

排放管道中甲醛標準檢測方法

—4-胺基-3-胼基-5-硫醇基-1,2,4-三唑比色法

中華民國88年12月31日（88）環署檢字第85576號公告
自中華民國89年3月31日起實施
NIEA A724.72B

一、方法概要

利用硼酸溶液吸收排放管道中的甲醛，鹼化溶液後加入 4-胺基-3-胼基-5-硫醇基-1,2,4-三唑（4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol, AHMT）試劑，反應顯色，在波長 554 nm 處測其吸收強度，以測定排放管道中甲醛含量。

二、適用範圍

本方法適用於檢測排放管道中甲醛的含量，測量範圍所取樣品氣體體積為 10L 時，偵測範圍為 0.2 至 75ppm（v/v）

三、干擾

亞硫酸根離子或亞硝酸根離子共存時，不會造成干擾。除甲醛以外的醛類，如乙醛、丙醛、丁醛或苯醛在甲醛濃度的兩倍量以上，與甲醛共存時，才會造成干擾。

四、設備

（一）採樣及前處理設備

- 1、吸收瓶：使用兩個容積約 100mL 之吸收瓶，每個內裝 40mL 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 1 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）為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 100°C 以上，連接部份以磨砂玻璃管，矽膠管，或含氟橡膠管等連接。

(二) 儀器設備

1、分光光度計：使用波長範圍為 554nm。

2、石英樣品槽：光徑 1.00cm，石英材質。

五、試劑

(一) 藥品

所有化學藥品均為 ACS 分析試藥級或同級品。

(二) 試劑水

經離子交換及活性炭過濾純化過或蒸餾之水。

(三) 吸收液

溶解 5 g 硼酸溶於一升試劑水中，於使用前製備此溶液。

(四) 分析試劑

1、碘溶液，0.1N：

秤取 40g 碘化鉀 (Potassium iodide, KI) 置於 250mL 燒杯，加入 25mL 試劑水和 13g 碘 (Iodine, I₂)，攪拌使其溶解後，用試劑水稀釋至 1L，加入 3 滴濃鹽酸 (HCl)，置於棕色玻璃瓶並貯存於冷暗處。

2、0.1N 硫代硫酸鈉溶液之配製與標定：

配製：溶解 25g 硫代硫酸鈉 (Sodium thiosulfate, Na₂S₂O₃) 於新配製經煮沸且放冷後之試劑水 1 L 中，加入 0.1 g 碳酸鈉 (Sodium carbonate, Na₂CO₃)，放置一天後再行標定。

標定：精確秤取已經 180°C 烘乾 2 小時之碘酸鉀 (Potassium iodate, KIO₃) 1.5g 溶於試劑水，稀釋至 500 mL 標線。量取此碘酸鉀溶液 50.0 mL，置於 500 mL 有蓋燒瓶，

加入 2 g 碘化鉀 (KI) 和 10 mL 之 (1+10) 濃鹽酸稀釋液，立刻加蓋，放置於冷暗處靜置 10 分鐘後，使用已配置之 0.1N 硫代硫酸鈉標準液滴定，直至呈淡黃色時，加入 5 mL 澱粉指示液，繼續滴定至藍色消失時為終點。

硫代硫酸鈉之濃度係數：

$$f = \frac{\text{【 KIO}_3 \text{ 之重量 (g)} \times 1000 \times 0.1 \text{】}}{\text{【 硫代硫酸鈉滴定量 (mL)} \times 35.67 \times 0.1 \text{】}}$$

3、澱粉指示液：秤取 0.4g 可溶性澱粉，加入少量試劑水，調成均勻糊狀，此糊狀物小心地倒入 200mL 沸水中，繼續煮沸直至澄清，冷卻後，置於有蓋之玻璃瓶。

4、氫氧化鉀溶液，1N：

取氫氧化鉀 28.05g 溶於試劑水中配成 500mL。

5、氫氧化鉀溶液，1%：

取氫氧化鉀 1g 溶於試劑水中配成 100mL。

6、氫氧化鈉溶液，20%：

取 20g 氫氧化鈉，置於量瓶中，加入約 50mL 試劑水，充分搖晃至溶解並以水流冷卻，稀釋至 100mL。

7、AHMT 溶液，0.5%：

取 0.5g 之 4-氨基-3-胍基-5-硫醇基-1,2,4-三唑 (4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol, AHMT) 於 100mL 鹽酸溶液 (5+95) 中，存於棕色瓶中，並放置於陰冷處，配製後有效期限為一週。

