

排放管道中鄰-苯二酚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 113 年 1 月 12 日環部授研字第 1135100486 號公告
自中華民國 113 年 4 月 15 日生效
NIEA A814.71B

一、方法概要

以等速吸引方式將排氣導入吸收液中，採集鄰-苯二酚等有害空氣污染物(Hazardous air pollutants, HAPs)，採樣後之樣品以濾膜過濾後，再以液相層析串聯式質譜儀(Liquid chromatograph tandem mass spectrometer, LC/MS/MS)分析，測定溶液中各待測物之濃度後，換算出排氣中各待測物之濃度。

二、適用範圍

本方法適用於排放管道中鄰-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'-二胺基二苯甲烷(4,4'-Methylenedianiline)、4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺)(4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline))、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)等有害空氣污染物檢測。適用濃度範圍依採樣體積與吸收液的穿透效應而定，增加採氣體積或稀釋樣品溶液均可增加定量範圍。

三、干擾

- (一) 連續分析高濃度樣品、低濃度樣品或標準品時，可能會發生交互污染，於分析高濃度樣品或標準品後，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) 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。
- (四) 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) 氣體採樣裝置：組裝圖例如圖一。

1. 採樣管：使用不受排氣成分腐蝕之材質，如玻璃、石英或不鏽鋼等，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. 採樣吸氣嘴：苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺、鄰-二甲基聯苯胺之採樣配合排放管道等速吸引之需求，備妥一系列不同之口徑之鈎鉤型或胳膊型吸氣嘴，材質需石英或硼矽玻璃，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。
3. 氣體流量計：乾式或溼式氣體流量計，最小可量測刻度為 0.01 L，並裝設溫度計、壓差計。
4. 大氣壓力計：最小可量測刻度至 2.5 mmHg (0.1 inHg)。
5. 採樣衝擊瓶：常用衝擊瓶一般為 120 mL（或適當容積）。苯胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺使用四支約 300mL 玻璃或適當材質衝擊瓶。N-亞硝二甲胺使用三支約 300mL 鐵氟龍材質衝擊瓶及一支約 300mL 玻璃或適當材質衝擊瓶。
6. 其他採樣裝置：包括抽氣幫浦、三通活栓、旁路衝擊瓶、流率調整閥、清洗瓶及定量瓶等。

(二) 排氣組成之測定裝置：

可參考本部公告之現行方法「排放管道中氣體組成檢測方法—奧賽德方法 NIEA A003.7」四、（四），或其他具相當功能者（註2）。

(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量測定部等所組成的。

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 個串聯吸溼管。

(3)冷卻水槽：用於冷卻吸溼管。

(4)天平：可精稱至 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，以保護後接之流量計。

(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. 吸引流量測定部

可採用溼式或乾式氣體流量計。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. 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 個質量單位 (amu)之解析度。

2. 層析管柱：

- (1) Poroshell 120 EC-C18 管柱， $2.7\ \mu\text{m}$ ($150\ \text{mm} \times 2.1\ \text{mm}$) 或同等級層析分離管柱。
- (2) Kinetex， $2.6\ \mu\text{m}$ Biphenyl ($100\ \text{mm} \times 2.1\ \text{mm}$) 或同等級層析分離管柱。
- (3) Xselect HSS T3， $3.5\ \mu\text{m}$ ($3\ \text{mm} \times 150\ \text{mm}$) 或同等級層析分離管柱。

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。

(七) 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。

(八) 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。

(九) 離心管：15 mL 或適當容積，材質為聚丙烯(Polypropylene, PP)。

(十) 吹氮氣裝置：可調整加熱溫度和氮氣吹出量。

五、試劑

使用之溶液或試劑，可依試藥配製比例製備所需使用體積。

(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) 醋酸(Acetic acid)：純度 99.8 % 以上。

(五) 甲酸(Formic acid)：LC/MS 級或同級品。

(六) 0.1 % 甲酸-甲醇移動相：取 1 mL 甲酸，以甲醇定容至 1,000 mL。

(七) 1 % 醋酸-甲醇吸收液：取 1 mL 醋酸，以甲醇定容至 100 mL。

(八) 三乙胺(Triethylamine)：試藥級，純度 99 % 以上。

(九) 0.17 % 三乙胺-甲醇吸收液：取 1.7 mL 三乙胺，以甲醇定容至 1,000 mL。

(十) 醋酸銨(Ammonium acetate, NH_4OAc)：純度 98 % 以上。

(十一) 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. 環亞乙基硫脲：純度 99 % 以上。

2. 鄰-苯二酚：純度 99 % 以上。

3. 對-苯二酚：純度 99 % 以上。

4. 4,4'-二胺基二苯甲烷：純度 97 % 以上。

5. 4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺)：純度 97% 以上。

6. N-亞硝二甲胺：純度 99% 以上。

7. N-亞硝二甲胺-d₆：純度 99% 以上。

8. 苯胺：純度 99% 以上。

9. 鄰-甲氧苯胺：純度 99% 以上。

10. 鄰-二甲基聯苯胺：純度 99% 以上。

11. 三氯乙酸：純度 98% 以上。

(十二) 吸溼劑：無水氯化鈣，試藥級，粒徑 6 mesh 至 16 mesh。

(十三) 30% 過氧化氫：試藥級。

(十四) 氮氣或液態氮氣：純度 99.95% 以上。

六、採樣及保存

採樣流程詳細內容如下：

(一) 測定位置、測定孔及測定點，可依下述規定選定：

1. 測定位置

可參考本部公告之現行方法「排放管道中粒狀污染物採樣及其濃度之測定方法 NIEA A101.7」六、(二) 1。

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含括各測點的位置。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3）

(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 m^2 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、(一) 3. 之原則訂立測定點。

