

第 1 章 研究概述

第 1 節 研究動機

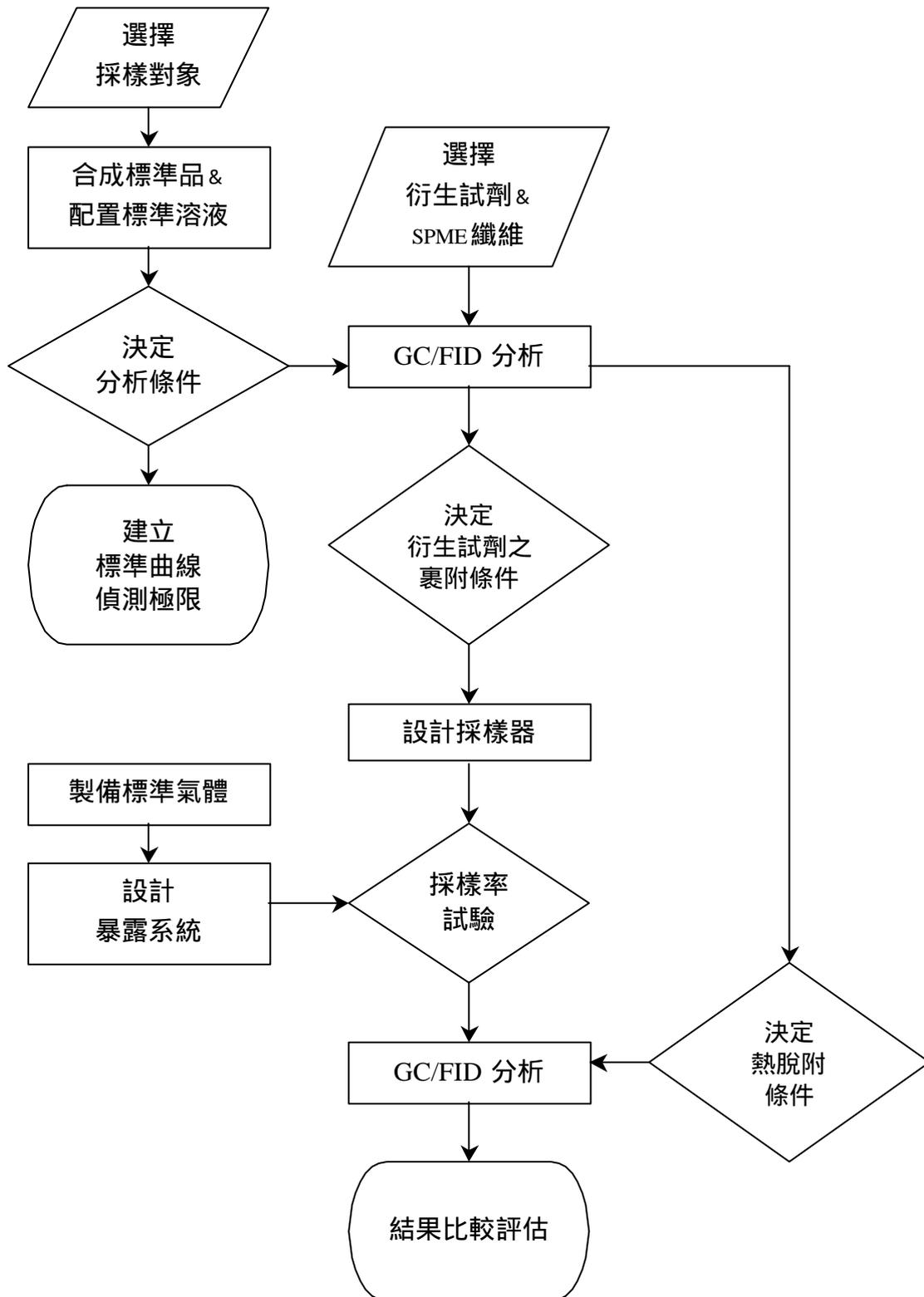
醛類廣泛使用於工業化學環境中⁽¹⁻³⁾，對人體會產生黏膜刺激、中樞神經傷害、及引發呼吸道症狀⁽²⁻⁴⁾，部分醛類甚至已經被認定為致癌物質^(2,3,5)，因而有進行暴露評估之需要。

就採樣分析方法而言，一般的樣本準備過程步驟繁複、耗費時間、且使用大量的有機溶劑⁽⁶⁾；然而，近年來持續發展的固相微萃取技術，在樣本前處理上，可將樣本的採樣、萃取、濃縮及樣本注入分析儀器合併於同一步驟，因此操作簡單、不需使用有機溶劑脫附，且可自動化⁽⁶⁻⁸⁾。空氣採樣中的被動式採樣，具有體積輕巧、易於操作及攜帶等優點⁽⁹⁾，如果可以利用固相微萃取技術發展醛類之被動式採樣器，將可改善現有採樣分析方法的缺點。

第 2 節 研究目的

結合固相微萃取技術，並應用五氟苄脛胺與醛類之衍生反應，嘗試設計被動式空氣採樣器，並選定戊醛進行初步評估。

第 3 節 研究架構

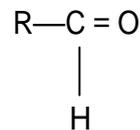


第 2 章 文獻探討

第 1 節 醛類

2-1.1 理化性質

醛類可視為飽和烴之衍生物⁽¹⁾，氧取代 C_nH_{2n+2} 中的兩個氫原子，形成羰基官能基 (carbonyl group, $C=O$)，醛類與酮類皆是具有羰基的化合物，當有機分子的第一個碳含有 $C=O$ 的結構時，稱為醛類。其通式如下⁽¹⁾：



醛類的特殊化學性質來自其官能基，受羰基的影響，醛類為極性分子，水溶性質依碳數增加而遞減，且因結構中無氫鍵，沸點亦隨分子量增加而增加⁽¹²⁾。在醛類系列分子的狀態方面，一個碳的醛類（即甲醛）為氣體，兩個碳以上的醛類，於常溫下，隨碳的原子數增加而成液態、固態存在⁽¹²⁾；另外，一碳至五碳醛具有刺鼻臭氣，較高碳數者則具有香味，因其結構之不同又分有脂肪醛與芳香醛；若具有苯環的醛類，則屬芳香醛⁽¹²⁾。（列於表 2-1）

2-1.2 環境流佈與用途

醛類廣泛地使用於化學工業，同時亦存在於自然界中⁽¹⁻²⁾。自然環境中，人為排放或天然產生之有機物於空氣中或水界中，經光化學作用與自由基反應會產生醛類⁽¹³⁻¹⁵⁾，例如光化學煙霧中的醛類，造成嚴重的空氣污染⁽¹⁶⁻¹⁷⁾；另外，醛類

也是使用臭氧處理飲用水所產生的副產物⁽¹⁸⁾。

化學工業中，因醛類的高反應性，在製程中扮演溶劑與原料的角色，例如乙醛常作為橡膠業與造紙業的溶劑⁽¹²⁾，甲醛多被使用在建築隔間材料或做為合板接著劑⁽¹⁾，因此，日常生活中亦有醛類的存在，而造成室內之空氣污染⁽¹⁹⁾；此外，由於交通工具的頻繁使用，汽機車、飛機引擎運轉排放之廢氣中，碳氫化合物燃燒不完全的產物也含有大量醛類，故使暴露於醛類的機會增加^(2,20)。

2-1.3 健康危害性

醛類是黏膜刺激物，對於人體肺部、皮膚、眼睛、及中樞神經系統都有影響⁽²⁻⁴⁾。醛類可經由吸入、攝取與接觸等途徑進入人體⁽²¹⁾；若為急性吸入，會刺激呼吸系統，包括鼻、咽喉、上呼吸道及肺部，甚至可能導致肺水腫⁽²¹⁻²²⁾；經由眼睛或皮膚接觸，隨醛類濃度之不同而產生中等至嚴重的刺激感，若長期接觸，則會引起慢性的過敏性皮膚炎⁽²¹⁻²²⁾；若是大量誤食，則有噁心、嘔吐、及頭痛暈眩等症狀，甚至會呼吸困難、失去意識⁽²¹⁻²²⁾。

部分醛類中，如甲醛、乙醛、夫喃甲醛、反 2-丁烯醛被美國政府工業衛生師協會（American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH）列為 A₃ 物質（即確定動物致癌物），而甲醛更被列為 A₂ 物質（疑似人類致癌物）^(2,3,5)。

2-1.4 暴露容許濃度

2-1.4.1 勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準⁽²³⁾

針對防止職業災害和保障勞工安全與健康之目的，我國訂有「勞工安全衛生法」，其中，為防止原料、材料、氣體、蒸氣、粉塵、溶劑、化學物品、含毒性物質、缺氧空氣、生物病原體等引起之危害，進而訂定「勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準」；所謂容許濃度包括：八小時日時量平均容許濃度、短時間時量平均容許濃度、與最高容許濃度。

2-1.4.2 恕限值 (Threshold Limit Values, TLV)⁽⁵⁾

恕限值 (Threshold Limit Values, TLV) 係由美國政府工業衛生師協會 (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH) 所建議之標準。以八小時時量平均容許濃度之恕限值 (Threshold Limit Values--Time-Weighted Average, TLV-TWA) 而言，乃指在此濃度下，大部分的正常年輕人，每天工作八小時，每週工作四十小時，終其一生不會發生不良的健康效應；依不同情況，亦訂有短時間暴露之恕限值 (Threshold Limit Values--Short-Term Exposure Limit, TLV-STEL) 與最高恕限值 (Threshold Limit Values--Ceiling, TLV-C)。

2-1.4.3 容許暴露濃度 (Permissible Exposure Limit, PEL)⁽²²⁾

容許暴露濃度 (Permissible Exposure Limit, PEL) 係由美國職業安全衛生署

(Occupational Safety and Health Administration, OSHA) 訂定之標準，具有法律之約束力。

2-1.4.4 建議暴露濃度 (Recommended Exposure Limit, REL)⁽⁴⁾

建議暴露濃度 (Recommended Exposure Limit, REL) 則為美國職業安全衛生研究所(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)所建議之標準。

以上所列醛類之標準綜合整理於表 2-2。

2-1.5 採樣與分析

2-1.5.1 氣態樣本準備

針對氣態樣本，可使用全樣採樣 (whole air sampling) 或吸附/吸收採樣 (adsorptive/absorptive sampling) 兩種方式⁽²⁴⁻²⁵⁾。

全樣採樣是利用採樣幫浦或真空採樣瓶將空氣抽入容器中，直接攜回實驗室進行分析，使用的容器包括 tedlar、玻璃或不鏽鋼等材質的採樣袋或採樣瓶，缺點是有器壁吸附與洩漏的可能⁽²⁴⁾。

吸附/吸收採樣則是依不同採樣對象運用不同的吸附劑或吸收液進行採樣⁽²⁵⁾；在樣本採樣方式上，又依動力需求的不同分為兩種：主動式採樣及被動式採樣⁽²⁶⁾。主動式採樣運用採樣幫浦將氣態樣本抽入衝擊瓶 (impinger) 或採樣管

等採集介質中，經吸收或吸附反應後，將採集介質直接以儀器分析，或是以適當方式，如溶劑脫附或熱脫附等，將樣本萃取後進行分析⁽²⁶⁾。

被動式採樣方式則不需使用採樣幫浦，第二節將進一步敘述，並與主動式採樣比較之。

2-1.5.2 醛類採樣分析方法

目前已有許多醛類的採樣測定技術⁽²⁷⁾，例如利用光學分析儀器的方法；利用固態吸附劑直接吸收再伴隨儀器分析；或最為廣泛使用的衍生法，利用衍生試劑對醛類採樣分析。

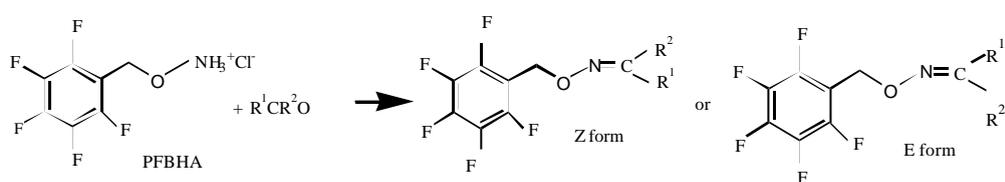
整體而言，利用儀器直接測定的技術，如光學儀器，價格高昂、缺乏敏感性、不適於個人採樣，且關於採集容量的資料不足⁽²⁷⁾；而衍生法 (derivatization) 為目前醛類採樣分析中最主要的方式，利用衍生試劑與醛類反應後以層析儀器分析，便於現場使用、樣本穩定性佳，並因層析技術的提升而有良好的特異性⁽²⁷⁾；現有的醛類衍生反應試劑，包括有 3-methyl-2-benzothiazolone hydrazone (MBTH)、2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH)、2-hydroxymethylpiperidine(HMP)、N-benzylethanolamine (BEA)、及 O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride (PFBHA).....等^(2, 3, 10, 11, 27-30)。

有關醛類的採樣分析，美國職業安全衛生研究所 (NIOSH)⁽⁴⁾、美國職業安全衛生署 (OSHA)⁽²²⁾、及我國行政院勞委會勞研所⁽³¹⁾等，皆訂有採樣分析方法，

整理如表 2-3。

2-1.6 醛類與五氟苄脛胺之衍生反應

O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride (PFBHA), 五氟苄脛胺, 與羰基會進行衍生反應, 形成 Oxime, 其反應如下⁽³⁰⁾:



在早期, 許多生化技術已開始應用五氟苄脛胺與羰基之衍生反應, 用以偵測血液、尿液、甚至組織中的醛酮類⁽³²⁻³⁴⁾; 由於易溶於水, 室溫下即可與醛類進行反應, 五氟苄脛胺又可作為衍生試劑來偵測水中低分子量的醛類^(30, 35, 36); 目前, 應用的範圍已擴及環境與生物學⁽³⁷⁾等, 例如氣態污染物的偵測⁽³⁸⁻⁴¹⁾, 並成功地使用在主動式與被動式採樣^(2-3, 10-11)。

第 2 節 被動式採樣器

2-2.1 定義

被動式採樣器係藉由物理作用的擴散或滲透原理，而採集大氣中氣體或蒸氣之設備⁽⁴¹⁾；通常由下列幾個元件組成^(9-11, 42)：

(1) 擴散器 (diffuser)：即採樣器之主體，含避免紊流的區段，並有適當的擴散徑長與開口面積，其內可裝滲透膜、風罩或採集介質固定架。

(2) 採集介質：即固態或液態的吸附劑或吸附液。

(3) 蓋子：減少損失及污染。

2-2.2 採樣原理

被動式採樣係利用滲透原理或擴散原理^(9-11, 42-44)；滲透原理是藉由滲透膜，在氣體或蒸氣通過後，進行吸收或吸附，其濃度以下列平衡式獲得^(9, 42, 43)：

$$C = WK/t \dots\dots\dots (1)$$

C：空氣或蒸氣濃度 (weight/cm³)

