

排放管道中醛、酮類標準檢測方法—2,4-二硝基苯肼衍生化—高效能液相層析法

中華民國96年9月4日環署檢字第0960067332B號公告

自中華民國96年12月15日起實施

NIEA A725.72B

一、方法概要

排放管道中氣態之醛、酮類化合物，以定流量之空氣採樣泵收集至含2,4-二硝基苯肼（2,4-dinitrophenylhydrazine，DNPH）和過氯酸溶液之吸收瓶，樣品溶液經 $0.45\ \mu\text{m}$ 以下濾膜過濾後，直接注入高效能液相層析系統，測定樣品中醛、酮類化合物之含量。

二、適用範圍

本方法適用於分析排放管道中氣態之甲醛、乙醛、丙烯醛、丙醛、2-丁烯醛、正丁醛、正戊醛、異戊醛、苯甲醛、鄰甲苯甲醛、間甲苯甲醛、對甲苯甲醛、正己醛、丙酮、2-丁酮及甲基異丁酮等，共十六種醛、酮類化合物。

三、干擾

- (一) 分析過程中主要的干擾來自吸收液不純物之干擾，分析時必須執行空白試驗，必要時可配合再結晶程序純化之。
- (二) 另外干擾亦可能來自成份複雜的管道排氣，以致造成層析圖譜中訊號部分重疊。

四、設備

(一) 採樣與前處理設備

- 1、全玻璃燒結之衝擊式氣體吸收瓶（Impinger）：使用兩個容積約25 mL之吸收瓶，每個內裝20 mL吸收液，使用時必須串聯使用。
- 2、氣體採樣裝置：裝置構造如圖一所示，且需包含下列幾點。
 - (1) 製造採樣管的材質必須不和排氣中之甲醛起化學反應，且不吸附甲醛，並能承受排氣之溫度，如玻璃管，石英管，不銹鋼管等及相等材質。
 - (2) 爲了避免樣品氣體與塵粒混合，必須在採樣管的前端，加上合適的過濾裝置，例如：石英棉。
 - (3) 樣品氣體中有水氣凝結，可從採樣管末端至吸收瓶加熱至約 100°C 以上，連接部分以磨砂玻璃管，矽膠管，或含氟橡膠管等連接。
- 3、微量注射針：10.0、100 μL
- 4、定容量瓶：50 mL
- 5、定流量氣體採樣泵：流量可固定於1至5000 mL/min間。
- 6、氣體定量玻璃容器：1.00 L
- 7、移液管：5-50、50-200、200-1000 μL

8、纖維濾膜：0.45 μ m以下。

(二) 儀器設備

1、高效液相層析儀：

液相層析儀附有注射閥（裝置如5 μ L或更大體積之樣品迴路）和可在360或365 nm操作下之紫外光吸收偵測器。

2、層析用積分儀

3、層析管柱：

可使用1支250 mm*4.6 mm內徑之不銹鋼管（內填充5 μ m大小之顆粒Supelco C₁₈），視必要加上150 mm*4.6mm內徑之不銹鋼管（內填充5 μ m大小之顆粒Supelco C₁₈），2管柱串聯或其他相當等級之液相層析管柱。

五、試劑註

(一) 藥品

1、分析級試藥：純度99.9%以上，必要時以氣相層析儀或高效液相層析儀鑑定其純度。

(1) 2,4-二硝基苯肼 (2,4-dinitrophenyl hydrazine, DNPH)

(2) 氰甲烷 (acetonitrile)

(3) 過氯酸 (perchloric acid)

(4) 甲醛 (formaldehyde)

(5) 乙醛 (acetaldehyde)

(6) 丙烯醛 (acrolein)

(7) 丙醛 (propionaldehyde)

(8) 2-丁烯醛 (crotonaldehyde)

(9) 正丁醛 (n-butyraldehyde)

(10) 異戊醛 (iso-valeraldehyde)

(11) 正戊醛 (valeraldehyde)

(12) 苯甲醛 (benzaldehyde)

(13) 鄰甲苯甲醛 (o-tolualdehyde)

(14) 間甲苯甲醛 (m-tolualdehyde)

(15) 對甲苯甲醛 (p-tolualdehyde)

(16) 正己醛 (hexaldehyde)

(1 7) 丙酮 (acetone)

(1 8) 2-丁酮 (2-butanone)

(1 9) 甲基異丁酮 (methylisobutylketone)

