

周界空氣中丙烯醯胺等有機化合物檢測方法—液相層析串聯式質譜儀法

中華民國 112 年 12 月 29 日環部授研字第 1125107337 號公告

自中華民國 113 年 4 月 15 日生效

NIEA A813.12B

一、方法概要

以定流率之空氣採樣泵採集周界空氣樣品至含吸收液之衝擊瓶中，採樣後吸收液以濾膜過濾後，再以液相層析串聯式質譜儀(Liquid chromatograph tandem mass spectrometer, LC/MS/MS)分析吸收液中丙烯醯胺等有機化合物之含量。

二、適用範圍

本方法適用於分析周界空氣中丙烯醯胺(Prop-2-enamide)、聯苯胺(4,4'-diaminobiphenyl)、鄰-苯二酚(Benzene-1,2-diol)、對-苯二酚(Benzene-1,4-diol)、環亞乙基硫脲(Imidazoline-2-thiol)、4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺)(4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline))、4,4'-二胺基二苯甲烷(4,4'-Methylenedianiline)、苯胺(Aniline)、N-亞硝二甲胺(N,N-Dimethylnitrous amide)、鄰-甲氧苯胺(2-Methoxyaniline)、鄰-二甲基聯苯胺(3,3'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine)及三氯乙酸(Trichloroacetic acid)。適用濃度範圍依採樣體積與吸收液的穿透效應而定，增加採氣體積、稀釋或濃縮樣品溶液均可增加定量範圍。

三、干擾

- (一) 連續分析高濃度與低濃度樣品時可能發生交互污染，分析高濃度樣品後，可分析甲醇溶劑以確認是否有交互污染現象。
- (二) 鄰-苯二酚及對-苯二酚易受到 pH 值影響而氧化成對-苯醌，採樣時甲醇吸收液應加入 1% 醋酸保存。
- (三) 空氣中之氧化物質如 O₃ 等，會於採樣過程中降解環亞乙基硫脲，於環亞乙基硫脲採樣時甲醇吸收液應加入 0.1% 甲酸根離子以降解 O₃；並應添加環亞乙基硫脲氘同位素(Ethylene thiourea-d₄, ETU-d₄)，用以監測採樣過程中環亞乙基硫脲降解情形，再以環亞乙基硫脲氘同位素回收率回推計算環亞乙基硫脲之真實濃度。
- (四) 苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺、鄰-二甲基聯苯胺分析過程中主要干擾來自於試劑、玻璃器皿及樣品處理過程中所使用的硬體設備之污染，干擾物質會導致層析圖基線之漂移，須執行空白樣品的測試，以證明無干擾情形。
- (五) 苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺、鄰-二甲基聯苯胺干擾亦可

能來自成分複雜的樣品，以致造成層析圖中訊號的部分重疊，此時可變換層析條件，重新定性及定量。

四、設備與材料

(一) 採樣設備

1. 氣體衝擊瓶(Impinger)：約 120 mL (或適當容積) 之衝擊瓶，於採樣時串聯使用。
2. 採樣泵：需為無洩漏型內襯鐵氟龍材質之抽氣泵、隔膜型泵或具相同功能者。
3. 流率校正器：流率範圍涵蓋實際採樣流率，且經校正合格之流率校正器，用來校正採樣泵流率，Gilian、SKC 或其他同級品，可讀至 0.01 L/min。
4. 量瓶：25 mL、50 mL、100 mL 或適當容積，苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺採非玻璃製。
5. 濾膜：孔徑為 0.22 μm 及 0.45 μm ，聚偏二氟乙烯(Polyvinylidene difluoride, PVDF)、聚醯胺(Polyamide, PA)或適當材質，不含待測物。
6. 溫度計：溫度最小讀值為 0.1 $^{\circ}\text{C}$ 。
7. 分析天平：可精稱至 0.1 mg。
8. 離心管：15 mL 或適當容積，材質為聚丙烯(Polypropylene, PP)。
9. 大氣壓力計：可量測至 2.5 mmHg (0.1 inHg) 刻度之大氣壓力計。
10. 濃縮裝置：氮氣吹乾裝置(N_2 Evaporator)或減壓濃縮裝置(Rotary evaporator)。

(二) 分析設備

1. 液相層析串聯式質譜儀(LC/MS/MS)裝置，規格至少包含如下：
 - (1) 液相層析系統。
 - (2) 離子源：電噴灑游離(Electrospray ionization, ESI)或大氣壓化學游離(Atmospheric pressure chemical ionization, APCI)。
 - (3) 四極桿式串聯式質譜儀：可設定等於或優於 1 個質量 (amu) 單位之解析度。
2. 層析管柱：

- (1) Poroshell 120 EC-C18, 2.7 μm (粒徑), 150 mm (長度) \times 2.1 mm (內徑) 或同級品。
 - (2) Kinetex Biphenyl, 2.6 μm (粒徑), 100 mm (長度) \times 2.1 mm (內徑) 或同級品。
 - (3) Xselect HSS T3, 3.5 μm (粒徑), 150 mm (長度) \times 3 mm (內徑) 或同級品。
3. 數據處理系統：能顯示待測物的滯留時間及尖峰面積之定量系統。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測物之去離子水。
- (二) 乙腈(Acetonitrile)：LC/MS 級或同級品。
- (三) 甲醇(Methanol)：LC/MS 級或同級品。
- (四) 甲酸(Formic acid)：純度 98 % 以上。
- (五) 醋酸(Acetic acid)：純度 99.8 % 以上。
- (六) 1 % 醋酸-甲醇吸收液：取 1 mL 醋酸，以甲醇定容到 100 mL。
- (七) 甲酸銨(Ammonium formate)：純度 97 % 以上。
- (八) 0.1 % 甲酸銨-甲醇吸收液：取 0.122 mg 甲酸銨，以甲醇定容到 100 mL。
- (九) 醋酸銨(Ammonium acetate, NH_4OAc)：純度 98 % 以上。
- (十) 三乙胺(Triethylamine)：純度 99 % 以上。
- (十一) 0.17 % 三乙胺-甲醇吸收液：取 1.7 mL 三乙胺，以甲醇定容到 1000 mL。
- (十二) 含 0.1 % 甲酸之甲醇溶液：取 1.0 mL 甲酸，以甲醇定量到 1,000 mL。
- (十三) 標準品：用於製備各化合物之儲備標準溶液；或使用市售可追溯濃度證明文件之標準溶液。
 1. 丙烯醯胺：純度 99 % 以上。
 2. 聯苯胺：純度 99 % 以上。
 3. 鄰-苯二酚：純度 99 % 以上。
 4. 對-苯二酚：純度 99 % 以上。
 5. 環亞乙基硫脲：純度 99 % 以上。

