

排放管道中戴奧辛及呋喃檢測方法

中華民國102年10月28日環署檢字第1020092674號公告

自中華民國103年2月15日生效

NIEA A808.75B

一、方法概要

排放管道中戴奧辛(PCDDs)及呋喃(PCDFs)收集於包含 XAD-2 吸附管、玻璃纖維濾紙及相關之採樣頭洗滌溶劑樣品中，再經由萃取濃縮淨化完全後，利用 ^{13}C -同位素標幟稀釋法(Isotope dilution method)，經氣相層析儀/高解析質譜儀(HRGC/HRMS)分析，測定十七種含 2,3,7,8-氯化戴奧辛及呋喃同源物之濃度並計算其總毒性當量濃度。

二、適用範圍

- (一) 本方法適用於排放管道樣品中 2,3,7,8-四氯戴奧辛(2,3,7,8-tetrachlorinated dibenzo-*p*-dioxin, 2,3,7,8-TeCDD)，2,3,7,8-四氯呋喃(2,3,7,8-tetrachlorinated dibenzofuran, 2,3,7,8-TeCDF)及 2,3,7,8-氯化之五氯(Penta-)，六氯(Hexa-)，七氯(Hepta-)與八氯(Octa-)氯戴奧辛及呋喃等共十七種同源物之含量，其名稱如表一所示。
- (二) 在符合本方法第九節品質管制之規範下，可適當修改本方法第七節之樣品前處理程序，以克服干擾物質對分析結果的影響。

三、干擾

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，導致高背景基線(Baseline)以及低訊噪比(Signal to noise ratio)，因而影響層析解析度與分析定量靈敏度。若溶劑純度不夠，對於樣品之淨化效率影響極大，所以一般溶劑應使用殘量級，或經適當蒸餾後再使用。玻璃器皿浸入清潔液後以超音波震盪洗淨，再以熱水沖洗，隨後以甲醇淋洗，再以熱水沖洗，依序再以試劑水、甲醇、丙酮及二氯甲烷等溶劑淋洗晾乾後，使用鋁箔封口備用(註1)。器皿使用前以二氯甲烷、甲苯淋洗。索氏萃取裝置在使用前需再以甲苯預先萃取迴流至少3小時以上。

四、設備及材料

- (一) 玻璃棉：使用前依序以二氯甲烷及正己烷浸泡淋洗後，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。

- (二) 丟棄式玻璃移液管：Pyrex 材質，10 mL、5 mL 和 1 mL。
- (三) 洗瓶：鐵氟龍材質，500 mL。
- (四) 樣品瓶：6 dram、4 dram 和 3 dram 試管，內容量分別 24 mL、16 mL 及 12 mL，附鐵氟龍內襯之螺旋蓋。
- (五) 圓（平）底燒瓶：Pyrex 材質，500 mL，24/40。
- (六) 梨形瓶：Pyrex 材質，50 mL，24/40。
- (七) 鐵氟龍沸石。
- (八) 玻璃移液管切割刀。
- (九) 索氏萃尿管：Pyrex 材質，下端規格 24/40，上端規格 50/50。
- (十) 五球冷凝管：接口處規格 50/50。
- (十一) 矽膠軟管：8x12 m/m。
- (十二) 藥勺：不銹鋼材質，被覆鐵氟龍。
- (十三) 玻璃血清瓶：附鐵氟龍墊片蓋子。
- (十四) 丟棄式玻璃滴管：9 英吋長。
- (十五) 矽膠帽：1 毫升。
- (十六) 天平：可精秤至 0.01 g。
- (十七) 氮氣吹除裝置：附流量調整閥。
- (十八) 減壓濃縮機：具控溫、控壓之功能者。
- (十九) 烘箱：溫度可達 400°C。
- (二十) 乾燥器(Desiccator)
- (二十一) 氣相層析儀：須包含下列部份：
 - 1.烘箱：能維持分離管柱所需操作溫度，提供至少 40°C/min 之昇溫條件。

2.溫度計：監測管柱烘箱、偵測器和排氣溫度至 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

3.流量系統：氣體計量系統用以測定樣品、燃料、燃燒氣體及載流氣體流速。

4.毛細管層析分離管柱：

60 m (長度) $\times$ 0.25 mm (內徑) $\times$ 0.25 μm (膜厚) DB-5MS 管柱或同級品。

(二十二) 質譜儀：解析度 1:10000 以上，穩定度 ± 5 ppm。

五、試劑

(一) 正己烷：殘量級。

(二) 甲苯：殘量級。

(三) 環己烷：殘量級。

(四) 二氯甲烷：殘量級。

(五) 甲醇：殘量級。

(六) 正壬烷：殘量級。

(七) 丙酮：殘量級。

(八) 試劑水：經純水系統製備而得不含有機物質之去離子水。

(九) 硫酸：試藥級。

(十) 無水硫酸鈉(Sodium sulfate, anhydrous)：粒狀，試劑級。以二氯甲烷淋洗並烘乾後，儲存於鐵氟龍內襯螺旋蓋之乾淨玻璃瓶容器備用。

(十一) 矽藻土：Celite 545-AW，Supelco 2-0199；或同級品。

(十二) 活性碳：Carbopak C，Supelco 1-0258；或 AX-21；或同級品。

(十三) 矽膠：Fisher，100-200 mesh；或同級品。使用前，以 180°C 至少加熱 30 分鐘活化之，於乾燥器中冷卻至室溫後儲存於附鐵氟龍內襯螺旋蓋之玻璃瓶備用。

(十四) 酸性氧化鋁(Acid alumina): Brockmann grade I, 50-200 mesh; Lancaster Synthesis; 或同級品。使用前於 170°C 活化 16 小時。

(十五) 酸性矽膠(Acid silica gel): 混合 30 g 之矽膠與 20 g 之濃硫酸於鐵氟龍內襯螺旋蓋之玻璃瓶內，充分震盪攪拌，使其完全混合。儲存於鐵氟龍內襯螺旋蓋之玻璃瓶內。

(十六) 活性碳／矽藻土(Carbon/Celite): 下述二種配製方法，可擇一使用。

1. 配方 CC: Carbopack C/Celite 545 (18%, w/w)。混合 9.0 g 之 Carbopack C 活性碳與 41 g 之 Celite 545 於附鐵氟龍內襯螺帽之 250 mL 玻璃瓶中混合均勻，使用前於 130°C 活化 6 小時，冷卻後儲於乾燥箱內備用。

2. 配方 AX: AX-21/Celite 545 (8 %, w/w)。混合 10.7 g 之 AX-21 活性碳與 124 g 之 Celite 545 於附鐵氟龍內襯螺帽之 250 mL 玻璃瓶中，充分震盪攪拌，使其完全混合，使用前於 130°C 活化 6 小時，冷卻後儲於乾燥箱內備用。

(十七) 氮氣(N₂): 純度 99.99% 以上。

(十八) 氦氣(He): 純度 99.9995% 以上。

(十九) 時窗標準品(Window defining solution)及確認管柱解析度標準品(Isomer specificity test standard)，如表四所列。戴奧辛分析實驗室相關安全措施如註 2，實驗區域需定期執行擦拭試驗如註 3，相關藥品毒性及應注意事項如註 4。

(二十) 同位素標幟標準溶液 (註 5):

1. 擬似標準溶液(Surrogate standard solution): 以正壬烷配製內含如表二所示參考濃度之 PCDDs 及 PCDFs 共五種同位素標幟擬似標準品的儲備標準溶液。亦可使用市售已製備好之標準溶液。

2. 內標準溶液 (Internal standard solution): 以正壬烷配製內含如表二所示參考濃度之 PCDDs 及 PCDFs 共九種同位素標幟內標準品的儲備標準溶液。亦可使用市售已製備好之標準溶液。

3. 替代標準溶液(Alternate standard solution)：以正壬烷配製內含如表二所示參考濃度之 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF 的儲備標準溶液。亦可使用市售已製備好之標準溶液。

