

排放管道及空氣中戴奧辛串聯式質譜檢測技術開發 The Establishment of Gas Chromatography-Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry (GC/MS/MS) for Analysis of Dioxin in Discharge pipe and Air

宋勇毅、馮俊方、吳仲平、毒物與化學物質局 蔡清蘭

摘要

檢測戴奧辛的技術至今仍以氣相層析/高解析質譜儀 (HRGC/HRMS) 做為分析, 惟其分析技術繁複及價格高昂, 使得檢測戴奧辛的成本昂貴且人力需求高, 如遇大範圍緊急事件或進行環境調查等須分析大量樣品時, 則需花費極大的檢測時間及費用, 且無法快速獲得大量的分析結果。近年氣相層析/串聯式質譜儀 (GC/MS/MS) 感度大幅提升, 並於2014年歐盟將其列為戴奧辛檢測的確認方法, 其分析的人力、成本及時間均較氣相層析/高解析質譜儀具有優勢, 因此未來檢測戴奧辛將會以氣相層析串聯式質譜儀為主。本研究以氣相層析/串聯式質譜儀建置煙道氣及周界戴奧辛分析方法, 建置規範參考本署A808、A810及M805等方法建置, 使用的管柱為TG-Dioxin (Length: 40m, I.D.: 0.18mm, Film: 0.18 μ m), 分析時間為28分鐘, 本次使用實際樣品做為比較 (煙道氣15件, 周界空氣15件), 其分析結果與氣相層析/高解析質譜儀Total TEQ相對差異百分比約落於 $\pm 20\%$ 以內 ($>0.01\text{pg-TEQ/Nm}^3$)。

關鍵詞: 戴奧辛、氣相層析/串聯式質譜儀、氣相層析儀/高解析質譜

Keywords: PCDD/Fs、GC-MS/MS、HRGC/HRMS

結果與討論

排放管道添加樣品分析結果(N=12)

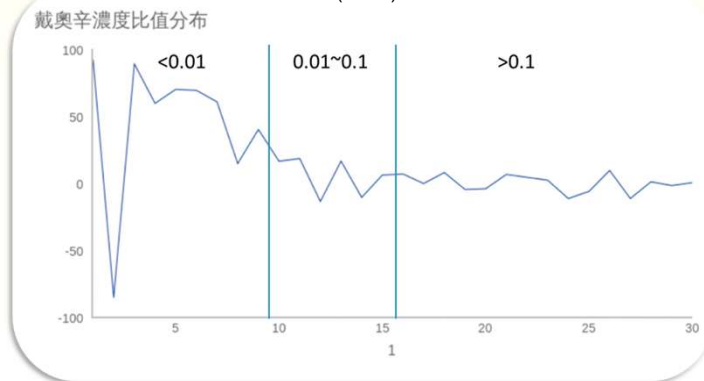
化合物名稱	添加濃度	測值範圍	標準偏差S
	ng/mL	ng/mL	ng/mL
2,3,7,8-TCDF	5	4.21-5.25	0.335
1,2,3,7,8-PeCDF	25	22.5-28.4	2.00
2,3,4,7,8-PeCDF	25	23.6-30.2	1.95
1,2,3,4,7,8-HxCDF	25	22.3-28.8	2.41
1,2,3,6,7,8-HxCDF	25	21.8-28.1	2.16
2,3,4,6,7,8-HxCDF	25	22.7-31.0	2.22
1,2,3,7,8,9-HxCDF	25	22.0-30.1	2.36
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	25	19.7-26.6	2.14
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	25	19.7-29.9	3.36
OCDF	50	40.6-56.5	4.73
2,3,7,8-TeCDD	5	4.47-5.96	0.461
1,2,3,7,8-PeCDD	25	21.6-27.3	2.00
1,2,3,4,7,8-HxCDD	25	21.0-28.1	2.23
1,2,3,6,7,8-HxCDD	25	21.4-28.4	2.34
1,2,3,7,8,9-HxCDD	25	23.1-30.2	2.25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	25	20.8-28.3	2.36
OCDD	50	40.9-53.9	4.37

空氣添加樣品分析結果(N=12)