W：採集之空氣或蒸氣質量 (weight)

K：滲透常數 (依不同滲透膜與採集對象決定) (time/cm³)

t：暴露時間 (time)

Palms 等人於 1973 年首先將擴散原理運用在被動式採樣⁽⁴⁴⁾；空氣或蒸氣的濃度可由靜態物質傳遞速率得知，即費氏第一定律 (Fick's First Law)^(9, 11, 44, 45)：

$$dm/dt=(DA/Z)(C_{air}-C_{sorbent}) \dots\dots\dots (2)$$

dm/dt：物質傳遞速率 (weight/time)

dm：空氣或蒸氣採集量 (weight)

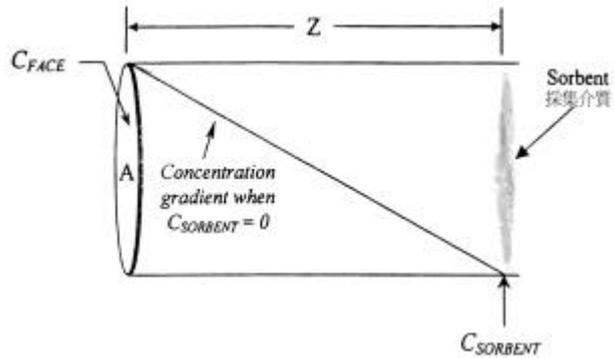
dt：採樣時間 (time)

DA/Z：採樣器之採樣率 (cm³/time)

D：空氣或蒸氣擴散係數 (cm²/sec)

A：採樣器之開口面積 (cm²) (如右圖)

Z：採樣器之擴散徑長 (cm) (如右圖)



C_{air}：空氣或蒸氣濃度 (weight/cm³)

C_{sorbent}：採集介質表面之空氣或蒸氣濃度 (weight/cm³)

運用費氏第一定律 (Fick's First Law) 時，有二項假設^(9,45)：(1) 環境中空氣或蒸氣之濃度相同於採樣器開口處的濃度，C_{air} = C_{face}；(2) 採集介質表面之空氣或蒸氣濃度為 0，C_{sorbent} = 0。

2-2.3 主動式與被動式採樣之比較

相較於主動式採樣，被動式採樣具有不需外加動力、輕小簡便、操作容易、運送方便、以及為受測者所接受等優點⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾；由於適合於個人配戴，並利於現場大量與長時間採樣，目前普遍被工業衛生上的測定所使用⁽⁴⁸⁻⁴⁹⁾。然而，影響被動式採樣性能的因素，卻較主動式採樣為多，如逆擴散、風速、及採樣器方向性等，也需要較複雜的驗證程序 (見表 2-4)⁽⁵⁰⁾。

2-2.4 影響因素與限制

為能確定被動式採樣器之效能，並評估其可行性，包括：我國行政院勞委會⁽⁵¹⁾、及英國職業衛生安全署（Health and Safety Executive, HSE）⁽⁵²⁾等單位，皆針對影響被動式採樣器性能的因素，提出被動式採樣器性能評估之驗證準則（列於表 2-4），例如隨著不同的溫度，採樣介質與採集對象之間的反應速率會不同；另外，氣體或蒸氣的理論擴散係數也會受溫度的變化而有變化⁽⁷⁸⁾，其影響可由擴散係數計算公式得知：

$$D_{AB} = \frac{0.00143 \times T^{1.75}}{P M_{AB}^{1/2} [(\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3}]^2}$$

where D_{AB} is the binary diffusion coefficient of analyte in air in cm^2/s at T

T is temperature, K

M_A and M_B are molecular weight, g/mol

$$M_{AB} = 2[(1/M_A) + (1/M_B)]^{-1}$$

P is the external pressure, bar

$\sum v$ is the summation of atomic diffusion volumes, unitless

i is all the contributing species

A is air

B is the analyte

依據費氏第一定律（Fick's First Law），採樣器之開口面積、擴散徑長也是影響採樣率之因素⁽⁴⁴⁻⁴⁷⁾，此外，採樣時間應在採樣器之反應時間十倍以上⁽⁵³⁾；而理論公式的假設與實際上之差異也是影響因素^(9, 45)，例如採集介質表面之空氣或蒸氣濃度不為 0 等。

2-2.5 被動式採樣採集醛類之相關研究

空氣中醛類採樣以主動式個人採樣為主^(4, 22, 27, 31)；鑑於被動式採樣的優點，近年來，已發展出多種被動式採樣方法^(10, 11, 27)；另外，也有以固相微萃取裝置試圖發展為被動式採樣器^(45, 54-56)，關於固相微萃取技術將詳述於下節。

第 3 節、固相微萃取技術

2-3.1 緣起

傳統的分析過程包括幾個步驟：取樣、樣本準備、分離、及定量等，每一個步驟對精確度、準確度及分析速度都有直接的影響，雖然因技術的進步改善了分離與定性的步驟（例如 GC/MS 的使用），但是在樣本準備上仍需要花費時間與使用大量的有機溶劑⁽⁶⁾。就樣品準備方法而言，在直接、快速、及避免有機溶劑的需求之下，自 1990 年起，因應發展出固相微萃取技術，無論在理論面或實際面上都有很好的結果⁽⁷⁾。

2-3.2 免溶劑技術

傳統的萃取方式主要是利用有機溶劑萃取方式⁽⁷⁾，例如萃取液態樣本之液-液相萃取法（liquid-liquid extraction, LLE），或萃取固態樣本之索氏萃取法（Soxhlet extraction）、超音波萃取法（ultrasonic extraction）；萃取液需要高純度，相對的花費也較高，且具有毒性或致癌的危害，在廢液處理上更是困難；在萃取過程中，萃取物的純化必造成樣品的損失，以及耗費大量的樣品準備時間。近年來，樣品準備的方法（樣本前處理）不斷地發展，特別是不需有機溶劑或使用少量有機溶劑的免溶劑技術⁽⁵⁷⁾；依據萃取介質的不同可分為三種：氣相萃取法（gas-phase extractions）、薄膜萃取法（membrane extractions）及吸附劑萃取法（sorbent extractions）⁽⁷⁾。

2-3.2.1 氣相萃取法⁽⁷⁾

氣相萃取法包括靜態頂空法 (static headspace techniques) , 利用氣相與樣本間的平衡進行萃取 ; 及吹氣捕捉法 (purge-and-trap) , 係將氣體通入樣本 , 帶出樣品的同時進行捕集 ; 另外 , 超臨界流體萃取法 (supercritical fluid extraction, SFE) 亦屬於氣相萃取法 , 既使揮發性低的樣本亦可由固態樣本中分離 ; 然而 , 靜態頂空法缺乏任何濃縮的步驟 , 不適用於微量分析 , 靈敏度也不佳 , 後兩種方法則必須使用複雜且昂貴的設備 , 且不適用於現場採樣分析。

2-3.2.2 薄膜萃取法

薄膜萃取法係利用聚合薄膜萃取樣品之後 , 再以氣體將樣品由薄膜上脫附⁽⁷⁾ , 可用於揮發性與半揮發性有機樣本 , 並與質譜儀或氣相層析儀直接連接進行連續偵測⁽⁵⁸⁻⁵⁹⁾ ; 但一般而言 , 薄膜吸附反應過慢 , 無法同時處理大量樣本 , 而且 , 對於使用於高極性樣本 , 缺乏適當材質的商業產品⁽⁶⁰⁾。

2-3.2.3 吸附劑萃取法

吸附劑萃取法包括固相萃取法 (SPE, solid-phase extraction) 與固相微萃取法 (SPME, solid-phase microextraction)⁽⁷⁾。固相萃取法是使液態樣本通過特殊吸附劑 , 使樣品即被吸附劑保留 , 由於可以萃取疏水性 (hydrophobic) 化合物 , 較液-

液相萃取法更具優點，不過，固相萃取法的應用範圍較小，對於親水性與非揮發性化合物有更多萃取的困難⁽⁷⁾。

固相微萃取法是吸附劑萃取中較新的一種方法，可以完全不需使用有機溶劑，且操作簡單，而相較於固相萃取法，固相微萃取法具有更佳的偵測極限⁽⁷⁾。聚合的吸附纖維直接浸入液態樣本中或以頂空萃取的方式由固態或氣態樣本中進行樣品萃取；而纖維的不同可將樣品選擇性地由樣本中取出，並藉由氣相層析儀注射口的溫度或液相層析儀的介面直接進行脫附⁽⁸⁾。

固相微萃取法於 1990 年首先被發表⁽⁵⁷⁾，對於許多樣本，使用固相微萃取法可以取代吹氣捕集法、固相萃取法、及液-液相萃取法⁽⁶¹⁾，其各項特點將詳述於後。

2-3.3 固相微萃取之裝置設備

固相微萃取主要係利用一熔融之矽纖維（一般約長 1cm，直徑 0.11mm），表面裹附具吸附性的聚合物；此熔融矽纖維再附著在一金屬絲狀物上，在不使用時縮入金屬針管內保護之，即為固相微萃取之萃取纖維（SPME Fiber）⁽⁶¹⁾。為使用方便，萃取纖維係裝入固相微萃取手動裝置（SPME Fiber Holder）中使用，其裝置類似典型的推針（見圖 2-1）；在裝置中，萃取纖維可以更換使用^(62,63)。

萃取纖維之金屬絲狀物結合聚合性有機物，可長期結合於上；而熔融矽纖維的材質，具有較不活潑的化學特性，相同於氣相層析儀之毛細管管柱內的化學

性熔融矽，在高溫下也相當穩定；外面的聚合層則用於保護纖維避免破壞^(6,61)。

此外，採樣纖維與手動裝置體積輕巧，在現場採樣時更利於攜帶⁽⁶⁾，並可將現場採樣的樣本直接取回實驗室進行分析⁽⁸⁾。

目前，固相微萃取的萃取纖維與手動裝置已由 SUPELCO 商品化⁽⁸⁾，萃取纖維表面之吸附性聚合物（即萃取之披覆靜相），其材質依萃取樣本與目的之不同而不同，詳見於表 2-5；固相微萃取纖維因不同之樣本情形，可重複使用五十至一百次，甚至更多⁽⁶²⁾，另外，因應萃取不同材質的需求，可再結合不同的物質⁽⁶⁾，如利用 Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (PDMS/DVB) 裹附 PFBHA 進行甲醛之取樣⁽⁵⁶⁾。

2-3.4 固相微萃取之理論

2-3.4.1 取樣與進樣

固相微萃取技術包含兩個步驟：(1) 取樣--樣品於樣本與萃取纖維間進行平衡分配同時得以濃縮樣品；(2) 進樣--所得樣品直接導入分析儀器中進行熱脫附⁽⁶¹⁾。取樣時，將注射針頭穿入樣本瓶之墊片，用推桿伸出萃取纖維，利用直接萃取或頂空萃取，待到達吸附時間，萃取纖維收入針頭內再抽出樣本瓶，之後，針頭可立即插入分析儀器（氣相層析儀或液相層析儀）之注射口。以氣相層析儀而言，利用以注射口之溫度進行熱脫附，而熱脫附的同時可清潔萃取纖維並直接可再使用⁽⁶⁾，樣品亦同時導入管柱完成進樣；其程序如圖 2-2⁽⁸⁾。

2-3.4.2 原理

2-3.4.2.1 平衡理論

固相微萃取是一種微萃取的技術，所謂的「微萃取」，就是相較於樣本的體積而言所萃取的樣品量很少，所以，需萃取的樣本是不會消耗性的大量移出，取而代之的是樣本混合物與披覆靜相（即採樣纖維）間的平衡^(6, 61)。

取樣依萃取方式可分為直接萃取與頂空萃取兩種，當纖維置入樣本瓶中，平衡即在三相中發生：(1) 纖維與液相之間，(2) 液相與頂空部（液面上方空間）之間，(3) 纖維與頂空部之間；樣品回收量便相關於三相間的整個平衡過程⁽⁶¹⁾。

當直接萃取時，所得吸附量由下列方程式表示：

$$n = K_{fs} V_f V_s C_o / (K_{fs} V_f + V_s) \dots\dots\dots (3)$$

n ：萃取纖維吸附之樣品量

K_{fs} ：樣品在披覆靜相與樣本之間的分配係數 ($K_{fs} = C_f / C_s$)

** C_f ：披覆靜相上樣品之濃度； C_s ：樣本中樣品之濃度

V_f ：萃取纖維披覆靜相之體積

V_s ：樣本體積

C_o ：樣本中樣品之原始濃度

當樣本體積大於披覆靜相體積許多時 ($V_s \gg K_{fs} V_f$)，例如環境中以湖泊為樣本，此時，所吸附之樣品量便簡化成下列方程式：

$$n = K_{fs} V_f C_o \dots\dots\dots (4)$$

若以頂空萃取，所得吸附量則要以下列方程式計算：

$$n = K_{fs} V_f V_s C_o / (K_{fs} V_f + K_{hs} V_h + V_s) \dots\dots\dots (5)$$

K_{hs} ：樣品在披覆靜相與頂空部之間的分配係數 ($K_{hs} = C_h / C_s$)

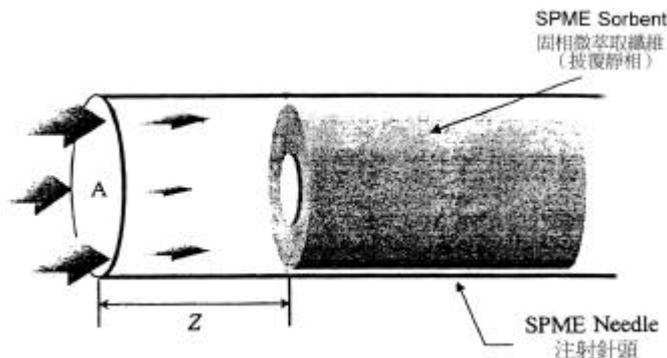
** C_h ：頂空部中樣品之濃度

V_h ：頂空部之體積

2-3.4.2.2 擴散理論

延續被動式採樣的原理—費氏第一定律 Fick's First Law (見 2-2.2)，固相微萃取裝置可作為擴散式採樣器^(45, 64)；一般可購得之被動式採樣器，吸附劑放置採樣器內，與開口(截面積為 A) 距離 Z ⁽⁴⁵⁾；使用固相微萃取時，萃取纖維收入注射針頭內，距離針頭開口一定距離 Z ，針頭亦有一定開口截面積 A ，如下圖。因此，特定樣本在定溫下有一定的擴散常數 D ，萃取纖維之理論採樣率 R 亦為定值，以下列公式計算得之：

$$R = D (A/Z) \dots\dots\dots (6)$$



2-3.4.3 影響萃取之因素

影響萃取效率的因素，同時也會影響萃取之敏感度，可經由方程式(3)(4)及(5)中的參數得知，包括披覆靜相的種類及厚度、樣本與頂空部的體積等，皆屬影響萃取的因素⁽⁶¹⁾；而萃取條件與環境變項，例如吸附時間與脫附時間、樣本攪拌程度⁽⁶⁵⁾、溫度^(66,68)、酸鹼度^(67,69)、及添加的溶劑與鹽類⁽⁶⁸⁾等亦有影響⁽⁷⁾。此外，依據不同樣本性質，取樣選擇直接萃取或頂空萃取亦有不同⁽⁷⁰⁾。

