

## 甲醛

## Formaldehyde

## 容許濃度

勞委會：1 ppm；ceiling 5 ppm  
 OSHA：3 ppm；ceiling 5 ppm  
 10 ppm/30 min  
 NIOSH：0.016 ppm；ceiling 0.1 ppm

ACGIH：0.3 ppm；疑似致癌物  
 (1 ppm=1.23 mg/M<sup>3</sup>)

## 基本物性：

氣態：密度1.067 (空氣=1)  
 沸點：19.5°C  
 爆炸範圍：7~73% (v/v in air)

參考資料：NIOSH 2541 8/15/94[1]

分子式：HCHO  
 分子量：30.03

別名：methanal; formalin (37-50% W/V  
 HCHO 水溶液)；methylene oxide  
 CAS No.：50-00-0  
 RTECS No.：LP 8925000

採	樣	分	析
採樣介質：經10% hydroxymethyl piperidine 處理之 XAD-2 管(120 mg/60 mg)	流 率：10-100 mL/min	採樣體積：最小 1 L @3ppm 最大 36 L	樣品運送：例行性 樣品穩定性：三個月@25°C 現場空白樣品：每批樣品數的 10%，至少需二個以上
準	確	度 [1]	
範圍：未測定	偏差：未測定	總變異係數(CVT)：未測定	準確度：未測定
方法：GC/FID 分析物：Oxazolidine derivative of formaldehyde 脫附：1mL 甲苯脫附劑，放置 60分鐘 注射量：2 μL 溫度—注入口：230 °C —偵檢器：250 °C —管 柱：70°C~200°C (5分) 10°C/分 載流氣體：氮氣，3.29 mL/min 管柱：fused silica WCOT, DB-WAX; 30mx 0.53 mm ID 標準樣品：分析物溶於甲苯中 檢量線範圍：0.58~53.9 μg/mL 可量化最低濃度：0.58 μg/mL 分析變異係數(CVa)：3.6%			

適用範圍：10L的空氣採樣品，有效分析濃度範圍在 0.24~16 ppm (0.3~20 mg/M<sup>3</sup>)

干 擾：未確定，酸性霧滴 (mist) 可能使活性碳管的活性降低以致減低甲醛採集效率；此外15mx 0.32mm ID DB-1301 fused silica capillary column也可用來分析。

安全衛生注意事項：1. 危害性分類為第三及八等二類 (易燃液體，腐蝕性物質)。  
 2. 甲醛為職業性致癌物。

## 1. 試藥

- 1.1 脫附劑：甲苯 (層析級)。
- 1.2 甲醇 (層析級)。
- 1.3 經 10% 2-(hydroxymethyl) piperidine(2-HMP)處理的XAD-2管。
- 1.4 37% 福馬林溶液。
- 1.5 甲醛儲備溶液。
- 1.6 硫酸。
- 1.7 亞硫酸鈉 (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)。
- 1.8 去離子水。
- 1.9 氫氣。
- 1.10 經過濾之空氣。
- 1.11 內標物為二甲基甲醯胺 (N, N-dimethylformamide, DMF)。