4. 回收標準溶液(Recovery standard solution)：以正壬烷配製內含如表二所示參考濃度之 PCDDs 及 PCDFs 共二種同位素標幟回收標準品的儲備標準溶液。亦可使用市售已製備好之標準溶液。

(二十一) 檢量校正標準溶液：以正壬烷配製內含表三所示參考濃度之所有待測物及 $^{13}\text{C}_{12}$ -同位素標幟標準品之 PCDDs 及 PCDFs。亦可使用市售已製備好之標準溶液。表三所示之參考濃度亦可依儀器之高靈敏度，配製較低濃度之檢量校正標準溶液。

六、採樣及保存

(一) 採樣：依據 NIEA A807「排放管道中戴奧辛及呋喃採樣方法」採樣。採樣前在 XAD-2 吸附管套組內添加 50 μL 如表二所示之擬似標準溶液。

(二) 保存：以鋁箔封好 XAD-2 吸附管，連同所有樣品保存於 10°C 以下。採樣後 30 天內完成萃取，萃取後 45 天內完成分析，萃取後至完成分析期間，應將萃取液存放安全無虞之區域，避免遭撞擊而破損。

七、步驟

(一) 樣品萃取

1. 2 號樣品容器之採樣管線(二氯甲烷/丙酮)洗液樣品：

將 2 號樣品容器中之採樣管線(二氯甲烷/丙酮)洗液樣品移置入 500 mL 之燒瓶內，原樣品容器再以少量二氯甲烷淋洗三次，一併收集在燒瓶內，在低於 37°C 下減壓濃縮至 2~3 mL。

2. 3 號樣品容器之採樣管線(甲苯)洗液樣品：

將 3 號樣品容器中之採樣管線甲苯洗液樣品移置入七、(一)1. 節之同一 500 mL 燒瓶內，原樣品容器再以少量甲苯淋洗三

次，一併收集在燒瓶內。在約 37°C 下減壓濃縮至 2~3 mL。此殘液中含有從採樣管及吸氣嘴淋洗下之微粒。將此濃縮液加入七、(一)3.(5)節併同濾紙和 XAD-2 以進行索氏萃取。

3.XAD-2 吸附管及 1 號(濾紙)容器樣品：

- (1)首先將索氏萃取管之上下端溶劑迴流口以玻璃棉塞住。其下連接 500 mL 燒瓶。
- (2)將 1 號(濾紙)容器中之玻璃纖維濾紙樣品折疊置入索氏萃取管底部，原容器以甲苯淋洗三次併入索氏萃取管內。
- (3)將 XAD-2 吸附管內之玻璃棉以鑷子夾出置入索氏萃取管內，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，再以甲苯淋洗吸附管並導入索氏萃取管。以甲苯置換索氏萃取管內之丙酮溶液，令其虹吸至燒瓶內。
- (4)再重複兩次甲苯置換步驟，將燒瓶之合併液另行在約 37°C 下減壓濃縮至 2~3 mL。
- (5)另取一內加鐵氟龍沸石之乾淨 500 mL 燒瓶，承接前述之索氏萃取管，將內標準溶液(如表二) 50 μ L 添加在索氏萃取管內之 XAD-2 上，同時將七、(一)2.節之二氯甲烷/丙酮及甲苯濃縮液以甲苯轉移至索氏萃取管內，隨後以 300 mL 左右之甲苯進行索氏萃取迴流，調整熱源令其每小時至少迴流四次，萃取至少 18 小時以上後冷卻至室溫。
- (6)上述之萃取液經減壓濃縮至近乾後，併同七、(一)3.(4)節之濃縮液，以二氯甲烷轉移至一乾淨 6 dram 試管中(視需要可將此合併液均分成二等份。若採行均分時，萃取前加入之內標準溶液用量應加倍，其中一份作為備份貯於冰箱中。)，以氮氣在室溫緩緩吹至乾，待進行七、(二)節之淨化程序。

(二) 樣品淨化及分離：樣品之淨化及分離可依下述方式或參考附錄二淨化步驟進行之。

1.酸洗淨化步驟：

取前述七、(一)3.(6)節中已吹乾之 6 dram 樣品試管，以不超過 200 μ L 之二氯甲烷完全溶解試管內之物質，隨後加入 7 mL 之正己烷，振盪約 5 秒後加入替代標準溶液（如表二）100 μ L，再加入 4 mL 之濃硫酸，劇烈振盪約 20 秒，進行第一次酸洗，靜置分層。

轉移上層有機溶液至另一乾淨的 6 dram 試管中。有機溶液內再加入 4 mL 之濃硫酸，振盪約 20 秒，進行第二次酸洗，靜置分層(酸洗次數以不超過 4 次為原則，但無論如何，最後一次酸洗之硫酸層應呈無色透明)。

各酸層再以 7 mL 之正己烷依前述程序逐一溶洗兩次。隨後將溶洗之有機溶液逐次轉移至酸性矽膠管柱，全部轉移完成後，再以每次 5 mL，共四次之正己烷流洗酸性矽膠管柱，流洗液收集於另一乾淨之 6 dram 試管中，再以氮氣吹除至 7 mL 左右。若酸洗過程乳化現象嚴重時，可利用離心機離心分層(離心機於高轉速下所產生之熱，有使有機溶劑爆炸之虞，建議使用冷凍式離心機)，此時可先將有機溶液先收集於 6 dram 試管中，再以氮氣吹除至 7 mL 左右，待進行酸性矽膠管柱/酸性氧化鋁管柱之淨化步驟。

2.酸性矽膠與酸性氧化鋁管柱淨化：

(1)淨化管柱製備：

A.酸性矽膠管柱：取 10 mL 拋棄式移液管，切除上端約 5 公分長度，尖底部裝填玻璃棉後再裝填 4~6 mL 之酸性矽膠。

B.酸性氧化鋁管柱：取 10 mL 拋棄式移液管，切除上端約 5 公分長度，尖底部裝填玻璃棉後再裝填 4~6 mL 之酸性氧化鋁。

C.預洗：酸性矽膠管柱在上，酸性氧化鋁管柱在下，串聯組合後以 10 mL 之正己烷預洗管柱。

(2)酸性矽膠與酸性氧化鋁管柱淨化：

將完成酸洗之正己烷溶液直接轉移至酸性矽膠管

柱，全部轉移完成後，再以每次 5 mL，共三次之正己烷流洗淨化管柱，流洗液以 6 dram 之試管收集，並編號儲存。移去酸性矽膠管柱並編號儲存，留下酸性氧化鋁管柱進行後繼淨化程序。

以每次 2 mL，共四次之二氯甲烷/正己烷(6/94, v/v)溶劑流洗酸性氧化鋁管柱，流洗液收集於 3 dram 之試管中，編號儲存。

以每次 4 mL，共四次之二氯甲烷/正己烷(60/40, v/v)溶劑流洗酸性氧化鋁管柱，流洗液收集於 6 dram 試管，在約 37°C 下以氮氣吹除濃縮至約 1 mL 後，以少量二氯甲烷溶洗容器上部內壁，再度濃縮至約 1 mL 後，移去熱源，以氮氣繼續吹至近乾，待進行七、(二)3.節之淨化。另將酸性氧化鋁管柱編號儲存。

3. 活性碳/矽藻土管柱淨化：

(1) 活性碳/矽藻土管柱製備：

取 5 mL 拋棄式玻璃移液管，切除尖端約 3 公分處，自切口端依序裝填約 1 mL 長度之玻璃棉、0.5 mL 矽膠、0.7 mL 活性碳(Carbopack C)/矽藻土(18% w/w)（或 0.5 mL 之 AX-21/矽藻土，8% w/w）及 0.5 mL 之矽膠，最後再塞入約 1 mL 長度之玻璃棉，使用細玻璃棒自兩端壓實管柱填充料。