固相微萃取從樣本中雖然只萃取少部分的樣品，但是可確定所有萃取的部分全部導入了分析儀器，相對於液相萃取，主要的樣品從樣本轉移到有機溶劑時，只有少部分(約百分之一或千分之一)的萃取樣本真正會被導入分析儀器⁽⁶⁾，因此，固相微萃取可以提供較佳的分析敏感度及偵測極限。

2-3.5 固相微萃取之應用

固相微萃取已成功地運用於許多種的環境污染物或其他物質採樣，如水、土壤及空氣等⁽⁷¹⁻⁷³⁾。可應用的範圍包括：環境、工業衛生、臨床、法醫鑑定、食物及藥品分析等^(6,74)；例如在廣泛被應用的食物、香料方面，可以簡化偵測新鮮度及純度的步驟，還可以判斷其時間期限⁽⁷⁵⁾；在臨床上應用，如偵測在血液、尿液、或其他體液中的藥物；或在法庭檢驗上，可用以偵測失蹤者殘骸的痕跡⁽⁶⁾。

2-3.6 小結

固相微萃取可以在不需要使用溶劑或使用複雜的設備情況下，將揮發性或非揮發性化合物由液態、固態或氣態樣本中濃縮⁽⁶⁻⁸⁾；此技術將採樣、萃取、濃縮、及導入樣品等合併於同一步驟中，因此具備了縮短整個採樣分析時間、高敏感度與再現性等優點⁽⁶⁻⁸⁾。

固相微萃取是一種未來的趨勢⁽⁷⁶⁾，可以提供一個不需有機溶劑的環境，可以使用於現場採樣分析，並且因為樣本準備快速而增加處理能力，可以用於大量篩檢試驗，也易於連接分析儀器，方便自動化^(6, 65)。

此外，與其他傳統技術一樣，如靜態頂空萃取法(static headspace analysis)、吹氣捕集法(purge-and-trap)、液-液相萃取法(liquid-liquid extraction)及固相萃取(solid phase extraction)等方法，固相微萃取的分析能力可以達到美國環保局之方法要求⁽⁶⁾。

第 3 章 材料與方法

第 1 節 實驗器材

3-1.1 藥品試劑

戊醛 valeraldehyde : 98%, ACROS[®], USA

五氟苄羥胺 O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride

(PFBHA) : SIGMA[®], Germany

正己烷 hexane : 95%, TEDIA[®], USA

甲醇 methanol : TEDIA[®], USA

3-1.2 儀器設備

有蓋試管 screw cap tube : 20mL, glass, KIMAX[®]73804A-1343 (含 PTFE 螺蓋)

玻璃滴管 Pasteur pipet : 229mm, KIMBLE[®]72050-900, USA (含 2ml 吸頭)

微量吸管 : 100&1000 μ L, NICHIRYO[®] Digital Micropipet, Japan

電子分析天平 : METTLER TOLEDO 標準型, AG245

震盪器 : VORTEX-GWNIE2[®]Scientific Industries, USA

高速冷凍離心機 : KUBOTA 5800 General Purpose Refrigerated Centrifuge

微波爐 : SAMPO[®] Microwave Oven

微量樣本瓶 v-vial : 5mL, glass, KIMAX[®] (含 PTFE 中空螺蓋與墊片)

取樣瓶 Vial : 4mL, glass, KIMAX[®], Mexico (含 PTFE 中空螺蓋與墊片)

空氣壓縮機 automatic silent compressor : 50/24, Werther international

零級空氣機 Zero Air Generator : Whatman[®]76-818, USA

塑膠真空乾燥皿 vacuum desiccator : Bel-Artproducts cienceware[®] (含抽氣閥)

鐵弗龍管 Teflon tubing : 5/16 × 3/8 × 1/32, NALGENE[®], USA

定量瓶 volumetric flask : 10mL, glass, IWAKI[®], Japan

固相微萃取萃取纖維 SPME fiber : SUPELCO[®] 57310-U

固相微萃取手動裝置 SPME holder : SUPELCO[®] 57330-U

固相微萃取採樣裝置 SPME sampling stand/4mL vial puck : SUPELCO[®]

57333-U, (含電磁攪拌器 stir plate)

氣體採樣袋 sampling bag : 29.9cm × 45.7cm, 10L, SKC[®]231-08, USA

微量注射針 syringe : 10 μ L, glass, Hewlett Packard, USA

氣密式注射針 gas-tight syringe : 10mL, glass, Hewlett Packard, USA

吹風機 : 110v/1000w, MINOYA[®], HK.

氣相層析儀 GC : Perkin Elmer Autosystem XL Chromatograph

(層析管柱 column : DB-5, 30m × 0.32mmID)

浮子氣體流量計 rotameter : glass, 65mm, GILMONT[®]

紅外線氣體流量計 : mini-BUCK CALIBRATOR[®] primary gas flow calibrator

乾燥管 water vapor trap : 1/8", SUPELCO[®]

注射針幫浦 : Havard Syringe Pump, model 11, USA

氣體混合瓶：(含玻璃篩之氣體洗滌瓶 screw cap bottle) 500ml, SCHOTT®

DURAN, Germany

暴露腔：42cm(L), 14cm(OD.), 13cm(ID.)玻璃圓柱管, 慶發玻璃

光離子化有機氣體偵測器 photo ionization detector (PID): PGM-76, RAE

systems, USA

掌上型列印式溫濕度計：TRACEABLE® Digital Hygrometer/Thermometer

熱線風速計：KANAMOX®, Japan

加熱帶：5" × 2", 120v/52w, BriskHeat® Flexible Electric Heating Tape

加熱腔：15cm(L), 2.5cm(OD.)玻璃圓管, 東光玻璃

第 2 節 採樣器之製備

3-2.1 選擇採集介質

以固相微萃取的萃取纖維作為採樣器之主體，纖維材質則選定適用於氣相層析儀的 65 μ m Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (PDMS/DVB)，並使用五氟苄脞胺作為與醛類反應之衍生試劑。

3-2.2 衍生試劑之裹附

首先於 4mL 樣本瓶中準備 1mL 濃度為 17mg/mL 之五氟苄脞胺水溶液，然後將固相微萃取之萃取纖維裝入手動裝置 (manual holder)，(萃取纖維需經前處理，見附錄二)，針頭插入樣本瓶內深度固定為 1cm，以手動裝置將熔融矽纖維完全推出，使用頂空法並伴隨轉速 1100 rpm 的攪動，在室溫下進行不同時間裹附，之後利用氣相層析儀熱脫附與分析，觀察裹附量之變化。

3-2.3 熱脫附之條件

固相微萃取之樣品脫附係利用氣相層析儀注射口之溫度直接進行熱脫附，脫附時，萃取纖維需裝入手動裝置中，以注射針頭刺入注射口，深度固定為 4.3cm，再將熔融矽纖維完全推出，以注射口 250 的溫度，進行不同時間之熱脫附，分析物隨後進入層析管柱；為瞭解脫附情形與求得回收效率，同一樣本在完

成第一次纖維脫附分析後，立即在同樣的分析條件下，將纖維再置入注射口進行第二次纖維脫附分析。

第 3 節 戊醛蒸氣暴露評估

3-3.1 採樣對象之選取

本研究設計之採樣器，希望可以應用在所有醛類上，但在方法開發初期，必須先選擇一種醛類測試，若證實可行，再繼續驗證採樣器對其他醛類的採集效果。

戊醛在常溫下為液態⁽¹²⁾，且純度高（98%），相對於其他醛類毒性較低（見表 2-2），因此本研究選定戊醛進行暴露試驗；此外，戊醛之 TLV-TWA 為 50ppm⁽⁵⁾，暴露容許濃度高於其他醛類，因此，若採樣器無法分析所採集之戊醛量，則理論上亦不可適用於其他醛類。

3-3.2 暴露評估環境條件之設定

經由文獻探討，並不預期溫度、風速、及濕度等影響採集的環境因素對於本研究所設計的採樣器會造成影響，因此，在本研究中這些被動式採樣器環境因素並未利用實驗進行詳細驗證。

3-3.2.1 溫度

雖然理論擴散係數與反應係數受溫度的影響⁽⁷⁸⁾，但文獻中對實際溫度變化測試的結果顯示，應用五氟苄脛胺所製成的醛類被動式採樣器並不會受溫度（8°C~48°C）的影響⁽¹¹⁾；因溫度影響並未顯出差異，在實驗中只以室溫條件進

行暴露評估。

3-3.2.2 濕度

為避免水分影響五氟苄脛胺與醛類之間的反應效率，或水分中雜質干擾五氟苄脛胺與醛類之間的反應，本研究中藉由零級空氣機與乾燥管去除水分及雜質，並以濕度計記錄暴露時之實際相對濕度。

3-3.2.3 風速

風速對採樣器的影響與採樣器的結構有很大的關係，當採樣器擴散徑長與截面直徑比大於 2.5~3.0 時，理論上風速對採樣器的影響可以忽略⁽⁹⁾。本研究所設計的採樣器截面直徑為 0.033cm，擴散徑長為 0.3cm，擴散徑長與截面直徑比值為 9，因此理論上採樣器並不會受風速的影響。

3-3.3 空氣採樣袋之使用

體積 10L 的空氣採樣袋中，先注入戊醛 15 μ L，然後灌入 8L 空氣，之後用吹風機加熱使戊醛汽化，製備為 434 ppm 戊醛（近八倍 TLV-TWA）；為減少採樣袋材質吸附戊醛造成誤差，配製的過程皆重覆三次。

完成衍生試劑裹附之萃取纖維裝入手動裝置中，然後插入空氣採樣袋。暴露時，纖維不推出，縮入針頭內 0.3cm，於室溫下進行 10、20、30、60min 等不

同時間的測試。

3-3.4 動態暴露評估系統

零級空氣機將空氣壓縮機送入之氣體純化後送至乾燥管 (water vapor trap), 純化更完全的空氣隨之在加熱腔中與經注射汽化的的戊醛混合(加熱腔前端以浮子流量計監測流量變化), 之後再經混合腔混合, 最後進入暴露腔。(圖 3-1)

暴露腔共有六個開口, 開口之一安裝有機氣體偵測器作即時濃度監測, 開口之二放置溫濕度計以記錄暴露時的溫濕度, 於暴露試驗前, 風速計於放置採樣器之四個開口進行測量, 另外, 在暴露腔前端測定氣體流量。(圖 3-2)

進行暴露時, 以四支採樣器將萃取纖維的注射針頭開口處一端之橡膠蓋(含鐵弗龍帶) 打開後立即插入暴露腔開口, 於室溫下進行 10、20、30、45、60、90min 暴露, 試驗後立即以鐵弗龍帶與橡膠蓋封住, 之後直接熱脫附與分析。

3-3.5 動態標準氣體產生

標準氣體產生包括多種方式, 諸如利用滲透管、液體注射等⁽⁷⁷⁾, 實驗中選定使用液體注射法, 係利用注射針幫浦將氣密式注射針內裝液態戊醛, 以定量定速注入加熱腔, 於加熱腔內, 戊醛得以充分汽化並與流動之純化空氣混合, 混合後之氣體濃度的計算方式如下:

$$X(\text{ppm}) = \frac{r (\mu\text{L}/\text{min}) \times d (\text{g}/\text{mL}) \times V (\text{L}/\text{mole}) \times 10^3 (\text{mL}/\text{L})}{v (\text{mL}/\text{min}) \times \text{MW} (\text{g}/\text{mole}) \times 10^3 (\mu\text{L}/\text{mL})} \times 10^6 \dots\dots (7)$$

其中 X：製備之標準氣體濃度 (ppm)

r：零級空氣流量（實驗前以紅外線皂泡計測知）(μL/min)

d：注射液之密度，以戊醛之 0.81g/mL 代入

V：氣態化合物之莫耳體積，常溫常壓（760mmHg，25℃）下以 24.5L/mole

代入

v：幫浦注射速度 (mL/min)

MW：注射液之分子量，以戊醛之 86g/mole 代入

第 4 節 分析方法

3-4.1 標準曲線製作

3-4.1.1 五氟苄脛胺

五氟苄脛胺溶於甲醇配製成 3.17、1.27、0.32、0.13、及 0.032mg/mL 等濃度，於每日裹附試驗前，以微量注射針各取 2 μ L 注入氣相層析儀，獲得標準曲線，用以定量固相微萃取之熔融矽纖維上所裹附的五氟苄脛胺。

3-4.1.2 戊醛與五氟苄脛胺之衍生物 (oxime)

戊醛與五氟苄脛胺衍生物 (oxime) 依文獻記載之方法合成 (見附錄一)。Oxime 合成後，以正己烷配製 93.9、187.8、469.5、939、及 9390 mg/L 等濃度，於每日暴露試驗前，以微量注射針各取 2 μ L 注入氣相層析儀，獲得標準曲線。

3-4.2 儀器分析條件

採樣器完成暴露試驗後，由鐵弗龍套管中取出固相微萃取之萃取纖維，再裝回手動裝置，注射針頭伸出 4.3cm，脫附時，刺入氣相層析儀注射口，熔融矽纖維完全推出，以 250 $^{\circ}$ C 熱脫附 (即 GC 注射部的溫度)，經 2min 脫附後，熔融矽纖維先收入針頭，之後將固相微萃取手動裝置移出注射口；當固相微萃取之手動裝置插入氣相層析儀進行熱脫附之同一時間，層析儀之分析升溫程式 (temperature program) 即同時啟動。

分析物熱脫附後藉由氮氣 (N₂ , Carrier gas) 以每分鐘 2ml 導入 30m × 0.32mm (ID.)之 DB-5 毛細層析管柱 (Column), 管柱烘箱 (Oven) 以 105 維持 0.5min , 之後以每分鐘 10 升溫至 250 , 再維持 4min , 最後 , 使用 300 之火焰離子化偵測器 (flame ionization detector , FID) 偵測 , 分析時間共為 15min (含熱脫附之兩分鐘) 。