## 2. 設備

- 2.1 採集設備：經 10% 2-(hydroxymethyl) piperidine 處理的 XAD-2 管

- ，(120mg/60mg)，見通則之採樣介質。
- 2.2 個人採樣泵：流率約 10~100 mL/min。
  - 2.3 氣相層析儀：備有火焰離子化偵檢器(FID)、積分器，以及管柱。
  - 2.4 2mL 玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯(PTFE)內襯的蓋子。
  - 2.5 1,2,10 mL 定量吸管和吸球。
  - 2.6 10,25,50,100  $\mu$ L 之注射針筒。
  - 2.7 10,25,50 mL量瓶。
  - 2.8 超音波振盪器。
3. 採樣
    - 3.1 個人採樣泵連結採集管，進行流率校正，見通則之採樣。
    - 3.2 以正確且已知的流率，採集空氣。採樣泵流率為 10~100 mL/min，應採集的空氣體積約 1~36 L。
    - 3.3 將樣品加蓋裝箱後搬運。  
注意：採樣期間甲醛與 2-(hydroxymethyl) piperidine反應成oxazolidine 衍生物。若採樣流率高於 100 mL/min 會導致反應不完全而有破出之現象。
  4. 樣品脫附與脫附效率測定
    - 4.1 樣品脫附
      - 4.1.1 打開 XAD-2管塑膠蓋，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 XAD-2 倒入 2mL 的玻璃小瓶中。取出分隔之聚甲醯胺甲酯(PU)泡綿，後段之 XAD-2 倒入另一個 2 mL的玻璃小瓶。
      - 4.1.2 每一玻璃小瓶中，加入脫附劑 1 mL，立即蓋上瓶蓋。
      - 4.1.3 以超音波振盪器振盪 60 分後測定。
    - 4.2 脫附效率測定
      - 4.2.1 見通則之脫附效率。
      - 4.2.2 將 XAD-2 管兩端切開，倒出後段的 XAD-2，丟棄之。
      - 4.2.3 以微量注射針筒取適量的分析物，直接注入前段的 XAD-2。添加量為 6.74~26.95  $\mu$ g。
      - 4.2.4 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜加封，冷藏靜置過夜。
      - 4.2.5 以脫附劑脫附後，進行分析。
  5. 檢量線製作與品管
    - 5.1 檢查線製作
      - 5.1.1 見通則之檢量線製作與品管。
      - 5.1.2 以注射針筒直接注入含有脫附劑的玻璃小瓶中。所建立之檢量線濃度範圍約為 0.58~53.9  $\mu$ g/mL。  
(註：至少應配製5種不同濃度的標準溶液，以建立檢量線。)
      - 5.1.3 將樣品標準溶液與試藥空白樣品一起分析。
      - 5.1.4 以波峰面積(或高度)對分析物的濃度，繪製檢量線。
    - 5.2 品質管制
      - 5.2.1 見通則之檢量線製作與品管。
  6. 儀器分析
    - 6.1 儀器分析條件

	條	件
儀器	GC/FID	
管柱	fused silica WCOT, DB-WAX	

	30m× 0.53mm ID
流率 (mL/min)	
空氣	390
氫氣	30
氮氣	3.3
溫度 (°C)	
注入口	230
偵檢器	250
	10°C / 分
管 柱	70°C————→200°C (5分)

註：以HP 5890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 (retention time)

化 合 物	滯留時間 (分鐘)
methanol	3.3
toluene	4.9
DMF	8.0
oxazolidine derivative of formaldehyde	9.1
2-HMP	13.0

## 6.3 脫附效率\*

化 合 物	容許濃度 (ppm)	相當採樣 體 積 (L)	脫附濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	平均脫附 效 率 (%)	分析變量 係數 CVa (%)
formaldehyde	1	5.48~21.91	6.74~26.95	92	3.6

\*採樣介質為SKC批號701經處理之 XAD-2 管

- 6.4 注射樣品進入氣相層析儀，使用自動注射器或採用溶劑沖刷注射技術 (solvent flush injection technique) 10  $\mu\text{L}$  之注射針筒先以溶劑(甲苯)沖刷數次濕潤針管與活塞，取 3 mL 溶劑後，吸入 0.2  $\mu\text{L}$  空氣，以分開溶劑與樣品，針頭再浸入樣品中吸入 2  $\mu\text{L}$  樣品後，在空氣中後退 1.2  $\mu\text{L}$ ，以減少針頭樣品蒸發之機會，檢視注射針筒之針管樣品佔 1.9~2.1  $\mu\text{L}$
- 6.5 以電子積分器或其他適當方法計算面積 (或高度)，分析結果自檢量線上求出。

## 7. 計算

$$(W_f - B_f + W_b - B_b) \times 10^3$$

$$C = \frac{W_f - W_b}{V} \times \frac{B_f - B_b}{W_f - W_b}$$

- C：空氣中有害物濃度 (mg/M<sup>3</sup>)  
 V：採集氣體體積 (L)  
 W<sub>f</sub>：前段 XAD-2管所含分析物之質量 (mg)  
 W<sub>b</sub>：後段 XAD-2管所含分析物之質量 (mg)  
 B<sub>f</sub>：現場空白樣品前段的算術平均質量 (mg)  
 B<sub>b</sub>：現場空白樣品後段的算術平均質量 (mg)