6. 4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺)：純度 99% 以上。
 7. 4,4'-二胺基二苯甲烷：純度 97% 以上。
 8. N-亞硝二甲胺：純度 99% 以上。
 9. 苯胺：純度 99% 以上。
 10. 鄰-甲氧苯胺：純度 99% 以上。
 11. 鄰-二甲基聯苯胺：純度 99% 以上。
 12. 三氯乙酸：純度 99% 以上。
- (十四) 環亞乙基硫脲擬似標準品：環亞乙基硫脲氘同位素，純度 98% 以上，用於製備擬似標準溶液；或使用市售可追溯濃度證明文件之標準溶液。
- (十五) 氮氣：純度 99.95% 以上，或可採用液態氮氣。

六、採樣與保存

(一) 樣品採樣，依據化合物種類選擇下列方式辦理

1. 丙烯醯胺、鄰-苯二酚、對-苯二酚、環亞乙基硫脲及 4,4'-二胺基二苯甲烷及三氯乙酸
 - (1) 準備各化合物的吸收液如下：
 - A. 丙烯醯胺、4,4'-二胺基二苯甲烷及三氯乙酸：甲醇。
 - B. 鄰-苯二酚及對-苯二酚：1% 醋酸-甲醇。
 - C. 環亞乙基硫脲：0.1% 甲酸銨-甲醇。
 - (2) 準備 3 個衝擊瓶串聯使用，前 2 個衝擊瓶各裝入約 40 mL 吸收液，第 3 個衝擊瓶作為緩衝與保護採樣泵，最後連結氣體採樣泵（採樣設備圖例，如圖一所示）；若採樣之待測物含環亞乙基硫脲，第 1 個衝擊瓶需添加環亞乙基硫脲氘同位素，用於計算環亞乙基硫脲之含量。
 - (3) 採樣前須於衝擊瓶前端（進氣口端）連接流率校正器，確認採樣流率（採樣流率約 1.0 L/min）並記錄。
 - (4) 鄰-苯二酚、對-苯二酚、環亞乙基硫脲、4,4'-二胺基二苯甲烷及三氯乙酸之採氣體積約 60 L，丙烯醯胺之採氣體積約 60 L 至 180 L；皆可依周界空氣中濃度適當增減；記錄採樣時間、採樣流率、採樣體積、大氣溫度及大氣壓力等，衝擊瓶應置於冷卻槽內，冷卻槽中放入適當冰塊使吸收液冰浴於 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下及避光。

- (5) 採樣結束後，再次連接流率校正器進行採樣流率確認；若採樣前後流率誤差超出 10%，則該次採樣無效。
- (6) 以吸收液清洗衝擊瓶，並分別定容至 50 mL 或適當體積。
2. 聯苯胺及 4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺)、苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺、鄰-二甲基聯苯胺

(1) 準備各化合物的吸收液：

A. 聯苯胺及 4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺)、苯胺、鄰-甲氧苯胺、鄰-二甲基聯苯胺：0.17% 三乙胺-甲醇。

B. N-亞硝二甲胺：甲醇。

(2) 準備 3 個衝擊瓶串聯使用，前 2 個衝擊瓶各裝入約 20 mL 吸收液，第 3 個衝擊瓶作為緩衝與保護採樣泵，最後連結氣體採樣泵（採樣設備圖例，如圖一所示）。

(3) 採樣前須於衝擊瓶前端（進氣口端）連接流率校正器，確認採樣流率（聯苯胺及 4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺)採樣流率約 0.25 L/min，苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺採樣流率約 1.0 L/min）並記錄。

(4) 聯苯胺及 4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺)之採氣體積約 15 L，苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺之採樣體積約 100 L，可依周界空氣中濃度適當增減；記錄採樣時間、採樣流率、採樣體積、大氣溫度及大氣壓力等，衝擊瓶應置於冷卻槽內，冷卻槽中放入適當冰塊使吸收液冰浴於 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下及避光。

(5) 採樣結束後，再次連接流率校正器進行採樣流率確認；若採樣前後流率誤差超出 10%，則該次採樣無效。

(6) 以吸收液清洗衝擊瓶，並分別定容至 25 mL 或適當體積。

(二) 樣品保存

樣品避光保存於 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下，各化合物之保存期限如下：

1. 丙烯醯胺：7 天。
2. 鄰-苯二酚、對-苯二酚、環亞乙基硫脲、4,4'-二氨基二苯甲烷及三氯乙酸：14 天。
3. 聯苯胺及 4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺)、苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺：21 天。

七、步驟

(一) 檢量線製備及確認：

1. 檢量線標準液：配製至少 5 種不同濃度之丙烯醯胺、聯苯胺、鄰-苯二酚、對-苯二酚、環亞乙基硫脲、環亞乙基硫脲氘同位素、4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺)、4,4'-二氨基二苯甲烷、苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺、鄰-二甲基聯苯胺及三氯乙酸於吸收液中，做為檢量線製作使用(註)，檢量線最低的濃度宜與方法定量極限(3 倍方法偵測極限)之濃度相當。檢量線建議濃度範圍如下：
 - (1) 丙烯醯胺：10 ng/mL 至 150 ng/mL。
 - (2) 聯苯胺：2 ng/mL 至 100 ng/mL。
 - (3) 鄰-苯二酚：5 ng/mL 至 100 ng/mL。
 - (4) 對-苯二酚：25 ng/mL 至 200 ng/mL。
 - (5) 環亞乙基硫脲及環亞乙基硫脲氘同位素：2 ng/mL 至 100 ng/mL。
 - (6) 4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺)：2 ng/mL 至 100 ng/mL。
 - (7) 4,4'-二氨基二苯甲烷：0.1 ng/mL 至 10 ng/mL。
 - (8) 苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺：0.5 ng/mL 至 20 ng/mL。
 - (9) 三氯乙酸：20 ng/mL 至 200 ng/mL。
2. 檢量線的製備係採用線性迴歸法(Linear regression)，線性相關係數(Correlation coefficient, r)不得小於 0.995，苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺及三氯乙酸為避免低濃度之偏差，可使用 $1/x$ 加權進行校正，以提高低濃度數值之準確性。
3. 檢量線確認：檢量線製備完成後，應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度，進行檢量線確認，所測得濃度之相對誤差不得超過 $\pm 25\%$ 。