- 2、醛、酮類之DNPH衍生物標準品：甲醛、乙醛、丙烯醛、丙醛、2-丁烯醛、正丁醛、正戊醛、異戊醛、苯甲醛、鄰甲苯甲醛、間甲苯甲醛、對甲苯甲醛、正己醛、丙酮、2-丁酮及甲基異丁酮之DNPH衍生物。

(二) 試劑：

- 1、過氧酸溶液，2 N：取17 mL之過氧酸（70 %）加入100 mL量瓶中，加試劑水稀釋至標線。

2、吸收液-DNPH衍生試劑：

- (1) DNPH儲備溶液：將0.5 g之DNPH溶液溶於100 mL氘甲烷中，於4 °C下冷藏儲存於棕色密封瓶中，作為儲備溶液。

- (2) 吸收液：吸取25.0 mL衍生溶液，以氘甲烷稀釋至200 mL並添加5滴2 N過氧酸溶液，DNPH濃度為3.125 μ mole/mL，使用前配製。

3、儲備標準溶液：

- (1) 分別精稱16種0.1 g之純醛、酮類DNPH衍生物標準品分別溶於10.0 mL氘甲烷中，儲備於密封瓶中，作為單一成份儲備標準溶液。

- (2) 在10.0 mL的量瓶中，依所需的濃度（體積 × 濃度 / 10 mL）分別以10 μ L注射針抽取不同體積醛、酮類DNPH衍生物單一成份儲備標準溶液，配製醛、酮類DNPH衍生之混合標準儲備溶液，再由此混合儲備溶液稀釋成所需之濃度。

- (3) 或購置市售醛、酮類DNPH衍生之混合儲備標準溶液，並可確認其濃度。

4、檢量標準溶液

於10.0 mL之定量瓶中加入些許氘甲烷，用步驟五、(二) 3、(2)或(3)之混合儲備溶液來配置檢量線溶液，再加氘甲烷至刻度混合均勻，倒入密封瓶中於冰箱中保存，至少配製五種不同的濃度，其中最低的濃度需大於且接近方法偵測極限。

- 5、HPLC移動相：為氘甲烷和試劑水可程式比例混合之流洗液。

六、採樣與保存

(一) 樣品採樣

- 1、選擇排放管道中氣體流速變化不顯著之位置作為採樣點，採樣管需插入排放管道橫截面1/3至1/2位置，或距離排放管道內壁1 m以上，以採集到具代表性氣體。
- 2、準備2個吸收瓶，各裝入20 mL 吸收液並適當冰浴，連結氣體採樣裝置，如圖一所示。
- 3、將三通活栓轉至旁路，並調整抽氣速率為0.5至1 L/min。

- 4、採樣開始前，進行測漏後才準備開始採氣。
- 5、打開三通活栓的同時讀取流量計之數值，並記錄至0.01 L之精確度。
- 6、記錄大氣壓力、流量計氣體溫度及錶壓。
- 7、採樣結束後關掉三通活栓，並同時讀取流量計之數值，記錄至0.01 L。
- 8、取樣品氣體約10 L，採集量可視排氣中濃度適當增減。
- 9、以吸收液清洗前後吸收瓶並分別裝於試藥瓶中攜回實驗室分別分析。

(二) 樣品保存

採樣完成後，樣品應於4℃下保存，並應在一星期內完成待測物之分析工作。

七、步驟

樣品溶液中醛、酮類之DNPH衍生物，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，分離條件係在常溫下進行層析，注入樣品迴路之注射量應足夠完全充滿樣品迴路。

(一) 定性分析

本方法對氣態醛、酮類化合物之定性判斷乃根據各化合物層析圖（如圖二）之滯留時間，但可能因應實際儀器條件修正略有不同，分析工作者應分別注入不同醛、酮類之DNPH衍生物以作為確認。

(二) 定量分析

檢量線溶液之配製如五、(二)4，將此一系列檢量線溶液直接注入高效能液相層析系統，並以結果層析圖譜做成檢量線，檢量線以層析訊號面積對注入待測物濃度（g/mL）表示。

八、結果處理

待測物在排放管道中的濃度可由下式求得：

$$C = \frac{R \times A \times (273 + T) \times 760 \times 22.4}{V \times M \times 273 \times (P_a + P_m - P_v)} \times 10^3$$

A ：吸收瓶中吸收液之最終體積（mL）

C ：排放管道中醛、酮類待測物之濃度（ppm）

V ：排放管道採氣體積（L）

M ：醛、酮類待測物之DNPH衍生物之分子量（為醛、酮類之分子量+180）（g/mole）

P_a ：採樣時之壓力（mmHg）

P_m ：氣體流量計所顯示之壓差（mmHg），通常可忽略。

R : 醛、酮類DNPH衍生物樣品檢液之濃度 (mg/mL)