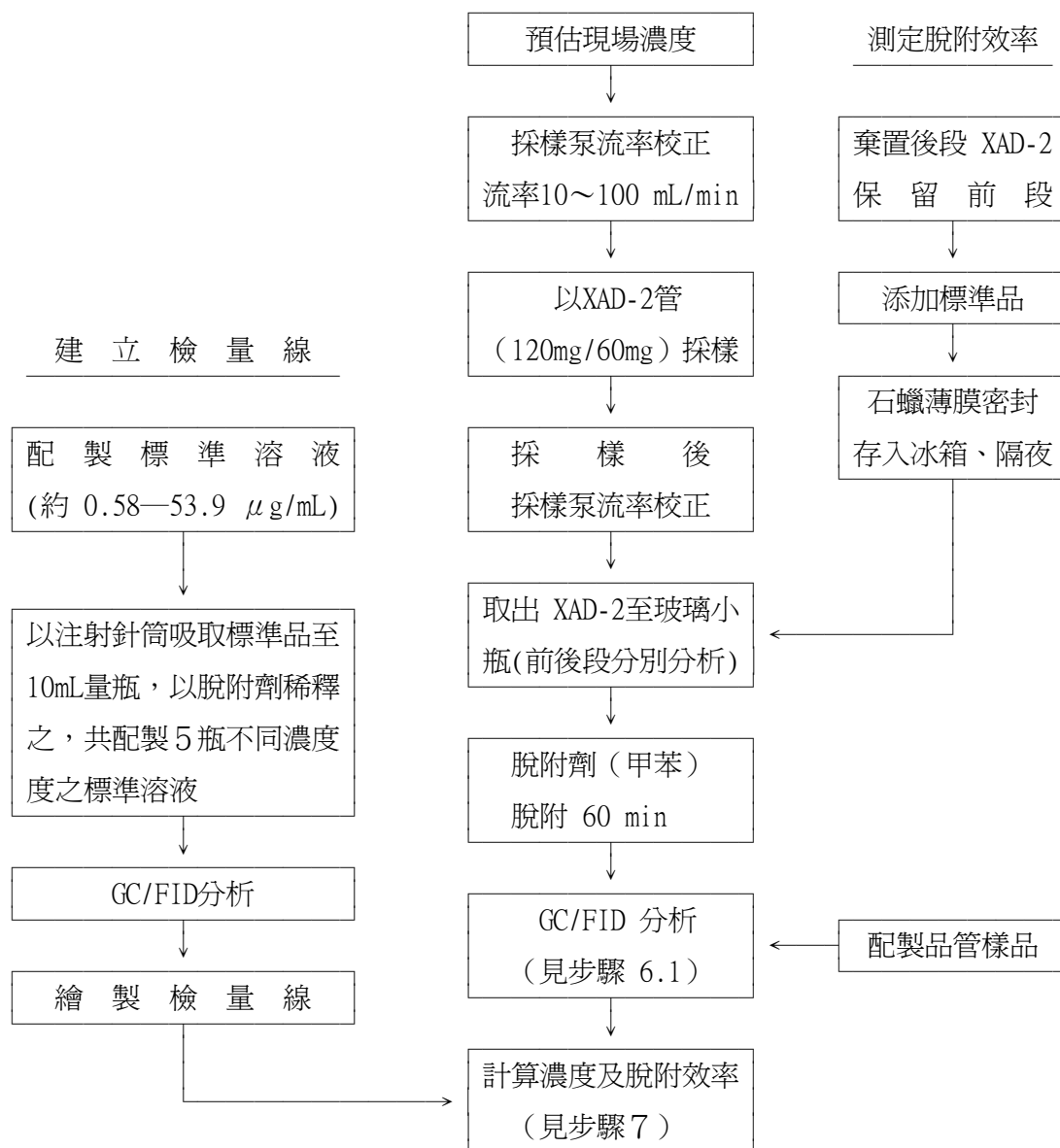
## 8. 方法驗證

儀器	測 試 *
分析條件	GC/FID (Hitachi 263-30)
溫度 (°C)	225
注入口	250
偵檢器	20°C / 分
管 柱	80°C (7分) ————— 200°C (2分)
流率 (mL/min)	400
空氣	40
氫氣	9
氮氣	9
管 柱	fused silica WCOT DB-WAX, 30 m x 0.53 mm ID
平均脫附效率	99.6%
CVa	5.7%