(2) 活性碳/矽藻土管柱預洗及淨化：

將管柱切口端朝上，依序以 5~10 mL 之甲醇、甲苯、二氯甲烷/甲醇/甲苯(75/20/5, v/v/v)、環己烷/二氯甲烷(50/50, v/v)及正己烷等溶劑預洗管柱，洗液丟棄。

倒轉管柱，令其切口端朝下，使用 1 mL 正己烷溶解七、(二)2.(2)節之 6 dram 試管樣品，振盪 20 秒，溶液移入活性碳管柱，其次以每次 2 mL 之環己烷/二氯甲烷(50/50, v/v)，共二次淋洗七、(二)2.(2)節之 6 dram 試管，均移入活性碳管柱，隨後以每次 2 mL 之同一溶劑，共二次流洗管柱。再以每次 1 mL 之二氯甲烷/甲醇/甲苯(75/20/5, v/v/v)，共二

次流洗管柱。上述之所有流洗液皆合併於 4 dram 試管收集，編號儲存。

倒轉管柱，令切口端朝上，以甲苯 30~40 mL 流洗活性炭管柱，收集此流洗液並在約 45°C 下以氮氣吹除濃縮至 1 mL 左右，以少量二氯甲烷溶洗容器上部內壁，再度濃縮至約 1 mL 後，移去熱源，於室溫下繼續吹除至近乾(容器內如有可視之物質存在時應再以酸性矽膠管柱淨化以去除可能之干擾)。以適量二氯甲烷轉移至注射樣品瓶，同時於 35°C 左右以氮氣緩緩吹除溶劑。再以二氯甲烷每次 0.5 mL，共三次淋洗原濃縮試管(瓶)內壁，皆依次轉移至注射樣品瓶內，以氮氣吹至近乾。以注射針抽取 50 µL 之二氯甲烷淋洗注射樣品瓶上緣內壁，於室溫下以氮氣緩緩吹至近乾，儲存於室溫，避免光照。待進行七、(三)節之儀器分析，其檢驗方法流程如圖一。

(三) 分析

使用氣相層析/高解析質譜儀(HRGC/HRMS)分析樣品。分析條件如七、(三)1.節及七、(三)2.節所述。分析前每件樣品加入 50 µL(註 6)如表二所示之回收標準溶液。抽取 1~2 µL 之濃縮萃取液注入氣相層析儀，濃縮萃取液先以 DB-5MS 毛細層析管柱測定每項 PCDDs 及 PCDFs 之四至八氯異構物含量。如經證實能符合九、(一)1.(2)節所述之管柱績效測試條件時，氣相層析部分亦可採用其他類型固定相之毛細層析管柱。

1. 氣相層析建議操作條件

注射口：接毛細層析管柱，非分流模式，250°C。

載流氣體：氮氣，1~2 mL/min。

管柱溫度：150°C(3 min)以 30°C/min 升溫至 210°C(15 min)然後以 1.5°C/min 升溫至 230°C(5 min)再以 15°C/min 升溫至 310°C(12 min)。(管柱升溫條件可依層析狀況及解析度而調整之)

2. 高解析質譜儀

解析度：10000(10% 波谷)。

離子化模式：電子撞擊式 (EI)。

離子源溫度：250°C 左右。

監測模式：選擇性離子監測(Selected ion monitoring)，監測離子如表五所列。

3. 鑑定準則：下列鑑定準則係用於鑑定 PCDDs/PCDFs。

- (1) 離子強度比($M/M+2$ 或 $M+2/M+4$)要在理論比值之 $\pm 15\%$ 以內，可接受之離子強度比範圍如表六所示。
- (2) 待測物之滯留時間須落在相對應之 ^{13}C -內標準品、擬似標準品、替代標準品或回收標準品等之滯留時間 3 秒範圍內。
- (3) 表五所列待測物之兩監測離子達最大強度值時之滯留時間差在 2 秒範圍內。
- (4) 鑑定無相對應 ^{13}C -標幟之待測物時，若該待測物與其滯留時間最接近之內標準品的相對滯留時間 (RRT)，落在連續檢量校正時所得之相對滯留時間的 0.005 RRT 內，則可鑑定其存在。
- (5) 所有監測離子之訊噪比必須為 2.5 以上。
- (6) 確認 PCDFs 時，相對於待測物滯留時間 ± 2 秒內，其 PCDPE 不可有訊號強度超過 PCDFs 的 10% 以上之訊號。

4. 定量準則：每一待測物之二監測離子之面積和可用以代表該待測物的含量。用內標準品以定量同一含氯數同源物之 PCDDs 和 PCDFs，如用 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDD 定量其他 TeCDDs。用 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TeCDD 計算四氯和五氯內標準品之回收率。用 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD 計算六氯到八氯內標準品和替代標準品之回收率。擬似標準品回收率則由同一含氯數同源物之內標準品來計算。

八、結果處理

(一) 專用名辭：

A_a = 樣品中，替代標準品的兩監測離子的離子電流積分值之和。

A_{ai} = 待測物滯留時間出現之雜訊的離子電流積分值。

A_{ca} = 檢量校正標準溶液中，替代標準品的兩監測離子的離子電流積分值之和。

A_{cij} = 第 j 濃度檢量校正標準溶液中，待測物 i 的兩監測離子的離子電流積分值之和。

A_{csi} = 檢量校正標準溶液中，擬似標準品 i 的兩監測離子的離子電流積分值之和。

A_i = 樣品中，待測物 i 的兩監測離子的離子電流積分值之和。

A_{rs} = 回收標準品的兩監測離子的離子電流積分值之和。

A_{si} = 樣品中，擬似標準品 i 的兩監測離子的離子電流積分值之和。

A_{ci}^* = 檢量校正標準溶液中，內標準品 i 的兩監測離子的離子電流積分值之和。

A_{cij}^* = 第 j 濃度檢量校正標準溶液中，內標準品 i 的兩監測離子的離子電流積分值之和。

A_i^* = 樣品中，內標準品 i 的兩監測離子的離子電流積分值之和。

C_i = 樣品中 PCDDs 或 PCDFs 的濃度， ng/Nm^3 。

C_T = 樣品中 PCDDs 或 PCDFs 的濃度總和， ng/Nm^3 。

H_{is} = 樣品中，內標準品 i 的兩監測離子強度或峰高。

$I\text{-TEF}_i$ = 待測物 i 之國際毒性當量因子(如表九)。

M_a = 樣品中，替代標準品之添加量， pg 。

M_{ca} = 檢量校正標準溶液中，替代標準品注入儀器的質量， pg 。

M_{cij} = 第 j 濃度檢量校正標準溶液中，待測物 i 注入儀器的質量， pg 。

M_{csi} = 檢量校正標準溶液中，擬似標準品 i 注入儀器的質量， pg 。

M_{rs} = 回收標準品注入儀器的質量，pg。

M_{si} = 樣品中，擬似標準品 i 之添加量，pg。

M_{ci}^* = 檢量校正標準溶液中，內標準品 i 注入儀器的質量，pg。

M_i^* = 樣品中，內標準品 i 之添加量，pg。

N_x = 待測物滯留時間附近出現之背景雜訊高度。

R_a = 替代標準品回收率。

R_s = 擬似標準品回收率。

R^* = 內標準品回收率。

RRF_a = 替代標準品相對於回收標準品之相對感應因子。

RRF_i = 檢量校正標準品相對於內標準品之平均相對感應因子。

RRF_{Is} = 內標準品相對於回收標準品之相對感應因子。

RRF_s = 擬似標準品相對於內標準品之相對感應因子。

TEQ = 樣品中 PCDDs 和 PCDFs 的總毒性當量濃度(ng-TEQ/ $N m^3$)。

$V_{m(std)}$ = 凱氏溫度二七三度 (273K) 及一大氣壓下之乾式氣體樣品體積($N m^3$)。

(二) 檢量校正標準品相對於內標準品之平均相對感應因子

$$RRF_i = \frac{1}{5} \sum_{j=1}^5 \frac{A_{cij} M_{ci}^*}{A_{cij}^* M_{cij}} \quad \text{計算式-1}$$

