5\%$ 內 (絕對溫度)
氣壓計	檢查	採樣前	誤差 $\pm 2.5 \text{ mmHg}$ 內
吸氣嘴	校正	6個月	最大與最小測值度小於等於 0.1 mm
天平	檢查	現場	誤差 $\pm 0.01 \text{ g}$ 內

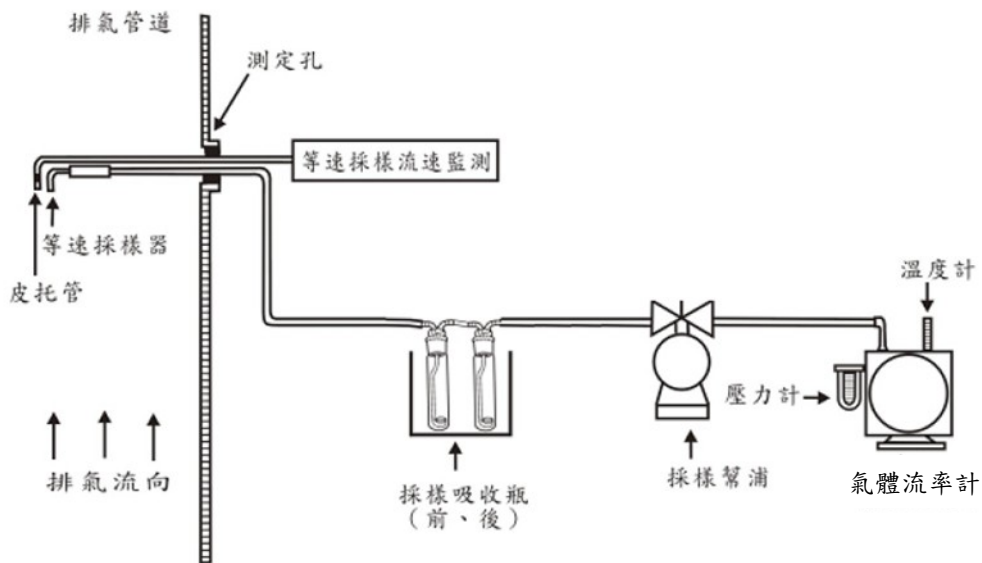
表四 採樣品質管制規定一覽表

方式	頻率	管制
水分採樣裝置測漏	每件水分採樣前後（如裝置無法進行採樣後測漏則免）	不得超出水分採樣流率的 2%
採樣組裝測漏	每件採樣前後或更換組件時	不得超出採樣流率的 4%
煙道排氣組成測定裝置（Orsat）	測定前	滲漏率不得大於 $0.2 \text{ mL}/4 \text{ min}$
壓力、溫度等訊號轉換系統	6個月	依本方法相關規定

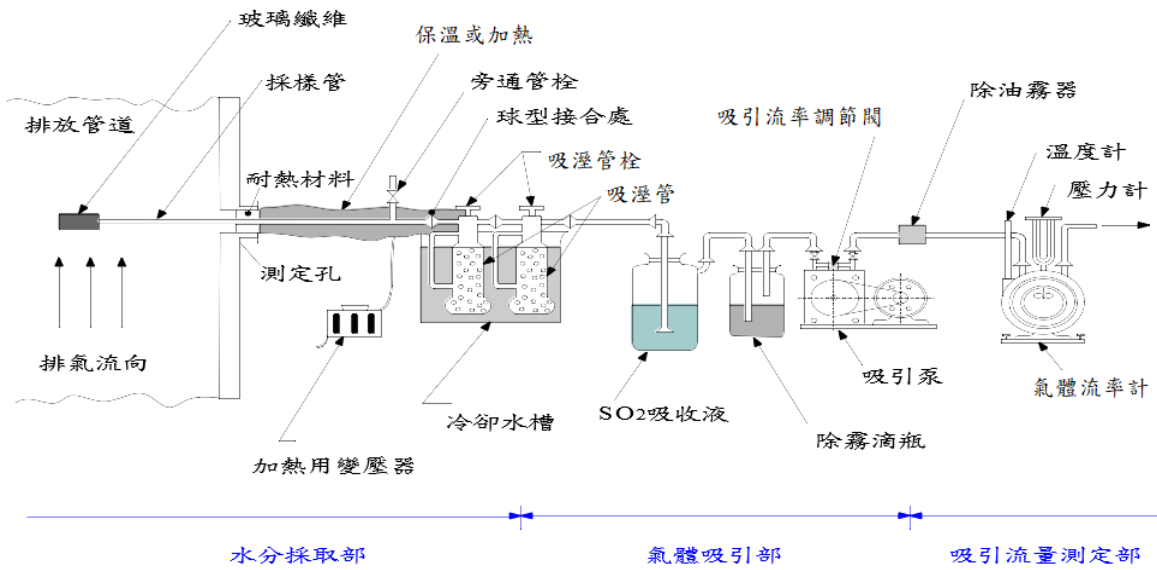
表五 單一實驗室驗證結果 (n=7)

