

行政院環境保護署公告

中華民國 105 年 8 月 9 日

環署檢字第 1050064012 號

主 旨：預告訂定「空氣中氣態之醛類化合物檢驗方法－以 DNPH 衍生物之高效能液相層析測定法（NIEAA705.12C）」草案。

依 據：行政程序法第 154 條第 1 項。

預告事項：

- 一、訂定機關：行政院環境保護署。
- 二、訂定依據：空氣污染防制法第 44 條第 3 項、室內空氣品質管理法第 11 條第 3 項。
- 三、草案如附件。本案另詳載於本署環境檢驗所網站（http://www.niea.gov.tw/analysis/epa_www.htm）「環境檢測方法草案預告」網頁。
- 四、對於本草案內容有任何意見或修正建議者，請於本預告刊登公報之次日起 14 日內陳述意見或洽詢：
 - (一) 承辦單位：行政院環境保護署環境檢驗所
 - (二) 地址：桃園市中壢區民族路 3 段 260 號
 - (三) 電話：(03)4915818 分機 2112
 - (四) 傳真號碼：(03)4910419
 - (五) 電子郵件：mryang@mail.niea.gov.tw

署 長 李應元

空氣中氣態之醛類化合物檢驗方法－以 DNPH 衍生物之高效能液相層析測定法 (NIEA A705.12C) 草案總說明

行政院環境保護署原於一百零一年公告之檢測方法「空氣中氣態之醛類化合物檢驗方法－以 DNPH 衍生物之高效能液相層析測定法 (NIEA A705.11C)」，因應檢測實務需求，方法中所使用作為吸收液之試劑 2,4－二硝基代苯肼 (2,4－Dinitrophenylhydrazine, DNPH)，於現行市面上已無法購得純度達百分之九十九點九以上，故將原方法內純度百分之九十九點九以上調整為百分之九十九以上，並參考美國環保署原文方法後，增訂 DNPH 再結晶步驟，爰依空氣污染防制法第四十四條第三項、室內空氣品質管理法第十一條第三項訂定本項空氣檢測類方法「空氣中氣態之醛類化合物檢驗方法－以 DNPH 衍生物之高效能液相層析測定法 (NIEA A705.12C)」。

空氣中氣態之醛類化合物檢驗方法－以 DNPH 衍生物之高效能液相層析測定法
(NIEA A705.12C) 草案

公 告	說 明
主旨：公告「空氣中氣態之醛類化合物檢驗方法－以 DNPH 衍生物之高效能液相層析測定法 (NIEA A705.12C)」，並自中華民國一百零六年二月十五日生效。	方法名稱及生效日期。
依據：空氣污染防治法第四十四條第三項、室內空氣品質管理法第十一條第三項。	法源依據。
公告事項：方法內容詳如附件。	方法內容。

空氣中氣態之醛類化合物檢驗方法—以 DNPH 衍生物之高效能液相層析測定法草案

NIEA A705.12C

一、方法概要

空氣中氣態之醛類化合物，以定流量之採氣泵收集至含 2,4-二硝基代苯肼（2,4-Dinitrophenylhydrazine, DNPH）和過氯酸溶液之收集瓶中，樣品經 0.45 μm 濾膜過濾後，直接注入高效能液相層析系統，測定樣品中醛類化合物之含量。

二、適用範圍

本方法適用於空氣中氣態的甲醛、乙醛、丙烯醛（Acrolein）、丙醛（Propionaldehyde）、甲基丙烯醛（Methacrolein）、反丁烯醛（Crotonaldehyde）、丁醛（Butanal）、苯醛（Benzaldehyde）、二甲基丁醛（2-Methylbutanal）、戊醛（Pentanal）、二甲基戊醛（2-Methylpentanal）、己醛（Hexanal）、庚醛（Heptanal）、辛醛（Octanal）、壬醛（Nonanal）、癸醛（Decanal），共 16 種醛類化合物之分析。

三、干擾

- （一）分析過程中主要干擾來自吸收液中不純物之干擾，宜使用純度達 99.9% 以上之分析試藥級。分析時必須執行空白試驗。
- （二）干擾亦可能來自成分複雜的空氣樣品，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）採樣與前處理設備