P_v : 氣體溫度 T 之飽和水蒸氣壓 (mmHg)

T : 氣體流量計所顯示氣體之溫度 ($^{\circ}$)

並可由下式可將醛、酮類排氣濃度作轉換：

$$C^* = (\text{醛酮類分子量} / 22.4) \times C$$

C^* : 醛、酮類在一大氣壓， 0° 之濃度 (mg/Nm³)。

九、品質管制

- (一) 樣品分析時，每批次或每12小時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。
- (二) 同一樣品重複分析結果之相對差異百分比應小於15%；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。
- (三) 檢量線查核標準品分析其偏差在 $\pm 15\%$ 以內，否則需重新建立檢量線。
- (四) 檢量線之線性相關係數不得小於0.995。
- (五) 吸收液後瓶之測值不得大於前瓶之十分之一，否則視為採樣失敗。
- (六) 待測物滯留時間的相對偏差小於 $\pm 1.0\%$ 。

十、精密度與準確度

依照單一實驗室驗證方式及結果如下：

(一) 回收率測定法

- 1、儀器組裝如圖三，配製已知濃度之醛、酮類標準品，經過紅外線燈持續照射或其他熱源加熱裝置氣化後以零級空氣帶入模擬採樣系統。
- 2、採集樣品後以七、步驟分析樣品溶液，所得結果與直接注入相當量之標準溶液層析圖譜相比較，計算回收率。

(二) 驗證結果如表一，準確度在75~125%，精密度小於12%。

十一、參考文獻

- (一) 行政院環境保護署，(95年)，建立排放管道中醛、酮類等有機物採樣與檢測技術，EPA-95-1602-02-03。
- (二) 行政院環境保護署，(86年)，煙道排氣中醛類檢測方法之驗證與研究，EPA-86-1304-01-01。
- (三) APHA Method 122, Determination of C₁-C₅ aldehydes in Ambient Air and Source Emissions as 2,4-Dinitrophenylhydrazones by HPLC, 1994。

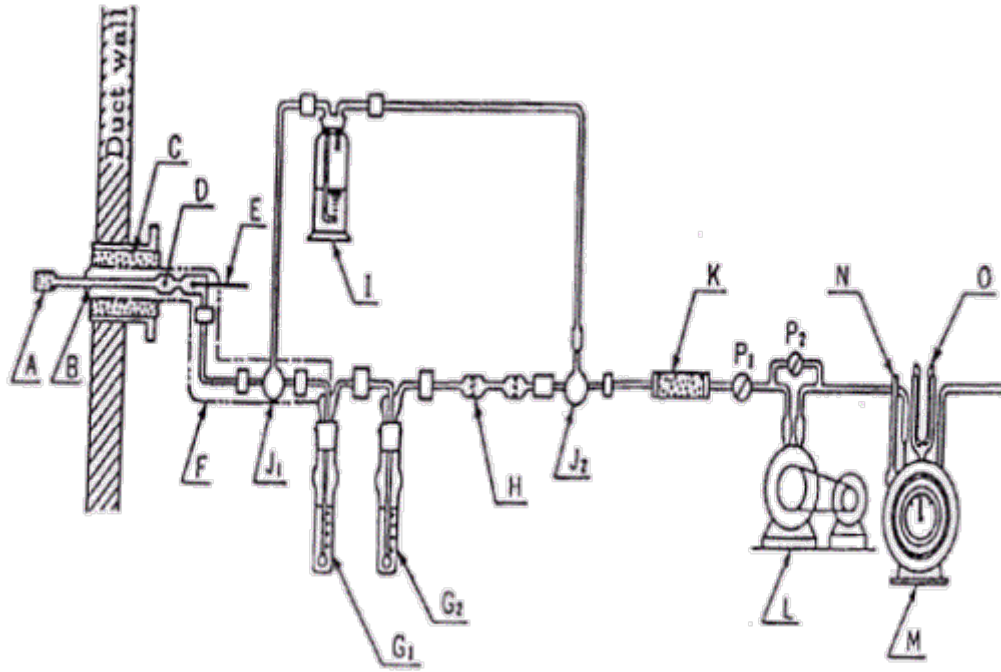
註：作業安全

- 1、本方法所使用之化學藥品部分具有高毒性、致癌性與惡臭，對人體健康有害，進行分析工作者應儘可能避免曝露。
- 2、在樣品前處理與配製標準品時，操作人員應穿著實驗衣、帶防毒口罩、安全眼鏡及手套，並在排煙櫃中進行操作。
- 3、一切樣品，儲放時應完全密封並放置於陰涼處，以避免外洩或汙染。
- 4、廢液分類處理原則—本檢驗相關樣品廢液，依有機非鹵素（不含氯有機溶劑）廢液處理。

