

⋮

水中甲醛、乙醛和丙醛檢測方法—液相層析儀／ 紫外光偵測器法

中華民國 86 年 2 月 13 日 (86) 環署檢字第 03646 號公告

NIEA W782.50B

⋮

一、方法概要

水樣經過濾後，在 4 °C 下與 2,4 - 硝基苯肼 (2,4 - dinitrophenylhydrazine, DNPH) 反應生成甲醛 (formaldehyde)、乙醛 (acetaldehyde) 和丙醛 (propanal) 之 DNP 衍生物，經 C₁₈ 管柱萃取及濃縮後，取適當體積注入高效能液相層析儀 (HPLC)，使用逆相層析管柱及梯度沖提法分離出各種醛類之 DNP 衍生物，用紫外光偵測器在 365 nm 之波長測其吸收強度，以求得水樣中甲醛、乙醛和丙醛之濃度。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水及放流水中甲醛、乙醛和丙醛之檢測，方法偵測極限如[表一](#)。

三、干擾

- (一) 本方法之干擾可能來自於溶劑、試劑、玻璃器皿、塑膠器皿，及其他處理過程所接觸器具之污染。這些干擾可能會產生假峰或基線偏高。因此，必須以試劑水進行系統空白試驗，以確定在此分析條件下，所用的物質及器具均未受污染。
- (二) 玻璃器皿必須徹底地清洗以避免干擾。使用後之玻璃器皿應儘快以最終使用之溶劑潤濕，接著用熱水泡清潔劑清洗，然後以自來水和試劑水淋洗。玻璃器皿晾乾後，放在烘箱內烘乾 (注意：量瓶不可加熱)。亦可用丙酮徹底淋洗玻璃器皿

以取代加熱法。玻璃器皿乾燥及冷卻後，密封其開口並 放置於乾淨的環境中。儲存時應將玻璃器皿倒置或用鋁箔紙覆蓋於其上，以防止灰塵或其他污染物的累積。

- (三) 使用殘量分析級或高純度的試劑及溶劑可將干擾程度減至最小，必要時應使用蒸餾及再結晶等方法純化之。
- (四) 使用高效能液相層析儀分析高濃度樣品後，緊接著分析另一低濃度樣品時，可能會造成干擾。因此，於前後樣品分析之間應以乙腈清洗注射器針頭。必要時可於分析高濃度樣品後注射一針或數針乙腈，以證實針頭未殘留污染物。
- (五) 基質較複雜之放流水，若用濾膜過濾二次，仍有阻塞管柱情形發生，可用正己烷或異辛烷萃出 DNP 衍生物，再進行分析，但須確定其回收率在管制 範圍之內。
- (六) 水樣中污染物之極性若與待測物類似，則可能造成干擾，其干擾程度依水樣來源之不同而改變。因此，必要時應使用質譜儀或不同靜相的層析管柱 對分析結果予以再確認。

四、設備

- (一) 採樣瓶：棕色玻璃材質，容積為 1 L，附螺旋瓶蓋，其內襯為鐵氟龍墊片。
- (二) 樣品瓶：棕色硼矽玻璃材質，容積為 10 mL 及 100 mL，附螺旋瓶蓋，其內襯為鐵氟龍墊片。
- (三) 微量注射器：容積為 10、25 或 100 μ L 之 HPLC 用微量注射針或自動注射器。
- (四) 定量瓶：棕色硼矽玻璃材質，容積為 10 及 100 mL。
- (五) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。
- (六) 烘箱或高溫爐：可控溫至 450°C。
- (七) 水樣過濾裝置：容積 250 mL 之抽氣過濾裝置，使用直徑 13 mm 且孔徑為 0.2 μ m 之聚酯 (polyester) 或耐龍 (Nylon) 濾片，或性質相當者。
- (八) C₁₈淨化管柱：填充 4 mL (約 2 g) 之乾淨 C₁₈ (40 μ m) 於墊有乾淨濾片 PE 材質 (20 μ m 孔徑) 之淨化用玻璃管柱 (7 cm 長 × 1.5 cm 內徑) 內。註：C₁₈和 PE 濾片，可用丙酮 + 正己烷 (1+1) 為溶劑，以索氏萃取法流洗 18 小時

(九) 氦氣或氮氣：純度 99.99 %。

(十) 排煙櫃。

(十一) 高效能液相層析儀 (HPLC)