3-4.3 偵測極限

將未經暴露之固相微萃取萃取纖維 , 直接以氣相層析儀熱脫附 2min , 以標準曲線求得空白樣本的 oxime 的量。上述步驟重複多次 , 並計算標準差 , 此數值再乘以三倍即得到方法偵測極限。其計算如下 :

$$MDL = 3 \times S = 3 \times \left\{ \frac{\sum x_i^2 - n \times \bar{X}^2}{(n-1)} \right\}$$

其中 , MDL (method detection limit) : 方法偵測極限

S (STD) : 標準差

X_i : 分析所得之相對 oxime 量 , i 為空白纖維數

N : 分析樣本數

\bar{X} : 分析所得之相對 oxime 量的平均值

第 4 章 結果

第 1 節 被動式採樣器雛形

採樣器全長 13.5cm，平均約重 8.73g，固相微萃取之萃取纖維為採樣器主體，注射針頭部分前端穿過 0.5 公分見方之墊片，以固定於保護套管中，外部以 11 公分、內徑 3/8 吋的鐵弗龍套管保護，最後，以橡膠蓋封住，以防止樣品損失或污染；另外，為避免橡膠蓋的吸附，蓋內再覆蓋一層鐵弗龍帶（Teflon tape）（結構見圖 4-1）。

藉由費氏第一定律（Fick's First Law），此被動式採樣器之理論採樣率（Sampling Rate）可以下列公式計算：

$$\text{Sampling Rate} = DA/Z \quad (\text{同平衡式 6, 詳見 2-2.2 與 2-3.4.2.2})$$

其中，D：氣態戊醛之擴散係數（ cm^2/sec ）

A：被動式採樣器之開口面積（ cm^2 ）

Z：被動式採樣器之擴散徑長（cm）

採樣器的萃取纖維構造中，熔融矽纖維縮入注射針頭之距離固定為 0.3cm，即是擴散徑長，而萃取纖維之注射針頭開口面積為 0.00086 cm^2 ⁽⁴⁵⁾，戊醛之擴散係數為 $0.083 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ⁽¹¹⁾，因此被動式採樣器對戊醛之理論採樣率為

$$0.083 \times 0.00086 / 0.3 = 2.38 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{sec)} = 1.42 \times 10^{-3} \text{ (cm}^2/\text{min)}$$

第 2 節 五氟苄脛胺裹附與熱脫附條件的建立

熔融矽纖維利用頂空萃取裹附五氟苄脛胺，並藉由氣相層析儀注射口進行熱脫附，之後以五氟苄脛胺溶於甲醇的標準溶液所得之標準曲線定量（圖 4-2 (a)）；分析結果表示於表 4-1、圖 4-3、圖 4-4。

4-2.1 五氟苄脛胺裹附試驗結果

由表 4-1、圖 4-3 可知，熔融矽纖維之五氟苄脛胺裹附量隨裹附時間增長而增加，當頂空萃取 30min 時，熔融矽纖維的五氟苄脛胺裹附量仍未達飽合，但可見逐漸達到吸附極限之趨勢。

假設採樣器的採樣率與理論推估相同（ $1.42 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{min}$ ），而五氟苄脛胺與戊醛之間的反應與理論反應機制相同，呈莫耳比 1:1 的關係（1:1 stoichiometry），藉由五氟苄脛胺檢量線的定量結果，可預估可採集戊醛量之極限；由表 4-1 可知，當頂空萃取 2 min 時，五氟苄脛胺裹附量平均約為 $17.65 \mu\text{g}$ （ 62.8 nmole ），相當於 $5.4 \mu\text{g}$ 之戊醛量，即可提供在 50 ppm 的戊醛濃度下連續採集 380 小時所需。

4-2.2 熱脫附條件之建立

為決定脫附時間的影響，研究中，經由連續兩次熱脫附得知脫附情形：第一次熱脫附所得積分面積與經由兩次熱脫附所得積分面積合之面積百分比，定義為回收效率。由表 4-1、圖 4-4 可知，當裹附時間相同時，脫附效果隨熱脫附時間

增加而增加；而脫附效率亦隨脫附時間增加而增加，當脫附時間達 2min 時，脫附效率已達 99.94%以上。

因此本研究中，雖然 2 min 的頂空萃取並未讓纖維飽合，但所裹附的量已足夠採樣所需，所以研究中採樣器的製備，即以 2 min 頂空萃取為裹附標準。另一方面，因為當脫附時間達 2min 時，脫附效率可達 99.94%以上，脫附時間也選定為 2min。

第 3 節 戊醛蒸氣暴露評估

被動式採樣器利用兩種不同測試系統進行戊醛蒸氣暴露，在熔融矽纖維上，戊醛與五氟苄脛胺衍生為 oxime，萃取纖維再藉由氣相層析儀注射口進行熱脫附與分析，之後以 oxime 之標準曲線（圖 4-2 (b)）定量。

圖 4-5 (a)(b) 為液體注射之 oxime 標準品與採集樣本熱脫附分析後所得 oxime 的層析圖譜；由於除了甲醛之外，其他醛類與五氟苄脛胺的反應皆會產生 Z 型和 E 型兩個異構物，因此在圖 4-5 中可見兩個相連的波（peak）。依文獻記載⁽³⁵⁾，此兩個異構物在質譜分析上並沒有不同，所以定量分析上，將兩者的面積一同列入計算。

4-3.1 空氣採樣袋

圖 4-6 為使用空氣採樣袋進行暴露評估之結果，利用「固相微萃取萃取纖維採集之戊醛量」對「暴露時間與濃度之乘積」作圖，其採集量隨時間與濃度的增加而增加；利用線性迴歸分析，回歸線之斜率即採樣器之實驗採樣率，為 $(3.66 \pm 0.25) \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{min}$ 。

4-3.2 動態暴露評估系統

動態暴露評估系統進行採樣率試驗之監測結果，界面風速為 $0.17 \pm 0.02 \text{ m/s}$ ，溫濕度各為 23.6 ± 1.6 及 $23 \pm 3\%$ ，圖 4-7 為結果評估，亦利用「固相微萃取萃取

纖維採集之戊醛量」對「暴露時間與濃度之乘積」作圖，亦可見採集量隨時間與濃度的增加而增加；利用線性迴歸分析，回歸線之斜率即採樣器之實驗採樣率，為 $(3.93 \pm 0.16) \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{min}$ 。

空氣採樣袋與動態暴露評估系統之間最大的差異為風速；由於氣袋內的空氣不易流動，理論上風速趨近於零，而動態系統的風速是以熱線風速計測得約為 0.17 m/s 。兩種系統所得到的採樣率($(3.66 \pm 0.25) \times 10^{-2}$ 與 $(3.93 \pm 0.16) \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{min}$)，統計上並沒有顯著不同，p 值約為 0.15。

第 5 章 討論

第 1 節 採樣器的設計

本研究以 11 cm 長的鐵弗龍管內裝固相微萃取之萃取纖維製成採樣器,在實際應用上,由於不干擾採樣對象、重量遠輕於商品化的 Supelco 現場採樣器 (field sampler)(如圖 5-1 所示), 而成為一種可行的設計。

一般固相微萃取技術採集樣本時,是待吸附或吸收達到平衡後進行偵測⁽⁶¹⁾,然而運用擴散的原理,研究中並不需要達成平衡即可分析,因此,時間上較其他的固相微萃取應用節省。

另外,由於固相微萃取纖維非常敏感,包括採樣器的製備、採樣、運送、貯存、及分析等步驟,如何避免污染是極重要的課題。文獻中可以發現嘗試改良現場採樣器的設計,例如加裝鐵弗龍蓋子、及改良氣密式注射針 (gas-tight valve syringe)⁽⁷¹⁾等方式,至於本研究避免污染的設計,則是以鐵弗龍帶封住鐵弗龍管兩端並加上橡膠蓋以保護採樣器。

第 2 節 裹附條件的決定

本研究所決定的五氟苄脛胺裹附條件為頂空法萃取 2 min，因為裹附量已達 17.65 μg ；若以理論採樣率計算，足可提供在 50 ppm 下連續採集 380 小時所需，若以實驗採樣率計算，則約可提供連續採集 14 小時所需。因為其他醛類的 TLVs 皆較 50 ppm 嚴格，因此 2 min 的裹附量亦可以符合其他的醛類採樣所需。

在研究中，裹附纖維的吸附極限並未予以探討，如果面臨多種醛類、甚至酮類共存的狀況，則 2 min 所裹附的量有不足之疑慮，不過，藉由延長採樣器製備時五氟苄脛胺的裹附時間，或者增加採樣器的擴散徑長，可以解決此問題。

第 3 節 與其他醛類被動式採樣器的比較

關於五氟苄脛胺應用於醛類的被動式採樣，曾有文獻提及配合使用 Tenax TA 為採集介質⁽¹¹⁾。在該採樣器的製備過程中，Tenax TA 必須先以甲醇與及正己烷等有機溶劑清洗、及乾燥，再以五氟苄脛胺與 Tenax TA 進行裹附，其間還需藉由甲醇溶解五氟苄脛胺，及利用 rotary evaporator 讓兩者均勻裹附，進而乾燥，待乾燥完成後，每次稱取固定重量的採集介質、再壓成直徑 1.3cm、厚度 0.3cm 的片狀，完成採樣器的製備。

使用 Tenax TA 為採集介質之過程，所花費的時間至少需四至五天，然而，本研究配合使用固相微萃取的萃取纖維所製備之採樣器，包括利用氣相層析儀注射口熱脫附清洗纖維，及裹附五氟苄脛胺等過程，則約二十分鐘內可以完成，因此，在採樣器準備上，時間明顯節省不少。

此外，使用甲醇及 rotary evaporator 讓五氟苄脛胺裹附在 Tenax TA 上，容易產生甲醇與五氟苄脛胺的衍生物（formaldehyde-PFBHA oxime），推測可能與甲醇的水浴加熱有關⁽¹⁰⁾，因此，當以甲醛為採樣對象時，上述的裹附過程必須改用水為溶劑溶解五氟苄脛胺後，再與 Tenax TA 裹附，但如此又會拉長樣本製備的時間；在本研究中，是以水溶解五氟苄脛胺，並於室溫下進行頂空裹附纖維，所以並不會有甲醇與五氟苄脛胺衍生 oxime 造成干擾的問題。

綜合上述，不論是在採樣器製備所需的時間，或在避免採樣器的背景干擾上，本研究皆克服了過去方法的缺點。

第 4 節 被動式採樣器之影響因素

5-4.1 理論採樣率與實驗採樣率的差異

依據費氏第一定律 (Fick's First Law of Diffusion), 以戊醛的理論擴散係數、固相微萃取注射針頭開口面積、及熔融矽纖維縮入針頭之距離作為擴散徑長等條件計算, 研究中設計之被動式採樣器的理論採樣率為 $1.42 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{min}$; 另一方面, 藉由戊醛吸附量與時間濃度關係計算所得實驗採樣率, 空氣採樣袋暴露評估的結果為 $3.66 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{min}$, 動態暴露評估系統的結果則為 $3.93 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{min}$ 。

理論與實際採樣率之間的差異約達 27 倍, 雖然戊醛與空氣之間的理論擴散係數推估可能因為經驗公式的關係造成誤差, 然而文獻的記載卻是戊醛實驗擴散係數約為理論擴散係數的 74% 左右⁽¹¹⁾, 因此擴散係數的變異並不能解釋實驗的結果。

本研究的採集介質以纖維為主體, 面積 0.00086 cm^2 , 直徑 0.033 cm , 長度約 1 cm , 依據被動式採樣器的理論假設, 污染物質只會與 0.00086 cm^2 的面積接觸, 然後再移動至其他的介質中, 上述假設也許適合於其他的採樣器, 如採樣介質截面積大、且厚度小者, 但在本研究中並不成立。

自採樣器的結構來看此採樣率之差異: 固相微萃取的熔融矽纖維可以在不鏽鋼注射針頭中伸縮, 表示纖維與管壁之間存在空隙, 而污染物質可以擴散至此空隙, 與截面之外的纖維反應; 若單純考慮反應面積, 除了截面之外的纖維面積約為 $\pi \times 0.033 \times 1 = 0.1 \text{ cm}^2$, 遠大於 0.00086 cm^2 , 這應該可以解釋存在於理論與實驗

採樣率之間的差距。

5-4.2 濕度

就物理性吸附而言，採集介質若具有極性，濕度高時，採集介質會因吸水而降低採樣器的吸附量；就化學性吸附而言，則應考慮是否濕度會影響反應效率。

本研究所使用的固相微萃取萃取纖維中之熔融矽纖維材質為 poly(dimethylsiloxane) /divinylbenzene (PDMS/DVB)，極性為 semipolar，並不如 silica gel 般易受濕度的影響，甚至可以直接使用於萃取液態的樣本⁽⁶⁴⁾。此外，DVB 是一種多孔性聚合物，平均孔徑大小約 17Å，可提供的表面積極大，約 750 m²/g，大於 Tenax TA 的 35m²/g⁽³⁵⁾，因此適合於低濃度物質的偵測。

本研究測試時的相對濕度為 23±3%，當相對濕度變高時，依據過去文獻的結果顯示，五氟苄脛胺與醛類之間的反應並不會受濕度變化的影響⁽¹¹⁾；另外，有關五氟苄脛胺的應用，最早即在於水中醛酮類的分析上^(30, 35, 36)，因此高濕度亦不會影響五氟苄脛胺與醛類之間的反應。

綜合以上所述，本研究所設計的採樣器，不論在熔融矽纖維材質上，或五氟苄脛胺之衍生試劑上，皆不預期會因濕度的改變而對採樣的結果造成影響。

5-4.3 最小界面風速

由文獻中得知理論上可以忽略風速對研究中所設計之採樣器的影響，因此研究中的採樣率試驗，風速未加以調整，但仍以風速計監測；使用空氣採樣袋進行暴露評估時，界面風速可視為零，與動態暴露評估系統，測得界面風速為 0.17 ± 0.02 m/s，兩者實驗採樣率的結果未達到統計上的差異 (p value > 0.05)。雖然研究中並未特別求出臨界風速，但可預期採樣器所需的最小界面風速接近零左右，即本研究所設計的採樣器並不會受風速的影響。

5-4.4 採樣器的壽命及樣本保存期限

採樣器製備完成後之有效期限，及採樣完畢後樣本之保存期限，在本研究中並未特別討論，但利用比較 PDMS/DVB 纖維與 Tenax TA 裹附五氟苄脛胺之醛類採樣器而略為推論：PDMS/DVB 纖維與 Tenax TA 皆適於 volatiles 及 amine 等物質的採樣⁽⁸⁰⁻⁸¹⁾，而 Tenax TA 吸水的能力不強 (low affinity to water)⁽⁷⁸⁾，也與 PDMS/DVB 纖維類似，此外，如前所述 DVB 的表面積則遠大於 Tenax TA，可以提供更多吸附五氟苄脛胺之空間。

