

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

方法編號：CLA2404

等級：A

審議日期：96年10月24日

甲醛

Formaldehyde

容許濃度

參考資料：NIOSH 2016 03/15/2003[1]

勞委會：1 ppm (瘤) [2]

分子式： $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$

OSHA：0.75 ppm；2 ppm (STEL)

分子量：30.03

NIOSH：0.016 ppm；0.1 ppm (Ceiling) 致癌物

別名：methanal；formalin (30~60% w/v 甲醛水溶液)；methylene oxide

ACGIH：0.3 ppm (Ceiling) 疑似人類致癌物

CAS No.：50-00-0

(1 ppm = 1.23 mg/m³, @ NTP)

RTECS No.：LP8925000

基本物性：

氣態

沸點：-19.5℃

蒸氣壓：

比重：1.067(空氣=1)

爆炸範圍：7~73 % (v/v in air)

採	樣	分	析
採樣介質：裹敷 2,4-Dinitrophenylhydrazine(2,4-DNPH)之矽膠管(300 mg/150 mg)		方 法：HPLC/UV (波長360 nm)	
流 率：30~200 mL/min		分析物：2,4-DNPH之甲醛衍生物	
採樣體積：最小：1 L@0.2 ppm		萃 取：3 mL乙腈，靜置60分鐘	
最大：32 L		注射量：20μL	
樣本運送：例行性(避光、冷藏)		移動相：乙腈/水(45/55) 1 mL/min	
樣本穩定性：28天，室溫		管柱：RP-18 4.6 × 250 mm (5 μm)	
現場空白樣本：每批樣本數的10%，至少需二個以上		標準樣本：分析物溶於乙腈中	
		檢量線範圍：5.60 × 10 ⁻² ~ 28.0 μg 甲醛/mL	
		可量化最低量：0.17 μg 甲醛/sample	
		分析變異係數(CV _a)：2.94 %	
準 確 度 [1]			
範圍：0.025~2.45 mg/m ³ (22 L 空氣樣本)			
偏差：+ 4.4%			
總變異係數(CV _T)：0.057			
準確度：±19.0%			

適用範圍[1]：本方法是以15 L的空氣為樣本時，有效分析範圍0.012~2.0 ppm (0.015~2.5 mg/m³)，可同時分析甲醛之STEL及TWA暴露量。

干擾[1]：臭氧會消耗2,4-DNPH之量，導致2,4-DNPH之甲醛衍生物之量減低，酮類及醛類會與2,4-DNPH反應，產生衍生物，可使用層析法將其衍生物與甲醛衍生物分離。

安全衛生注意事項[1]：甲醛為疑似致癌物，對人類會產生刺激性；而乙腈為有毒的易燃液體(閃點12.8℃)，因此使用時需在通風良好的排煙櫃中進行。

其他方法[1]：NIOSH 2541、NIOSH 3500及OSHA 52之方法是其他可分析空氣中甲醛之方法。

NIOSH 5700使用2,4-DNPH及HPLC之儀器分析紡織品及木材粉塵中之甲醛；而Lipair等[3]在J. Chromatography期刊發表使用上述方法分析汽車廢氣排放中之甲醛。

註：本方法有標出參考文獻處，指內容係直接引用該文獻。

1. 試藥

- 1.1 脫附劑：乙腈(層析級)。
- 1.2 分析物：2,4-DNPH之甲醛衍生物(分析級)。
- 1.3 甲醛：分析級。

2. 設備

- 2.1 採集設備：裹敷2,4-DNPH之矽膠管(300 mg/150 mg)，見「作業環境空氣中有害物標準分析參考方法通則篇」之採樣介質 [4]。
- 2.2 個人採樣泵：流率 30 ~ 200 mL/min。
- 2.3 高效率液相層析儀(HPLC)：備有紫外線光偵檢器(UV)、積分器以及管柱。
- 2.4 1.8 mL及4 mL玻璃小瓶，備聚四氟乙烯(PTFE)內襯的蓋子。
- 2.5 10 µL到50 µL的微量注射針筒；1 mL的注射針筒。