8、過碘酸鉀，0.75%：

取 0.75g 過碘酸鉀 (potassium periodate) 置於燒杯，加 1% 氫氧化鉀溶液 100mL，利用水浴法加熱溶解；冷卻後倒入棕色瓶中，放置於陰冷處保存，配製後有效期限為一週。

(五) 甲醛參考儲備溶液 (20mg HCHO/mL)

在 100mL 量瓶中加入約 10mL 試劑水後，精確稱取 $\left(\frac{200}{Q}\right)$ g 甲醛溶液 (須精稱至 1mg) 加入量瓶中並稀釋至標線，使用前才配製。

甲醛水溶液 Q%，根據下列方法求得。

在 100mL 量瓶中先放約試劑水，再加入約 1g 甲醛溶液 (精稱至 1mg)，加試劑水稀釋至標線。取已稀釋之甲醛水溶液 10.0mL，放入錐底燒杯，加 50.0mL 0.1N 之碘溶液及 20mL 氫氧化鉀溶液 (1N)，在室溫靜置 15 分鐘。加 15mL 硫酸溶液 (1+9) 幫助碘的分離，立即以已標定之 0.1 N 硫代硫酸鈉 (sodium thiosulfate) 溶液滴定，當溶液變為淡黃色時，加入 1mL 澱粉溶液當作指示劑，繼續滴定至終點。另外以 10.0mL 試劑水做空白滴定，依據下列公式計算甲醛之濃度。

$$Q = \frac{0.001501 \times (v_0 - v) \times f}{W \times \frac{10}{100}} \times 100$$

其中，Q：甲醛溶液中之甲醛濃度 (%)

v：樣品滴定所需 0.1N 硫代硫酸鈉溶液之體積 (mL)

v₀：空白滴定所需 0.1N 硫代硫酸鈉溶液之體積 (mL)

f：0.1N 硫代硫酸鈉溶液之係數

W：甲醛溶液之重量 (g)

0.001501:1mL 0.1N 硫代硫酸鈉相當於甲醛(HCHO)之克數 (g)。

(六) 甲醛標準溶液 (2 μg HCHO/mL)

以吸收液精確稀釋甲醛參考儲備溶液 200 倍，再以吸收液精確稀釋此溶液 50 倍，使用時配製。

六、採樣與保存

(一) 樣品採樣

- 1、選擇煙道排氣中氣體流速變化不顯著之位置作為採樣點，採樣管需插入煙道橫截面 1/3 至 1/2 位置，或距離煙道內壁 1 公尺以上，以採集到具代表性氣體。
- 2、準備 2 個吸收瓶，各裝入 40mL 吸收液並適當冰浴，連結氣體採樣裝置，如圖 1 所示。
- 3、將三通活栓轉至旁路，並調整抽氣流率為 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 0.01L 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 0.01L。
- 8、取樣品氣體約 10L，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°C 下保存，並應在一星期內完成待測物之分析工作。

七、步驟

(一) 樣品分析

- 1、取回之樣品以吸收液稀釋至 100mL 量瓶標線，搖勻後取 5.0 mL，放入 15.0mL 共栓試管中。
- 2、加入氫氧化鈉溶液及 AHMT 溶液各 2.0mL，蓋上塞子使其在試管中緩慢混合。
- 3、在室溫靜置 20 分鐘，取下塞子，加 2.0mL 過碘酸鉀溶液，將

塞子蓋上（不可太緊），緩慢搖晃至無氣泡發生。

4、取硼酸吸收液定量至共栓試管標線。

5、以水為參考溶液，試樣置於分光儀樣品槽中，在波長 554 nm 下，測量其吸收度。

6、取吸收液 5.0 mL 依七、（一）、2~5 步驟做空白分析。

（二）檢量線製備

分別量取 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0mL 之甲醛標準溶液分別放入六個 15.0mL 共栓試管中，依需七、（一）、2 至 5 步驟，以吸光度對甲醛含量（ μg ）作圖製備檢量線。

八、結果處理

（一）計算樣品氣體體積

乾式在 760mmHg，0°C 之體積

1、使用濕式氣體流量計

$$V_{SD} = V_w \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{Pa + Pm - Pv}{760}$$

2、使用乾式氣體流量計

$$V_{SD} = V_D \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{Pa + Pm}{760}$$