(二) 排氣組成之測定

可依本署公告之現行方法「排放管道中氣體組成檢測方法—奧賽德方法 NIEA A003.7」或其他適當方法之規定，例如本署公告之現行方法「排放管道中二氧化碳自動檢測法—非分散性紅外光法 NIEA A415.7」檢測二氧化碳、「排放管道中氧自動檢測方法—氣體分析儀法 NIEA A432.7」檢測氧及「排放管道中一氧化碳自動檢驗法—非分散性紅外光法 NIEA A704.0」檢測一氧化碳等。

(三) 排氣中含水量測定

可參考本部公告之現行方法「排放管道中粒狀污染物採樣及其濃度之測定方法 NIEA A101.7」六、(四)。

(四) 排氣溫度之測定

可參考本部公告之現行方法「排放管道中粒狀污染物採樣及其濃度之測定方法 NIEA A101.7」六、(五)。

(五) 排氣流速及流率之測定

1. 測定點

依六、（一）3.之規定。

2. 排氣流速之測定方法（以S型皮托管為例）

(1) 皮托管測漏

排氣流速測定前及測定後，皆應進行皮托管測漏，皮托管測漏時，先將注射筒連接塑膠軟管套入皮托管全壓側施一壓力至 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動壓側，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力計。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 度以下。

(3) 排氣靜壓之測定方法

旋轉 S 型皮托管使量測孔與排放管道氣流方向呈 90 度，移開傾斜式壓力計之動壓連接管，量測排放管管道靜壓。

(4) 排氣密度的求法

可參考本部公告之現行方法「排放管道中粒狀污染物採樣及其濃度之測定方法 NIEA A101.7」六、（六）2.(3)。

(5) 排氣流速的計算範例

可參考本部公告之現行方法「排放管道中粒狀污染物採樣及其濃度之測定方法 NIEA A101.7」六、（六）2.(4)。

3. 排氣流率之求法

可參考本部公告之現行方法「排放管道中粒狀污染物採樣及其濃度之測定方法 NIEA A101.7」六、（六）3.。

4. 吸引氣體量之測定方法：吸引氣體量測定，可採用四、（三）3. 規定之氣體流量計予以測定。其測定方法依下述步驟可參考本部公告之現行方法「排放管道中粒狀污染物採樣及其濃度之測定方法 NIEA A101.7」六、（六）4。

（六）樣品採樣

1. 鄰-苯二酚、對-苯二酚、環亞乙基硫脲、4,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-亞甲雙（2-氯苯胺）及三氯乙酸

(1) 準備各化合物的吸收液如下：

A. 4,4'-二胺基二苯甲烷、環亞乙基硫脲及三氯乙酸：甲醇。

B. 鄰-苯二酚及對-苯二酚：1% 醋酸-甲醇。

C. 4,4'-亞甲雙（2-氯苯胺）：0.17% 三乙胺-甲醇。

(2) 使用容量為 120 mL（或適當容積）之串聯衝擊瓶作為採樣容器，兩瓶內各裝約 40 mL 吸收液，衝擊瓶之過濾板面向上。

2. 苯胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺

(1) 準備各化合物的吸收液：0.17% 三乙胺-甲醇。

(2) 串聯四支約 300 mL（或適當體積）之衝擊瓶作為採樣容器，第 1 支及第 2 支各裝約 100 mL 吸收液；第 3 支為衝擊瓶空瓶，第 4 支衝擊瓶倒入約 200 g 至 300 g 矽膠。

3. N-亞硝二甲胺

(1) 準備化合物的吸收液：甲醇。

(2) 串聯四支約 300 mL（或適當體積）之衝擊瓶作為採樣容器，第 1 支及第 2 支為鐵氟龍衝擊瓶，各裝約 100 mL 吸收液；第 3 支為鐵氟龍衝擊瓶空瓶，第 4 支為預先倒入約 200 g 至 300 g 矽膠之玻璃衝擊瓶。

4. 樣品氣體之吸收裝置，儘可能接近採樣位置，自吸氣嘴至衝擊瓶之部分應加熱至 $120^{\circ}\text{C} \pm 14^{\circ}\text{C}$ ，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. 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%。

6. 採樣前、後應記錄氣體流量計之體積前、後讀值。採樣過程中、應記錄流量計溫度、壓力，同時量測大氣壓力。
7. 測漏完成後，即可進行採樣，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，N-亞硝二甲胺、苯胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺採樣及三氯乙酸總採樣量約 300 L，其他項目則總採樣量約 150 L，可依排放管道中濃度適當增減。
8. 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%。
9. 採樣完成後，以吸收液清洗自吸氣嘴至採樣管末端之內部管路，將清洗液及第 1 支衝擊瓶之吸收液置入樣品瓶（A 瓶），並以吸收液潤洗衝擊瓶，併入 A 瓶內；第 2 支衝擊瓶之吸收液置入樣品瓶 B 瓶，並以吸收液潤洗衝擊瓶，併入 B 瓶內；第 3 支衝擊瓶內如有吸收液，先將吸收液置入 B 瓶，再以吸收液潤洗衝擊瓶，併入 B 瓶內，並分別定容至適當體積。

（七）樣品保存

採樣完成後，樣品避光保存於 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下，保存期限 14 天，苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺可保存 21 天。