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結裹敷2,4-DNPH之矽膠管(300 mg/150 mg)，進行流率校正，見「作業環境空氣中有害物標準分析參考方法通則篇」之採樣[4]。
- 3.2 以正確且已知的流率採集空氣。採樣泵流率為30 ~ 200 mL/min。應採集的空氣體積約1 ~ 32 L。採樣過程需避光。
- 3.3 以塑膠蓋封蓋，並以石蠟薄膜(parafilm)加封後冷藏運送。

4. 脫附效率測定及樣本脫附

4.1 脫附效率測定

- 4.1.1 見「作業環境空氣中有害物標準分析參考方法通則篇」之脫附效率[4]。
- 4.1.2 將裹敷2,4-DNPH之矽膠管兩端切開，倒出後段之矽膠，丟棄之。
- 4.1.3 以微量注射針筒取適量的甲醛，直接注入前段裹敷2,4-DNPH之矽膠上。
添加量為 0.143 ~ 0.423 µg甲醛/sample。
- 4.1.4 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜加封，冷藏靜置過夜。
- 4.1.5 以脫附劑脫附靜置60分鐘後，立即進行分析。

4.2 樣本脫附

4.2.1 打開裹敷2,4-DNPH之矽膠管(300 mg/150 mg)塑膠蓋，將斷口切開，使開口與管徑同大，前端之玻璃綿拿出丟棄，前段之裹敷2,4-DNPH之矽膠倒入 4.0 mL的玻璃小瓶中。取出分隔之聚甲醯胺甲酯(PU)泡綿，後段之2,4-DNPH之矽膠倒入另一個4.0 mL的玻璃小瓶中。

4.2.2 每一玻璃小瓶中，加入脫附劑3 mL，立即蓋上瓶蓋。

4.2.3 靜置60分鐘後，立即進行分析。

5. 檢量線製作與品管

5.1 檢量線製作

5.1.1 見「作業環境空氣中有害物標準分析參考方法通則篇」之檢量線製作與品管[4]。

5.1.2 以注射針筒將已知量分析物直接注入含有1 mL乙腈脫附劑的玻璃小瓶中。所建立之檢量線濃度範圍約為 $5.60 \times 10^{-2} \sim 28.0 \mu\text{g}$ 甲醛/mL。(註：至少應配製5種不同濃度，以建立檢量線。)

註 1： $\text{H}_2\text{C}=\text{O} + \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{NHNH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{NHNC H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 甲醛分子量 30.03 g/mole、2,4-DNPH 分子量 198.14 g/mole、甲醛-DNPH 分子量 210.17 g/mole，因此每毫克甲醛-DNPH 約等於 0.1429 毫克的甲醛。