(二) 樣品前處理

1. 將六、(一) 1. (6) 或六、(一) 2. (6) 採樣後之吸收液樣品混合均勻，以 $0.45\ \mu\text{m}$ 濾膜過濾樣品後，直接以液相層析串聯式質譜儀分析。
2. 分析丙烯醯胺時，當方法定量極限無法符合檢測需求時，藉由

濃縮裝置進行濃縮，再以 0.22 μm 濾膜過濾濃縮後的樣品，進行儀器分析，以降低方法定量極限。

3. 分析苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺取適量已定容之吸收液置於離心管內，再以 0.22 μm 之 Nylon 濾膜過濾樣品。

(三) 樣品分析

1. 如果樣品濃度超過檢量線濃度範圍，可以適當之吸收液稀釋。
2. 液相層析串聯式質譜儀參考條件如下：

(1) 層析條件

A. 丙烯醯胺

- a. 層析管柱：Poroshell 120 EC-C18，2.7 μm （粒徑），150 mm（長度） \times 2.1 mm（內徑）或同級品。
- b. 移動相 A：含 0.1 % 甲酸之試劑水。
- c. 移動相 B：甲醇。
- d. 流率：0.2 mL/min。
- e. 樣品注入量：2 μL 。
- f. 管柱溫度：35 $^{\circ}\text{C}$ 。
- g. 分析時間：8 分鐘。

B. 鄰-苯二酚、對-苯二酚、環亞乙基硫脲、4,4'-二胺基二苯甲烷

- a. 層析管柱：Poroshell 120 EC-C18，2.7 μm （粒徑），150 mm（長度） \times 2.1 mm（內徑）或同級品。
- b. 移動相 A：試劑水。
- c. 移動相 B：甲醇或乙腈。
- d. 流率：0.2 mL/min。
- e. 樣品注入量：5 μL 。
- f. 管柱溫度：40 $^{\circ}\text{C}$ 。
- g. 分析時間：16 分鐘。

C. 聯苯胺、4,4'-亞甲雙（2-氯苯胺）

- a. 層析管柱：Kinetex Biphenyl，2.6 μm （粒徑），100 mm（長度） \times 2.1 mm（內徑）或同級層析分離管柱。

b. 移動相 A：試劑水與 5 mM NH₄OAc。

c. 移動相 B：甲醇與 5 mM NH₄OAc。

d. 流率：0.25 mL/min。

e. 樣品注入量：3 μL。

f. 管柱溫度：55 °C。

g. 分析時間：12 分鐘。

D. 苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺

a. 層析管柱：Xselect HSS T3，3.5 μm（粒徑），150 mm（長度）× 3 mm（內徑）或同級品。

b. 移動相 A：試劑水。

c. 移動相 B：甲醇含 0.1 % 甲酸。

d. 流率：0.6 mL/min。

e. 樣品注入量：8 μL。

f. 管柱溫度：50 °C。

g. 分析時間：12 分鐘。

E. 三氯乙酸

a. 層析管柱：Poroshell 120 EC-C18，2.7 μm（粒徑），150 mm（長度）× 2.1 mm（內徑）或同級品。

b. 移動相 A：含 10 mM 醋酸胺之去離子水。

c. 移動相 B：甲醇。

d. 流率：0.2 mL/min。

e. 樣品注入量：3 μL。

f. 管柱溫度：35 °C。

g. 分析時間：16 分鐘。

(2) 正／負電荷模式串聯式質譜儀條件（電噴灑游離法及大氣壓化學游離）：參考表一及表二所示。

(3) 多重反應監測模式(Multiple reaction monitoring mode, MRM)前驅／產物離子對及層析條件參考表三及表四所示。

(4) 儀器必須將質譜儀的條件調整至最佳化，以達到要求之質量解析度。在 LC/MS/MS 中如層析管柱材質種類、管柱的長度、內徑、層析的流速、移動相及添加劑的選擇，都可能影

響分析效果及儀器感度。而電噴灑法又和待測物、溶劑及流速的關係密切，所以需考量液體本身的電導係數及介電常數，以減少離子抑制的情況，以達到 MS/MS 分析效率的最佳化。

(四) 鑑定與分析

1. 使用液相層析串聯式質譜儀之多重反應監測模式，對每一種化合物監測其前驅／產物離子對 2 組（前驅／產物離子對層析圖如圖二所示）。對每一種待測物監測其前驅／產物離子對 2 對，以其中感度較高的前驅／產物離子對作為定量，第二前驅／產物離子對作為定性的依據。
2. 定性與定量準則
 - (1) 待測物之滯留時間須落在當日標準品或添加樣品之滯留時間 $\pm 2.5\%$ 範圍之內。
 - (2) 待測物之兩監測前驅／產物離子對須同時出現，定量離子對的訊噪比(S/N)必須 ≥ 10 ，定性離子對的訊噪比(S/N)必須 ≥ 3 。
 - (3) 當待測物濃度定量結果未超過法規管制標準二分之一時，即可出具報告；若超過法規管制標準二分之一時，須完整進行七、(四) 2. (4) 之確認動作。
 - (4) 待測物之前驅／產物離子對參數如表三及表四；待測物之定性離子／定量離子（積分面積或高度）的相對離子強度比率 (Ion ratio) 須以檢量線標準品或添加樣品分析的前驅／產物離子對的比率為基準計算，應符合表五所列之管制範圍內。

八、結果處理

(一) 採氣量

總採氣量可由下式求得：

$$V_m = \frac{(T)(Q)}{1000}$$

V_m : 總採氣量(m^3)

T : 採樣時間(min)

Q : 平均採樣流率(L/min)，前後流率平均值

(二) 樣品在周界空氣中之濃度可由下式求得：

1. 丙烯醯胺、聯苯胺、鄰-苯二酚、對-苯二酚、4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺)、4,4'-二胺基二苯甲烷、苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺、鄰-二甲基聯苯胺及三氯乙酸

$$C = \frac{(C_f \times V_{s1}) + (C_b \times V_{s2})}{V_m} \times 10^{-3}$$

C : 周界空氣中待測物之濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

C_f : 前段樣品中待測物濃度(ng/mL)