七、步驟

（一）檢量線標準品

1. 檢量線標準液：配製至少 5 種不同濃度之待測物於吸收液中，做為檢量線製作使用。檢量線建議濃度範圍鄰-苯二酚為 5 ng/mL 至 100 ng/mL、對-苯二酚為 25 ng/mL 至 200 ng/mL、環亞乙基硫脲為 2 ng/mL 至 100 ng/mL、4,4'-二胺基二苯甲烷為 0.1 ng/mL 至 10 ng/mL、4,4'-亞甲雙（2-氯苯胺）為 2 ng/mL 至 100 ng/mL、苯胺為 0.5 ng/mL 至 20 ng/mL、N-亞硝二甲胺為 0.5 ng/mL 至 20 ng/mL（含 10 ng/mL N-亞硝二甲胺- d_6 ）、鄰-甲氧苯胺為 0.5 ng/mL 至 20 ng/mL、鄰-二甲基聯苯胺為 0.5 ng/mL 至 20 ng/mL、三氯乙酸為 50 ng/mL 至 1,000 ng/mL。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。

2. 檢量線的製備係採用線性迴歸法(Linear regression)，以線性迴歸法製作檢量線，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、(六) 7.採樣後之吸收液樣品混合均勻。
2. 苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺以 $0.22\ \mu\text{m}$ 之濾膜過濾樣品，其餘以 $0.45\ \mu\text{m}$ 濾膜過濾樣品後，直接以液相層析串聯式質譜儀(LC/MS/MS)分析。
3. 苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺若需濃縮 5 倍或適當倍率以符合法規需求，取適量吸收液樣品置於離心管內，添加濃度約 $1.0\ \mu\text{g/mL}$ N-亞硝二甲胺- d_6 $10\ \mu\text{L}$ ，以 $40\ ^\circ\text{C}$ 微速吹氮濃縮方式濃縮至略低於 $1\ \text{mL}$ 後，定容至 $1\ \text{mL}$ 。

(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. 鄰-苯二酚、對-苯二酚、環亞乙基硫脲及 4,4'-二胺基二苯甲烷
 - a. 層析管柱：Poroshell 120 EC-C18 管柱， $2.7\ \mu\text{m}$ ($150\ \text{mm} \times 2.1\ \text{mm}$)或同等級層析分離管柱。
 - 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 μ L。

f. 管柱溫度：40 $^{\circ}$ C。

B. 4,4'-亞甲雙（2-氯苯胺）

a. 層析管柱：Kinetex，2.6 μ m Biphenyl (100 mm \times 2.1 mm) 或同等級層析分離管柱。

b. 移動相 A：試劑水與 5mM NH_4OAc 。

c. 移動相 B：甲醇與 5mM NH_4OAc 。

d. 流率：0.25 mL/min。

e. 樣品注入量：3 μ L。

f. 管柱溫度：55 $^{\circ}$ C。

C. 苯胺、N-亞硝二甲胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺（大氣壓下化學游離法）

a. 層析管柱：Xselect HSS T3，3.5 μ m (150 mm \times 3 mm) 或同等級層析分離管柱。

b. 移動相 A：試劑水。

c. 移動相 B：0.1 % 甲酸-甲醇。

d. 流率：0.6 mL/min。

e. 樣品注入量：8 μ L。

f. 管柱溫度：50 $^{\circ}$ C。

D. 三氯乙酸

a. 層析管柱：Poroshell 120 EC-C18 管柱，2.7 μ m (150 mm \times 2.1 mm) 或同等級層析分離管柱。

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 μ L。

f.管柱溫度：35 $^{\circ}$ C。

(2) 正／負電荷模式串聯式質譜儀條件（電噴灑游離及大氣壓化學游離）：參考表三及表四所示。

(3) 多重反應監測模式(Multiple reaction monitoring mode, MRM)主次要離子對及層析條件如表五及表六所示。

(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。而電噴灑游離法又和待測物、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. 使用液相層析串聯質譜系統之多重反應監測模式，對每一種化合物監測其主次要離子對 2 組（主、次要離子對層析圖如圖九、圖十、圖十一及圖十二所示）。

2. 定性與定量準則：

(1) 待測物之滯留時間須落在當日檢量線查核樣品之滯留時間 \pm 2.5 % 範圍之內。

(2) 待測物之兩監測主、次要離子對須同時出現，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) 當樣品中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，須完整進行第(4)點之確認動作。

(4) 各化合物之前驅／產物離子對參數如表五及表六；待測物之定性離子／定量離子（積分面積或高度）的相對比率(Ion ratio)須以檢量線標準品或添加樣品分析的主次要離子對的比率為基準計算，應符合表七所列之管制範圍內。

八、結果處理

由下式計算樣品中，以乾燥氣體體積為基準之每一待測物的濃度 C：

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

C：排放管道中待測物之濃度($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

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量體積(mL)

V_{s2} ：後段樣品溶液之最終定量體積(mL)

V_N' ：標準狀況下所吸引之乾基排氣量(Nm^3)

並可由下式可將待測物濃度作轉換：

$$C' = \frac{C \times 22.4}{\text{MW}} \times 10^{-3}$$

C' ：排放管道中待測物之濃度(ppm (v/v))

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/mol。

九、品質管制

(一) 採樣：

1. 設備校正：有關校正品質規定彙整如表八。

(1) 計量系統：工作氣體流量計，需以標準流量計校正之。

(2) 溫度計

a. 量測環境之溫度：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：採樣現場稱吸溼管前，天平須以砝碼檢查，誤差不得超過 $\pm 0.01\text{ g}$ 。

2. 現場空白：每批次或每 10 件樣品應有一現場空白。

3. 其他規定彙整如表九。

(二) 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 $\pm 25\%$ 。

(三) 方法空白分析：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。

(四) 現場空白分析：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。

(五) 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% 。

(六) 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。

(七) 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。

(八) 後瓶吸收液中待測物濃度測值應小於 2 倍方法偵測極限，或小於前瓶之 10% ；若後瓶吸收液中待測物濃度測值超過 2 倍方法偵

測極限，且小於前瓶之 10 % 時，需加總前後瓶吸收液中待測物。

十、精密度與準確度

單一實驗室所測得之精密度、準確度及方法偵測極限如表十。

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，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。
- (三) 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(2/2)，中華民國 110 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 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：本文引用之所有公告方法名稱及編碼，以環境部最新公告者為準。