(三) PCDDs 和 PCDFs 之濃度

$$C_i = \frac{A_i M_i^*}{A_i^* RRF_i V_{m(std)}} \times 10^{-3} \quad \text{計算式-2}$$

(四) 內標準品相對於回收標準品之相對感應因子

$$RRF_{IS} = \frac{A^{*}_{ci} M_{rs}}{A_{rs} M^{*}_{ci}} \quad \text{計算式-3}$$

(五) 內標準品之回收率

$$R^{*} = \frac{A^{*}_i M_{rs}}{A_{rs} RRF_{IS} M^{*}_i} \times 100\% \quad \text{計算式-4}$$

(六) 擬似標準品相對於內標準品之相對感應因子

$$RRF_s = \frac{A_{csi} M^{*}_{ci}}{A^{*}_{ci} M_{csi}} \quad \text{計算式-5}$$

(七) 擬似標準品之回收率

$$R_s = \frac{A_{si} M^{*}_i}{A^{*}_i RRF_s M_{si}} \times 100\% \quad \text{計算式-6}$$

(八) 替代標準品相對於回收標準品之相對感應因子

$$RRF_a = \frac{A_{ca} M_{rs}}{A_{rs} M_{ca}} \quad \text{計算式-7}$$

(九) 替代標準品之回收率

$$R_a = \frac{A_a M_{rs}}{A_{rs} RRF_a M_a} \times 100\% \quad \text{計算式-8}$$

(十) 最低可偵測極限(Minimum Detectable Limit, M_{inDL})

$$M_{inDL} = \frac{2.5A_{ai} M^{*}_i}{A^{*}_{ci} RRF_i} \quad \text{計算式-9}$$

或

$$M_{inDL} = \frac{2.5N_x}{H_{is}} \frac{M^*_i}{RRF_i}$$

計算式-9.1

(十一) 樣品中 PCDDs 和 PCDFs 的濃度總和

$$C_T = \sum_{i=1}^n C_i$$

計算式-10

(十二) 樣品中 PCDDs 和 PCDFs 的總毒性當量濃度

$$TEQ = \sum_{i=1}^n C_i \cdot I-TEF_i$$

計算式-11

任何 PCDDs 和 PCDFs 其結果若為未檢出時（低於 M_{inDL} ），則將其結果以零計算，以便計算樣品中 PCDDs 和 PCDFs 的總濃度值。

九、品質管制

(一) 檢量校正

1. 氣相層析/高解析質譜儀(HRGC/HRMS)系統

(1)起始檢量校正：採用表三之 5 組標準品溶液進行起始檢量校正，每一未具同位素標幟之待測物（表三）、內標準品、擬似標準品及替代標準品之平均感應因子的相對標準偏差都應小於或等於表七所列限值。每一選擇監測離子氣相層析訊號之訊噪比須為 2.5 以上。離子強度比值應符合表六所列之管制範圍內。

(2)日績效查核

- A. 質量解析度：實驗室依據本方法執行戴奧辛檢測時，動態質量解析度需達 10,000(10% 波谷)以上。
- B. 檢量校正查核：先行分析表三之 3 號溶液(1~2 μ L)，計算每項待測物之相對感應因子，並與起始檢量校正之相對應的平均感應因子比較。可接受之範圍為每日

查核(註 7)所得之相對感應因子，須在表七所列之範圍內。此外，離子強度比必須符合表六所列之管制範圍。

- C. 層析管柱解析度查核：每批次樣品上機分析前應進行層析管柱解析度查核，分析如表四所示 PCDDs 及 PCDFs 混合溶液，記錄 2,3,7,8-TeCDD 及其他 TeCDD 異構物解析度。解析度(Resolution)之定義為兩相鄰層析峰間之波谷強度須不超過較低強度層析峰強度之 25%以上，如圖二所示。確認並記錄每一異構物族群的滯留時窗(Retention time window)。

使用其他層析管柱分析 2,3,7,8-TeCDF 及其他非 2,3,7,8-TeCDF 異構物時，亦須以前述方式進行層析管柱解析度查核確認，如圖三所示。

- D. 戴奧辛分析在最適化操作條件下 2,3,7,8-TeCDD 在 100 fg 注入量之訊噪比(S/N)值需大於 5 以上。

2. 鎖定頻道(Lock channels)：設定質譜儀鎖定頻道及監視品質管制查核頻道如表五所示(註 8)，以證實質譜儀分析期間之儀器穩定性。

(二) 品管規範

1. 採樣裝置收集效率查核：每次採樣前，於 XAD-2 吸附管內添加 50 μ L 之擬似標準品溶液，濃度如表二所列。
2. 內標準品回收百分率：表二所列 9 種 ^{13}C -標幟之 PCDDs 及 PCDFs 由四到八氯等族群之內部標準品係於萃取前加入每一樣品中，其目的是用以定量計算存在樣品中 PCDDs 和 PCDFs 之含量，同時測定整個萃取、淨化及分析過程之效率。四到六氯內標準品之回收率須落在 40~130%範圍內，七至八氯內標準品回收率則需落在 25~130% 範圍內。
3. 擬似標準品回收率：表二所列 5 種擬似標準品係於採樣前加入吸附管中之 XAD-2 吸附劑中。其回收率之量測是相對於內標準品計算，目的係用以監測採樣效率，而非用以定量 PCDDs 和 PCDFs，所有回收率皆應落在 70~130%之範圍內。擬似標

準品之回收率若不佳時，可能係採樣時吸附管吸附容量已穿透(Breakthrough)。假如所有擬似標準品之回收率皆低於 70% 時，必須重行採樣分析。若屬單一之擬似標準品回收率差時，不需要捨棄整組樣品數據。

(三) 品質保證

每一批次或每 10 個樣品至少要做一次實驗室空白分析及空白添加分析或查核樣品分析。

十、精密度與準確度

(一) 精密度：單一實驗室精密度數據結果如表八。來源係以 XAD-2 吸附劑添加內標準品以及待測物添加查核標準品分析所得，管柱淨化係參照步驟七、(二)節進行。

(二) 準確度：略

十一、參考資料

- 1.U.S. EPA, Determination of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Municipal Waste Combustors., Method 23, 1996.
- 2.U.S. EPA, Tetra- through Octa Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS., Method 1613B, 1994.
- 3.Environment Canada, A Method for the Analysis of Polychlorinated Dibenzo-*para*-Dioxins(PCDDs), Polychlorinated Dibenzofurans(PCDFs) and Polychlorinated Biphenyls(PCBs) in Samples from the Incineration of PCB Waste., Reference Method 1/RM/3 (revised), Ottawa, 1990.
- 4.行政院環境保護署環境檢驗所，超微量物質檢測能力養成計畫第二階段訓練」出國報告書，中華民國 86 年。
- 5.U.S. EPA, Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) by High-Resolution Gas Chromatography / High-Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS)., Method 8290A, 2007.
- 6.行政院環境保護署，戴奧辛及呋喃檢測方法—同位素標幟稀釋氣相層析/高解析質譜法 NIEA M801.12B，中華民國 98 年。

