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

中華民國95年5月29日環署檢字第0950042700號公告
自中華民國95年6月15日起實施
NIEA A705.11C

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－Methypentanal）、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，必要時可配合再結晶法純化之。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

（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。
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－ChromODSⅡ C18 逆相管柱 25 cm × 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氯甲烷組成，流洗液流量為 1.0 L/min。

五、 試劑[註(1)]

（一） 分析級試藥：包括 2，4－二硝基代苯肼、氯甲烷、甲醛、乙醛、丙烯醛、丙醛、甲基丙烯醛、反丁烯醛、丁醛、苯醛、二甲基丁醛、戊醛、二甲基戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛等試藥純度 99.9%以上，必要時須以氣相層析儀鑑定其純度。

（二） 2 N 過氯酸：取 17 mL 濃度為 70% 過氯酸，以試劑水稀釋至 100 mL。

（三） 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 氯甲烷中，於 4℃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，以氯甲烷稀釋至 200 mL 並添加 5 滴 2 N 過氯酸溶液，DNPH 濃度為 3.125 μmole/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，以氯甲烷為溶劑配製成醛類樣品之儲備標準液，濃度各約為 1000 μg/mL，標準液應於 4℃下冷藏。
4. 檢量線標準液：冰浴下，於 4 mL 密封瓶中，加入 3.00 mL 氯甲烷與 1.00 mL 吸收液，再以 10.0 μL 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 μg/mL 至 10 μg/mL，標準液應於 4℃下冷藏。

六、 採樣及保存

（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℃下保存，並應在 7 天內完成待測物之分析工作。

七、 步驟

樣品經 0.45 μm 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（μg/mL）

T：採樣時溫度（℃）

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±15% 範圍內，應查驗是否有穿透之現象。

（三）樣品分析時，每批次或每 12 小時為週期之樣品分析工作前需進行一個實驗室空白樣品分析及檢量線查核標準品分析，完成樣品分析後應再執行一次檢量線查核標準品試驗，以確保數據之品質。

（四）同一樣品重複分析結果之相對差異百分比應小於 5% ；以高濃度小體積標準液添加於樣品，並作添加分析之回收率管制。

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，靜置 10 min。
3. 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±15% 誤差範圍內。

（二） 精密度：（略）。

十一、參考文獻

（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）。

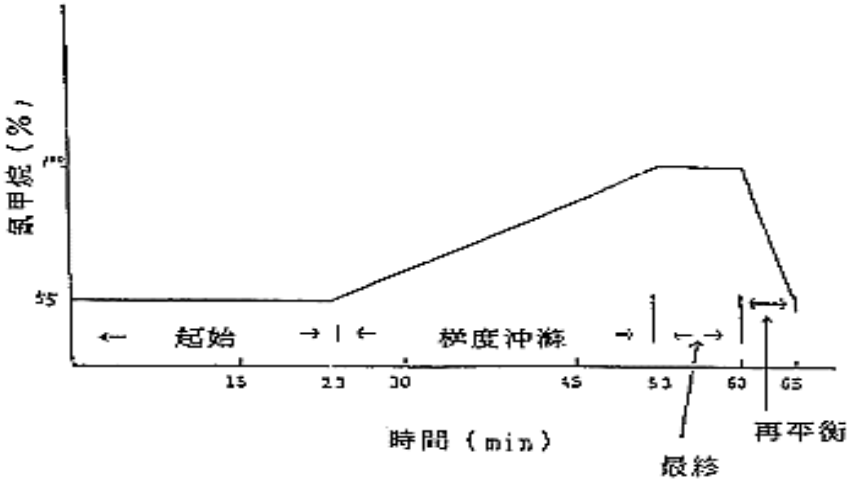
註（1）：本方法所使用之化學藥品部份具有高毒性、致癌性與惡臭，對人體健康有害，進行分析工作者應儘可能以避免曝露。在樣品前處理與配製標準品時，操作人員應穿著實驗衣、戴防毒口罩、安全眼鏡及手套，並在排煙櫃中進行操作。一切藥品，儲放時應完全密封並放置於陰涼處，避免外洩或污染。藥品均具可燃性甚至爆炸性，應小心操作。

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)