註 3：在測定斷面之測定點取法，如依六、(一) 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。

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
2R ≤ 1	1	4	0.707 R	-	-	-	-
1 < 2R ≤ 2	2	8	0.500 R	0.866 R	-	-	-
2 < 2R ≤ 4	3	12	0.408 R	0.707 R	0.913 R	-	-
4 < 2R ≤ 4.5	4	16	0.354 R	0.612 R	0.791 R	0.935 R	-
4.5 < 2R	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)
A ≤ 1	ι ≤ 0.5
1 < A ≤ 4	ι ≤ 0.667
4 < A	ι ≤ 1

表三 正/負電荷模式串聯式質譜儀條件系統參數 (電噴灑游離)

待測物	CAS No.	ESI	IS	CUR	GS1	GS2	TEM
鄰-苯二酚	120-80-9	負電荷	4,500	20	20	35	300
對-苯二酚	120-31-9						
環亞乙基硫脲	96-45-7	正電荷	5,500	40	50	40	500
4,4'-二胺基二苯 甲烷	101-77-9	正電荷	5,500	40	50	40	500
4,4'-亞甲雙 (2-氯苯胺)	101-14-4	正電荷	5,000	10	40	50	500
三氯乙酸	76-03-9	負電荷	4,500	20	20	35	300

系統參數：

1. ESI：電噴灑游離(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)

表四 正／負電荷模式串聯式質譜儀條件系統參數（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)

表五 前驅／產物離子對參數及層析條件

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
梯度	時間 (min)	流率 ($\mu\text{L}/\text{min}$)	移動相 A 試劑水(%)	移動相 B ACN (%)
	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	

表五 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
4,4'-二胺基二 苯甲烷	199	106	77	30.8
	199	182	77	24.0
梯度	時間 (min)	流率 ($\mu\text{L}/\text{min}$)	移動相 A 試劑水	移動相 B MeOH
	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

表五 前驅／產物離子對參數及層析條件（續）

待測物	Q1	Q3	DP	CE
4,4'-亞甲雙 (2-氯苯胺)	267	231	115	30
	267	195	115	43
梯度	時間 (min)	流率 ($\mu\text{L}/\text{min}$)	移動相 A 試劑水含 5mM NH_4OAc	移動相 B MeOH 含 5mM NH_4OAc
	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

表五 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	-30.0	-10.5
	163	119	-27.3	-8.9
梯度	時間 (min)	流率 ($\mu\text{L}/\text{min}$)	移動相 A 含 10mM 醋酸胺 之試劑水(%)	移動相 B 甲醇(%)
	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	95
	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。

表六 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	CE	CXP
				Time (ms)		
N-亞硝二甲胺	75	43	40	700	20	7
	75	58	40	600	15	12
N-亞硝二甲胺-d ₆	81	46	40	300	20	10
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
	時間 (min)	流率 (μL/min)		移動相 A 試劑水	移動相 B MeOH 含 0.1 % 甲酸	
梯度	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。

表七 LC/MS/MS 兩主要離子對之離子強度比率(Ion ratio)規範

相對強度(% of Base peak)	離子強度比率的最高允許誤差(%)
> 50	± 20
20 至 50	± 25
10 至 20	± 30
≤ 10	± 50

表八 採樣設備校正品質規定一覽表

設備	方式	頻率	管制值
參考流量計	校正	一年	誤差 ± 2 % 內
溼式流量計	校正	6 個月	誤差 ± 2 % 內
乾式流量計	校正	6 個月	誤差 ± 2 % 內
溫度計	校正	6 個月	量測環境溫度：誤差 ± 2 °C 量測排氣之溫度：誤差 ± 1.5 % 內 (絕對溫度)
氣壓計	檢查	採樣前	誤差 ± 2.5 mmHg 內
吸氣嘴	檢查	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 ± 0.01 g 內

表九 採樣品質管制規定一覽表

項目	頻率	管制值
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 %
排放管道組成測定	測定前	滲漏率不得大於 0.2 mL/4 min