7. 行政院環境保護署，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。

- 註1：使用過之玻璃器皿若預先以二氯甲烷淋洗，則本章節之玻璃器皿清洗程序可適度調整之。
- 註2：2,3,7,8-TeCDD在動物實驗中被發現具有致瘡性、致癌性和致畸形性，其他在2,3,7,8-位置有氯取代之PCDDs/PCDFs亦具有和2,3,7,8-TeCDD相近之毒性。分析人員須注意避免吸入和攝入受PCDDs/PCDFs污染之樣品，因此需穿戴實驗衣、安全眼鏡及拋棄式無塵手套，配戴活性碳面罩，並在密閉區如抽氣櫃或手套箱中操作，以避免吸入粉塵。
- 註3：本方法所使用之各項藥品之毒性或致癌性並未精確界定，惟每一化合物均應被視為潛在危害健康之危險物質，並應儘量減少暴露於其中。實驗室須具備方法中所使用之化學藥品相關之安全處理資料，物質安全資料卡(Material safety data sheets)參考檔案應置於分析人員易取得之處。
- 註4：擦拭試驗(Wipe tests)：為確認實驗室工作區無潛在2,3,7,8-位置有氯取代之PCDDs/PCDFs污染，執行戴奧辛分析之實驗室應定期進行工作區內之擦拭試驗，以建立實驗室相關背景資料，有關擦拭試驗操作程序請參考附錄一。
- 註5：同位素標幟標準溶液之濃度、添加量可依樣品最終定量體積及所使用之檢量線濃度範圍而調整之。
- 註6：回收標準溶液之加入量即為樣品之最終定量體積，回收標準品添加體積係配合內標準品添加體積而定，一旦內標準品添加體積固定之後，回收標準品添加體積就不可以更動，其絕對量須與檢量線之回收標準溶液一致。
- 註7：每次上機分析之樣品批次，若在24小時區間內完成，可不於樣品批次分析完成後，再執行一次檢量線查核。但若總上機分析時間超過24小時，則須於樣品批次分析完成後，再執行一次檢量線查核。
- 註8：鎖定/監測頻道之質量可依質譜儀特性而適度調整之。

附錄一

擦拭試驗(Wipe tests)操作程序

一、目的

為定期評估戴奧辛分析實驗室工作前處理區是否受戴奧辛及呋喃污染，並適時進行預防措施，以確保檢測數據品質。

二、材料

玻璃纖維濾紙 gelmen type A 或同級品。

三、步驟

- (一)取玻璃纖維濾紙，沾丙酮後，以不銹鋼鑷子夾取濾紙逐一擦拭 10×10 公分 ($10 \times 10 \text{ cm} = 0.01 \text{ m}^2$) 可能受污染之區域，同時進行一組空白對照組。
- (二)將擦拭過之濾紙移入 500 mL 燒杯。
- (三)加入丙酮 200 mL 及 ^{13}C -同位素標幟內標準品工作溶液 10 μL ，以鋁箔封口，避免溶劑逸散。
- (四)以超音波震盪萃取 20 分鐘。
- (五)將萃取液適當過濾後移入圓底燒瓶進行減壓濃縮至近乾。
- (六)將濃縮液以二氯甲烷轉移至 6 dram，以氮氣吹至近乾。
- (七)進行酸洗、酸性矽膠、酸性氧化鋁或活性碳/矽藻土管柱淨化程序，請參考七、(二)節。
- (八)將樣品以二氯甲烷轉移至注射樣品瓶，以氮氣吹至近乾。
- (九)最後添加回收標準品工作溶液 10 μL ，待 HRGC/HRMS 分析。

四、結果及單位表示：

- (一)每一個擦拭試驗視為獨立之樣品，所測得之 PCDDs/PCDFs 以重量 (pg 或 ng)表示。如果空白對照組 2,3,7,8-TeCDD 測值大於 3 pg(含)以上，則可視為”+”反應，其他四氯至八氯之戴奧辛及呋喃限值及

相關因子如附表。

(二)擦拭試驗樣品其測值如大於附表限值，則實驗室工作區可能已遭受污染，當 2,3,7,8-TeCDD 測值大於 25 pg(含)以上時，必須依下述進行除污動作。

- 1.以高效率吸塵器清除工作區桌面、水槽、排氣櫃及前處理設備等表面之粉塵微粒後再以清潔劑清洗擦拭
- 2.重複進行擦拭試驗測試，以確定無污染之虞。

附表 空白及擦拭試驗樣品限值 單位：pg

Cl 原子數	空白對照組 限值	擦拭測試 樣品限值	相關因子
4、5	3	10	1
6、7	7.5	25	2.5
8	15	50	5

附錄二：參考淨化程序

一、淨化方式一：(U.S.EPA Method 23，詳見參考資料 1.)

(一)多層矽膠管柱

20 mm(ID) x 230 mm(H)之玻璃管，一端塞緊玻璃棉，依序填入 1 g 矽膠、2 g 鹼性矽膠、1 g 矽膠、4 g 酸性矽膠及 1 g 矽膠等物料，以 30 mL 正己烷流洗管柱並棄去洗液。將樣品萃取濃縮液溶於 5 mL 之正己烷中移置入管柱，再以二次 5 mL 正己烷流洗原容器後加入矽膠管柱。最後取 90 mL 正己烷流洗管柱，並保留全部之流洗液，以氮氣吹除濃縮至 1 mL。

(二)鹼性氧化鋁管柱

25 mL 之丟棄式玻璃移液管，切除至約 16 mL 長度。於底端塞住玻璃棉，填入 12 g 之鹼性氧化鋁。將前述(1)部分之濃縮液移置入鹼性氧化鋁管柱，並依下列順序流洗管柱。先以 120 mL 二氯甲烷/正己烷(0.5/99.5, v/v) 流洗，再以 120 mL 二氯甲烷/正己烷(35/65, v/v) 流洗。棄去最先之 120 mL 流洗液，收集後面之 120 mL 流洗液並以氮氣濃縮吹除至 0.5 mL。

(三)AX-21 活性碳/Celite 矽藻土管柱

取 10 mL 之玻璃移液管，頂端切去約 1.5 公分。由頂端塞入玻璃棉，約伸入 2.5 公分，加入活性碳/矽藻土混合物形成 2 公分長之管柱，其上用玻璃棉塞緊。以下列順序淋洗管柱：2 mL 苯/乙酸乙酯(50/50, v/v) 溶液，1 mL 二氯甲烷/環己烷(50/50, v/v) 溶液，2 mL 正己烷。棄去此流洗液。將鹼性氧化鋁管柱淨化後之濃縮液溶於 1 mL 之正己烷，移置入活性碳/矽藻土管柱，再以 1 mL 正己烷淋洗，以下列順序流洗管柱：2 mL 二氯甲烷/正己烷(50/50, v/v)、2 mL 苯/乙酸乙酯(50/50, v/v) 溶液，棄去此部分之流洗液。倒轉管柱，以 13 mL 甲苯流洗，收集此流洗液，並於 50°C 下減壓濃縮至 1 mL 後，再轉移至注射樣品瓶，用少量甲苯淋洗注射樣品瓶內壁，再以氮氣吹除濃縮至近乾，儲存於室溫，避免光照。待進行本文七、(三)節之儀器分析。

二、淨化方式二：(Environment Canada Reference Method 1/RM/3 (revised)，詳見參考資料 3.)

(一)多層矽膠管柱

20 mm(ID) x 230 mm(H)之玻璃管，一端塞緊玻璃棉，然後依序填入 1.5 g 硝酸銀矽膠、1 g 矽膠、2 g 鹼性矽膠、1 g 矽膠、4 g 酸性矽膠、2 g 矽膠及約 1 g 無水硫酸鈉等物料，隨後以 30 mL 二氯甲烷/正己烷(2/98, v/v)預洗管柱並棄去洗液。取 250 mL 之燒瓶置於管柱下端，將樣品萃取濃縮液溶於 5 mL 之二氯甲烷/正己烷(2/98, v/v)後移置入管柱，以每次 5 mL，共二次之二氯甲烷/正己烷(2/98, v/v)淋洗原容器後移入管柱。取 50 mL 二氯甲烷/正己烷(2/98, v/v)流洗管柱，並收集全部之流洗液，在約 37°C 下減壓濃縮近 1 mL 後，再加入 50 mL 之正己烷，依前述方式再濃縮以置換殘餘之二氯甲烷。