5.1.3 將樣本標準溶液與試藥空白樣本一起分析。

5.1.4 以波峰面積(或高度)對分析物的濃度(以甲醛表示)，繪製檢量線。

5.2 品質管制

5.2.1 見「作業環境空氣中有害物標準分析參考方法通則篇」之檢量線製作與品管[4]。

6. 儀器分析

6.1 儀器分析條件

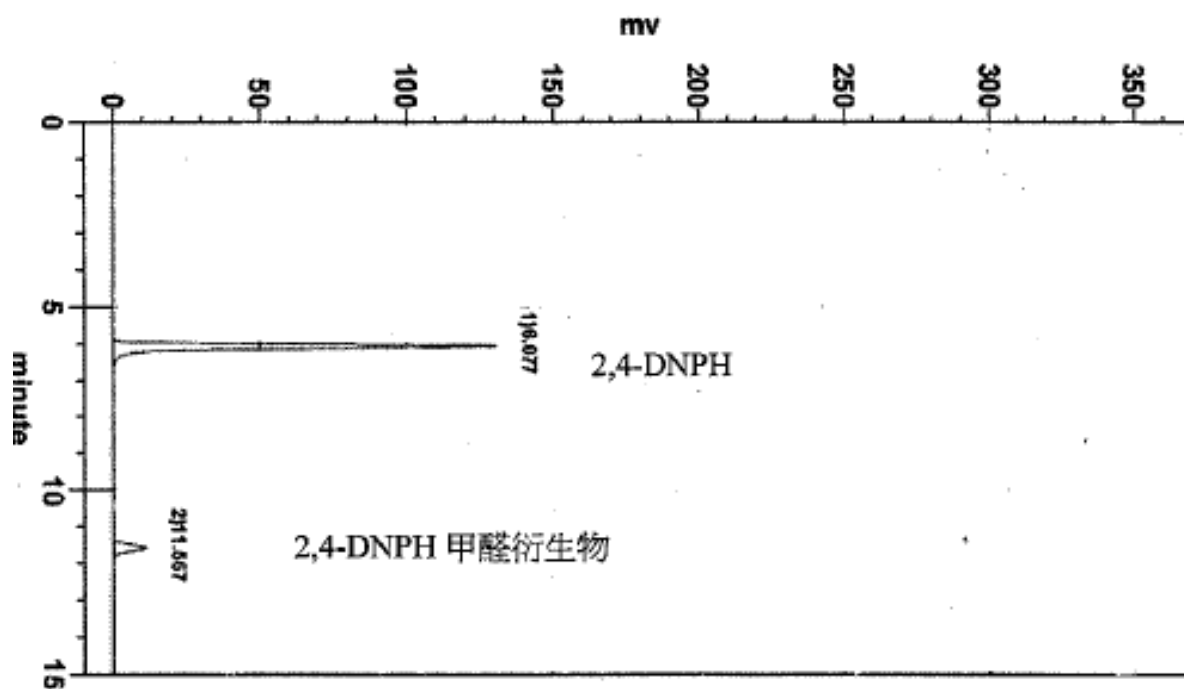
	條 件
儀器	HPLC/ UV
管柱	RP-18
流率 (mL/min)	1.0
偵檢器	UV 360 nm

註：以WATERS LC-600E為例，亦可使用其它廠牌同級之儀器，但分析條件需另訂之。

6.2 大約滯留時間

化合物	滯留時間 (分鐘)
2,4-DNPH	6.08
2,4-DNPH之甲醛衍生物	11.57

6.3 分析圖譜



6.4 脫附效率*

化合物	容許濃度** (ppm)	相當採樣體積 (L)	脫附量 (μg 甲醛/sample)	平均脫附效 率(%)	分析變異係數 CVa (%)
甲醛	1	0.12 – 0.35	0.143 ~ 0.429	102	2.94

* 採樣介質為裹敷2,4-DNPH之矽膠管SKC 226-119(300 mg/50 mg)固體吸附管

**民國92年12月，勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準。

6.5 注射樣本進入液相層析儀。

6.6 以電子積分器或其他適當方法計算分析物的波峰面積(或高度)，分析結果自檢量線上求出。

7. 計算

由檢量線濃度所求得之濃度乘以脫附溶液的體積(以mL為單位)，得到每個樣本分析物的質量(**W**)。

$$C = \frac{(W_f - B_f + W_b - B_b)}{V}$$

C：空氣中有害物濃度 (mg/m^3)

V：採集氣體體積 (L)

W_f ：前段裹敷2,4-DNPH之矽膠所含分析物之質量 (μg 、以甲醛表示)

W_b ：後段裹敷2,4-DNPH之矽膠所含分析物之質量 (μg 、以甲醛表示)

B_f ：現場空白樣本前段的平均質量 (μg 、以甲醛表示)

B_b ：現場空白樣本後段的平均質量 (μg 、以甲醛表示)