綜合上述各點，本研究利用 PDMS/DVB 裹附五氟苄脛胺所設計採樣器的壽命，並不會比 Tenax TA 裹附五氟苄脛胺來得差；在關於五氟苄脛胺與醛類的被動式採樣器方面，研究結果顯示，Tenax TA 裹附五氟苄脛胺後，採樣器的壽命可達六個月以上，而採樣完後，不論於 4°C 或室溫下保存，樣本的穩定性皆超過

六個星期⁽¹¹⁾；因此，本研究中所製備之被動式採樣器壽命應在六個月以上；至於樣本的穩定性，由於產物皆為 oxime，應也超過六個星期。

5-4.5 採樣器的反應時間

對任何採樣器來說，是否可以掌握污染物瞬間濃度的變化，是能否正確積分時量加權平均濃度的重要因素，而採樣器對污染物反應時間的長短，當然就扮演了重要的角色。被動式採樣器的反應時間可由下列公式表示⁽⁵³⁾：

$$T = \frac{(\text{mass hold up})}{(\text{diffusive transport rate})} = \frac{(C_o / 2) LA}{(DAC_o / L)} = \frac{L^2}{2D}$$

其中 C_o ：空氣或蒸氣濃度 (weight/cm³)

D：氣態戊醛之擴散係數 (cm²/sec)

A：被動式採樣器之開口面積 (cm²)

L：被動式採樣器之擴散徑長 (cm)

本研究中，L=0.3 cm，D=0.0825 cm²/sec，因此，理論反應時間約為 1 秒，只要濃度持續時間超過 1 秒，該濃度的瞬間變化即可正確地被採樣器所記錄。

第 6 章 結論與建議

本研究結果顯示：以戊醛進行初步測試所設計之採樣器確實可行，實驗採樣率部分進行採樣，經空氣採樣袋評估為 $(3.66 \pm 0.25) \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{min}$ 、以動態暴露系統評估為 $(3.93 \pm 0.16) \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{min}$ ，分析方法對戊醛之偵測極限為 27ng。

在設計上，本研究之採樣器可以具有一般被動式採樣器的特色，又兼具固相微萃取技術之優點；在採樣器影響因素上，經文獻探討可以推論風速、溫度、濕度等多項條件並不會影響採樣器之表現。

未來期望繼續將此被動式採樣器應用於其他醛類，另一方面，針對各項被動式採樣器之影響因素可利用實驗再加以詳細驗證。

參考文獻

1. **McMurry, J.:** *Organic Chemistry*, 4th ed. Pacific Grove, CA.: Brooks/Cole, 1996.
2. **Wu, L.-J., and S.S. Que Hee:** A solid sorbent Personal air sampling method for aldehydes. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 56:362-367 (1995).
3. **Shen, Y., and S.S. Que Hee:** Optimization of a solid sorbent dynamic personal air sampling method for aldehydes. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 15:228-234 (2000).
4. **National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH):** *NIOSH Manual of Analytical Methods*, 4th ed. Cincinnati, Ohio: NIOSH, 1994.
5. **American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH):** *2000 Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices*. Cincinnati, OH: ACGIH, 2000.
6. **Pawliszyn, J., B. Pawliszyn, and M. Pawliszyn:** Solid phase microextraction (SPME). *The Chemical Educator* 2:1-7 (1997).
7. **Prosen, H., and L. Zupancic-Krajc:** Solid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry* 18: 272-282 (1999).
8. **SUPELCO:** *2000 Chromatography Products for Analysis and Purification*. Bellefonte, PA: Sigma-Aldrich Co., 2000.
9. 徐儼暉: 被動式採樣器之介紹. *勞工安全衛生簡訊* 5:1-5 (1993).
10. **Tsai, S.W., and S.S. Que Hee:** A new passive sampler for regulated workplace

- aldehydes. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 14:255-262 (1999).
11. **Tsai, S.W., and S.S. Que Hee:** A new passive sampler for aldehydes. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 60:463-473 (1999).
 12. **Budavari, S. (ed.):** *The Merck Index*, 12th ed. Rahway, N.J.: Merck & Co., 1996.
 13. **Carlier, P., H. Hannachi, and G. Mouvier:** The chemistry of carbonyl compounds in atmosphere-a review. *Atmos. Environ.* 20:2097-2099 (1986).
 14. **Zhou, X., and K. Mopper:** Measurement of subparts-per-billion levels of carbonyl compounds in marine air by a simple cartridge trapping procedure followed by liquid chromatography. *Environ. Sci. Technol.* 24:1482-1485 (1990).
 15. **Kieber, R.J., and K. Mopper:** Determination of picomolar concentration of carbonyl compounds in natural waters, including seawater, by liquid chromatography. *Environ. Sci. Technol.* 24:1477-1481 (1990).
 16. **Manahan, S.E.:** *Environmental Chemistry*, 6th ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1994.
 17. **Grosjean, D., and B. Wright:** Carbonyls in urban fog, ice fog, cloudwater and rainwater. *Atmos. Environ.* 17:2093-2096 (1983).
 18. **Glaze, W.H., M. Koga, and D. Cancilla:** Ozonation byproducts. 2. improvement of an aqueous-phase derivatization method for the detection of formaldehyde and other carbonyl compounds formed by the ozonation of drinking water. *Environ.*

- Sci. Technol.* 23:838-847 (1989).
19. **Beck, S.W., and T.H. Stock:** An evaluation of the effect of source and concentration on three methods for the measurement of formaldehyde in indoor air. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 51:14-21 (1990).
20. **Zweidinger, R.B., J.E. Sigsby, Jr., et al.:** Detail hydrocarbon and aldehydes mobile source emissions from roadway studies. *Environ. Sci. Technol.* 22: 956-962 (1988).
21. **Occupational Safety and Health Administration (OSHA):** *Health Guidelines*.
<http://www.osha-slc.gov/SLTC/healthguidelines>, 2001.
22. **Occupational Safety and Health Administration (OSHA):** *Chemical Sampling Information*. <http://www.osha-slc.gov/dts/chemicalsampling>, 2001.
23. 行政院勞委會編印：勞工安全衛生法規彙編（三）。中華民國八十七年三月。
24. **Oliver, K.D., and J.D. Pleil:** Sample integrity of trace level volatile organic compounds in ambient air stored in SUMMA polished canisters. *Atom. Environ.* 20:1403-1411 (1986).
25. **Ligociki, M.P., and J.F. Pankow:** Assessment of adsorption/solvent extraction with polyurethane form and adsorption/thermal desorption with Tenax-GC for the collection and analysis of ambient vapors. *Anal. Chem.* 57:1138-1144 (1985).
26. 莊侑哲，孫逸民，劉宏信：作業環境測定實驗。全威圖書。中華民國八十七年。

27. **Otson, R., and P. Fellin:** A review of techniques for measurement of airborne aldehydes. *Total Environ.* 77:95-131 (1988).
28. **Haack, L.P., D.L. La Course, And T.J. Korniski:** Comparison of fourier transform infrared spectrometry and 2, 4-dinitrophenylhydrazine impinger techniques for the measurement of formaldehyde in vehicle exhaust. *Anal. Chem.* 58:68-72 (1986).
29. **Hanser, T.R., and R.L. Cummins:** Increasing Sensitivity of 3-methyl-2-benzothiazolone hydrazone test for analysis of aliphatic aldehydes in air. *Anal. Chem.* 37:679-681 (1964).
30. **Glaze, W.H., M. Koga, and D. Caille:** Ozonation byproducts. 2. Improvement of an aqueous-phase derivatization method for the detection of formaldehyde and other carbonyl compounds formed by the ozonation of drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 23:838-847 (1989).
31. 行政院勞委會: 標準分析參考方法. <http://www.iosh.gov.tw/>, 2001.
32. **Tomita, M., I. Ijiri, K. Shimosato, et al.:** Simple and sensitive method for the determination of acetaldehyde in blood by gas chromatography. *J. Chromatogr.* 414:454-459 (1987).
33. **Kibayashi, K., M. Tanaka, and S. Kawai:** Gas chromatographic determination of low –molecular-weight carbonyl compounds in aqueous solution as their

- O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) oximes. *J. Chromatogr.* 202:93-98 (1980).
34. **Kuijk, F.V., D.W. Thomas, R.J. Stephenes, et al.:** Occurrence of 4-hydroxyalkenals in rat tissues determined as pentafluorobenzyl oxime derivatives by gas chromatography-mass spectrometry. *Biochem. & Biophys. Res. Commun.* 139:144-149 (1986).
35. **Cancilla, D.A., C.C. Chou, R. Barthel, and S.S. Que Hee:** Characterization of the O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride (PFBOA) derivatives of some aliphatic mono- and dialdehydes and quantitative water analysis of these aldehydes. *J. Assoc. Offic. Anal. Chem. Int.* 75:842-854 (1992).
36. **Bose, P., W.H. Glaze, and D.S. Maddox:** Degradation of RDX by various advanced oxidation processes: . Organic by-products. *Wat. Res.* 32:1005-1018 (1998).
37. **Hsu, F.-F., S.L. Hazen, D. Giblin, et al.:** Mass spectrometric analysis of pentafluorobenzyl oxime derivatives of reactive biological aldehydes. *International Journal of Mass Spectrometry* 185/186/187:795-812 (1999).
38. **Liu, X., H.E. Jeffries, and K.G. Sexton:** Hydroxyl radical and ozone initiated photochemical reactions of 1,3-butadiene. *Atmos. Environ.* 33:3005-3022 (1999).
39. **Yu, J., H.E. Jeffries, and K.G. Sexton:** Atmospheric photooxidation of alkylbenzenes-- . Carbonyl product analyses. *Atmos. Environ.* 31:2261-2280

(1997).

40. **Wiesenthal, K., A. Jehlar, and S.S. Que Hee:** Synthesis of the O- (2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine oximes of selected carbonyl compounds and their determination by liquid chromatography with ultraviolet detection. *J. Assoc. Offic. Anal. Chem. Int.* 83:859-869 (2000).
41. **Brown, R.H., R.P. Harvey, C.J. Purnell, et al.:** A diffusive sampler evaluation protocol. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45:67-75 (1984).
42. **West, P.W., and K.D. Reiszner:** Field test of a permeation type personal monitor for vinyl chloride. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 39:645-650 (1978).
43. **Jonas, L.C., C.E. Billings, and C. Lilis:** Laboratory performance of passive personal samplers for waste anesthetic gas (enflurance) concentrations. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 42:104-111 (1981).
44. **Palmes, E.D., and A.F. Gunnison:** Personal monitoring device of gaseous contaminants. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 32:78-81 (1973).
45. **Martos, P.A., and J. Pawliszyn:** Time-weighted average sampling with solid-phase microextraction device: implications for enhanced personal exposure monitoring to airborne pollutants. *Anal. Chem.* 71:1513-1520 (1999).
46. **Rose, V.E., and J.L. Perkins:** Passive dosimetry-state of the art review. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 43:605-621 (1982).

47. **Harper, M., and C.J. Purnell:** Diffusive sampling – a review. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 48:214-218 (1987).
48. 林嘉明, 石東生, 吳麗珠, 等: 國內勞工作業場所被動式採樣器供需之估計. *勞工安全衛生研究季刊*. 2(1):57-64 (民國 83 年)
49. 林嘉明, 石東生, 吳麗珠, 等: 被動式採樣器研究發展的回顧. *勞工安全衛生研究季刊*. 2(1):65-75 (民國 83 年)
50. **Berlin, A., R.H. Brown, and K.J. Saunder (ed.):** *Protocol for the evaluation of passive monitor. Diffusive sampling: An alternative approach to workplace monitoring.* London, UK.: Royal Society of Chemistry, 1986.
51. 林嘉明, 石東生, 吳麗珠, 等: 被動式採樣器性能評估準則之探討. *勞工安全衛生研究季刊*. 2(2):67-83 (民國 83 年)
52. **Berlin, A., R.H. Brown, and K.J. Saunder (ed.):** *HSE protocol for the assessing performance in diffusive sampling. An alternative approach to workplace monitoring.* London, UK.: Royal Society of Chemistry, 1986.
53. **Tompkins, F. and R. Goldsmith:** A new personal dosimeter for the monitoring of industrial pollutants. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 38:371-377 (1977).
54. **Khaled, A., and J. Pawliszyn:** Time-weighted average sampling of volatile and semi-volatile airborne organic compounds by the solid-phase microextraction device. *J. Chromatogr. A.* 892:455-467 (2000).