V_{SD} ：在 0°C、760mmHg 下之乾式氣體體積（L）

V_w ：濕式氣體流量計測得之氣體體積（L）

V_D ：乾式氣體流量計測得之氣體體積（L）

T ：流經氣體流量計之氣體溫度（°C）

P_a ：採樣時之壓力（mmHg）

P_m ：氣體流量計所顯示之壓差（mmHg）

P_v ：氣體溫度 T 時之飽和蒸氣壓（mmHg）

(二) 計算濃度

甲醛之含量可由檢量線求得，帶入下列公式計算煙道氣體樣品中甲醛濃度。

$$C = \frac{0.746 \times (a - b) \times \frac{100}{5}}{V_{SD}}$$

C：甲醛濃度 [ppm (v/v)]

V_{SD} ：乾式氣體之體積 (L)

0.746：1 μg 甲醛 (HCHO) 相當之氣態體積 (μL) (0 $^{\circ}\text{C}$ ，760mmHg)

a：由檢量線所得甲醛含量 (μg)

b：空白實驗所得甲醛含量 (μg)

九、品質管制

- 1、每批次應製作檢量線，其線性相關係數不得小於 0.995。
- 2、每批次應測試劑空白、運送空白及野外空白，了解試劑受污染之狀況。
- 3、每 10 個或每批次樣品應做重複、添加及品管查核樣品分析，回收率偏差應在 $\pm 15\%$ 以內。
- 4、每批次應以不同來源之中間濃度標準品進行檢量線確認，其偏差在 $\pm 15\%$ 以內，否則需重新建立檢量線。
- 5、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。

十、精密度與準確度

添加一定濃度之甲醛標準品於煙道氣體樣品中，進行重複分析，所得的準確度 X (%) 和精密度 RSD (%) 如下表所示。

物質名稱	回收率 (%)	平均百分回收率	準確度	精密度
------	---------	---------	-----	-----

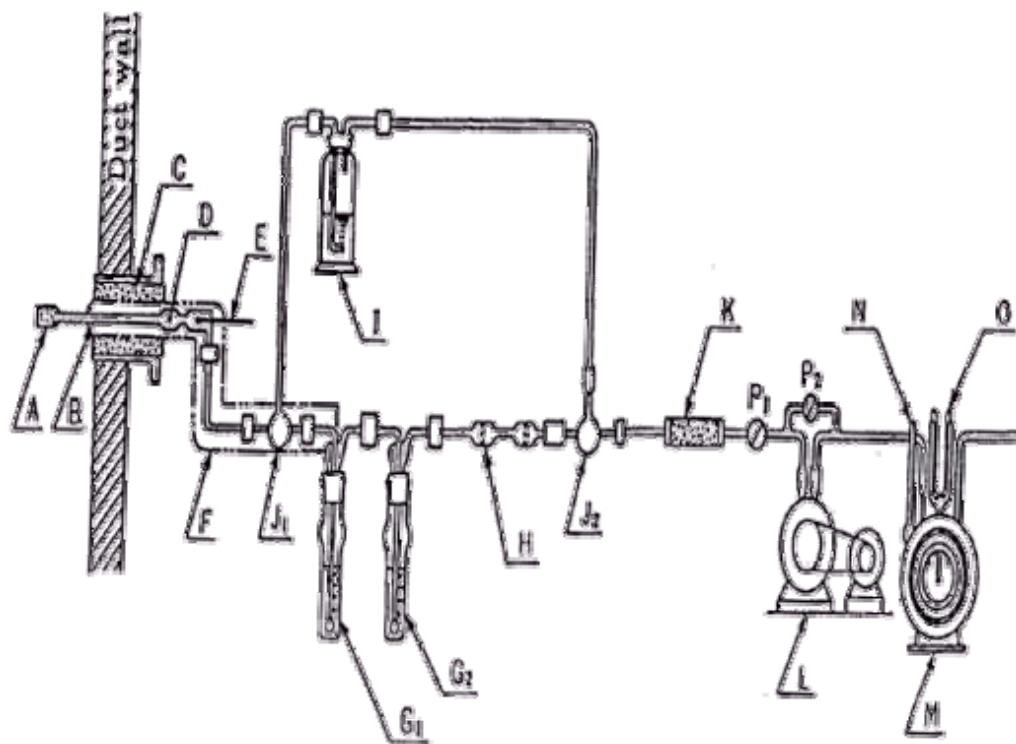
	1	2	3	±標準偏差	(%)	(%)
甲醛	98.76	96.98	98.76	98.17±1.03	100.2~96.1	1.05

十一、參考文獻

- (一) 日本工業標準協會 JIS K0303(1993), Methods for determination of formaldehyde in flue gas。
- (二) 行政院環境保護署，(83)環署檢字 00543 號，排放管道中粒狀污染物採樣及其濃度之測定方法。

註：作業安全

- 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。



- | | | |
|----------|--|--|
| 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 1、煙道中採樣樣品氣體設備之圖例