C_b : 後段樣品中待測物濃度(ng/mL)

V_{s1} : 前段樣品溶液之最終定容體積(mL)

V_{s2} : 後段樣品溶液之最終定容體積(mL)

2. 環亞乙基硫脲

$$C = \frac{[(C_f \times V_{s1}) + (C_b \times V_{s2})] \times \frac{C_{sd4}}{C_{fd4}}}{V_m} \times 10^{-3}$$

C : 周界空氣中待測物之濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

C_f : 前段樣品中待測物濃度(ng/mL)

C_b : 後段樣品中待測物濃度(ng/mL)

C_{sd4} : 衝擊瓶中添加之環亞乙基硫脲氘同位素濃度(ng/mL)

C_{fd4} : 採樣後之前段樣品中環亞乙基硫脲氘同位素濃度(ng/mL)

V_{s1} : 前段樣品溶液之最終定容體積(mL)

V_{s2} : 後段樣品溶液之最終定容體積(mL)

3. 下列公式可將上述各待測物濃度單位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 轉換為 ppbv :

$$C' = \frac{C \times 22.4 \times \frac{T_m}{273} \times \frac{760}{P}}{MW}$$

C' : 周界空氣中待測物之濃度(ppbv)

T_m : 採樣時大氣絕對溫度(K)

P : 採樣時大氣壓力(mmHg)

MW : 待測物分子量(g/mol)

莫耳體積： 0°C ，1 大氣壓下，任何氣體體積為 22.4 L/mole。

九、品質管制

- (一) 檢量線查核：每批次樣品分析前、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 $\pm 25\%$ 。
- (二) 方法空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品，應執行方法空白樣品，空白樣品分析值須小於 2 倍方法偵測極限。
- (三) 現場空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品，應執行現場空白樣品，空白樣品分析值須小於 2 倍方法偵測極限。
- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品，應執行查核樣品分析，回收率應介於 75% 至 125%。
- (五) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品，應執行重複樣品分析，相對差異百分比應小於 30% 內。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品，應執行添加樣品分析，其回收率應在 70% 至 130% 範圍內。
- (七) 環亞乙基硫脲擬似標準品回收率應在 40% 至 160% 範圍內。
- (八) 後瓶待測物濃度測值應小於 2 倍方法偵測極限或小於前瓶十分之一；若後瓶吸收液中待測物濃度測值大於 2 倍方法偵測極限，並小於前瓶之十分之一時，需加總前後瓶吸收液中待測物含量。

十、精密度與準確度

單一實驗室所測得之準確度、精密度及方法偵測極限如表六。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，排放管道及周界中環亞乙基硫脲等空氣污染物調查技術開發，中華民國 108 年。
- (二) 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。
- (三) 行政院環境保護署，排放管道及周界中乙醯胺等有害空氣污染物調查技術開發(1/2)，中華民國 109 年。
- (四) 行政院環境保護署，排放管道及周界中乙醯胺等有害空氣污染物調查技術開發(2/2)，中華民國 110 年。

註：分析丙烯醯胺、聯苯胺、4,4'-亞甲雙（2-氯苯胺）實驗過程之玻璃器皿宜先經過矽烷化(Silanization)處理，或使用聚氯乙烯(Polyvinylchloride, PVC)等材質器皿替代玻璃器皿，避免待測物吸附損失。矽烷化處理是利用烷氧基矽烷分子(Organofunctional alkoxy silane)或氯基矽烷分子(Chloro alkoxy silane)覆蓋於玻璃器皿的表面，使表面上的羥基(-OH)或矽烷醇基(R_3SiOH)置換矽烷分子上的烷氧基或氯基，進而形成共價的-Si-O-Si-鍵。矽烷化程序可增加玻璃器皿的疏水性，減少極性物質附著於器皿表面。矽烷化流程可參考以下步驟：

1. 使用甲苯作為稀釋溶劑，配製 5% 的二甲基二氯矽烷(Dimethyl dichlorosilane, DMDCS)，室溫下儲存在棕色玻璃瓶中。
2. 將玻璃器皿浸泡在 5% DMDCS 溶劑 15 分鐘。
3. 使用甲苯沖洗玻璃器皿 2 次。
4. 將玻璃器皿浸泡在甲醇溶劑 15 分鐘。
5. 使用甲醇沖洗玻璃器皿。
6. 以氮氣吹乾玻璃器皿。

表一 正／負電荷模式及前驅／產物離子對質譜參數 (電噴灑游離)

待測物	CAS No.	ESI	IS	GS1	GS2	TEM
丙烯醯胺	79-06-1	正電荷	5,500	20	20	350
聯苯胺	92-87-5	正電荷	5,500	40	50	500
鄰-苯二酚	120-80-9	負電荷	4,500	20	35	300
對-苯二酚	123-31-9					
環亞乙基硫脲	96-45-7	正電荷	5,500	50	40	500
環亞乙基硫脲 氘同位素	352431- 28-8	正電荷	5,500	50	40	500
4,4'-亞甲雙 (2-氯苯胺)	101-14-4	正電荷	5,500	40	50	500
4,4'-二胺基二 苯甲烷	101-77-9	正電荷	5,500	50	40	500
三氯乙酸	76-03-9	負電荷	4,500	20	35	300

系統參數：

1. ESI：電噴灑離子化(Electrospray ionization)
2. IS：離子噴灑電壓(Ion spray voltage)
3. GS1：霧化氣體(Nebulizer gas)
4. GS2：加熱氣體(Heater gas)
5. TEM：加熱氣體溫度(Heater gas temperature)

表二 正／負電荷模式及前驅／產物離子對質譜參數（大氣壓化學游離）

待測物	CAS No.	APCI	NC	CUR	GS1	GS2	TEM	CAD
N-亞硝二甲胺	62-75-9	正電荷	4.0	17	15	40	350	3
苯胺	62-53-3	正電荷	4.0	17	15	40	350	3
鄰-甲氧苯胺	90-04-0	正電荷	4.0	17	15	40	350	3
鄰-二甲基聯 苯胺	119-93-7	正電荷	4.0	17	15	40	350	3