(二)鹼性氧化鋁管柱

上段為 20 mm(ID) x 100 mm(H)、下段為 6 mm(ID) x 350 mm(H)之玻璃管，一端塞緊玻璃棉，依序填入 2.5 g 鹼性氧化鋁及 0.5 cm 無水硫酸鈉，隨後以 15 mL 正己烷預洗管柱並棄去洗液。將前述(1)部分之濃縮液移置入管柱，以每次 5 mL，共三次之正己烷淋洗原容器並將淋洗液移置入管柱。以 30 mL 正己烷流洗管柱，收集此部份流洗液，並編號儲存。以 20 mL 二氯甲烷/正己烷(2/98, v/v)流洗鹼性氧化鋁管柱，收集此部份流洗液，並編號儲存。再以 30 mL 二氯甲烷/正己烷(50/50, v/v)流洗鹼性氧化鋁管柱。流洗液收集於試管中，在約 37 °C 之下以氮氣吹除濃縮至 0.5 mL，再以二氯甲烷每次 0.5 mL，共三次淋洗原濃縮試管(瓶)內壁，皆依次轉移至注射樣品瓶內，以氮氣吹至近乾。取注射針抽取 50 µL 之二氯甲烷淋洗注射樣品瓶上緣內壁，在室溫下，以氮氣緩緩吹至近乾，儲存於室溫，避免光照，待進行本文七、(三)節之儀器分析(以 HRGC/HRMS 分析前，可先以 GC-ECD 篩選樣品是否受干擾，如有高背景污染干擾時，則樣品需進一步以強酸、強鹼去除雜質後，再以活性碳管柱進行淨化)。

表一 PCDDs 與 PCDFs 待測物與 $^{13}\text{C}_{12}$ -同位素標幟物一覽表

PCDDs/PCDFs ¹	CAS 登錄碼	同位素標幟	CAS 登錄碼
2,3,7,8-TeCDD	1746-01-6	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDD	76523-40-5
		$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TeCDD	85508-50-5
Total TeCDD	41903-57-5	—	—
2,3,7,8-TeCDF	51207-31-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDF	89059-46-1
Total-TeCDF	55722-27-5	—	—
1,2,3,7,8-PeCDD	40321-76-4	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	109719-79-1
Total-PeCDD	36088-22-9	—	—
1,2,3,7,8-PeCDF	57117-41-6	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	109719-77-9
2,3,4,7,8-PeCDF	57117-31-4	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	116843-02-8
Total-PeCDF	30402-15-4	—	—
1,2,3,4,7,8-HxCDD	39227-28-6	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	109719-80-4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	57653-85-7	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	109719-81-5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	19408-74-3	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	109719-82-6
Total-HxCDD	34465-46-8	—	—
1,2,3,4,7,8-HxCDF	70648-26-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	114423-98-2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	57117-44-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	116843-03-9
1,2,3,7,8,9-HxCDF	72918-21-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	116843-04-0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	60851-34-5	not used	—
Total-HxCDF	55684-94-1	—	—
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	35822-46-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	109719-83-7
Total-HpCDD	37871-00-4	—	—
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	67562-39-4	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	109719-84-8
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	55673-89-7	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	109719-94-0
Total-HpCDF	38998-75-3	—	—
OCDD	3268-87-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	114423-97-1
OCDF	39001-02-0	not used	—

1. Chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and chlorinated dibenzofurans

TeCDD = Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	TeCDF = Tetrachlorodibenzofuran
PeCDD = Pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	PeCDF = Pentachlorodibenzofuran
HxCDD = Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	HxCDF = Hexachlorodibenzofuran
HpCDD = Heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	HpCDF = Heptachlorodibenzofuran
OCDD = Octachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	OCDF = Octachlorodibenzofuran

表二 $^{13}\text{C}_{12}$ -同位素標幟物組成及工作標準品溶液

成份	濃度(pg/ μL)
內標準溶液 (Internal standard solution)	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	200
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDF	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100
擬似標準溶液(Surrogate standard solution)	
$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TeCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100
替代標準溶液(Alternate standard solution)	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	50
回收標準溶液(Recovery standard solution)	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TeCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100

表三 起始檢量校正標準溶液組成一覽表

化合物名稱	溶液 NO.	1	2	3	4	5
待測物	濃度(pg/μL)					
2,3,7,8-TeCDD		0.5	1	5	50	100
2,3,7,8-TeCDF		0.5	1	5	50	100
1,2,3,7,8-PeCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,7,8-PeCDF		2.5	5	25	250	500
2,3,4,7,8-PeCDF		2.5	5	25	250	500
1,2,3,4,7,8-HxCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,6,7,8-HxCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,7,8,9-HxCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,4,7,8-HxCDF		2.5	5	25	250	500
1,2,3,6,7,8-HxCDF		2.5	5	25	250	500
1,2,3,7,8,9-HxCDF		2.5	5	25	250	500
2,3,4,6,7,8-HxCDF		2.5	5	25	250	500
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		2.5	5	25	250	500
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		2.5	5	25	250	500
OCDD		5	10	50	500	1000
OCDF		5	10	50	500	1000
內標準品						
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDD		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -OCDD		200	200	200	200	200
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDF		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		100	100	100	100	100
擬似標準品						
³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-TeCDD		0.5	1	5	50	100
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF		2.5	5	25	250	500
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD		2.5	5	25	250	500
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF		2.5	5	25	250	500
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		2.5	5	25	250	500
替代標準品						
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF		2.5	5	25	250	500
回收標準品						
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TeCDD		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD		100	100	100	100	100

表四 時窗標準品及流出順序和層析管柱解析度標準品

層析管柱滯留時窗標準品

PCDDs/PCDFs	最先流出之異構物	最後流出之異構物
TeCDF	1,3,6,8-	1,2,8,9-
TeCDD	1,3,6,8-	1,2,8,9-
PeCDF	1,2,4,6,8-/1,3,4,6,8-	1,2,3,8,9-
PeCDD	1,2,4,6,8-/1,2,4,7,9-	1,2,3,8,9-
HxCDF	1,2,3,4,6,8-	1,2,3,4,8,9-
HxCDD	1,2,4,6,8,9-/1,2,4,6,7,9-	1,2,3,4,6,7-
HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-	1,2,3,4,7,8,9-
HpCDD	1,2,3,4,6,7,9-	1,2,3,4,6,7,8-

層析管柱 TeCDD 層析解析度標準品

1,2,3,7-TeCDD +1,2,3,8-TeCDD

2,3,7,8-TeCDD

1,2,3,9-TeCDD

層析管柱 TeCDF 層析解析度標準品

2,3,4,7-TeCDF

2,3,7,8-TeCDF

1,2,3,9-TeCDF

表五 PCDDs/PCDFs 待測物和 $^{13}\text{C}_{12}$ -同位素標幟物之監測離子群

監測群	質量 m/z ¹	m/z 型式	元素組成	簡稱 ²
1	318.9792	鎖定/監測 ⁵	C_6F_{13}	PFK
	303.9016	M	$\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4\text{O}$	TeCDF
	305.8987	M+2	$\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{ClO}$	TeCDF
	315.9419	M	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4\text{O}$	TeCDF ³
	317.9389	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{ClO}$	TeCDF ³
	319.8965	M	$\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4\text{O}_2$	TeCDD
	321.8936	M+2	$\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{ClO}_2$	TeCDD
	327.8847	M	$\text{C}_{12}\text{H}_4^{37}\text{Cl}_4\text{O}_2$	TeCDD ⁴
	331.9368	M	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4\text{O}_2$	TeCDD ³
	333.9339	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{ClO}_2$	TeCDD ³
	375.8364	M+2	$\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{ClO}$	HxCDFPE
2	366.9792	鎖定/監測 ⁵	$\text{C}_{10}\text{F}_{13}$	PFK
	339.8597	M+2	$\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{ClO}$	PeCDF
	341.8567	M+4	$\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	PeCDF
	351.9000	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{ClO}$	PeCDF ³
	353.8970	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	PeCDF ³
	355.8546	M+2	$\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{ClO}_2$	PeCDD
	357.8516	M+4	$\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	PeCDD
	367.8949	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{ClO}_2$	PeCDD ³
	369.8919	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	PeCDD ³
	409.7974	M+2	$\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{ClO}$	HpCDFPE
3	380.9760	鎖定/監測 ⁵	C_8F_{15}	PFK
	373.8208	M+2	$\text{C}_{12}\text{H}_2^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{ClO}$	HxCDF
	375.8178	M+4	$\text{C}_{12}\text{H}_2^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	HxCDF
	383.8639	M	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2^{35}\text{Cl}_6\text{O}$	HxCDF ³
	385.8610	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{ClO}$	HxCDF ³
	389.8157	M+2	$\text{C}_{12}\text{H}_2^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{ClO}_2$	HxCDD
	391.8127	M+4	$\text{C}_{12}\text{H}_2^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	HxCDD
	401.8559	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{ClO}_2$	HxCDD ³
	403.8529	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	HxCDD ³
	445.7555	M+4	$\text{C}_{12}\text{H}_2^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	OCDPE