化合物名稱	方法偵測極限 (mg/Nm ³)	平均回收率* (%)	RSD* (%)
聯苯胺 (Benzidine)	0.0234	89.7	4.93

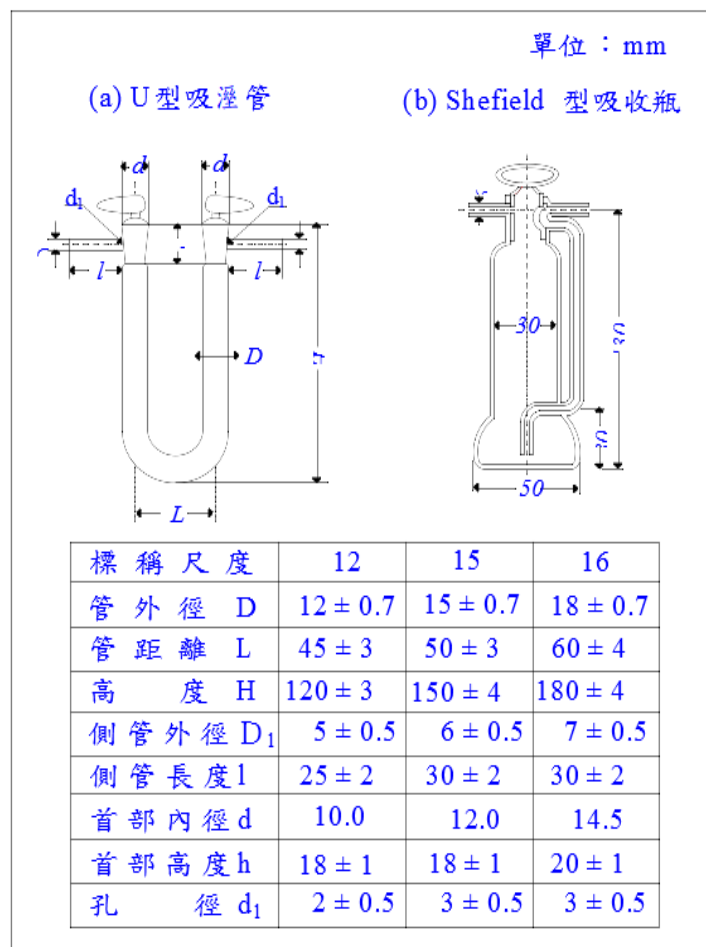
註：排放管道中聯苯胺之採樣體積為 1500 N L；*聯苯胺配置之濃度為 10.2 µg / mL。