系統參數：

1. APCI：大氣壓化學游離(Atmospheric pressure chemical ionization)
2. NC：放電電流(Nebulizer current)
3. GS1：霧化氣體(Gas 1)
4. GS2：輔助氣體(Gas 2)
5. TEM：加熱氣體溫度(Heater gas temperature)
6. CAD：碰撞氣體(Collision gas)

表三 前驅／產物離子對參數及層析條件

待測物	Q1	Q3	DP	CE
丙烯醯胺	72	55	52.7	15.8
	72	44	52.7	25.1
	時間 (min)	流率 ($\mu\text{L}/\text{min}$)	移動相 A 含 0.1 % 甲酸 之試劑水(%)	移動相 B 甲醇(%)
梯度	0	200	90	10
	3	200	90	10
	4	200	20	80
	5	200	20	80
	6	200	90	10
	8	200	90	10

表三 前驅／產物離子對參數及層析條件（續）

待測物	Q1	Q3	DP	CE
鄰-苯二酚	109	108	-70.1	-24.0
	109	91	-40.1	-26.9
對-苯二酚	109	108	-49.1	-24.0
	109	81	-49.1	-17.7
	時間 (min)	流率 ($\mu\text{L}/\text{min}$)	移動相 A 試劑水(%)	移動相 B 乙腈(%)
梯度	0	200	90	10
	0.2	200	90	10
	2.5	200	25	75
	3.5	200	25	75
	4.0	200	0	100
	8.0	200	0	100
	8.1	200	90	10
	16	200	90	10

表三 前驅／產物離子對參數及層析條件（續）

待測物	Q1	Q3	DP	CE
環亞乙基硫脲	103	44	65	29.0
	103	86	65	24.0
環亞乙基硫脲 氘同位素	107	48	71	27.8
	107	62	71	8.1
4,4'-二胺基二 苯甲烷	199	106	77	30.8
	199	182	77	24.0
	時間 (min)	流率 ($\mu\text{L}/\text{min}$)	移動相 A 試劑水(%)	移動相 B 甲醇(%)
梯度	0	200	80	20
	2.2	200	80	20
	3.5	200	30	70
	4.5	200	30	70
	7.0	200	10	90
	11.0	200	10	90
	11.1	200	80	20
	16	200	80	20

表三 前驅／產物離子對參數及層析條件（續）

待測物	Q1	Q3	DP	CE
聯苯胺	185	167	90	38
	185	151	90	39
4,4'-亞甲雙 (2-氯苯胺)	267	231	115	30
	267	195	115	43
	時間 (min)	流率 ($\mu\text{L}/\text{min}$)	移動相 A 含 5mM 醋酸 銨之試劑水 (%)	移動相 B 含 5mM 醋酸 銨之甲醇(%)
梯度	0	250	98	2
	0.5	250	40	60
	6.0	250	10	90
	6.1	250	0	100
	7.3	250	0	100
	7.4	250	98	2
	12	250	98	2

表三 前驅／產物離子對參數及層析條件（續）

待測物	Q1	Q3	DP	CE
三氯乙酸	161	117	-30	-10.5
	163	119	-27.3	-8.9
	時間 (min)	流率 ($\mu\text{L}/\text{min}$)	移動相 A 含 10mM 醋酸銨之 去試劑水(%)	移動相 B 甲醇(%)
梯度	0	200	90	10
	0.2	200	90	10
	2.5	200	70	30
	3.5	200	70	30
	4	200	5	95
	8	200	5	98
	8.1	200	90	10
	16	200	90	10

離子對參數：

1. Q1：前驅離子(Quadrupole 1)
2. Q3：產物離子(Quadrupole 3)
3. DP：去集簇電壓(Declustering potential)
4. CE：形成產物離子之碰撞能量(Collision energy)

前述質譜參數可依實際需要適當調整之。

表四 前驅／產物離子對參數及層析條件（大氣壓化學游離）

待測物	Q1	Q3	DP	Dwell Time (ms)	CE	CXP
N-亞硝二甲胺	75	43	40	700	20	7
	75	58	40	600	15	12
苯胺	94	77	60	150	26	12
	94	51	60	150	41	9
鄰-甲氧苯胺	124	109	60	150	23	14
	124	65	60	150	34	13
鄰-二甲基聯苯胺	213	196	120	150	28	15
	213	181	120	150	34	14
梯度	時間 (min)	流率 (μL/min)		移動相 A 試劑水 (%)	移動相 B MeOH with 0.1 % 甲酸	
	0	600		98	2	
	5.0	600		40	60	
	6.0	600		10	90	
	6.1	600		0	100	
	7.3	600		0	100	
	7.4	600		98	2	
	12	600		98	2	

離子對參數：

1. Q1：前驅離子(Quadrupole 1, m/z)
2. Q3：產物離子(Quadrupole 3, m/z)
3. DP：Declustering potential(volts)
4. CE：Collision energy(volts)
5. CXP：Collision cell exit potential(volts)

前述質譜參數可依實際需要適當調整之。

N-亞硝二甲胺、苯胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺為分段掃描。

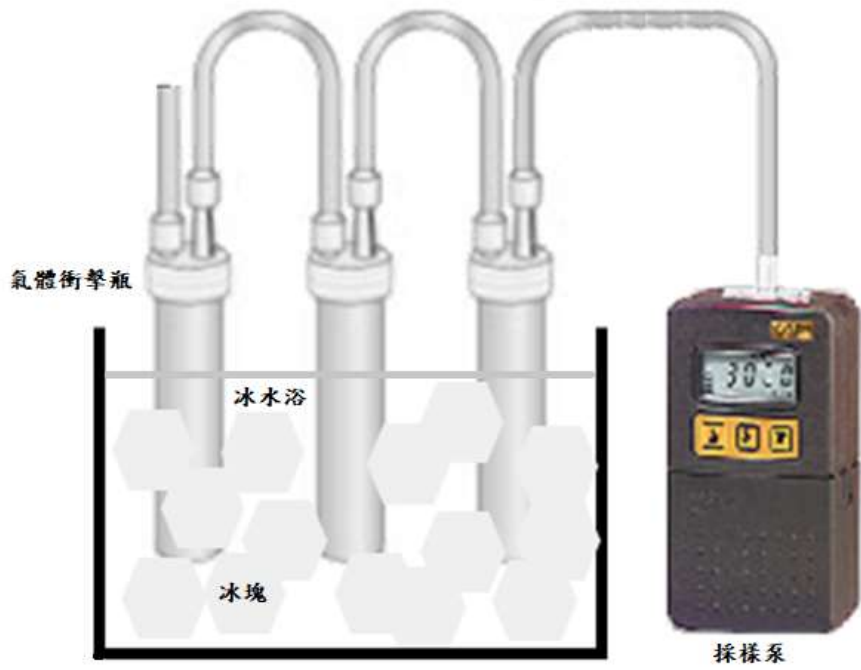
表五 液相層析串聯式質譜儀前驅／產物離子對之離子強度比
(Ion ratio)規範