註：如(W_b) > ($W_f/10$)即表破出，樣本可能有損失。

8. 方法驗證

	測試1	測試2
儀 器	HPLC/UV(WATERS LC-600E)	HPLC/UV (SHIMADZU)
分析條件 管 柱	RP-18 GP Aqua 4.6 × 250 mm (5μm)	Extend-C18 4.6 × 150 mm (5μm)
流率(mL/min)	1.0	1.0
檢量線範圍	$7.00 \times 10^{-2} \sim 2.86 \mu\text{g}$ 甲醛/mL	$5.60 \times 10^{-2} \sim 28.0 \mu\text{g}$ 甲醛/mL
線性相關係數	0.99994	0.99994
平均脫附效率(%)	102	96.8
CV _a (%)	2.94	2.51
滯留時間(min)	11.57	7.30

9. 高濕環境下破出測試

本方法評估是以注射驅動法 (syringe pump drive method) 產生標準氣體，並於30℃，80% RH高濕環境下進行6個樣本之破出測試；甲醛測試濃度為2.02 ppm，採樣流率為200 mL/min，經240分鐘後，無破出現象產生，故建議最大採樣體積為32L。

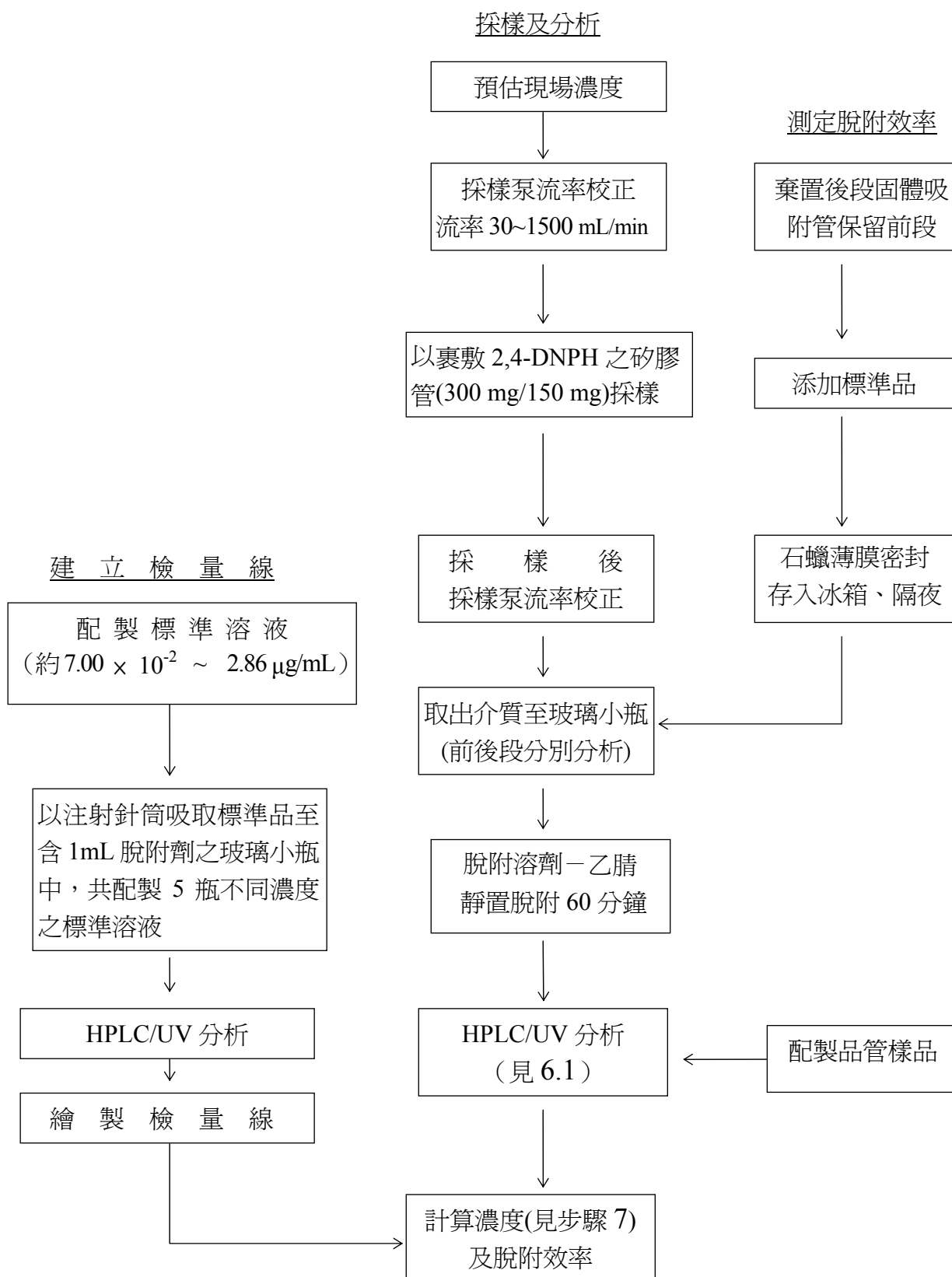
10. 樣本貯放穩定性測試

以添加方式分別於室溫及冷藏條件下進行樣品貯放穩定性測試，測試結果如表二。

11. 參考文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Methods, 4ed ed. Method 2016, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH), 2003.
- [2] 勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準，行政院勞工委員會，民國92年12月。
- [3] Lipari F., Swarin S., Determination of Formaldehyde and Other Aldehydes in Automobile Exhaust with an Improved 2,4-Dinitrophenylhydrazine Method, J. Chromatogr. 247: 297-306, 1982.
- [4] 作業環境空氣中有害物標準採樣分析參考方法通則篇，行政院勞工委員會，民國80年6月。