55. **Koziel J.A., and J. Pawliszyn:** Air sampling and analysis of volatile organic compounds with solid phase microextraction. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 51:173-184 (2001).
56. **Martos, P.A., and J. Pawliszyn:** Sample and determination of formaldehyde using solid-phase microextraction with on-fiber derivatization. *Anal. Chem.* 70:2311-2320 (1998).
57. **Arthur, C.L., and J. Pawliszyn:** Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fiber. *Anal. Chem.* 62:2145-2148 (1990).
58. **Kotiaho, Y., F.R. Lauritsen, T.K. Choudhury, et al.:** Membrane introduction mass spectrometry. *Anal. Chem.* 63:875A-883A (1991).
59. **Yang, M.J., S. Harms, Y. Z. Luo, and J. Pawliszyn:** Membrane extraction with a sorbent interface for capillary gas chromatography. *Anal. Chem.* 66:1339-1346 (1994).
60. **黃寶慧, 李茂榮:** 固相微量萃取法. *科儀新知*. 18(2):58-67 (民國 85 年)
61. **Wercinski, S.A.S. (ed.):** *Solid Phase Microextraction-A Practical Guide*. New York, NY: Marcel Dekker, Inc., 1999.
62. **SUPELCO:** *Instructions for the Supelco™ Solid Phase Microextraction Fiber Holder for Manual Use*. Bellefonte, PA: Sigma-Aldrich Co., 1998.
63. **SUPELCO:** *Solid Phase Microextraction Fiber Assemblies*. Bellefonte, PA:

- Sigma-Aldrich Co., 1999.
64. **Pawliszyn, J. (ed.):** Applications of Solid Phase Microextraction. UK.: The Royal Society of Chemistry, 1999.
65. **Arthur, C.L., L.M. Killam, and K.D. Buchholz:** Automation and optimization of solid-phase microextraction. *Anal. Chem.* 64:1960-1966 (1992).
66. **Louch, D., S. Motlagh, and J. Pawliszyn:** Dynamics of organic compound extraction from water using liquid-coated fused silica fibers. *Anal. Chem.* 64:1187-1199 (1992).
67. **Buchholz, K.D., and J. Pawliszyn:** Optimization of solid-phase microextraction condition for determination of phenols. *Anal. Chem.* 66:160-167 (1994).
68. **Zhang, Z., and J. Pawliszyn:** Quantitative extraction using an internally cooled solid phase microextraction. *Anal. Chem.* 67:34-43 (1995).
69. **Horng, J.-Y., and S.-D. Huang:** Determination of the semi-volatile compounds nitrobenzene, isophorone, 2,4-dinitrotoluene in water using solid phase microextraction with a polydimethylsiloxane-coated fiber. *J. Chromatogr. A.* 678:313-318 (1994).
70. **Zhang, Z., and J. Pawliszyn:** Headspace Solid Phase Microextraction. *Anal. Chem.* 65:1843-1852 (1993).
71. **Muller, L., T. Gorecki, and J. Pawliszyn:** Optimization of the SPME device

- design for field applications. *Fresenius J. Anal. Chem.* 364:610-616 (1999).
72. **Koziel, J., M. Jia, A. Khaled, et al.:** Field air analysis with SPME device. *Trends in Anal. Chem.* 400:153-162 (1999).
73. **Bao, M., F. Pantani, O. Griffini, et al.:** Determination of carbonyl compounds in water by derivatization- solid-phase microextraction and gas chromatographic analysis. *J. Chromatogr. A.* 809:75-87 (1998).
74. **Page, B.D., and G. Lacroix:** Application of solid-phase microextraction to the headspace gas chromatographic analysis of halogenated volatiles in selected foods. *J. Chromatogr.* 648:199-211 (1993).
75. **Hawthorne, S.B., D.J. Miller, J. Pawliszyn, et al.:** Solvent determination of caffeine in beverages using solid phase microextraction with fused-silica fibers. *J. Chromatogr.* 603:185-191 (1992).
76. **Noble, D.:** Halogenated Solvents in Analytical Chemistry. *Anal. Chem.* 65:693A-695A-1852 (1993).
77. **Nelson, G.O.:** *Gas Mixtures: Preparation and Control.* Lewis Publishers, Inc. 1992.
78. **Feigley, C.E. and B.M. Lee:** Determination of sampling rates of passive samplers for organic vapors based on estimated diffusion coefficients. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 49: 266-269 (1988).

79. <http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxtam.htm>

80. <http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxtam.htm>

81. http://www.sigma-aldrich.com/sacatalog.nsf/Prod?OpenFrameSet&*

[=/sacatalog.nsf/ProductLookup/Supelco57310U?OpenDocument^](#)

82. <http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxtam.htm>

表 2-1 醛類之理化性質⁽¹²⁾

I. U. P. A. C. Name	名稱	化學式	分子量	沸點()	物質狀態	氣味	水溶性
Formaldehyde	甲醛	HCHO	30.03	-19.5	無色氣體	辛辣窒息味	易溶
Acetaldehyde	乙醛	CH ₃ CHO	44.05	21	易燃液體	強烈刺激味	易溶
Propionaldehyde	丙醛	CH ₃ CH ₂ CHO	58.08	49	液體	窒息味	*1
Butyraldehyde	丁醛	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	72.11	74.8	易燃液體		
valeraldehyde	戊醛	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	86.13	102-103	液體		微溶
Caproic aldehyde	己醛	CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO	100.16	131	液體		
Heptanal	庚醛	CH ₃ (CH ₂) ₅ CHO	114.19	152.8	液體	水果香味	微溶

*1: 5 vol water at 20C

表 2-2 醛類之暴露容許濃度^(4, 5, 22, 23)

I. U. P. A. C. Name	名稱	化學式	勞委會 (ppm)	ACGIH TLV (ppm)	OSHA PEL (ppm)	NIOSH REL (ppm)
Formaldehyde	甲醛	HCHO	C 1	C 0.3	1	-
Acetaldehyde	乙醛	CH ₃ CHO	100	C 25	200	(潛在致癌)
Acrolein	丙烯醛	C ₂ H ₃ CHO	0.1	C 0.1	0.1	0.1
Crotonaldehyde	巴豆醛	CH ₃ CH=CHCHO	2	C 0.3	2	2
Furfural	夫喃甲醛	C ₄ H ₃ OCHO	2	2	5	2
valeraldehyde	戊醛	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	50	50	-	50
Chloroacetaldehyde	氯乙醛	ClCH ₂ CHO	C 1	C 1	C 1	C 1
Glutaraldehyde	戊二醛	CHO(CH ₂) ₃ CHO	C 0.2	C 0.05	-	C 0.2

C: ceiling

表 2-3 醛類之採樣分析方法 (4,22,31)

I.U.P.A.C. Name	名稱	OSHA	NIOSH	行政院勞委會
Formaldehyde	甲醛	UV; 3M 3721	1. HPLC/UV; Silica Gel coated with 2,4-DNPH 2. GC/FID; XAD-2 3. VIS; Filter & Impingers	GC/FID; XAD-2 coated with 2-HMP
Acetaldehyde	乙醛	GC/NPD; XAD-2 coated with 2-HMP	1. GC/FID; XAD-2 coated with 2-HMP 2. HPLC/UV; Liquid in bubbler	
Acrolein	丙烯醛	GC/NPD; XAD-2 coated with 2-HMP	GC/NPD; XAD-2 coated with 2-HMP	
Crotonaldehyde	巴豆醛	HPLC/UV; GFF coated with DNPH		
Furfural	夫喃甲醛	GC/FID; Petroleum Charcoal	GC/FID; XAD-2 coated with 2-HMP	GC/FID; 活性碳管
valeraldehyde	戊醛	HPLC/UV; GFF coated with DNPH	GC/FID; XAD-2 coated with 2-HMP	
Chloroacetaldehyde	氯乙醛	GC/ECD; Silica Gel	GC/ECD; Silica Gel	
Glutaraldehyde	戊二醛	HPLC/UV; GFF coated with DNPH	HPLC/UV; Silica Gel coated with 2,4-DNPH	

表 2-4 採樣器性能之影響因素 (50-52)

被動式採樣器		主動式採樣器
我國行政院勞委會	HSE *	HSE *
1. 分析的回收	1. 捕集率 (uptake rate)	1. 吸附容量 (capacity)
2. 採樣率及採樣容量	2. 採樣容量 (capacity)	2. 濃度 (concentration)
3. 逆擴散	3. 干擾物 (interference)	3. 濕度 (humidity)
4. 最低表面風速	4. 採樣時間 (sampling time)	4. 溫度 (temperature)
5. 樣本儲存的安定性	5. 濃度 (concentration)	5. 干擾物 (interference)
6. 環境因子的影響	6. 逆滲透 (reverse diffusion)	6. 採樣時間 (sampling time)
(1) 濃度	7. 風速 (wind velocity)	
(2) 相對濕度	8. 採樣器的方向 (sampler orientation)	
(3) 干擾性的共存化合物		
(4) 暴露時間	9. 溫度 (temperature)	
(5) 溫度	10. 濕度 (humidity)	
(6) 採樣器的方向性		
7. 準確度與精密度		
8. 空白值、採樣器的完整性及有效截止日期		

*HSE : Health and Safety Executive 英國職業衛生安全署

表 2-5 固相微萃取萃取纖維參考表 (氣相層析儀使用)^(8, 63)

披覆靜相	吸附床厚度 (μm)	適用之萃取樣本	容許最高溫度 ()	建議操作溫度 ()
非極性纖維 (non-polar fiber)				
Polydimethylsiloxane (PDMS)	100	揮發性與半揮發性物質	280	200-270
	30	半揮發性物質、農藥及殺蟲劑	280	200-270
	7	介於非揮發性與半揮發性間物質	340	220-320
極性纖維 (polar fiber)				
Polyacrylate	85	半揮發性物質	320	220-310
Carbowax®/Divinylbenzene (CW/DVB)	65	揮發性自由酸、極性氧化物、醇類	265	200-260
雙極性纖維 (bi-polar fiber)				
Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (PDMS/DVB)	65	揮發性與半揮發性物質	270	200-270
Carboxen TM /Polydimethylsiloxane (CAR/PDMS)	75	氣態物質、高揮發性物質	320	240-300
Divinylbenzene/Carboxen/PDMS (DVB/CAR/PDMS)	50/30	氣態物質、揮發性與半揮發性物質	270	230-270

表 4-1 五氟苄脛胺裹附與熱脫附試驗結果

裹附時間 (min)	脫附時間 (min)	第一次脫附積分面積 (Area1)	第二次脫附積分面積 (Area2)	Area1 + Area2	裹附量 (i g)	對戊醛之採樣能力 (μ g)	回收效率* (%)
10	0.5	374236.90	946.69	375183.59	50.41	15.43	99.75
10	1	329805.73	472.84	330278.57	44.38	13.58	99.86
20	2	547271.05	139.15	547410.20	73.55	22.51	99.97
30	2	600184.33	172.15	600356.48	80.66	24.68	99.97
2	2	123244.58	17.42	123262.00	16.58	5.07	99.99
2	2	132173.99	66.70	132240.69	17.78	5.44	99.95
2	2	138199.50	77.12	138276.62	18.59	5.69	99.94

* 回收效率：第一次脫附積分面積/(第一次脫附+第二次脫附)積分面積

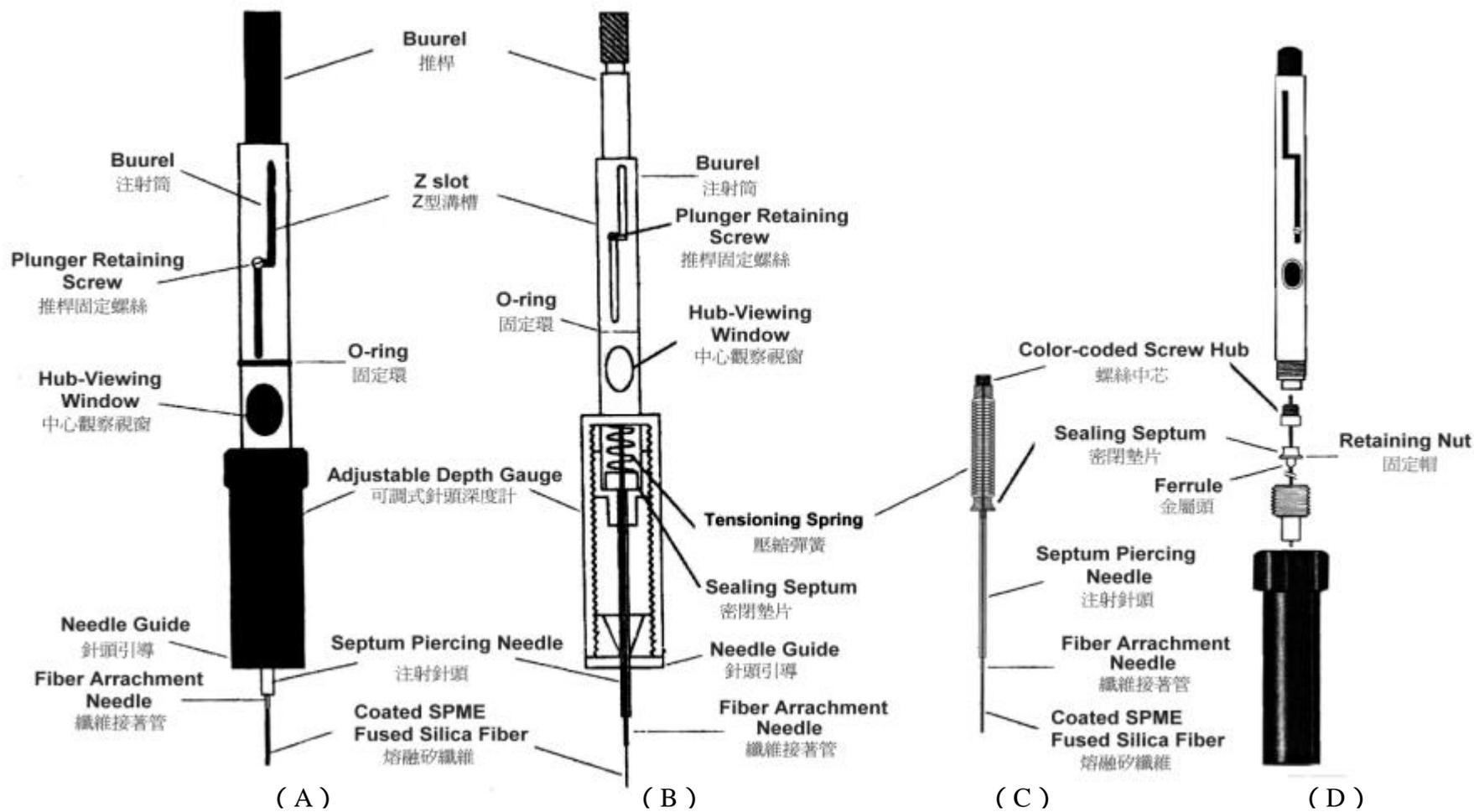


圖2-1 固相微萃取裝置圖 (8, 62, 63)