1. 20 μ L 樣品迴路，在 365 nm 測定之紫外光偵測器，可梯度沖提之泵。

2. 層析用積分儀，記錄器或電腦。

3. 層析管柱 (或同級品)：

分析管柱：Rainin Microsorb - MVC₁₈ 逆相管柱，25 cm (長) \times 4.6 mm (內徑) \times 5 μ m (粒徑)。

保護管柱：Upchurch Scientific Perisorb RP - 18，20 mm \times 40 mm I.D.。

建議之操作條件：

時間	溶液組成(%)		沖提	流速
(min)	氟甲烷	水		(mL / min)
0-23	55	45	等位	0.9
-53	100	0	梯度	1.5
-63	100	0	等位	1.5
-65	55	45	梯度	0.9

圖一為 4 ppm 甲醛、乙醛及丙醛 DNP 衍生物之層析圖。

五、試劑

(一) 試劑水：指水中所含待測物之量低於 2 倍方法偵測極限。可將自來水流經 1 磅活性碳以去除水中有機物，再於水溫保持在 90 $^{\circ}$ C，持續 1 小時，通入不含有機物之惰性氣體以產生氣泡於水中以製備。亦可使用純水製造系統製備之待測物含量低於 2 倍方法偵測極限之去離子水或礦質水。

(二) 乙腈：HPLC 級。使用前通入氦氣以除去氣泡。

(三) 過氯酸(perchloric acid)溶液，2 M：置放 28.71 g 之 70 % 過氯酸至 100 mL 量瓶中，再以試劑水定容至標線。

(四) 衍生化試劑 DNPH：置放 0.5 g 之 DNPH 於 100 mL 量瓶中，再以乙腈定容至標線，以製備衍生化試劑。DNPH 使用前可依下步驟予以純化：以 100 mL 正己烷+二氯甲烷（70 + 30）萃取 2 g 之 DNPH 2 次，以乙腈再結晶，再用氮氣吹乾。

(五) 氯化鈉：分析試藥級。

(六) 標準溶液：

1. 儲備標準溶液，1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ：溶解 0.0100 g 標準品級之甲醛、乙醛及丙醛之 DNP 衍生物標準品於適量乙腈中，定容至 10 mL。若標準品之純度大於或等於 96%，則可由稱取之標準品重量直接計算儲備標準溶液之濃度，而不須考慮因純度不足 100% 所造成之誤差。將儲備標準溶液移至棕色樣品瓶中，置於暗處貯存。本溶液之保存期限為 6 個月，此期間若其與品管樣品之比較結果顯示有問題或遭受污染時，即應重新配製；亦可使用濃度已經確認之市售各種濃度標準溶液。

2. 中間標準溶液：精取各種儲備標準溶液 0.10 mL 分別置於 10 mL 量瓶中，以乙腈稀釋至標線，於 4 °C 暗處貯存，本溶液之保存期限為 3 個月，此期間若其與品管樣品之比較結果顯示有問題或遭受污染時，即應重新配製；亦可使用濃度已經確認之市售各種濃度標準溶液。

3. 檢量標準溶液：精取適當體積之中間標準溶液，置於 10 mL 量瓶中，以乙腈稀釋成至少 5 種不同濃度之檢量標準溶液。

六、採樣與保存

以清潔玻璃採樣瓶，採集約 1 L 之水樣（採樣瓶不得以擬採集之水預洗），於 4 °C 暗處保存。若水樣有餘氯存在時，於每升水樣中加入 100 mg 氯化銨，樣品應於 2 日內（地下水應於 24 小時內）完成衍生和萃取，萃取液須於 7 日內完成所有分析。