\*DMF為內標物。

## 9. 文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th ed. NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 2541, 1994.
- [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84年6月。
- [3] NIOSH Testimony on the OSHA Proposed Rules on Air Contaminants, Docket #H-020, August 1, 1988.
- [4] Williams, K.J. Methods Development Efforts, NIOSH/MRSB, (NIOSH, Unpublished, 1989).
- [5] "OSHA Analytical Methods Manual, Method #52, U.S Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration, OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City, UT, March, 1985.
- [6] User Check, Datachem Inc., NIOSH Seq. #6701-J (unpublished, June 1, 1989).
- [7] NIOSH/OSHA Occupational Health Guidelines for Occupational Hazards, U.S. Department of Health and Human Services, Publ., (NIOSH) 81-123(1981).



附註二 所參考分析方法之主要數據

本分析方法是參照 NIOSH 3500, 2541及 P & CAM 125 [7]等分析方法而成。

式儀器分析條件：

方法：GC/FID

脫附：2 mL isooctane，超音波振盪45分鐘或搖動4小時

注射量：1  $\mu$ L

溫度—注入口：210°C

—偵檢器：220°C

—管柱：70°C  $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{分}}$  200°C

(1分)

(11.5分)

管柱：fused silica 毛細管柱，25m $\times$  0.32mm；Carbowax 20 M

標準樣品：分析物溶於 isooctane  
測試範圍：4 ~ 60  $\mu\text{g}$ /樣品  
分析變異係數 (CVa)：5.5%  
預估偵測極限：1  $\mu\text{g}$ /樣品

#### 10. 方法評估

本方法與 OSHA 52 [5] 類似，然而 OSHA 方法採樣介質用量較本方法多 20%，據 OSHA 的研究指出在 396 分鐘流率 0.1 L/min 採樣下有 5% 的破出，此研究的相對溼度為 24°C 下 49%。NIOSH/MRSB [4] 樣品保存試驗，在注射量為 10 和 61  $\mu\text{g}$ /樣品量之下，每一濃度各做三個樣品，並保存在不同溫度下各七天，條件如下：

編號	保存溫度	保存時間
1	20°C	7天
2	20°C 和 40°C	1天
	20°C	6天
3	4°C	7天

結果在這些溫度條件下，都有接近 100% 的回收率。

附錄：製備及標定甲醛儲備溶液 (約 1 mg/mL)

- 將 2.7 mL, 37% 之福馬林溶液以去離子水稀釋至 1L，此溶液穩定性可達三個月以上。
- 取 1.13M 的亞硫酸鈉 (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) 溶液 5 mL 於 50 mL 的燒杯中，用酸或鹼調整至 pH 值 8.5~10 之間，記錄 pH 值。
- 加入 10 mL 的甲醛儲備溶液，此時 pH 值應大於 11。  
用 0.02N 硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 滴定此溶液至原來的 pH 值，(1 mL acid = 0.06 mg HCHO; 約需耗掉 17 mL 的酸)。  
如果達滴定終點的 pH 值超過，可以用 0.01 N 氫氧化鈉 (NaOH) 反滴定。計算甲醛溶液濃度，C<sub>s</sub> (mg/mL)：

$$C_s = \frac{30 \times (N_a \times V_a - N_b \times V_b)}{V_s}$$

其中：30 表示甲醛 30.0 g/當量。

N<sub>a</sub> = 硫酸的當量濃度 (0.02 N)。

V<sub>a</sub> = 硫酸使用體積 (mL)。

N<sub>b</sub> = 氫氧化鈉的當量濃度 (0.01 N)。

V<sub>b</sub> = 氫氧化鈉的體積。

V<sub>s</sub> = 甲醛溶液的體積 (10.0 mL)。