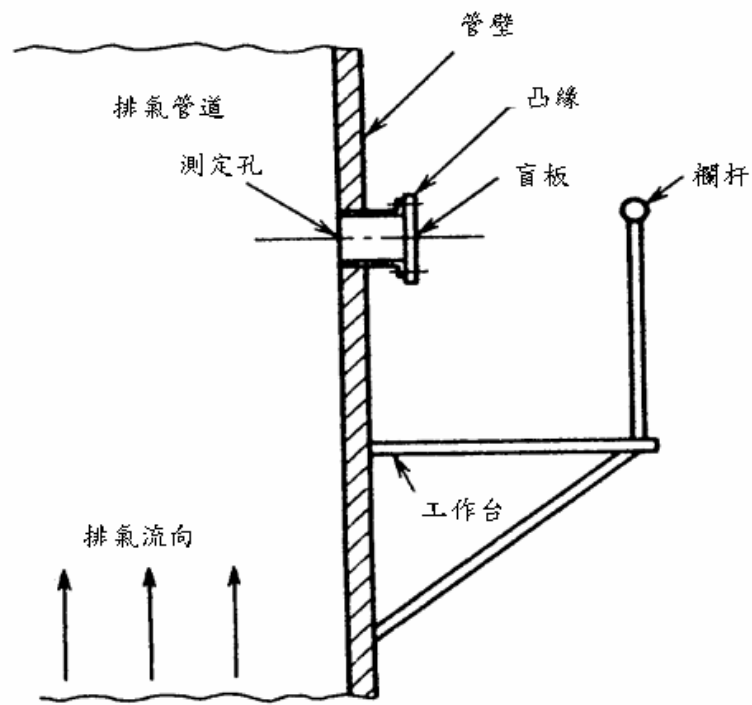
圖一 排氣採樣裝置之圖例



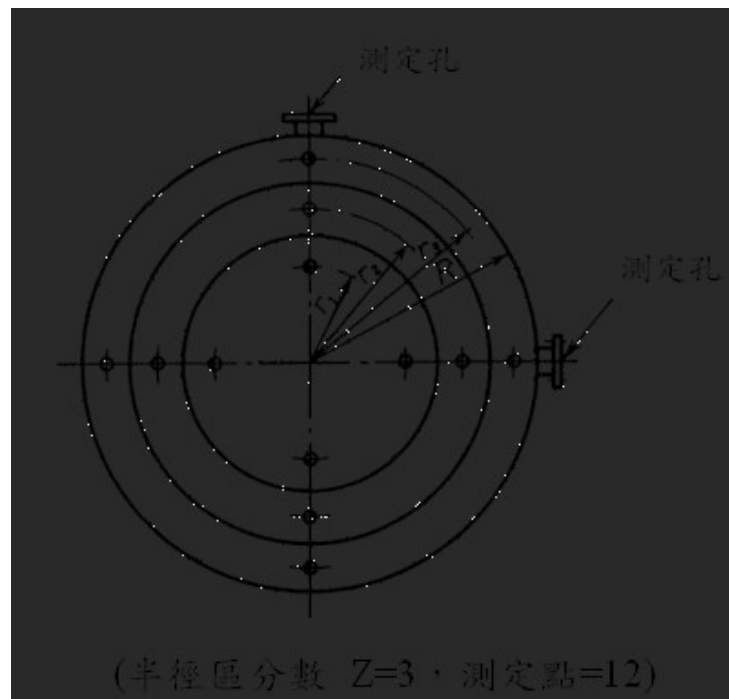
圖二 水分採樣裝置組裝圖例



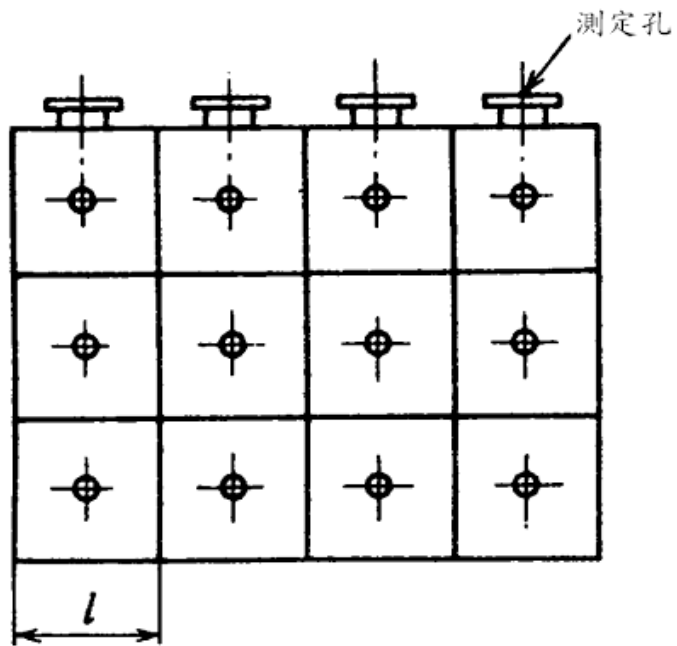
圖三 吸溼管 (a) U 型，(b) Sheffield 型之圖例



圖四 測定孔構造圖例