七、步驟

(一) 檢量線製備

配合樣品中待測物之濃度，製備至少 5 種不同濃度之檢量溶液，以製備檢量線，最低濃度須接近但稍高於表一中之方法偵測極限，其餘濃度則須涵蓋樣品中待測物之濃度。

(二) 水樣分析

- 1.將 5 mL 試劑水置於水樣過濾裝置內，使試劑水通過濾片將之潤濕。
- 2.經測試證實不漏之後，將約 200 mL 水樣置於過濾器內，使通過濾片，收集過濾水樣備用。註：飲用水可省略此過濾步驟。
- 3.精取 1.20 mL 之衍生化試劑和 2 滴之 2 M 過氯酸溶液於 100 mL 定量瓶中。
- 4.加入過濾水樣至約 95 mL，以 6 M 之鹽酸或氫氧化鈉調整 pH 至 3.0 ± 0.1 左右，繼續加過濾水樣至 100 mL；若用較少量之樣品體積，則加試劑水至 100 mL，水樣體積為 V_s 。
- 5.將樣品瓶加蓋，輕輕搖動後，置於 4 °C 冰箱中反應 2 小時。
- 6.將填充有約 2 g C_{18} 之玻璃淨化管柱於固相萃取真空裝置，以 10 mL 乙腈沖洗管柱。
- 7.取七(二)3、中之樣品瓶，加入 3 g 食鹽。
- 8.將瓶中溶液，以 3 至 5 mL/min 速率沖洗管柱，在溶液流出管柱後，繼續抽真空 10 分鐘，捨棄流洗液。
- 9.以 9 mL 乙腈沖洗管柱，收集流洗液於 10 mL 量瓶中，以乙腈定容至標線。
- 10.依設備四、(十一)所述儀器分析條件，以注射針或自動注射器注入前述檢量標準溶液，記錄代表性波峰之滯留時間與面積，與檢量溶液之層析圖相比較，以定性試樣中是否含有待測物，並由檢量線求得試樣中甲醛、乙醛和丙醛 DNP 衍生物之含量。
- 11.若波峰面積超過檢量線之線性範圍時，可使用較少量之樣品體積，再依七(二)4 之步驟繼續操作；或是以乙腈稀釋七(二)9 之最後收集的流洗液，再繼續操作。
- 12.當無法確認待測物時，可使用質譜儀或其他層析管柱再確認之。

八、結果處理

由檢量線求得甲醛、乙醛和丙醛 DNP 衍生物之濃度 A ($\mu\text{g}/\text{mL}$)，依下式計算水樣中體積為 V_s (通常為 100 mL) 之甲醛、乙醛和丙醛之濃度：

$$\text{水樣中甲醛、乙醛和丙醛之濃度 } (\mu\text{g}/\text{mL}) = A \times \frac{10}{V_s} \times \text{CF}$$

CF：從衍生物濃度換算為醛化合物濃度之校正因子，甲醛為 0.143，乙醛為 0.196，丙醛為 0.247。

九、品質管制

- (一) 檢量線：檢量線之相關係數不得小於 0.995，確認誤差不得大於 20%。
- (二) 空白分析：每 10 個或每批樣品(當該批樣品少於 10 個時)至少執行一次空白分析，空白分析值應小於方法偵測極限之二倍。
- (三) 重覆分析：每 10 個或每批樣品至少執行一次重覆分析，其差異百分比應在管制圖可接受範圍內。
- (四) 查核樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行一次查核樣品分析，其回收率應在管制圖可接受範圍內。
- (五) 添加標準品分析：每 10 個或每批樣品至少執行一次添加標準分析，其回收率應在管制圖可接受範圍內。

十、精密度及準確度

分析不同類別水樣添加標準品所得之精密度與準確度如表三。

十一、參考資料

- (一) 凌永健，1996，水中有機醛及嘉磷塞檢測方法之驗證報告，EPA - 85 - E3S3 - 09 - 04，行政院環境保護署環境檢驗所，台北。

- (二) U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring Systems Laboratory. 1992. Determination of Carbonyl Compounds in Drinking Water by Dinitrophenylhydrazine Derivatization and High Performance Liquid Chromatography, Method 554, Cincinnati, Ohio, U.S.A.
- (三) 吳家誠，1994，水中鄰苯二甲酸酯類 (PAEs) 和醛類檢驗方法之研究報告，EPA - 83 - E3S3 - 09 - 02，行政院環境保護署環境檢驗所，台北。
- (四) K. Fung and D. Grosjean. 1981, Determination of Nanogram Amounts of Carbonyls as 2,4 - Dinitro Phenylhydrazones by High Performance Liquid Chromatography, Anal. Chem., 53, 168 - 171.
- (五) F. Van Hoof, A. Wittocx, E. Van Buggenhout and J. Janssens, 1985, Determination of Aliphatic Aldehydes in Waters by High Performance Liquid Chromatography, Anal. Chin. Acta., 169, 419 - 424.