裝置(Orsat)測漏

壓力、溫度等訊號
轉換系統

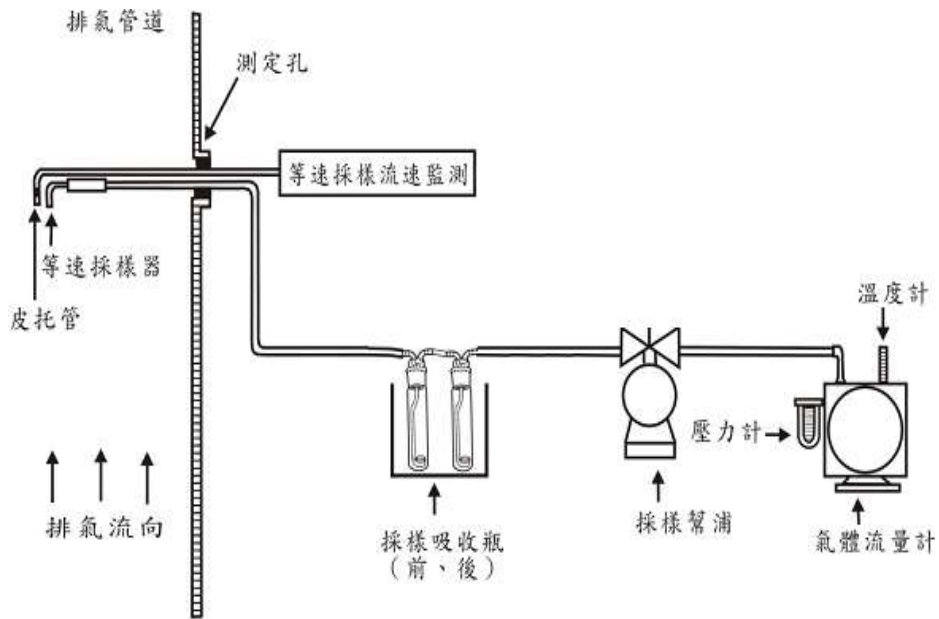
6 個月

依本方法相關規定

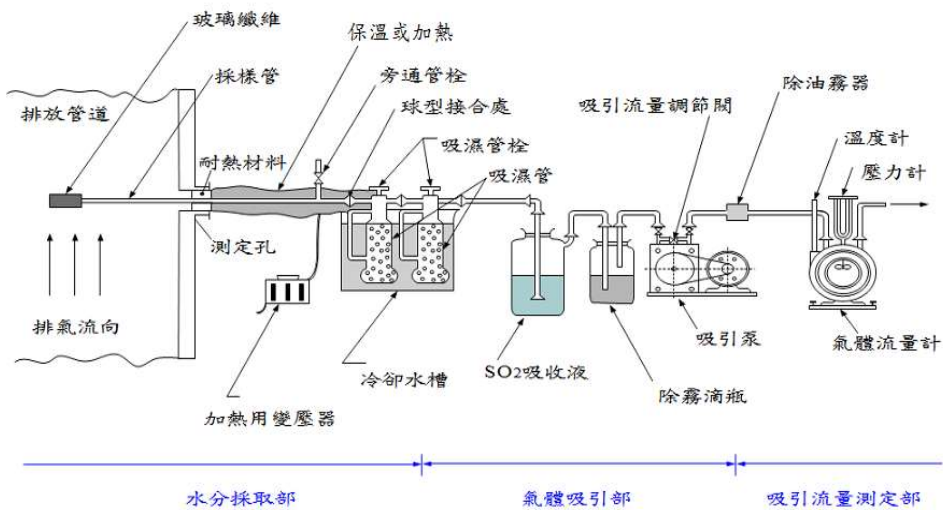
表十 單一實驗室之精密度、準確度與 MDL

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)
鄰-苯二酚	2.71	2.70	99.4	6.38	0.040
對-苯二酚	16.3	16.9	103	3.86	0.138
環亞乙基硫脲	4.38	4.35	99.2	5.86	0.042
4,4'-二胺基二苯甲烷	0.75	0.79	105	3.64	0.001
4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺)	19.8	20.6	104	2.6	0.013
N-亞硝二甲胺	2.02	2.08	103.1	6.08	0.002
苯胺	1.58	1.54	97.3	7.15	0.004
鄰-甲氧苯胺	1.21	1.20	99.1	7.92	0.002
鄰-二甲基聯苯胺	0.70	0.68	97.4	8.48	0.002
三氯乙酸	22.45	22.70	101.1	2.2	1.422

- n=14。
- 鄰-苯二酚、對-苯二酚、環亞乙基硫脲、4,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺) MDL 之採樣體積約為 150 L。
- N-亞硝二甲胺 MDL 之採樣體積約為 300 L；吸收液定量體積 200 mL；需濃縮 10 倍。
- 苯胺、鄰-甲氧苯胺、鄰-二甲基聯苯胺 MDL 之採樣體積約為 300 L；吸收液定量體積 200 mL。
- 三氯乙酸 MDL 之採樣體積為 100L；吸收液定量體積 100mL。