表五 PCDDs/PCDFs 待測物及 $^{13}\text{C}_{12}$ -同位素標幟物之監測離子群 (續)

監測群	質量 m/z ¹	m/z 型式	元素組成	簡稱 ²
4	430.9729	鎖定/監測 ⁵	C_9F_{17}	PFK
	407.7818	M+2	$\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{ClO}$	HpCDF
	409.7789	M+4	$\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	HpCDF
	417.8253	M	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_7\text{O}$	HpCDF ³
	419.8220	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{ClO}$	HpCDF ³
	423.7766	M+2	$\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{ClO}_2$	HpCDD
	425.7737	M+4	$\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	HpCDD
	435.8169	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{ClO}_2$	HpCDD ³
	437.8140	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	HPCDD ³
5	479.7165	M+4	$\text{C}_{12}\text{H}^{35}\text{Cl}_7^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	NCPDE
	454.9728	鎖定/監測 ⁵	$\text{C}_{11}\text{F}_{17}$	PFK
	441.7428	M+2	$\text{C}_{12}^{35}\text{Cl}_7^{37}\text{ClO}$	OCDF
	443.7399	M+4	$\text{C}_{12}^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	OCDF
	457.7377	M+2	$\text{C}_{12}^{35}\text{Cl}_7^{37}\text{ClO}_2$	OCDD
	459.7348	M+4	$\text{C}_{12}^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	OCDD
	469.7779	M+2	$^{13}\text{C}_{12}^{35}\text{Cl}_7^{37}\text{ClO}_2$	OCDD ³
	471.7750	M+4	$^{13}\text{C}_{12}^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	OCDD ³
	513.6775	M+4	$\text{C}_{12}^{35}\text{Cl}_8^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	DCDPE

1. 原子量:

H = 1.007825	C = 12.00000	^{13}C = 13.003355	F = 18.9984
O = 15.994915	^{35}Cl = 34.968853	^{37}Cl = 36.965903	

2. TeCDD = Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	TeCDF = Tetrachlorodibenzofuran
PeCDD = Pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	PeCDF = Pentachlorodibenzofuran
HxCDD = Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	HxCDF = Hexachlorodibenzofuran
HpCDD = Heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	HpCDF = Heptachlorodibenzofuran
OCDD = Octachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	OCDF = Octachlorodibenzofuran
HxCdPE = Hexachlorodiphenyl ether	HpCDPE = Heptachlorodiphenyl ether
OCdPE = Octachlorodiphenyl ether	NCDPE = Nonachlorodiphenyl ether
DCdPE = Decachlorodiphenyl ether	PFK = Perfluorokerosene

3. 同位素標幟物

4. $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8,-TeCDD 只設定一項離子(擬似標準品)

5. 氣相層析質譜分析時用以監測儀器系統穩定度之設定離子

表六 PCDDs 及 PCDFs 離子強度比之品管範圍

C1 原子數	離子型態	理論比值	管制值	
			下限	上限
4	M/M+2	0.77	0.65	0.89
5	M+2/M+4	1.55	1.32	1.78
6	M+2/M+4	1.24	1.05	1.43
6 ^a	M/M+2	0.51	0.43	0.59
7 ^b	M/M+2	0.44	0.37	0.51
7	M+2/M+4	1.04	0.88	1.20
8	M+2/M+4	0.89	0.76	1.02

^a 只用於 ¹³C-HxCDF

^b 只用於 ¹³C-HpCDF

表七 檢量校正相對感應因子品管限值

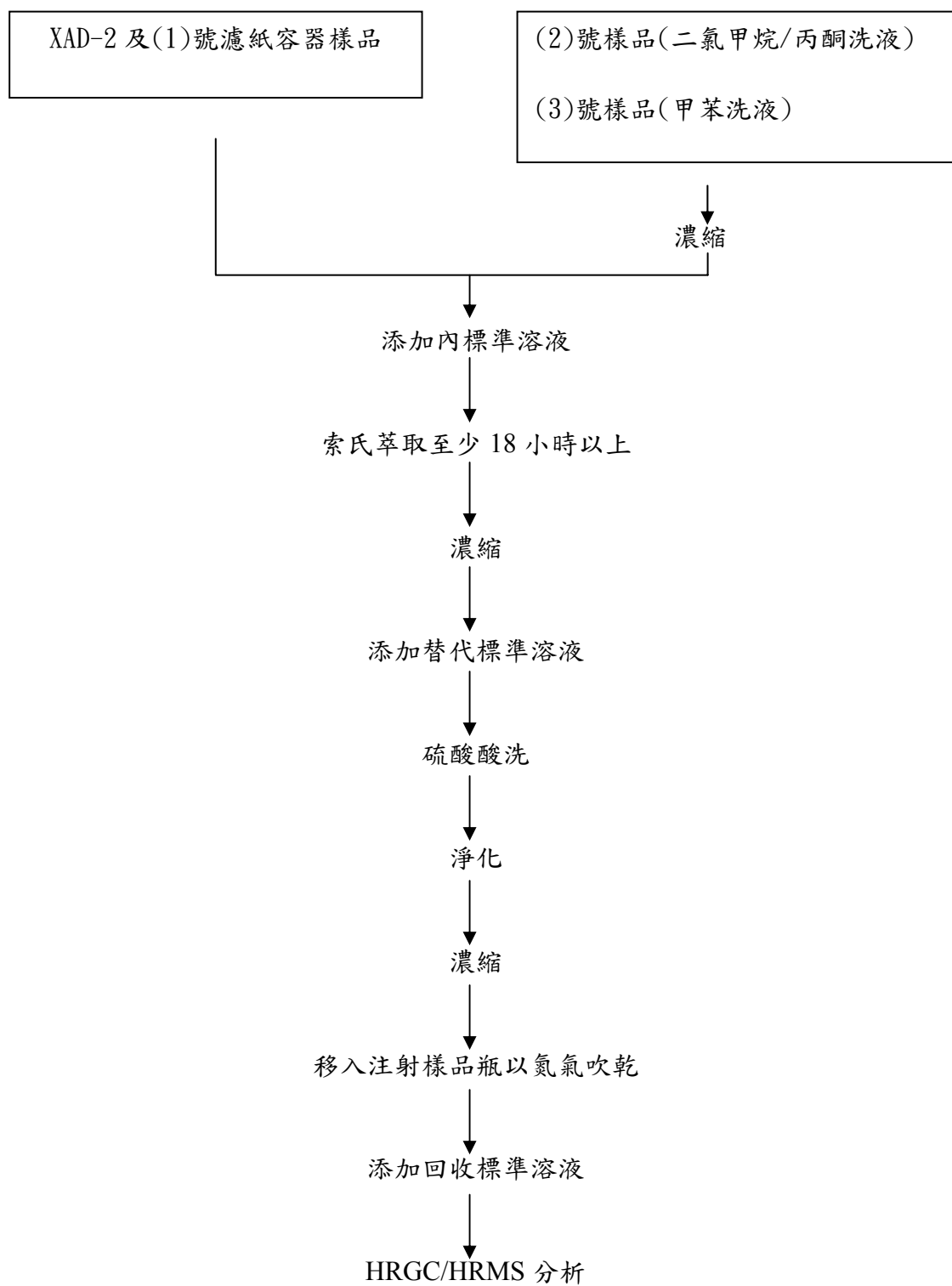
待測物	相對感應因子	
	起始檢量校正 RSD	每日(批次)檢量校正 %差異度
2,3,7,8-TeCDD	25	25
2,3,7,8-TeCDF	25	25
1,2,3,7,8-PeCDD	25	25
1,2,3,7,8-PeCDF	25	25
2,3,4,7,8-PeCDF	25	25
1,2,3,4,7,8-HxCDD	25	25
1,2,3,6,7,8-HxCDD	25	25
1,2,3,7,8,9-HxCDD	25	25
1,2,3,4,7,8-HxCDF	25	25
1,2,3,6,7,8-HxCDF	25	25
1,2,3,7,8,9-HxCDF	25	25
2,3,4,6,7,8-HxCDF	25	25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	25	25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	25	25
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	25	25
OCDD	25	25
OCDF	30	30
內標準品		
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDD	25	25
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	30	30
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	25	25
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	30	30
¹³ C ₁₂ -OCDD	30	30
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDF	30	30
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	30	30
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	30	30
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	30	30
擬似標準品		
³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-TeCDD	25	25
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	25	25
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	25	25
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	25	25
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	25	25
替代標準品		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	25	25