1. 微量注射針：10.0、25.0、100 μL 。
2. 密封瓶：含鐵氟龍墊片旋蓋，分別為 4 mL 及具刻度 25 mL 之密封瓶。
3. 全玻璃燒結之衝擊式氣體吸收瓶：25 mL。

4. 定量流空氣採樣泵：流量可固定於 1 至 5000 mL/min 間，如 SKC-224-PCXR7。
5. 氣體定量玻璃容器：1.00 L。
6. 振動器。
7. 吸量管：1.00、10.0 mL。
8. 紅外線燈：175 Watts，或其他適當熱源加熱裝置。
9. 玻璃纖維濾膜：0.45 μm 或其他可用濾膜。

(二) 儀器設備

1. 可作梯度沖提之高效能液相層析儀並具紫外可見光光譜偵測器。
2. 層析用積分儀。
3. 層析分離管：REGISHi-ChromODS II C18 逆相管柱 25 cm \times 4.6 mm 或同級品。
4. 層析儀條件：參考如圖一所示，可以程式改變流洗液之氟甲烷組成，流洗液流量為 1.0 L/min。

五、試劑（註 1）

(一) 分析級試藥：試藥純度 99.9% 以上，必要時須以氣相層析儀鑑定其純度。

1. 氟甲烷
2. 甲醛
3. 乙醛
4. 丙烯醛
5. 丙醛
6. 甲基丙烯醛
7. 反丁烯醛
8. 丁醛
9. 苯醛
10. 二甲基丁醛
11. 戊醛

12. 二甲基戊醛

13. 己醛

14. 庚醛

15. 辛醛

16. 壬醛

17. 癸醛

(二) 2,4-二硝基代苯胼，試藥純度 99% 以上，必要時可配合再結晶法純化之（註 2）。

(三) 2 N 過氯酸：取 17 mL 濃度為 70 % 過氯酸，以試劑水稀釋至 100 mL。

(四) 儲備溶液之配製

1. 衍生溶液：使用前將 0.5 g 之 DNPH 溶液溶於 100 mL 氟甲烷中，於 $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下冷藏儲存於棕色密封瓶中，作為衍生試劑的儲備溶液。

2. 吸收液：吸取 25.0 mL 衍生溶液，以氟甲烷稀釋至 200 mL 並添加 5 滴 2 N 過氯酸溶液，DNPH 濃度為 $3.125 \mu\text{mole/mL}$ 。

3. 儲備標準液：外購或自行配製，自行配製方法為在 10 mL 的量瓶中，分別以 10 μL 注射針抽取不同量之醛類純化合物，以氟甲烷為溶劑配製成醛類樣品之儲備標準液，濃度各約為 $1000 \mu\text{g/mL}$ ，標準液應於 $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下冷藏。

六、採樣與保存

(一) 採樣：採樣組裝如圖二所示，吸收瓶內含 20 mL 吸收液。以串接二個吸收瓶方式進行採樣，另取一含 20 mL 吸收液吸收瓶作為現場空白樣品，採樣時，請依環保相關法規辦理，原則上採樣口位置圍籬地面 1.2 至 1.5 公尺，採氣流率與時間可視實際狀況增減（採氣流率若設定於 100 mL/min ，空氣採樣時間為 100 min，其偵測極限如表一）。採樣完後立即將前、後樣品溶液（含以吸收液清洗吸收瓶之洗液）分別倒入二個 25 mL 密封瓶中，再以吸收液加至 25 mL，加蓋後送回實驗室進行分析。

(二) 樣品保存：採樣完成後，樣品應於 $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保存，並應在 7 天內完成待測物之分析工作。

七、步驟

(一) 檢量線製備

1. 檢量線標準液：冰浴下，於 4 mL 密封瓶中，加入 3.00 mL 氟甲烷與 1.00 mL 吸收液，再以 10.0 μ L 注射針注入不同量儲備標準液成一系列之檢量線標準液，濃度範圍約為 0.01 μ g/mL 至 10 μ g/mL，標準液應於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 下冷藏。
2. 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品確認，其相對誤差值應小於 15%。

(二) 樣品分析：樣品經 0.45 μ m 濾膜過濾後，直接注入高效能液相層析系統中分析測定，分離條件如四、(二)，標準樣品層析圖如圖三。

八、結果處理

(一) 定性分析：本方法對氣態醛類化合物的定性判斷乃根據各化合物之滯留時間，各化合物之滯留時間如表二。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。