附註一 採樣分析流程圖



附註二 所參考分析方法之主要數據

1. 本分析方法是參照NIOSH第四版分析方法2016而成。
2. 儀器分析條件：

方 法：HPLC, UV

脫 附：10 mL乙腈。

注射量：20 μ L

管 柱：3.9 $\times$ 150 mm,填充 5 μ m C-18不銹鋼管柱或同性質管柱。

移動相：乙腈／水(45%／55%,v/v) 1.3 mL/min

標準樣本：甲醛標準液體溶於乙腈。

測試範圍：0.23～ 37 μ g/sample

平均精密度($\bar{S}_r$)：0.032 @ 1.0～20.0 μ g/sample

預估偵測極限：0.07 μ g/sample

表一 甲醛脫附效率

	介質空白 (μ g/sample)	添加量：0. 143 μ g 甲醛		添加量：0. 286 μ g 甲醛		添加量：0. 423 μ g 甲醛	
		分析量	脫附效率	分析量	脫附效率	分析量	脫附效率
		(μ g/sample)	(%)	(μ g/sample)	(%)	(μ g/sample)	(%)
1	0	0.151	106	0.290	101	0.448	104
2	0	0.145	101	0.291	102	0.443	103
3	0	0.153	107	0.290	101	0.430	100
4	0	0.152	106	0.290	101	0.416	97.0
5	0	0.146	102	0.287	100	0.433	101
6	0	0.143	100	0.286	100	0.470	110
平均脫附效率(%)			104		101		103
變異係數(%)			2.82		0.69		4.19

三個添加量的平均脫附效率：102%

分析變異係數：2.94%

表二 儲存穩定性

儲存天數	樣本數	相對回收率*			
		冷藏		室溫	
		前段平均分析量 (μg 甲醛)	相對百分比(%)	前段平均分析量 (μg 甲醛)	相對百分比(%)
0	3	0.286	100	0.286	100
7	3	0.287	100	0.285	99.7
14	3	0.281	98.3	0.280	97.9
21	3	0.279	97.6	0.278	97.2
28	3	0.272	95.1	0.261	91.3

* 相對百分比：相對於儲存 0 天所得回收率百分比

* 甲醛添加量 $0.286 \mu\text{g}$