(A) 萃取纖維與手動裝置外觀 (B) 萃取纖維與手動裝置透視 (C) 萃取纖維外觀 (D) 裝置組裝

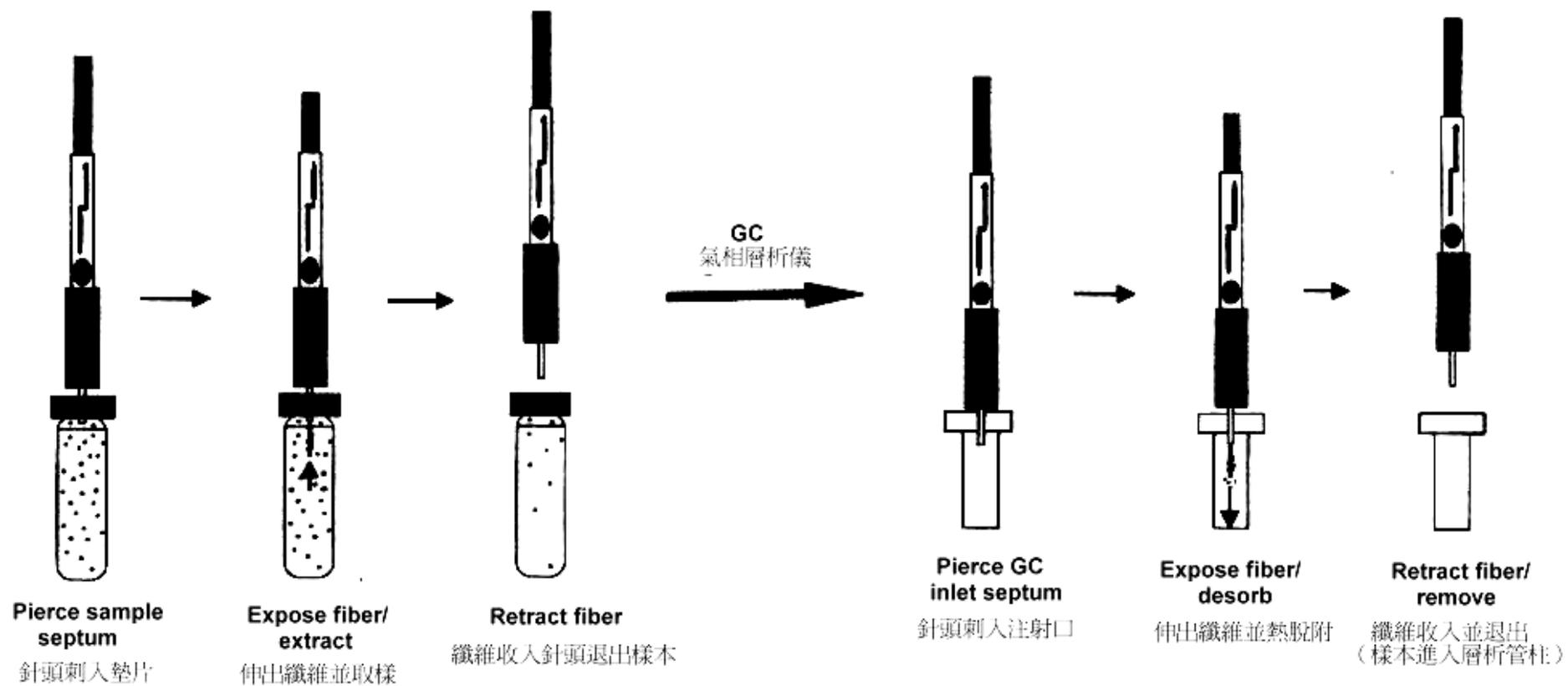


圖2-2 固相微萃取取樣與進樣程序⁽⁸⁾

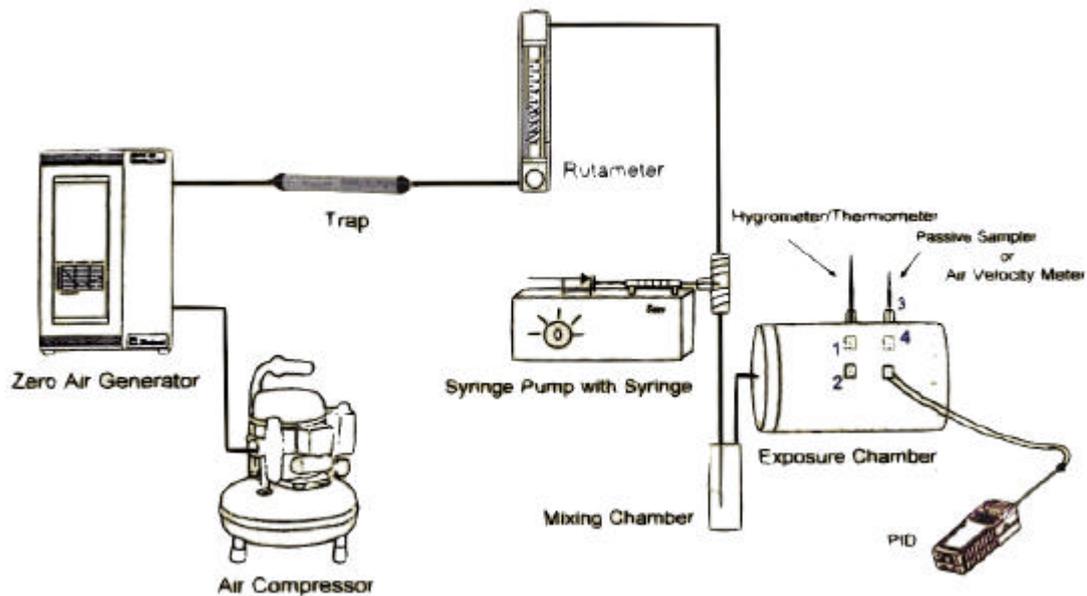


圖 3-1 動態暴露系統示意圖

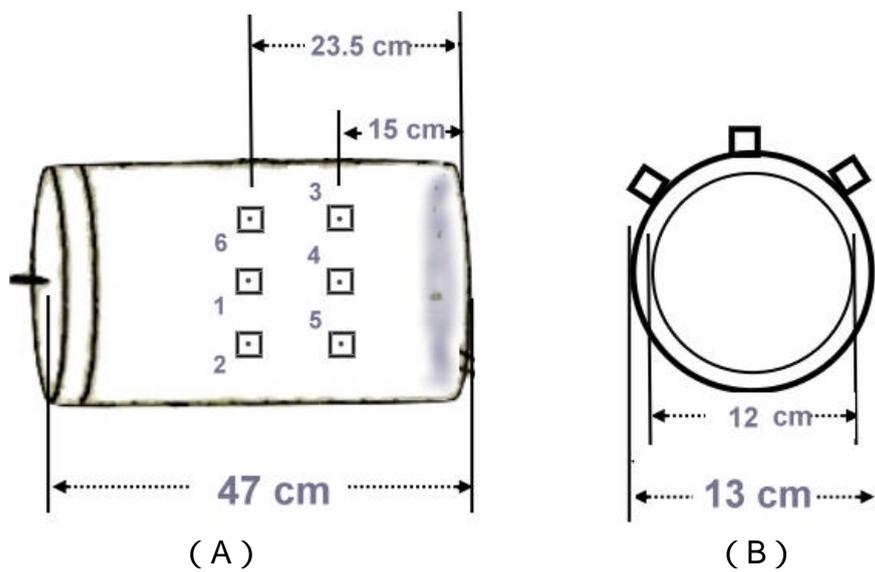


圖 3-2 動態暴露腔示意圖

(A) 暴露腔鳥瞰圖；開口 1-4--放置採樣器與風速計、開口 5--放置光離子化有機氣體偵測器、開口 6--放置溫濕度計 (B) 暴露腔剖面圖

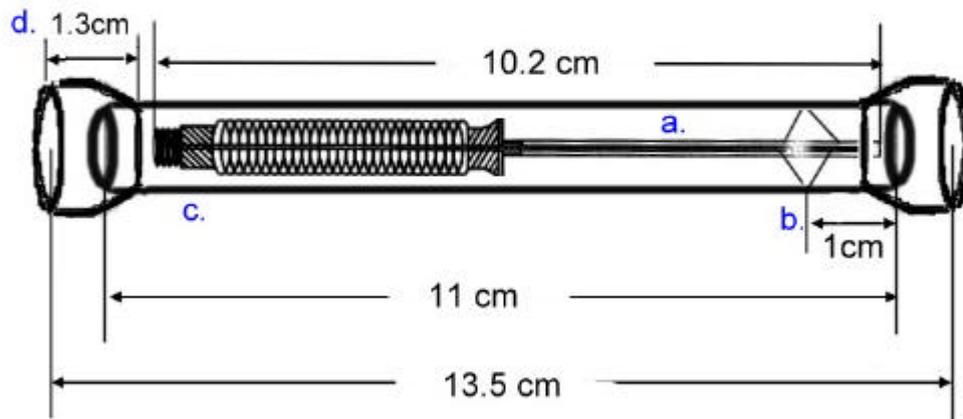


圖 4-1 被動式採樣器之雛形

a : 固相微萃取萃取纖維
c : 鐵弗龍管

b : 墊片
d : 橡膠蓋 (內層為鐵弗龍帶)