相對離子強度(% of base peak)	允許誤差(%)
> 50	± 20
20 至 50	± 25
10 至 20	± 30
≤ 10	± 50

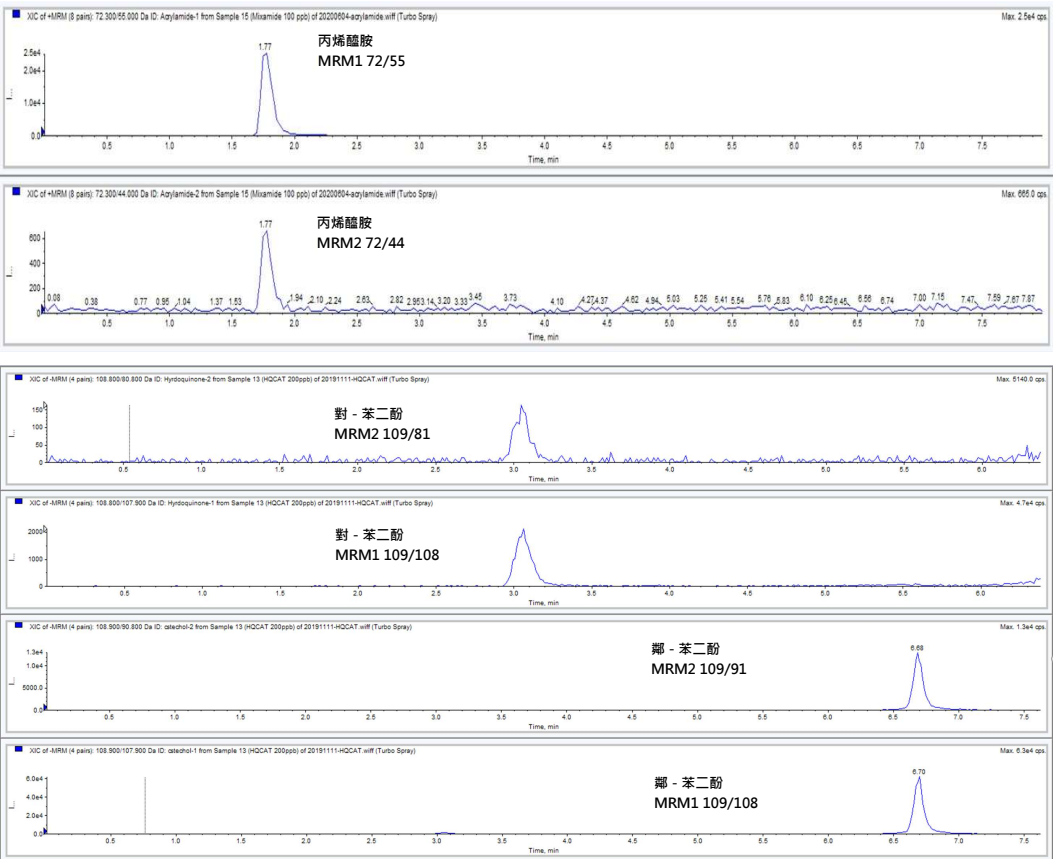
表六 單一實驗室之準確度、精密度與 MDL

待測物	樣品濃度 (ppbv)	測定平 均值	平均回收 率(%)	相對標準 偏差(%)	MDL (ppbv)
丙烯醯胺	0.96	0.97	101.8	4.27	0.106
聯苯胺	3.97	4.06	102.3	2.82	0.047
鄰-苯二酚	3.39	3.37	99.4	7.88	0.118
對-苯二酚	10.17	10.34	102.0	5.68	0.323
環亞乙基硫脲	1.46	1.44	98.4	7.80	0.146
4,4'-亞甲雙 (2-氯苯胺)	2.77	2.89	104.3	2.64	0.032
4,4'-二胺基二 苯甲烷	0.08	0.08	101.0	5.09	0.007
N-亞硝二甲胺	10	10.31	103.1	6.08	0.010
苯胺	9.84	9.57	97.26	7.15	0.023
鄰-甲氧苯胺	10	9.91	99.13	7.92	0.023
鄰-二甲基聯 苯胺	9.96	9.70	97.34	8.48	0.034
三氯乙酸	12.47	14.43	99.7	3.96	1.147