表一

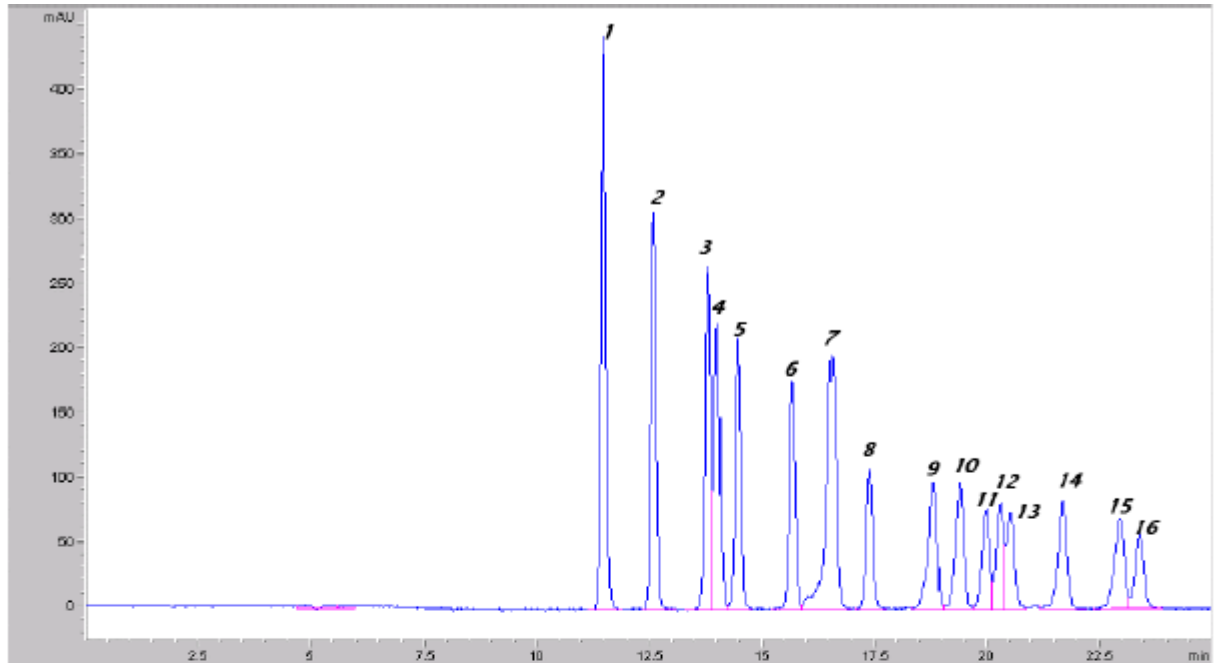
排放管道中醛、酮類檢測方法驗證結果

化合物名稱	分子量	方法偵測極限 (ppb)	準確度 (%)	精密度 (%)
甲醛	30.0	7.9	93.1	1.2
乙醛	44.1	6.2	101.8	1.6
丙烯醛	56.1	8.7	101.8	6.6
丙醛	58.1	9.5	125.6	4.3
2-丁烯醛	70.1	6.6	107.9	7.9
正丁醛	72.1	7.0	99.8	10.4
異戊醛	86.1	16.6	104.6	6.6
正戊醛	86.1	9.5	125.3	4.8
苯甲醛	106.1	51.5	120.0	0.7
鄰甲苯甲醛	120.2	45.1	96.0	2.6
間甲苯甲醛	120.2	26.2	107.4	1.0
對甲苯甲醛	120.2	22.1	80.9	6.4
正己醛	100.2	30.5	96.8	8.2
丙酮	58.1	30.0	93.0	1.6
2-丁酮	72.1	27.0	101.3	2.4
甲基異丁酮	100.2	15.0	77.8	1.6



A：過濾材質	G ₁ ：第一吸收瓶	L：採樣泵
B：採樣管	G ₂ ：第二吸收瓶	M：氣體流量計
C：保溫材料	H：玻璃過濾器	N：溫度計
D：含氟橡膠管	I：沖洗瓶	O：壓力計
E：熱電偶溫度計	J ₁ , J ₂ ：氣體通道之活栓開關	P ₁ , P ₂ ：調整流速用活栓
F：加熱器	K：乾燥管（矽膠）	