(二) 定量分析：

1. 檢量溶液之配置如五、(三) 4。
2. 將此一系列檢量線標準液定體積直接注入液相層析系統，由層析訊號面積對檢量線溶液濃度關係製作檢量線。
3. 以同檢量線製作之注射體積注射樣品溶液經液相層析後，待測物在空氣中濃度可由下式求得：

$$C = \frac{760 \times 22.4 \times (273 + T) \times W \times A}{273 \times P \times M \times F \times t} \times 10^3$$

A：樣品吸收液定量體積 (mL)

C：空氣中待測物之濃度 [ppm]

F：採氣流率 (mL/min)

M：待測物分子量 (g/mole)

P：採樣時大氣壓力 (mmHg)

W：樣品溶液中待測物偵測濃度 (μ g/mL)

T：採樣時溫度 ($^\circ\text{C}$)

t：採樣時間（min）

九、品質管制

- （一）檢量線相關係數 R 應大於或等於 0.995。
- （二）實驗室應執行準確度評估，如準確度不在 $100 \pm 15\%$ 範圍內，應查驗是否有穿透之現象。
- （三）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。
- （四）試劑空白樣品：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。
- （五）現場空白樣品：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。
- （六）查核樣品：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 85 至 115%。
- （七）重複樣品：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 5%。
- （八）添加樣品：每批次或每 10 個樣品至少應執行一個添加樣品分析，並做添加樣品分析之回收率管制。
- （九）後瓶吸收液中待測物濃度測值應小於 2 倍方法偵測極限或不得大於前瓶之十分之一；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

（一）準確度評估（裝置如圖四）：

1. 利用採樣泵將經活性碳吸附處理之乾淨空氣抽入氣體定量玻璃容器內（以空白試驗確認），並以紅外線照射。
2. 將一定量之儲備溶液（五、（三）3.配製得）以微量注射器注入氣體定量玻璃容器內，保持紅外線燈持續照射下（或其他適當熱源加熱裝置），靜置 10 min。
3. 將氣體定量玻璃容器內之氣體依六、（一）之採樣方法及七、步驟分析，所得層析結果與直接注入相當量之標準溶

液層析圖相較，可知方法的準確度。本方法準確度應落在
 $\pm 15\%$ 誤差範圍內。

(二) 精密度：(略)。

十一、參考資料

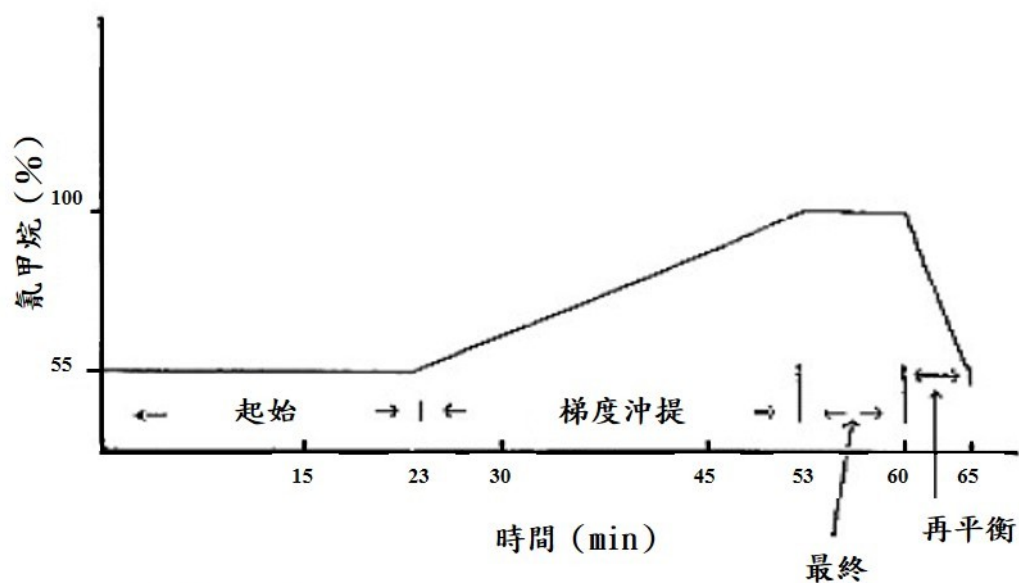
- (一) 環保署，大氣中有機污染物質檢驗方法之建立－第二年，EPA-81-E3S3-09-01 (1992)。
- (二) 環保署，固定污染源空氣污染物排放標準 (2002)。
- (三) 環保署，空氣品質建議值 (2005)。