表一 甲醛、乙醛及丙醛之方法偵測極限 ($\mu\text{g/L}$)

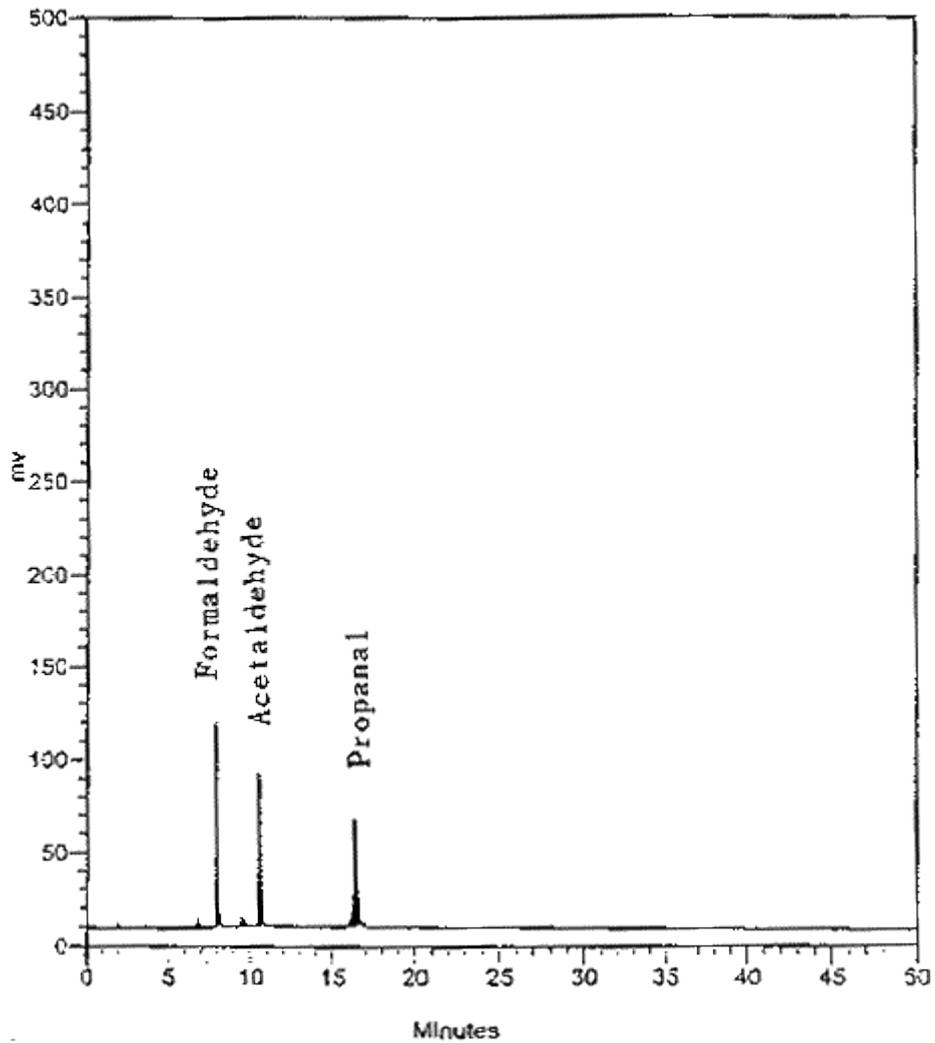
待測物	方法偵測極限 ($\mu\text{g/L}$)		
	試劑水	去氯自來水	放流水
甲醛	11.9 ^a	24.4	407
乙醛	2.6	9.8	314
丙醛	3.4	6.2	340

a 選用適當之礦質水做為試劑水，可降低至 $3.2 \mu\text{g/L}$

表二 分析不同類別水樣添加標準品之精密度與準確度

水樣	待測物	水樣濃度	添加濃度	回收率±標準	分析
----	-----	------	------	--------	----

		$\mu\text{g}/\text{mL}$	$\mu\text{g}/\text{mL}$	偏差 %	次數
試劑水	甲醛	ND	0.2	115 ± 5	3
	乙醛	ND	0.2	93 ± 5	3
	丙醛	ND	0.2	82 ± 8	3
放流水	甲醛	ND	2.0	113 ± 2	3
	乙醛	ND	2.0	52 ± 3	3
	丙醛	ND	2.0	47 ± 3	3



圖一 4 ppm 甲醛、乙醛及丙醛 DNP 衍生物之層析圖