圖一 氣體採樣裝置之示意圖

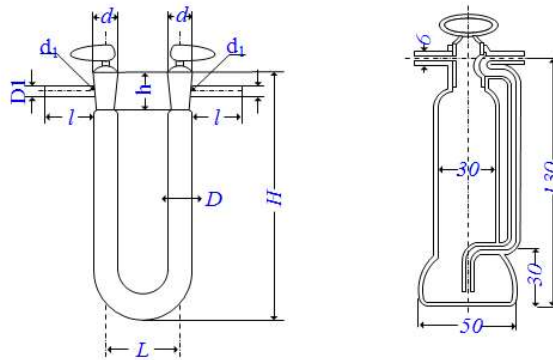


圖二 水分採樣裝置組裝示意圖

單位：mm

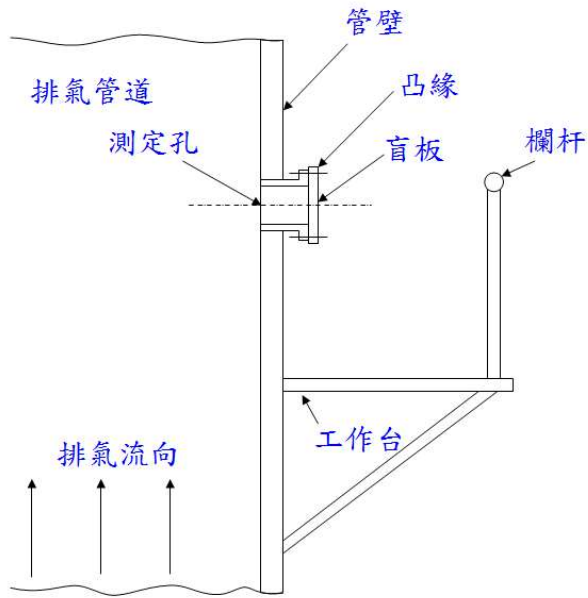
(a) U型吸濕管

(b) Sheffield 型吸收瓶

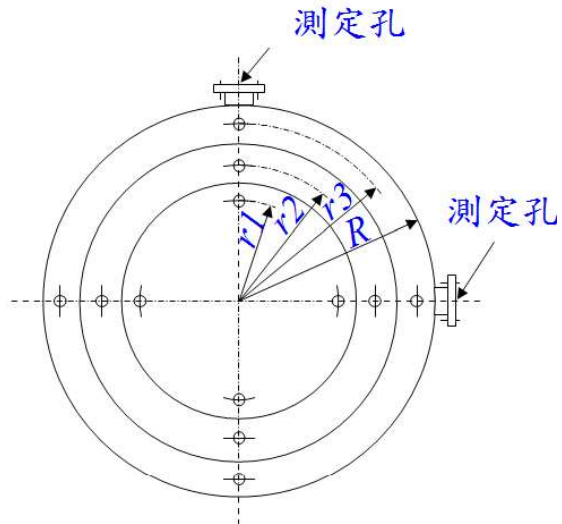


標稱尺度	12	15	16
管外徑 D	12 ± 0.7	15 ± 0.7	18 ± 0.7
管距離 L	45 ± 3	50 ± 3	60 ± 4
高度 H	120 ± 3	150 ± 4	180 ± 4
側管外徑 D_1	5 ± 0.5	6 ± 0.5	7 ± 0.5
側管長度 l	25 ± 2	30 ± 2	30 ± 2
首部內徑 d	10.0	12.0	14.5
首部高度 h	18 ± 1	18 ± 1	20 ± 1
孔徑 d_1	2 ± 0.5	3 ± 0.5	3 ± 0.5

圖三 吸濕管之示意圖

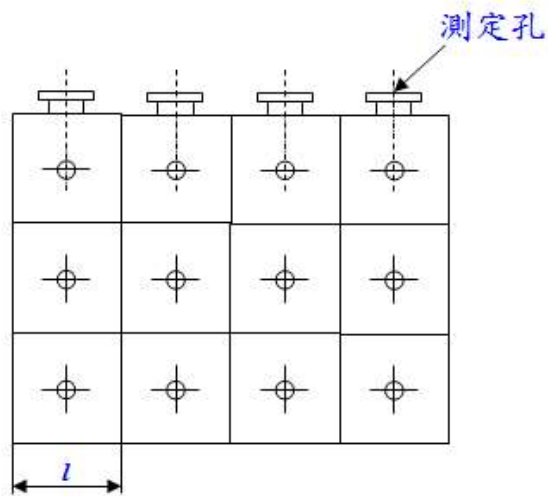


圖四 測定孔構造示意圖



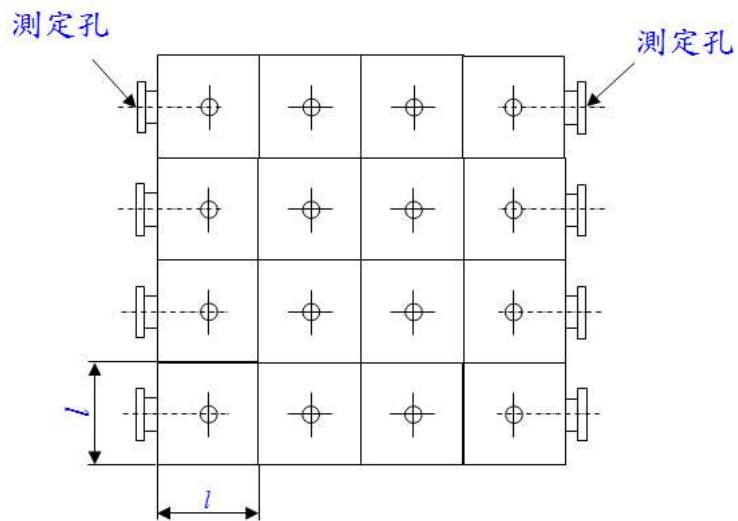
(半徑區分數 $Z=3$ ，測定點=12)

圖五 圓形截面測定點示意圖



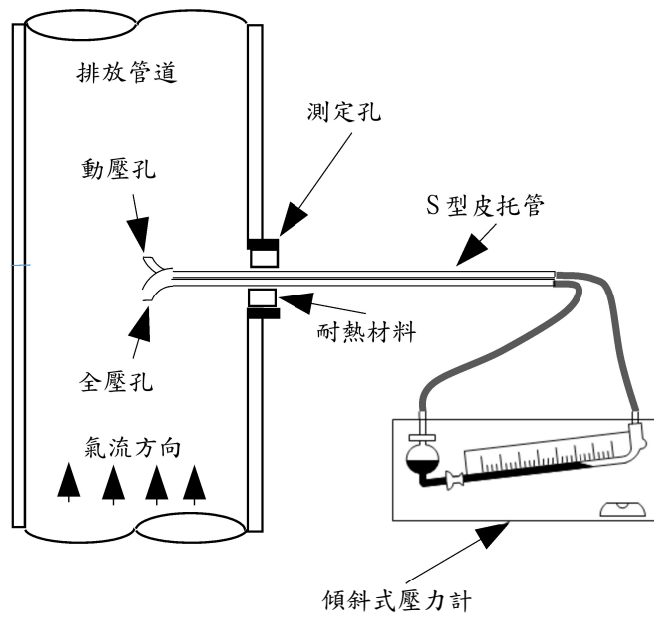
(測定點為12點之情形)