表一 醛類標準樣品偵測極限 (100 mL/min 採樣 100 min 條件下)

待測物	ppb(v / v)
1. 甲醛	8.83
2. 乙醛	5.36
3. 丙烯醛	1.79
4. 丙醛	9.24
5. 甲基丙烯醛	5.40
6. 反丁稀醛	2.83
7. 丁醛	7.45
8. 苯醛	5.94
9. 二甲基丁醛	4.80
10. 戊醛	3.06
11. 二甲基戊醛	3.04
12. 己醛	4.57
13. 庚醛	2.81
14. 辛醛	2.16
15. 壬醛	3.42
16. 癸醛	5.01

表二 醛類標準樣品層析滯留時間(操作條件如圖一)

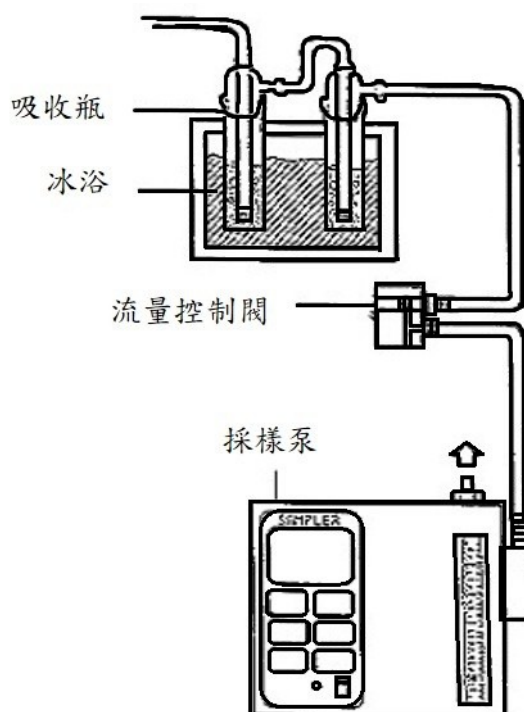
待測物	滯留時間(分鐘)
1. 甲醛	7.94
2. 乙醛	10.48
3. 丙烯醛	14.24
4. 丙醛	15.43
5. 甲基丙烯醛	19.96
6. 反丁稀醛	21.33
7. 丁醛	22.02
8. 苯醛	28.07
9. 二甲基丁醛	30.05
10. 戊醛	31.45
11. 二甲基戊醛	36.72
12. 己醛	37.56
13. 庚醛	42.03
14. 辛醛	45.66
15. 壬醛	48.67
16. 癸醛	51.26