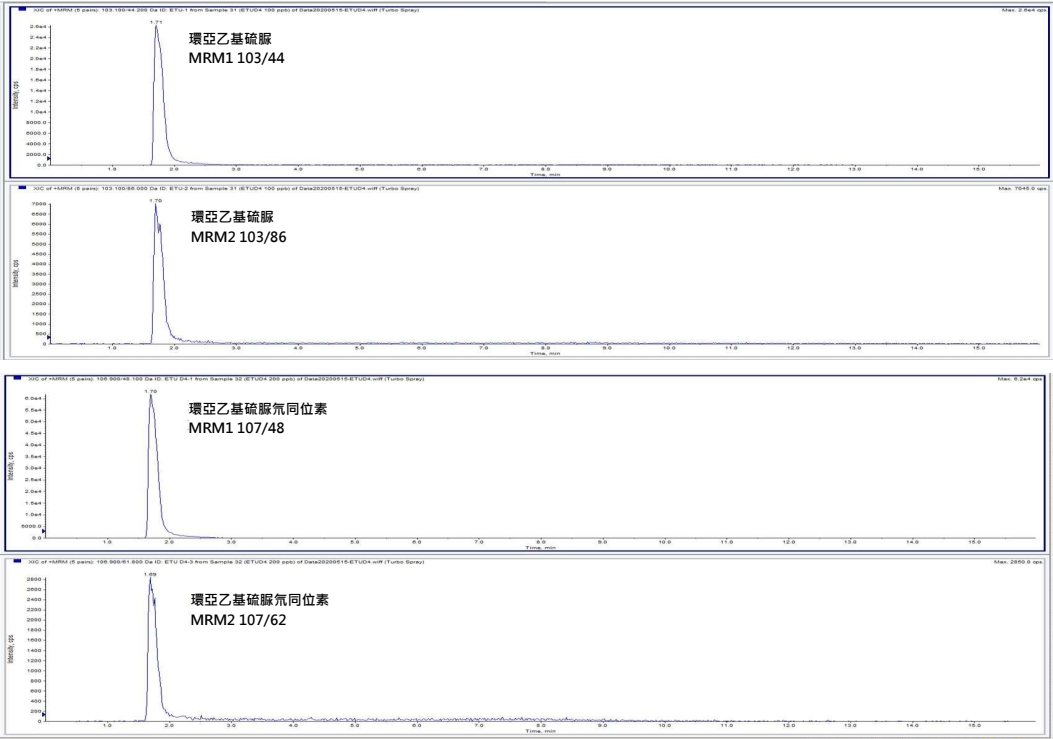
1. n=14。
2. 鄰-苯二酚、對-苯二酚、環亞乙基硫脲、4,4'-二胺基二苯甲烷及三氯乙酸 MDL 之採樣體積約為 60 L，定容至 50 mL。
3. 丙烯醯胺 MDL 之採樣體積約為 180 L，定容至 50 mL。
4. 聯苯胺、4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺) MDL 之採樣體積約為 15 L，定容至 25 mL。
5. N-亞硝二甲胺、苯胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺 MDL 之採樣體積約為 100 L，定容至 25 mL。