圖六 長方形截面測定點示意圖

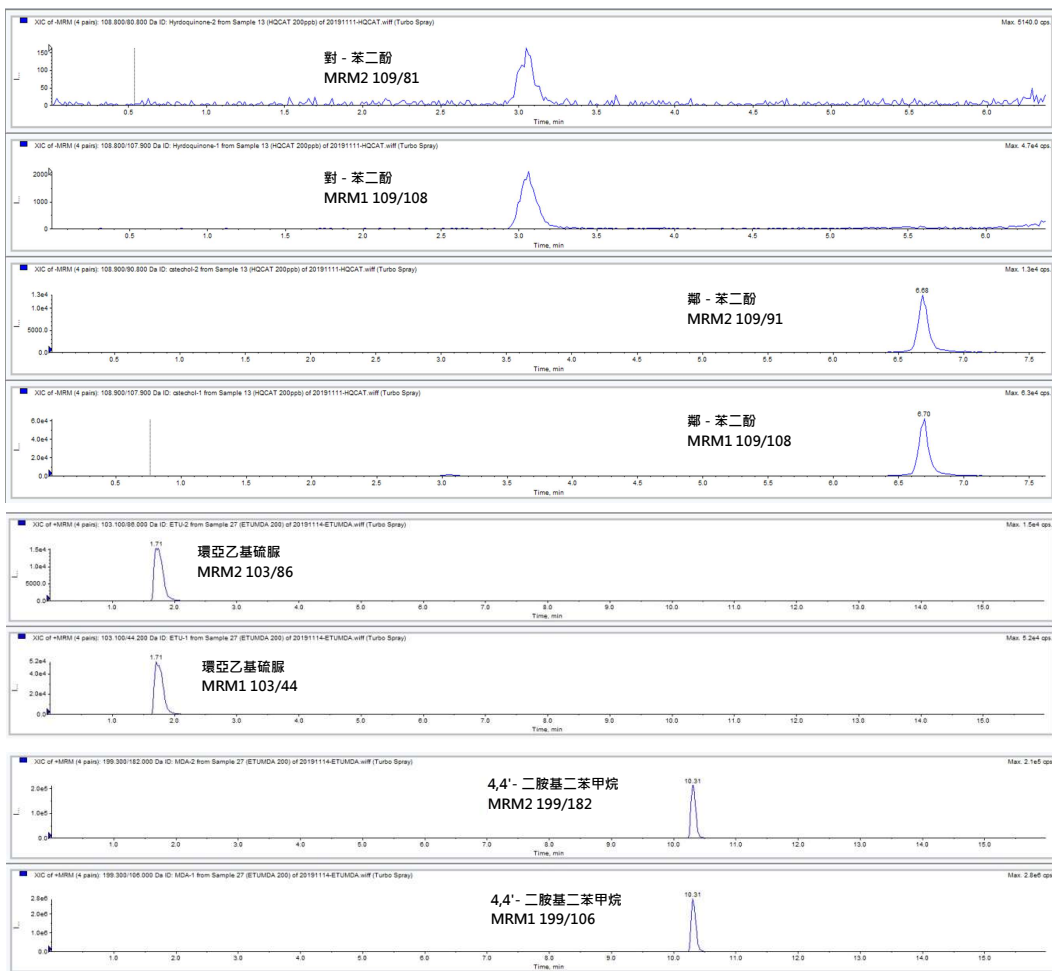


(測定點為16點之情形)