表八 單一實驗室添加樣品分析結果(n=10)

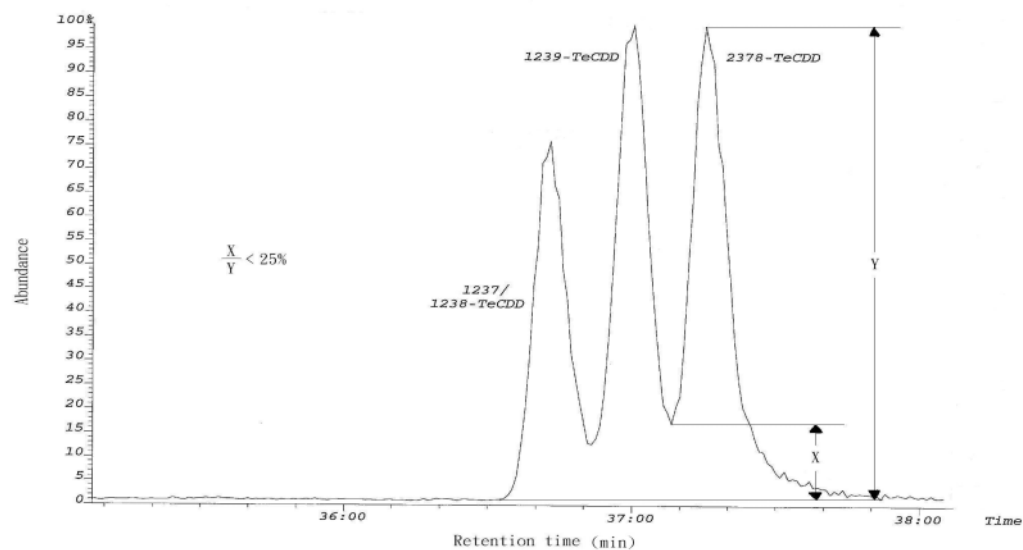
待測物	添加濃度 (ng/mL)	標準偏差 (ng/mL)	結果(Spread) (ng/mL)
2,3,7,8-TeCDF	2.5	0.3	2.2--3.0
1,2,3,7,8-PeCDF	12.5	1.6	10.4--14.9
2,3,4,7,8-PeCDF	12.5	2.1	11.0--17.9
1,2,3,4,7,8-HxCDF	12.5	1.4	9.7--14.0
1,2,3,6,7,8-HxCDF	12.5	1.5	9.6--13.6
2,3,4,6,7,8-HxCDF	12.5	3.0	9.0--17.4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	12.5	3.2	8.8--18.9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	12.5	1.3	10.4--14.3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	12.5	2.8	8.6--17.6
OCDF	25	3.8	19.3--32.0
2,3,7,8-TeCDD	2.5	0.2	1.6--2.2
1,2,3,7,8-PeCDD	12.5	1.6	7.4--12.9
1,2,3,4,7,8-HxCDD	12.5	1.7	8.8--13.7
1,2,3,6,7,8-HxCDD	12.5	1.6	8.5--13.7
1,2,3,7,8,9-HxCDD	12.5	1.7	9.6--14.6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	12.5	1.3	10.2--14.4
OCDD	25	5.1	20.9--38.8
替代標準品			
¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	10.9	62--97
內標準品			
¹³ C-2,3,7,8-TeCDF	100	15.4	52--105
¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDF	100	20.3	51--117
¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	19.8	44--106
¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	17.8	61--114
¹³ C-2,3,7,8-TeCDD	100	15.6	59--103
¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDD	100	22.0	66--129
¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	13.4	74--119
¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	12.8	92--129
¹³ C-OCDD	200	30.1	155--241

表九 國際毒性當量因子 I-TEF(International Toxicity Equivalency Factor)

化 合 物	國際毒性當量因子
2,3,7,8-TeCDD	1.0
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
OCDD	0.001
2,3,7,8-TeCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.001
其他 PCDDs 及 PCDFs	0

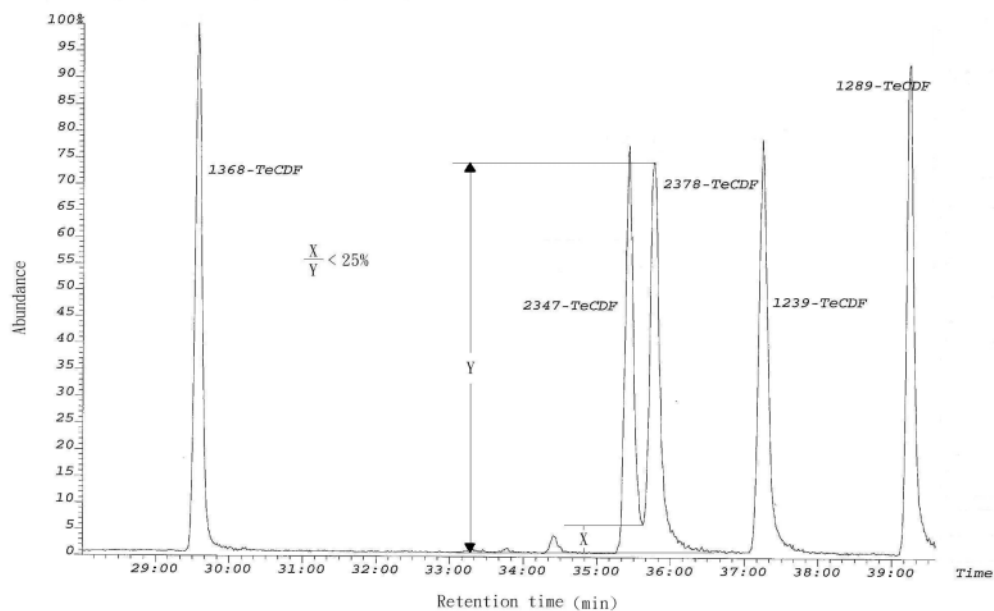


圖一 排放管道中戴奧辛及呋喃檢驗方法流程



圖二、2,3,7,8-TeCDD 在 DB-5MS 層析管柱之解析度

解析度(Resolution)之定義為兩相鄰層析峰間之波谷強度須不超過較低強度層析峰強度之 25%以上



圖三、2,3,7,8-TeCDF 在 DB-5MS 層析管柱之解析度

解析度(Resolution)之定義為兩相鄰層析峰間之波谷強度須不超過較低強度層析峰強度之 25%以上