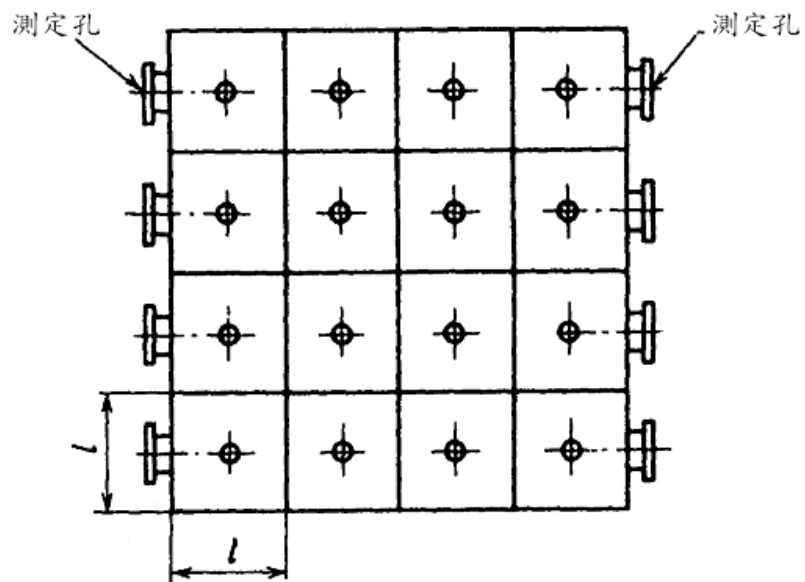


圖五 圓形截面測定點圖例



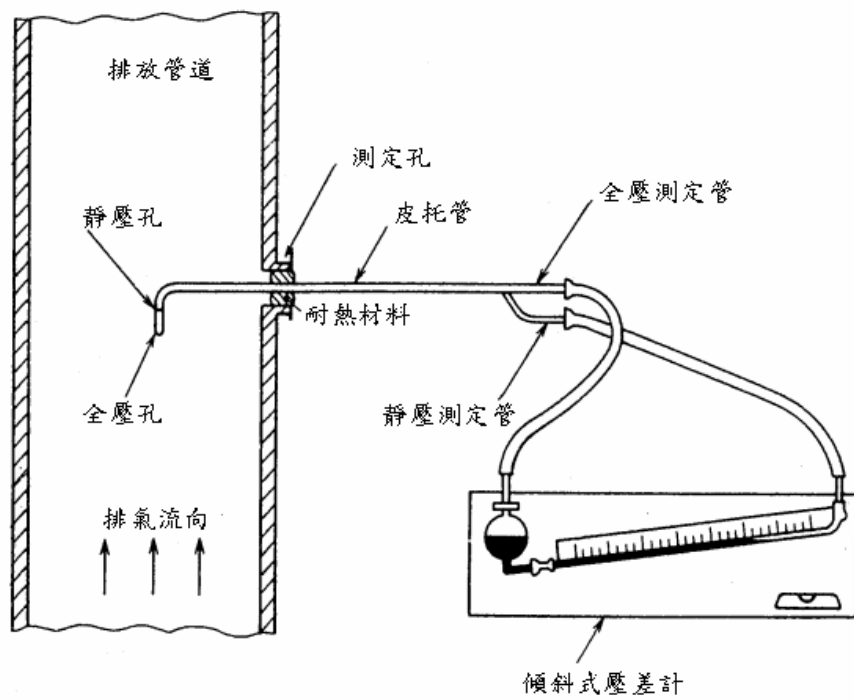
(測定點為 12 點之情形)

圖六 長方形截面測定點圖例

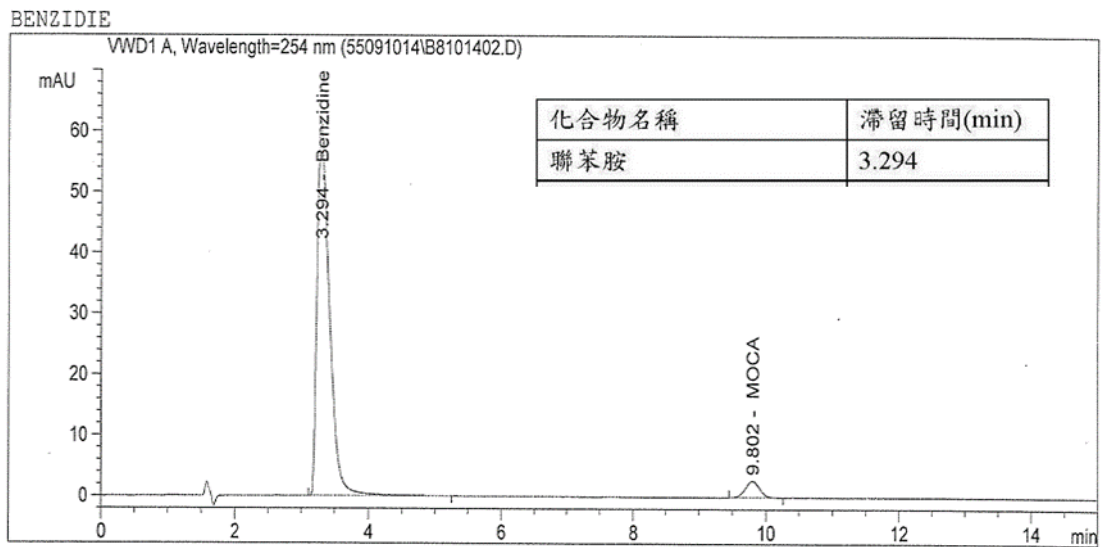


(測定點為 16 點之情形)

圖七 正方形截面測定點圖例



圖八 使用皮托管測排氣流速圖例



圖九 標準樣品層析圖