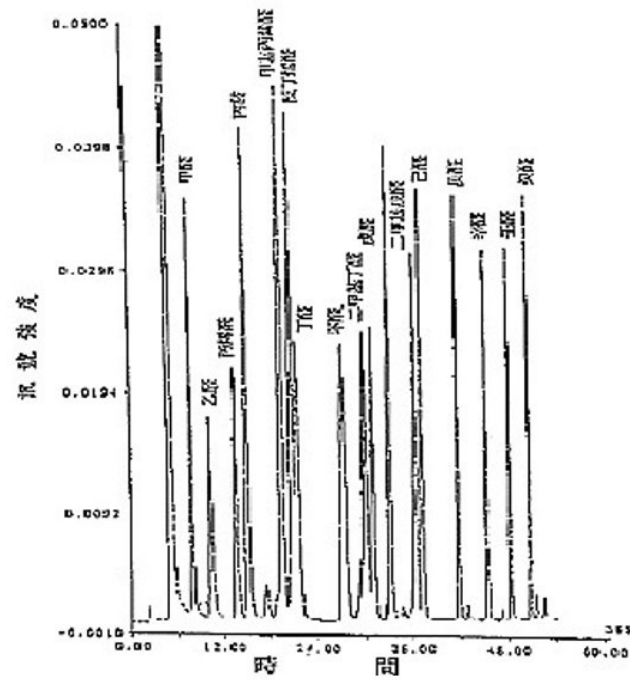
偵測波長：365nm

整體層析儀條件可視樣品複雜度與解析度要求略加修改。

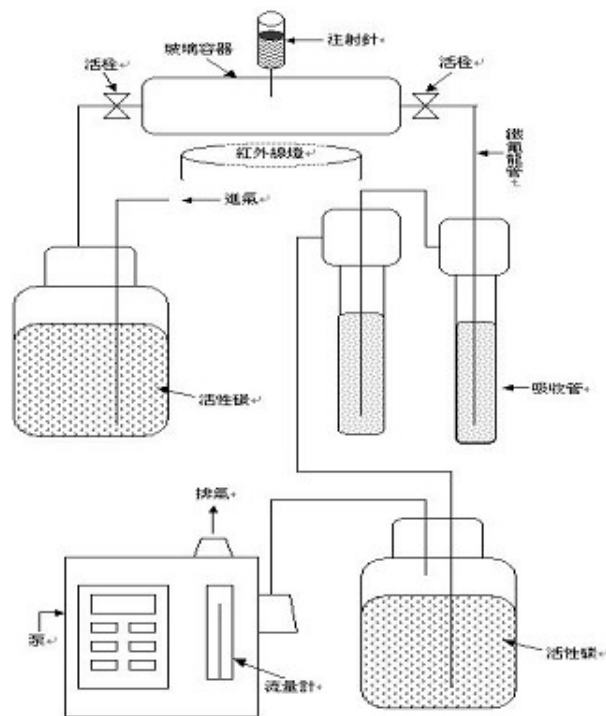
圖一 層析儀分析條件



圖二 空氣採樣裝置圖



圖三 醛類標準樣品層析圖



圖四 氣態樣品回收率

註 1：本方法所使用之化學藥品部份具有高毒性、致癌性與惡臭，對人體健康有害，進行分析工作者應儘可能以避免曝露。在樣品前處理與配製標準品時，操作人員應穿著實驗衣、戴防毒口罩、安全眼鏡及手套，並在排煙櫃中進行操作。一切藥品，儲放時應完全密封並放置於陰涼處，避免外洩或污染。藥品均具可燃性甚至爆炸性，應小心操作。

註 2：2,4-二硝基苯胼 (DNPH) 再結晶步驟

- (1) 於 200 mL 乙腈中加入過量的 DNPH，製備飽和 DNPH 溶液，加熱使沸騰約一小時。
- (2) 一小時後，將上層液轉置於燒杯內並加蓋，於加熱板上使其慢慢冷卻至 40 至 60 °C，維持此溫度範圍，直至 95 % 的溶劑皆被蒸發而剩下結晶。
- (3) 將剩下的溶劑棄置至廢液桶，以相當於 3 倍結晶體積的乙腈潤洗結晶二次。
- (4) 將結晶轉置於一乾淨的燒杯中，加入 200 mL 乙腈，加熱至沸騰，再使其慢慢冷卻至 40 至 60 °C，維持此溫度範圍，直至 95 % 的溶劑皆被蒸發而剩下結晶。再依上述三、之步驟潤洗結晶二次。
- (5) 取適量之第二次的洗液，以乙腈稀釋 10 倍，依每 100 mL 之 DNPH 溶液，以 1 mL 之 3.8 M 過氯酸比例進行酸化，再依七、節步驟進行高效能液相層析法檢測。甲醛量低於 0.025 ng/ μ L，為 DNPH 再結晶試劑中不純物可接受的量。
- (6) 若不純物的量不可接受，將溶液棄置於廢液桶，重複上述四、之再結晶步驟，但改以 25 mL 乙腈潤洗結晶，再依上述五、步驟製備及檢測第二次洗液中不純物的量。
- (7) 若不純物的量已可接受，將結晶放置於玻璃材質的試劑瓶中，另行加入 25 mL 乙腈加蓋密封之，並搖晃玻璃瓶。切記必須使用潔淨的吸管汲取飽和 DNPH 儲備溶液，以避免溶液被污染的機會。只需準備足供每日檢測之用的適量飽和溶液即可，以減少因大量使用純化試劑所造成的大量廢液。
- (8) 本步驟應於有適當控制風速的抽氣櫃中執行，吸入 500 ppm 乙腈時會刺激鼻部和喉嚨，若暴露於腈更高濃度或較長時間時，會有更嚴重的影響。