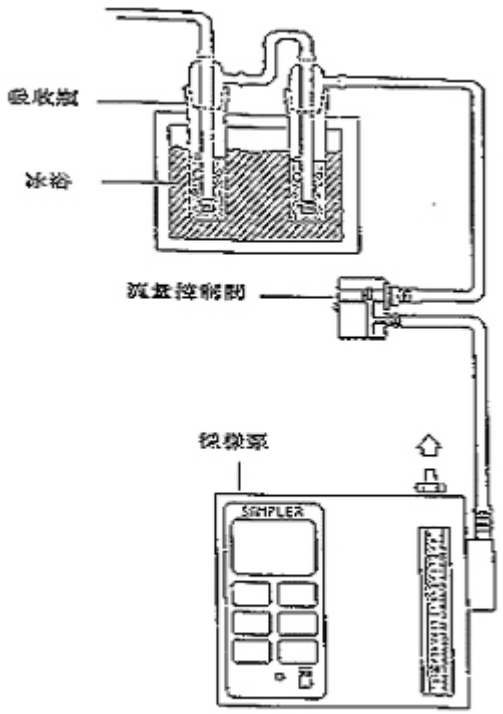
待測物	滯留時間(分鐘)
1.甲醛	7.94
2.乙醛	10.48
3.丙烯醛	14.24
4.丙醛	15.43
5.甲基丙烯醛	19.96
6.反丁稀醛	21.33
7.丁醛	22.02
8.苯醛	28.07
9.二甲基丁醛	30.05
10.戊醛	31.45
11.二甲基戊醛	36.72
12.己醛	37.56
13.庚醛	42.03
14.辛醛	45.66
15.壬醛	48.67
16.癸醛	51.26



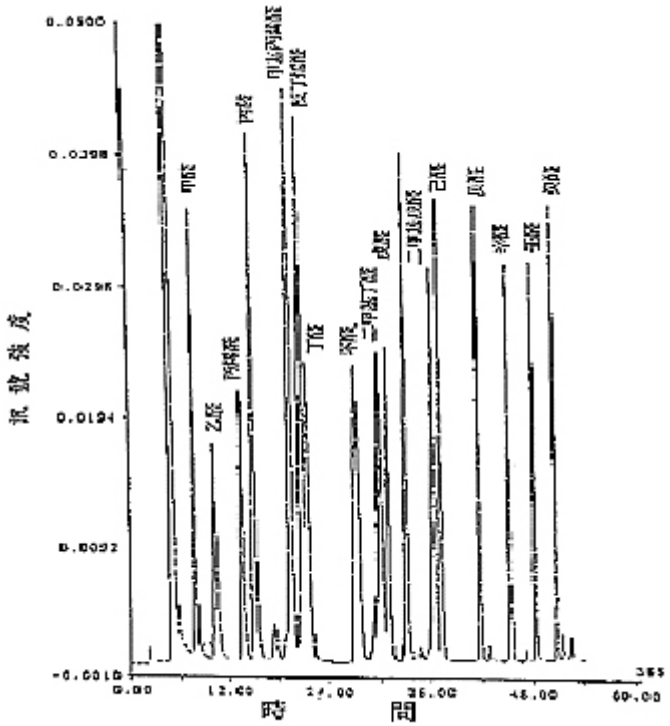
偵測波長：365 nm

整體層析儀條件可視樣品複雜度與解析度要求略加修改。

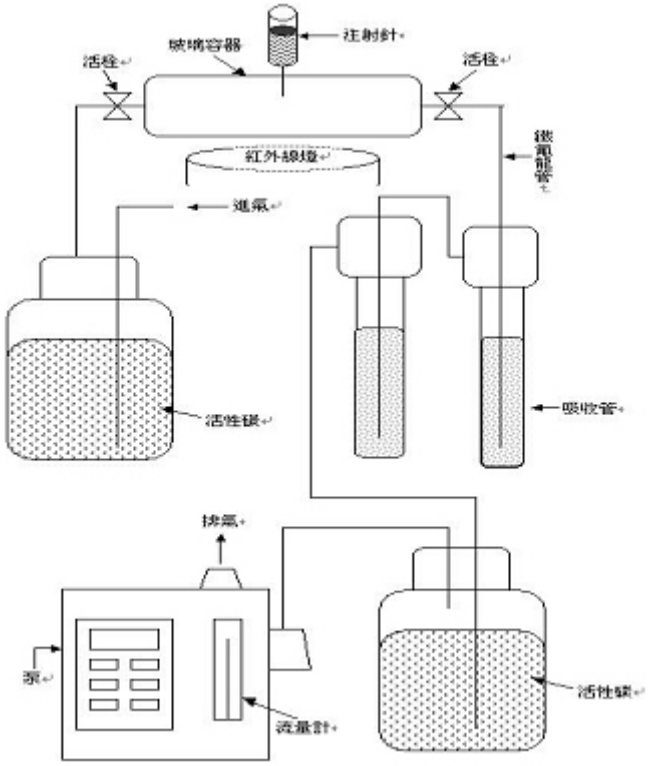
圖一、層析儀分析條件



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