圖一 排放管道採樣樣品氣體設備之圖例

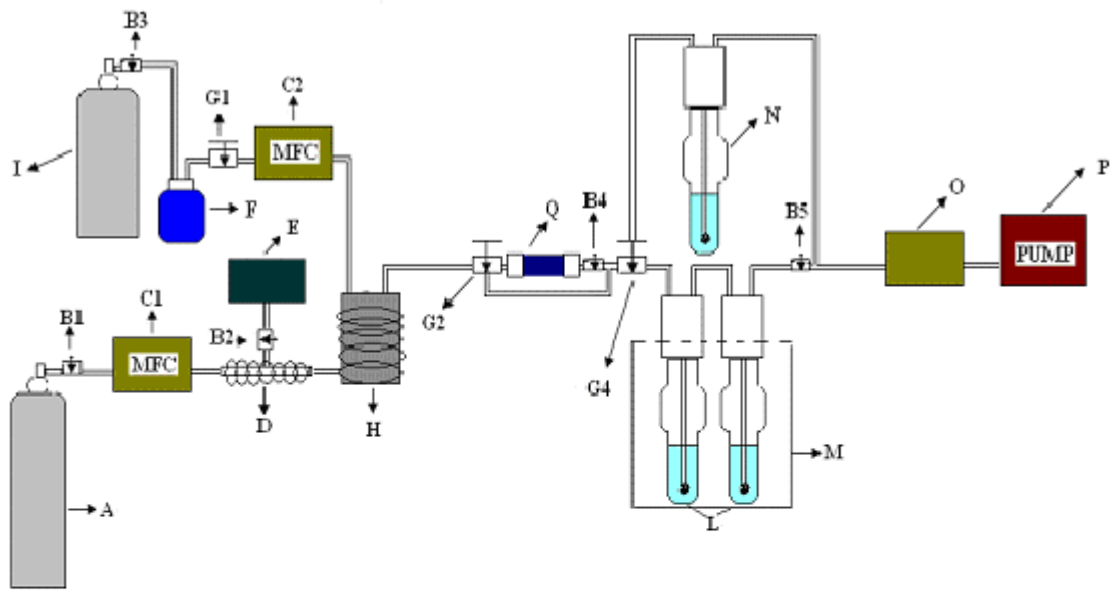


- | | | |
|-------------------------------|--------------------|--------------------|
| 1. 甲醛 DNPH 衍生物 | 2. 乙醛 DNPH 衍生物 | 3. 丙烯醛 DNPH 衍生物 |
| 4. 丙酮 DNPH 衍生物 | 5. 丙醛 DNPH 衍生物 | 6. 2-丁烯醛 DNPH 衍生物 |
| 7. 2-丁酮 DNPH 衍生物、正丁醛 DNPH 衍生物 | 8. 羧甲醛 DNPH 衍生物 | |
| 9. 異戊醛 DNPH 衍生物 | 10. 正戊醛 DNPH 衍生物 | 11. 鄰甲苯甲醛 DNPH 衍生物 |
| 12. 間甲苯甲醛 DNPH 衍生物 | 13. 對甲苯甲醛 DNPH 衍生物 | |
| 14. 甲基異丁酮 DNPH 衍生物 | 15. 正己醛 DNPH 衍生物 | |
| 16. 2,5-二甲基苯甲醛 DNPH 衍生物 | | |

流洗液梯度程式參考設定：

Initial	Time (min)	氬甲烷 (%)	試劑水 (%)	Flowrate (mL/min)
Ramp 1	0	20	80	1.0
Ramp 2	5	70	30	1.0
Ramp 3	25	80	20	1.0

圖二 醛、酮類標準樣品高效能液相層析圖譜



- | | | |
|----------------|-------------------|--------------|
| A：零級空氣 | B1,2,3,4,5：氣體通道閥門 | C1,2：流量控制器 |
| D：汽化裝置 | E：標準品注射 | F：溼度調理瓶 |
| G1：三向閥門與溼度感測器 | G2及G4：三向閥門 | H：模擬反應器與加熱線圈 |
| I：零級空氣 | L：第一與第二吸收瓶（吸收液法） | M：冰水浴槽 |
| N：吸收瓶（By Pass） | O：流量顯示器 | P：抽氣幫浦 |
| Q：吸附管 | | |

圖三 排放管道中醛、酮類化合物之模擬採樣設備