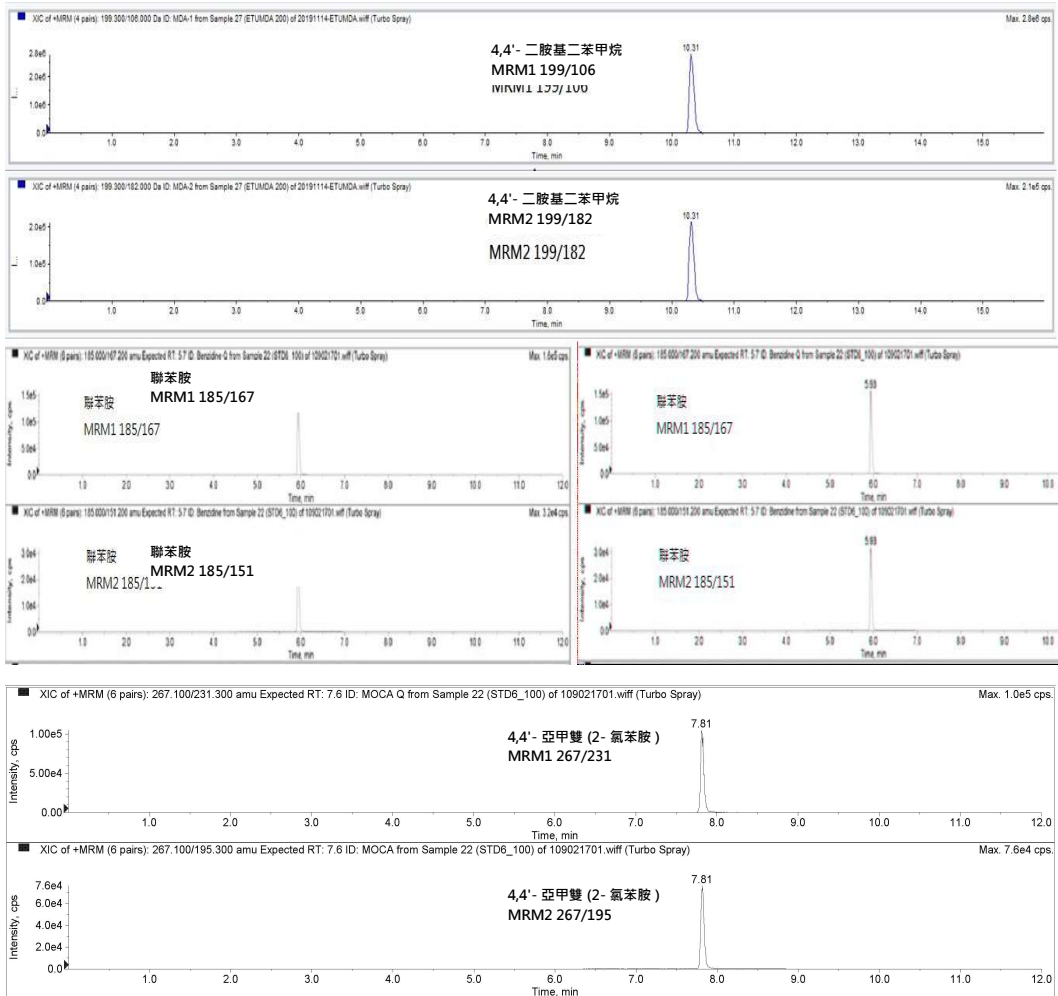
圖一 採樣設備示意圖



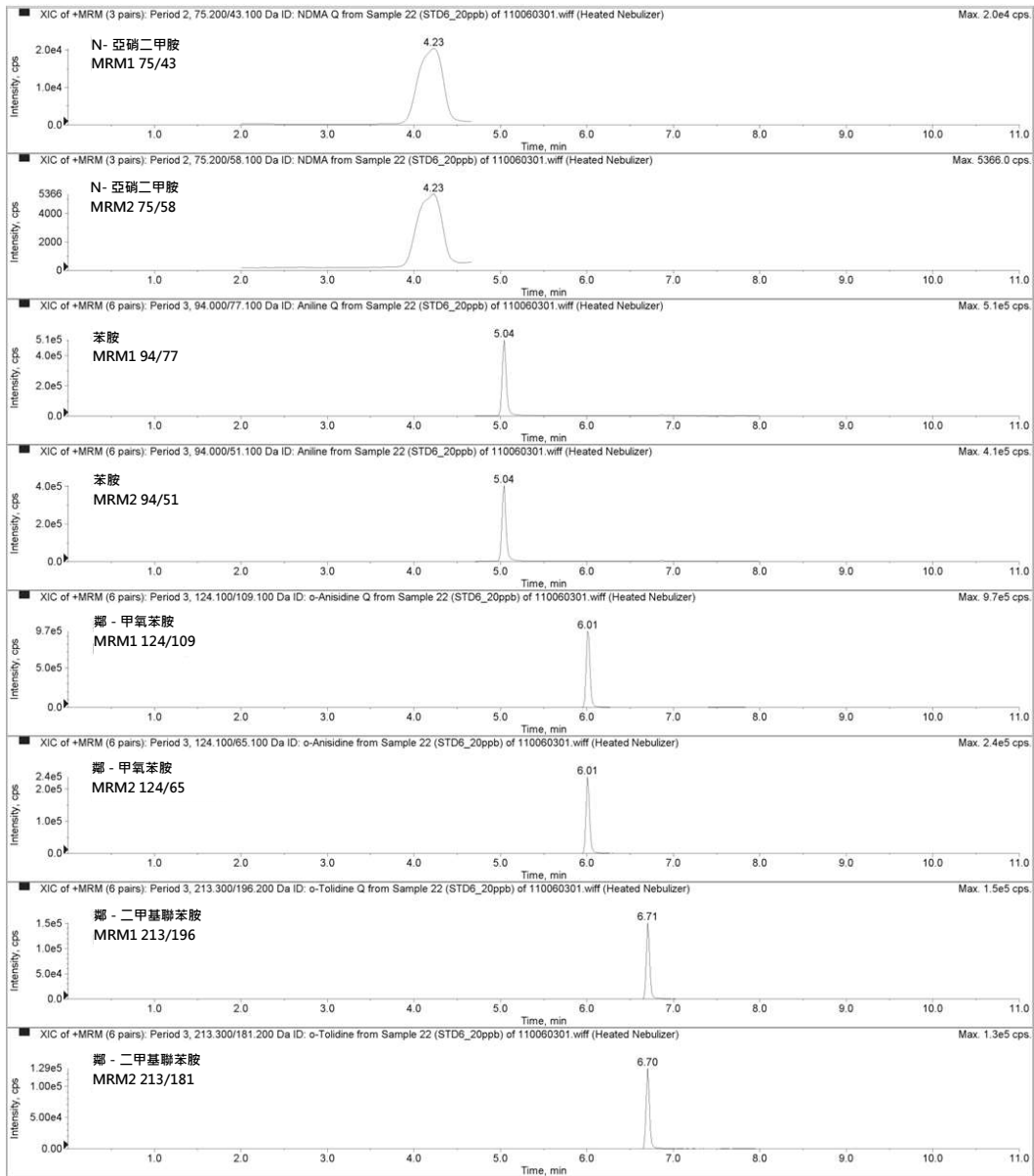
圖二 丙烯醯胺、鄰-苯二酚、對-苯二酚之前驅/產物離子對之層析圖
 (層析條件：參考本方法七、(三) 2.(1)及表三)



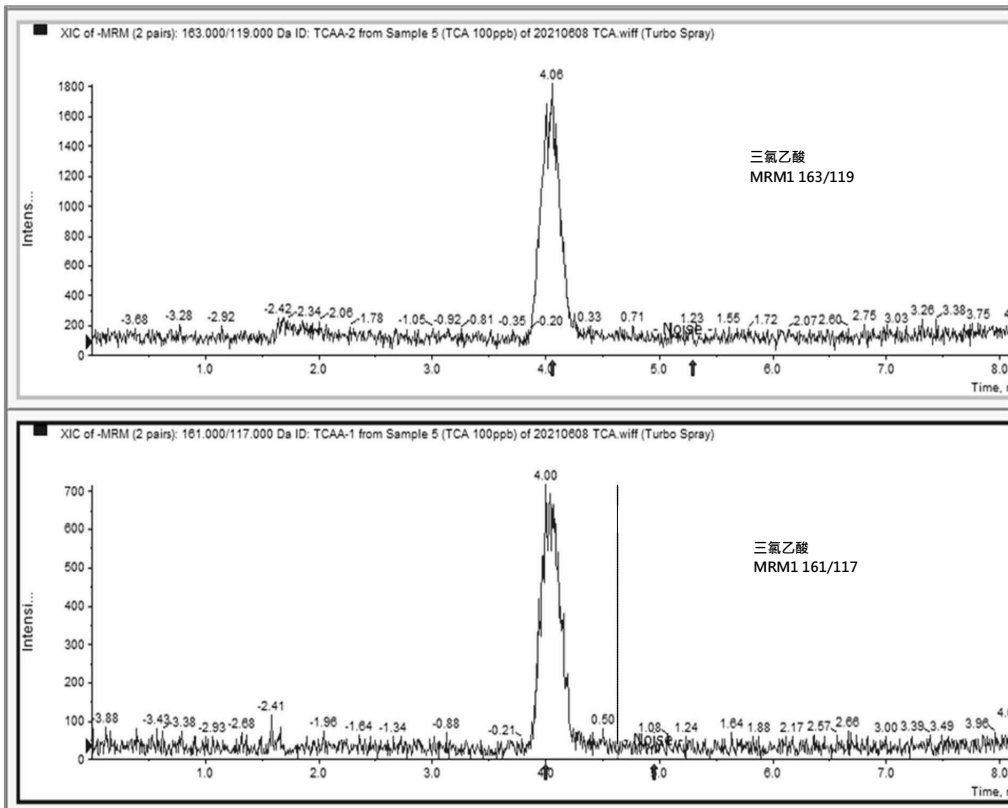
圖二 環亞乙基硫脲、環亞乙基硫脲氘同位素之前驅/產物離子對之層析圖 (續) (層析條件：參考本方法七、(三) 2. (1)及表三)



圖二 4,4'-二胺基二苯甲烷、聯苯胺及4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺)之前驅/產物離子對之層析圖(續)
(層析條件：參考本方法七、(三)2.(1)及表三)



圖二 N-亞硝二甲胺、苯胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺之前驅/產物離子對之層析圖 (續)
(層析條件：參考本方法七、(三) 2.(1)及表四)



圖二 三氯乙酸之前驅／產物離子對層析圖譜（續）
 （層析條件：參考本方法七、（三）2.(1)及表三）