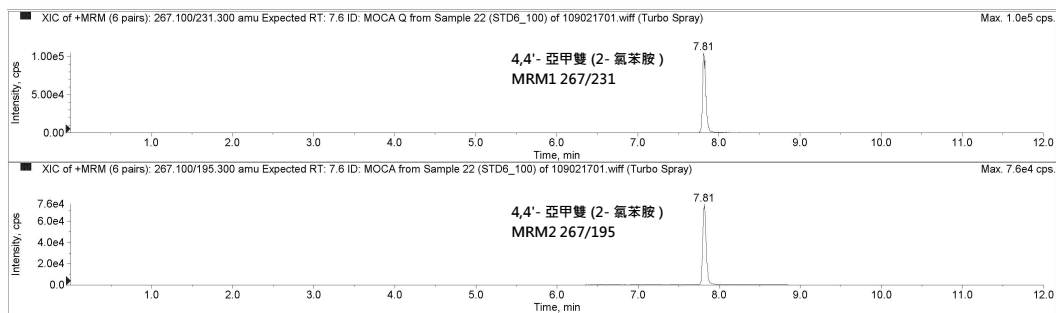
圖七 正方形截面測定點示意圖



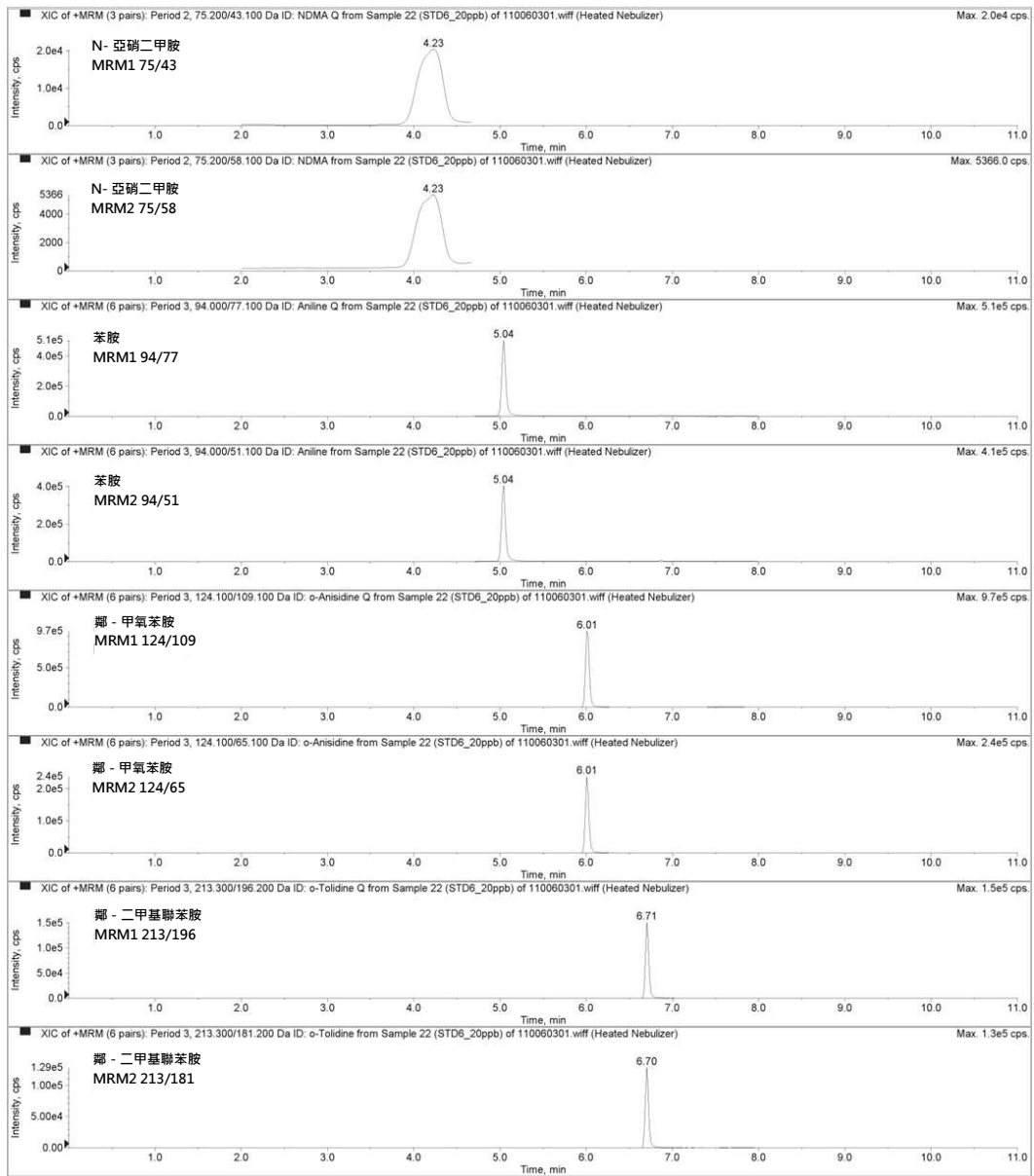
圖八 使用皮托管測排氣流速示意圖（以S型皮托管為例）



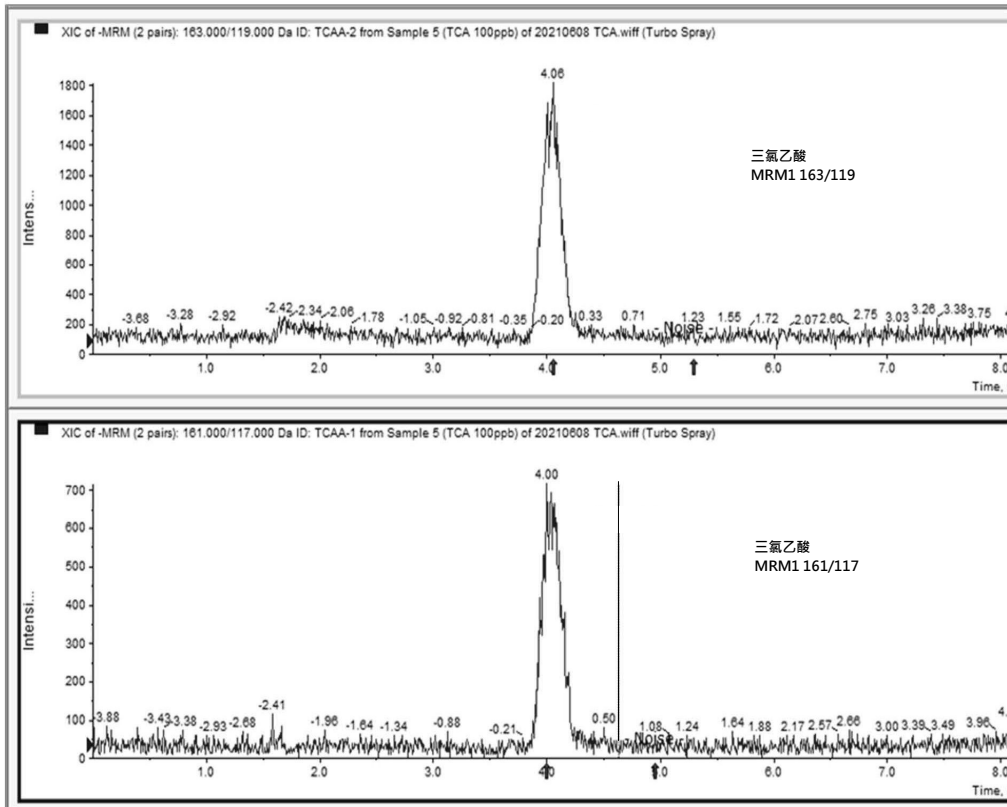
圖九 環亞乙基硫脲、鄰-苯二酚、對-苯二酚、4,4'-二胺基二苯甲烷之層析圖
(層析條件：參考本方法七、(三)2.(1)A.及表五)



圖十 4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺)之層析圖
(層析條件：參考本方法七、(三)2.(1)B.及表五)



圖十一 N-亞硝二甲胺、苯胺、鄰-甲氧苯胺及鄰-二甲基聯苯胺之層析圖
 (層析條件：參考本方法七、(三)2.(1)C.及表六)



圖十二 三氯乙酸之層析圖
 (層析條件：參考本方法七、(三) 2. (1) D.及表五)