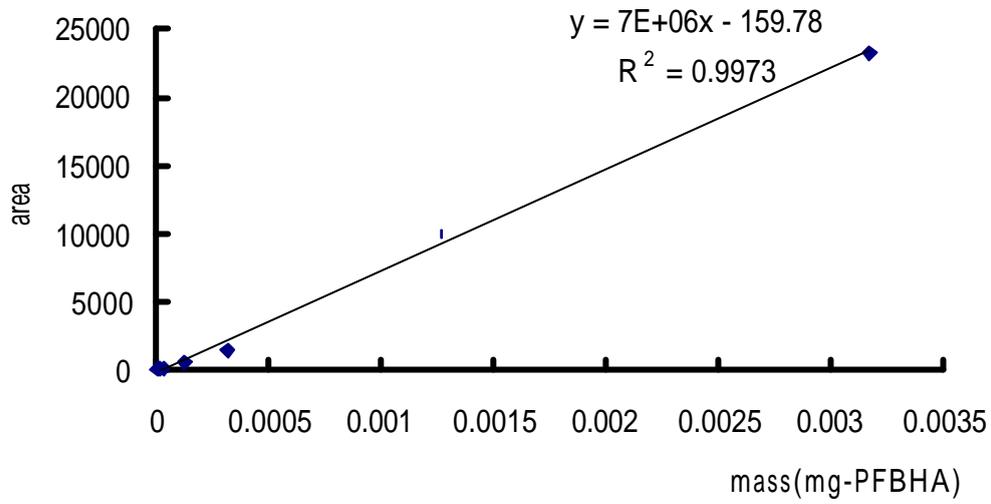


圖 4-2 (a) 五氟苄脛胺之標準曲線

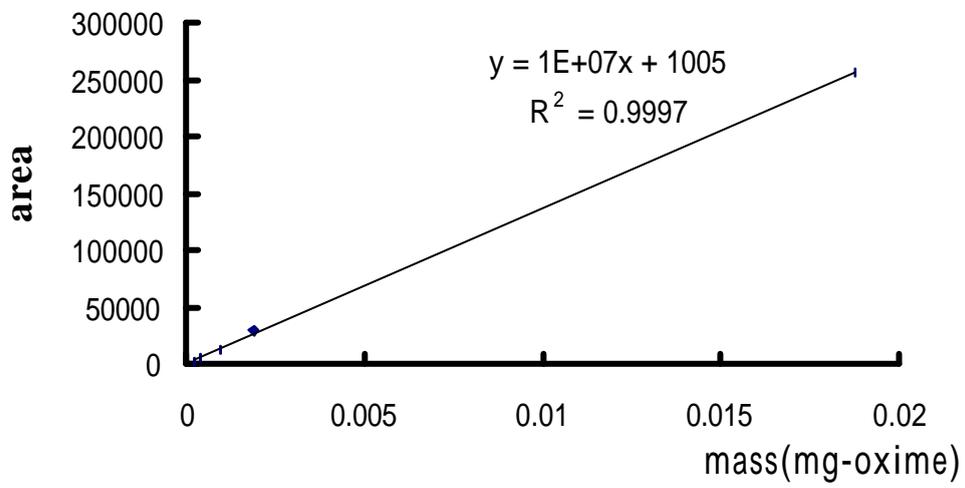


圖 4-2 (b) oxime 之標準曲線

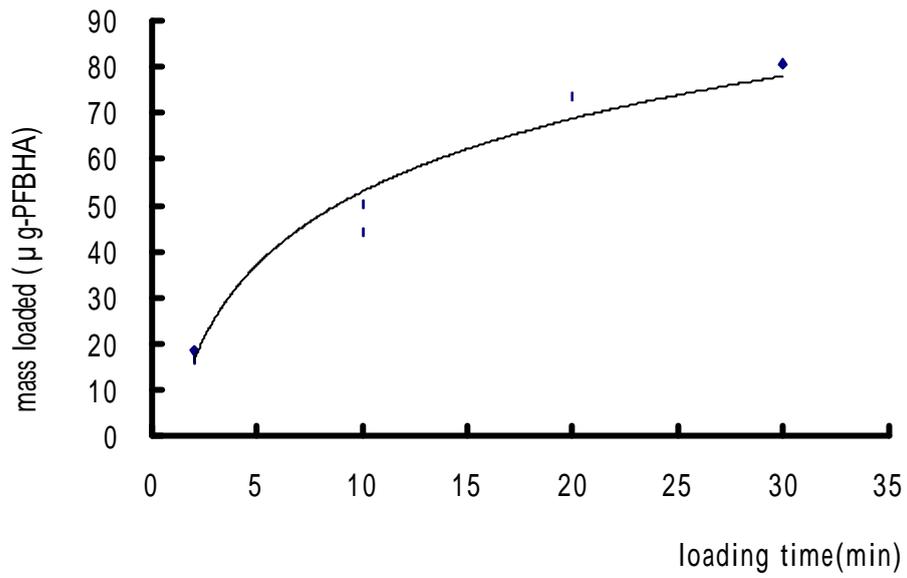


圖 4-3 五氟苄脛胺裹附量與裹附時間之關係

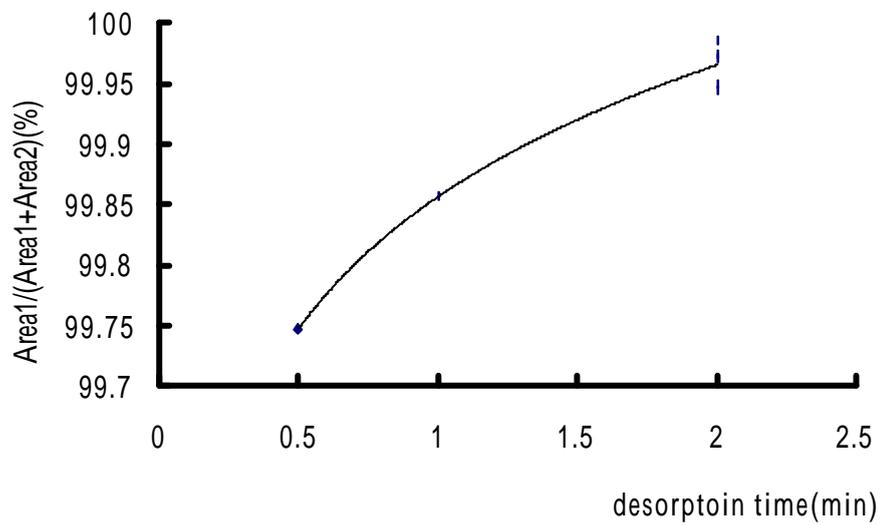


圖 4-4 脫附效率與脫附時間之關係

Chromatogram

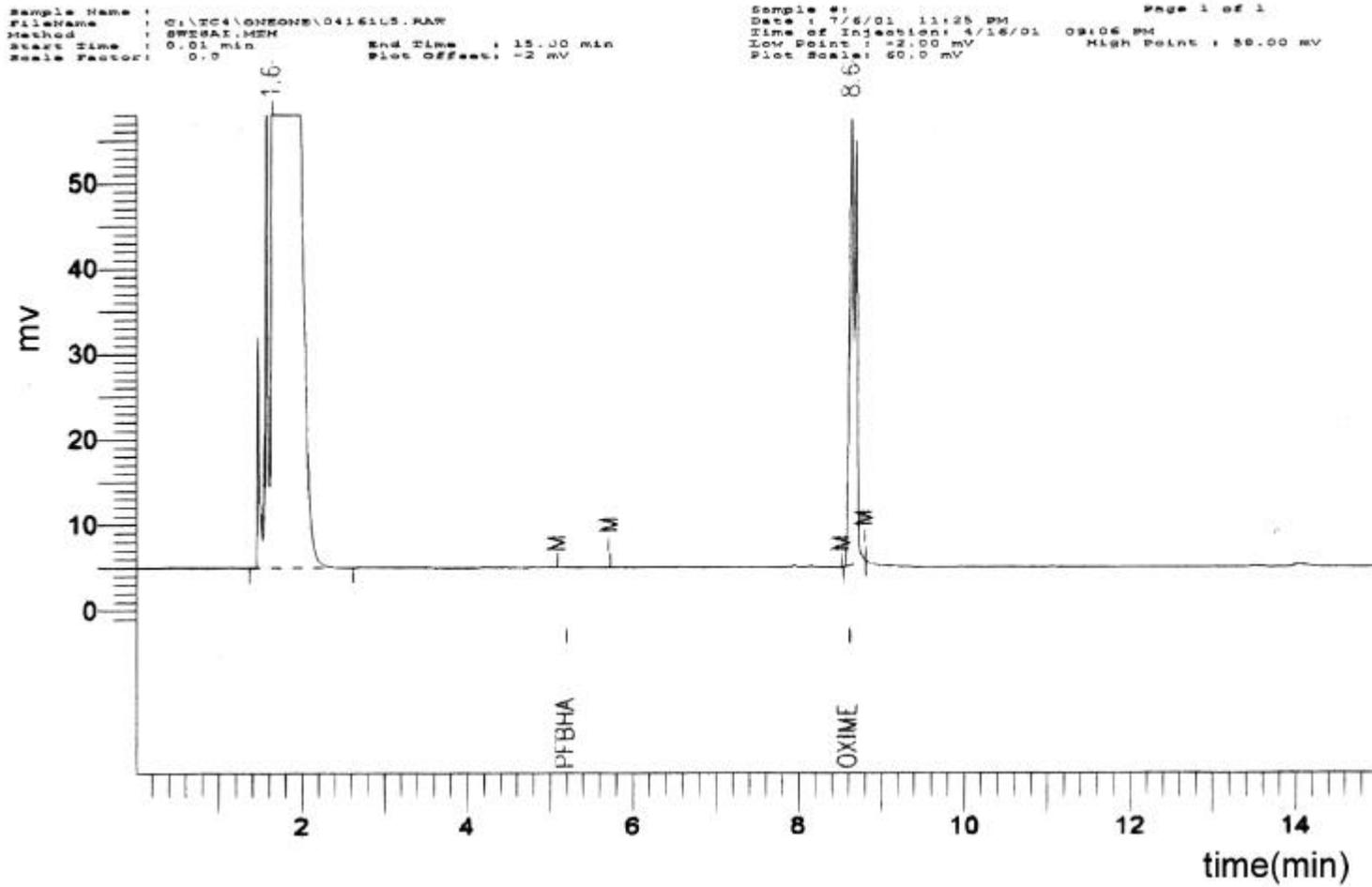


圖 4-5 (a) oxime 標準品層析圖譜

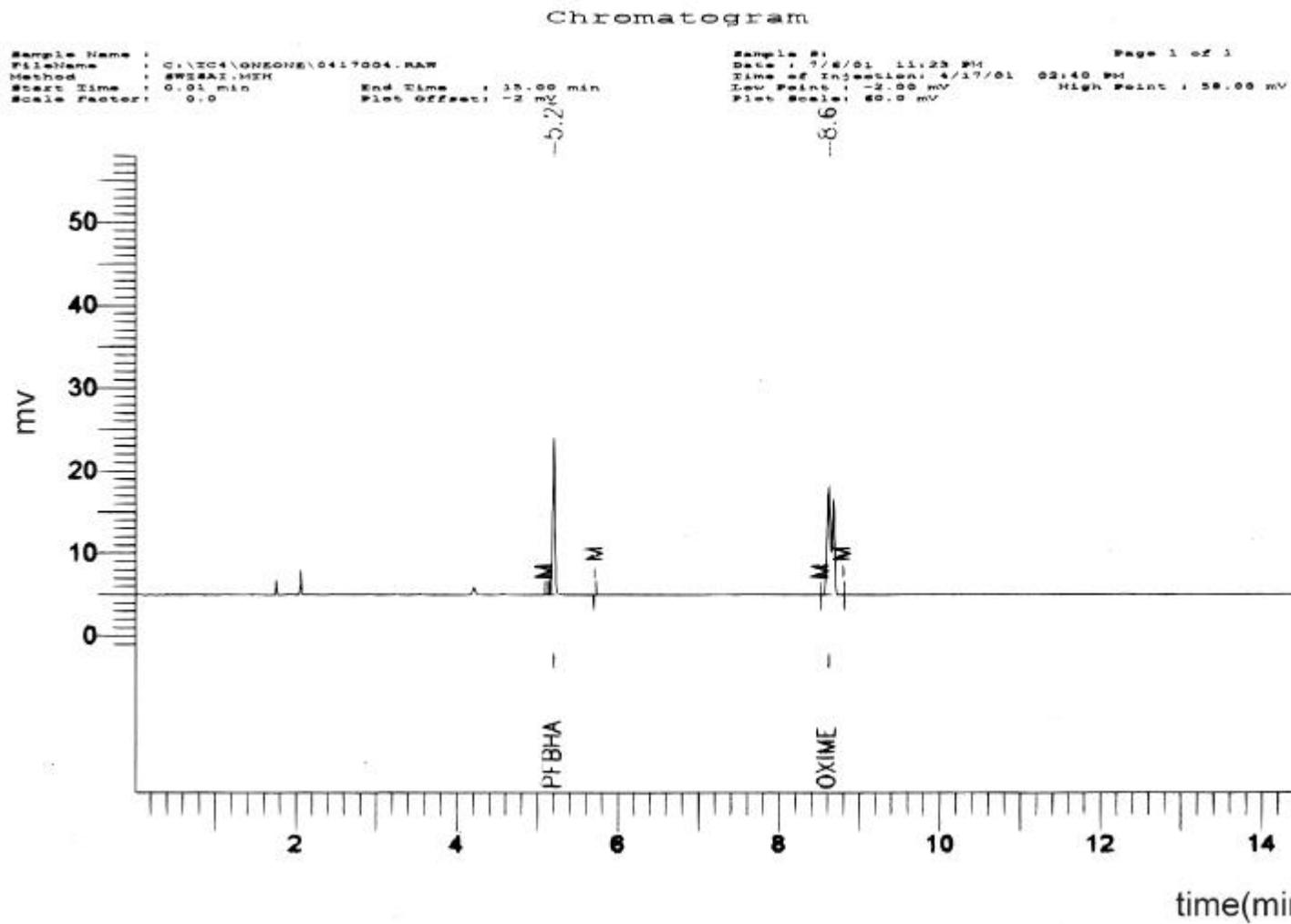


圖 4-5 (b) 被動式採樣器採集戊醛後熱脫附分析之層析圖譜

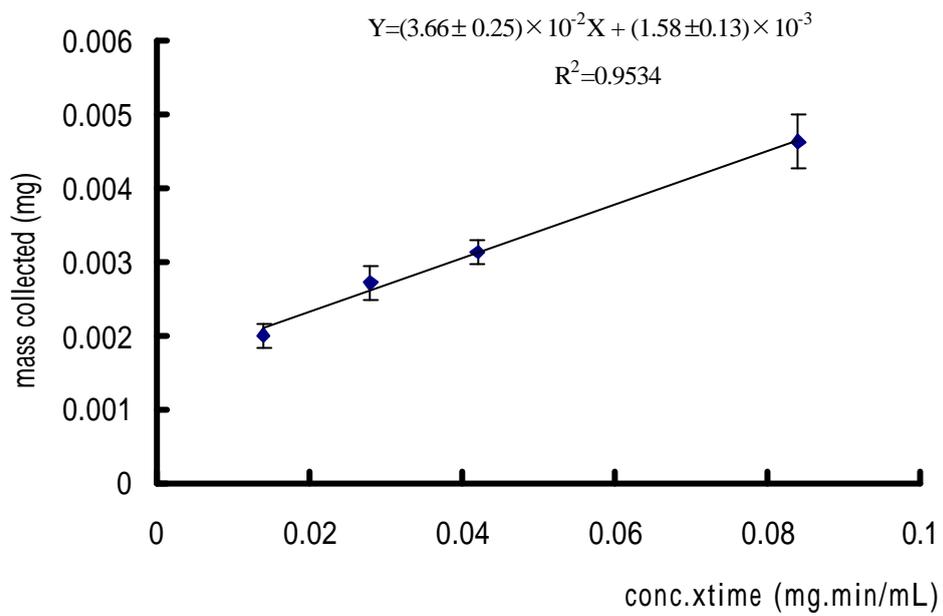


圖 4-6 採樣率測試結果--空氣採樣袋

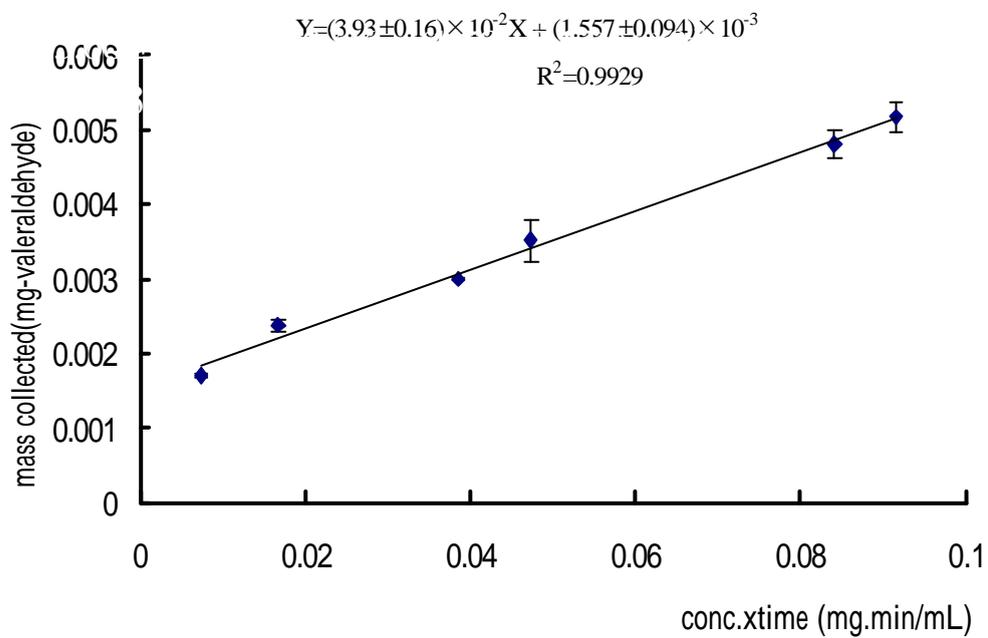


圖 4-7 採樣率測試結果--動態暴露評估系統

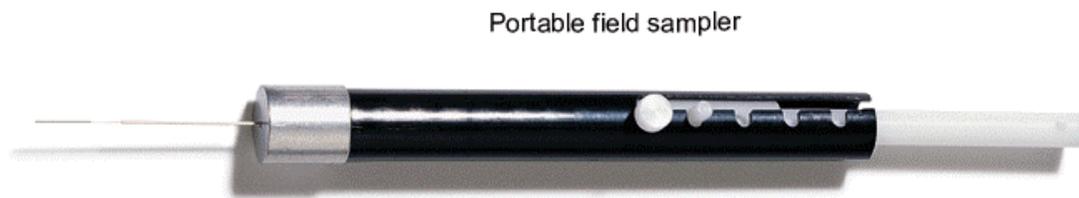


圖 5-1 SUPELCO 固相微萃取現場採樣器⁽⁸⁾

附錄一 戊醛--五氟苄脛胺衍生物之合成方法⁽²⁾

1. 222mgPFBHA 加入 10mL 去離子水中
2. 95 μ L 戊醛滴入 5mL 去離子水中
3. 將 1.2.步驟兩者混合震盪 15min
4. 以微波加熱至見到開始沸騰冒泡
5. 冰浴 30min
6. 5 下，以轉速 1500rpm 離心 5min
7. 將上層液儘量抽去，廢棄不用
8. 加入 1mL 正己烷 (hexane) 脫附
9. 5 下，以轉速 1500rpm 再次離心 5min
10. 將 hexane 層抽出置入 v-vial
11. 重複脫附兩次以上 (步驟 8.-10.)，hexane 層收集於同一 v-vial 中
12. 以零級空氣吹過瓶口，加速 hexane 蒸發，直到不再降溫，oxime 達到一
定量
13. v-vial 不加蓋放入真空乾燥皿，乾燥並保存 oxime
14. 連續數日秤重，當重量穩定 (表示水分蒸發完成)，加蓋並以鋁箔紙包
覆遮光，置入冰箱保存

附錄二 固相微萃取之萃取纖維前處理⁽⁶³⁾

Condition

1. 萃取纖維裝入手動裝置，以注射針頭刺入氣相層析儀注射口
2. 將熔融矽纖維完全伸出
3. 氣相層析儀注射口設定 260 (PDMS/DVB 纖維之建議溫度為 200-270) 維持 30min
4. 熔融矽纖維先收入針頭內，再抽出注射口
5. 繼續層析之程序 30min

Blank

1. 氣相層析儀注射口設定 250，並使用研究中分析條件，偵測器敏感度調至與分析時相同
2. 萃取纖維裝入手動裝置，以注射針頭刺入氣相層析儀注射口
3. 將熔融矽纖維完全伸出，維持 5min
4. 熔融矽纖維先收入針頭內，再抽出注射口
5. 待層析程序完成，觀察圖譜

**新購入之纖維外層有一膠層，造成圖譜中可能出現多餘 peak
6. 若出現 peak，可再進行 blank 二至三次
7. 若 peak 的量或面積未減少，可重新 condition

8. 若干擾無法去除，請通知工程師

附註：

1. 熔融矽纖維經數次高溫，可能轉為褐色，並不影響纖維材質，屬於正常現象
2. 每次實驗前均需進行 blank 一次至數次，以去除污染
3. 熔融矽纖維受嚴重污染時，請使用高溫清潔，可利用建議溫度中最高溫度（270 °C）熱脫附一小時以上，甚至隔夜。
4. 切勿將纖維浸入含氯之溶劑中。