化合物名稱	添加濃度	測值範圍	標準偏差S	化合物名稱	添加濃度	測值範圍	標準偏差S
	ng/mL	ng/mL	ng/mL		ng/mL	ng/mL	ng/mL
2,3,7,8-TCDF	5	3.84-4.87	0.333	2,3,7,8-TCDF	5	3.84-4.87	0.333
1,2,3,7,8-PeCDF	25	22.5-28.0	1.80	1,2,3,7,8-PeCDF	25	22.5-28.0	1.80
2,3,4,7,8-PeCDF	25	23.3-29.0	1.87	2,3,4,7,8-PeCDF	25	23.3-29.0	1.87
1,2,3,4,7,8-HxCDF	25	22.9-28.5	1.87	1,2,3,4,7,8-HxCDF	25	22.9-28.5	1.87
1,2,3,6,7,8-HxCDF	25	21.9-27.0	1.77	1,2,3,6,7,8-HxCDF	25	21.9-27.0	1.77
2,3,4,6,7,8-HxCDF	25	21.7-28.9	2.31	2,3,4,6,7,8-HxCDF	25	21.7-28.9	2.31
1,2,3,7,8,9-HxCDF	25	21.2-29.5	2.50	1,2,3,7,8,9-HxCDF	25	21.2-29.5	2.50
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	25	19.6-24.6	1.50	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	25	19.6-24.6	1.50
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	25	18.2-26.2	2.87	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	25	18.2-26.2	2.87
OCDF	50	41.9-51.6	3.16	OCDF	50	41.9-51.6	3.16
2,3,7,8-TeCDD	5	4.42-5.57	0.37	2,3,7,8-TeCDD	5	4.42-5.57	0.37
1,2,3,7,8-PeCDD	25	21.8-26.8	1.72	1,2,3,7,8-PeCDD	25	21.8-26.8	1.72
1,2,3,4,7,8-HxCDD	25	22.1-26.8	1.47	1,2,3,4,7,8-HxCDD	25	22.1-26.8	1.47
1,2,3,6,7,8-HxCDD	25	22.3-27.1	1.62	1,2,3,6,7,8-HxCDD	25	22.3-27.1	1.62
1,2,3,7,8,9-HxCDD	25	23.4-28.4	1.83	1,2,3,7,8,9-HxCDD	25	23.4-28.4	1.83
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	25	21.4-25.7	1.28	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	25	21.4-25.7	1.28
OCDD	50	40.5-50.4	2.60	OCDD	50	40.5-50.4	2.60
內標準品				內標準品			
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDF	100	39.8-87.1	16.0	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDF	100	41.1-101	19.0
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	100	46.4-83.8	11.7	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	100	54.1-105	15.5
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	61.0-103	12.8	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	77.8-114	10.4
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	73.5-91.6	5.84	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	78.8-113	9.97
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDD	100	38.3-79.2	14.5	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDD	100	39.0-102	20.5
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	100	53.3-98.1	11.0	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	100	61.0-108	16.0
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	74.1-94.2	6.57	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	83.3-124	11.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	68.8-104	11.2	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	71.0-116	13.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	200	104-240	49.1	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	200	92.2-242	55.7
替代標準品				替代標準品			
^{13}C -1,2,3,7,8,9-HxCDF	50	31.4-45.8	4.42	^{13}C -1,2,3,7,8,9-HxCDF	50	30.0-48.6	5.31

均符合NIEA A808及A810品保規範

高解析及串聯式質譜真實樣品濃度比較 (N=30)



當濃度值大於0.01 pg-TEQ/Nm³時, 兩儀器戴奧辛數據範圍差異落在20%以內

研究目的

- 建立空氣及煙道氣戴奧辛串聯質譜分析技術驗證確效並將其方法化

研究方法

- 樣品前處理: 煙道器及周界戴奧辛 (PCDD/Fs) 樣品: 前處理步驟最主要參考本署公告之NIEA A808及A810方法, 分別經由高解析度氣相層析質譜儀與GC/MS-MS分析。

- 氣相層析操作條件:
 1. 注射口: 接毛細層析管柱, 非分流模式, 約 300°C。
 2. 載流氣體: 氦氣, 約 1.2 mL/min。
 3. 管柱溫度: 150°C (2 min) 以 30°C/min 升溫至 270°C 然後以 3.0°C/min 升溫至 300°C 再以 10°C/min 升溫至 320°C (11 min)。
 4. 使用 (40m*0.18mm*0.18um) TG-Dioxin 管柱。

- 氣相層析/串聯式質譜儀 (Thermo TSQ 8000/9000 Evo/Agilent 7000B):
 1. 碰撞氣體: 氬氣 (Ar)。
 2. 離子化模式: 電子撞擊式 (EI)。
 3. 離子源溫度: 約 320°C。
 4. 監測模式: 選擇性反應監測。

結果與討論

氣相層析/高解析質譜儀 (GC-HRMS) 氣相層析/三段四極柱串聯質譜儀 (GC/MS-Qq-Q-MS)



靈敏度高	靈敏度較低
解析度高	解析度低
操作繁瑣	操作簡單
分析成本高	分析成本低
佔用空間大	佔用空間小

PCDDs及PCDFs 離子強度比之品管範圍

Cl原子數	離子型態	理論比值	管制值	上限
3	M+2M	1.00	0.850	1.15
4	M+4M+2	0.500	0.425	0.575
5	M+4M+2	0.63	0.548	0.742
6	M+2M	0.78	0.686	0.928
7	M+4M+2	0.94	0.817	1.11

同樣採理論計算比值提供可靠品管管制

結論

- (1) 利用串聯式質譜分析戴奧辛可達到與高解析度質譜儀皆符合NIEA A808及A810品管要求。
- (2) 實際樣品於濃度值大於0.01 pg-TEQ/Nm³時, 兩儀器戴奧辛數據範圍差異落在20%以內。
- (3) 由兩儀器實際數據結果比較, 串聯式質譜可提供穩定可靠戴奧辛分析的數據, 然對於超低濃度的環境背景調查類的分析工作仍建議使用高解析度質譜儀分析戴奧辛。