

毒性化學物質中醛類檢測方法—氣相層析質譜儀法

中華民國97年8月25日環署檢字第0970064899A號公告

自中華民國97年12月15日起實施

NIEA T707.20B

一、方法概要

本方法係針對液態或固態的「毒性化學物質」或「毒性有害事業廢棄物」(註1)，以試劑水將樣品溶解或稀釋，將所得之溶液中之甲醛(Formaldehyde)、乙醛(Acetaldehyde)及丁醛(Butyraldehyde)以2,4-硝基苯肼(2,4-dinitrophenylhydrazine, DNPH)衍生化再經C₁₈管柱萃取及濃縮後，以氣相層析質譜儀(GC/MS)分析檢測衍生化產物定性確認後，定量樣品中含有的甲醛、乙醛及丁醛成分。

二、適用範圍

本方法適用於毒性化學物質或毒性有害事業廢棄物樣品中所含可溶於試劑水中之甲醛、乙醛及丁醛之檢測。(參見表一)

三、干擾

- (一) 試藥、溶劑或玻璃器皿所含之雜質，可能污染並干擾分析結果，為確保試藥或溶劑之適用性，必須執行空白試驗。玻璃器皿使用完畢，應立即以最後使用之溶劑淋洗，然後以清潔劑清洗，以水沖洗，繼之以去離子蒸餾水淋洗、晾乾，再以二氯甲烷淋洗，晾乾後以鋁箔紙封口，放置於乾淨地點，避免污染。
- (二) 處理分析數據時，必須對空白樣品、真實樣品及重複樣品分析所得之原始數據仔細評估，確認樣品在前處理過程中，並未遭到污染，若發現可能有污染的情況，必須執行修正措施以解決污染的問題。
- (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) 樣品中之干擾物隨來源之不同而異。若被溶解或稀釋後的樣品，因干擾而無法分析時，樣品溶液需先進行淨化。方法可參考「矽酸鎂淨化法 NIEA M182」或其他公告方法淨化之。
- (五) 當低濃度樣品緊接在高濃度樣品之後分析時，可能會有殘留污染的現象發生，因此在高濃度樣品分析完成時，必須分析一溶劑空白，確認無殘留污染的情況。

四、設備及材料

(一) 氣相層析儀/質譜偵測器 (GC/MS) 系統

1. 氣相層析儀：具昇溫程式系統及電子流量控制裝置。
2. 層析管柱：DB-17HT (J&W, USA)，30 m (長) × 0.25 mm ID (內徑)，膜厚度 0.15 μm 的毛細管柱或同級品。
3. 質譜儀：具每秒掃瞄 35 至 800 amu 及使用 70 電子伏特能量撞擊的質譜儀，建議使用 Decafluorotriphenyl Phosphine (DFTPP) 作為質譜儀校正標準溶液，注入質譜儀後可產生符合表二之質量強度規範。
4. 數據處理系統：應有檢測數據處理及定量的軟體，並附有 USEPA/NIST 的圖譜資料庫或類似資料庫比對。

(二) 氦氣 (He)：純度為 99.999% 以上，並需使用去水及去氧裝置淨化。

(三) C₁₈ 淨化管柱：填充 4 mL (約 2 g) 之乾淨 C₁₈ (40 μm) 於墊有乾淨濾片 PE 材質 (20 μm 孔徑) 之淨化用玻璃管柱 (7 cm 長 × 1.5 cm 內徑) 內，或市售 C₁₈ 萃取濃縮管柱。

(四) 微量注射針：5 μL，10 μL。

(五) 定量瓶：5 mL，10 mL，100 mL，附磨砂瓶塞。

(六) 三角瓶：250 mL，附螺旋蓋或磨砂瓶蓋。

(七) 樣品瓶：2 mL 夾蓋 (或螺旋蓋) 玻璃瓶。

(八) 分析天平：可精秤至 0.0001 g。

五、試劑

(一) 不含有機物試劑水。

(二) 乙腈 (Acetonitrile; CH₃CN)：殘量級或同級品。

(三) 過氯酸 (Perchloric acid; HClO₄) 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：秤取 0.5 g 純度 97% 以上之 2,4-硝基苯肼 (2,4-dinitrophenylhydrazine, DNPH) 於 10 mL 量瓶中，以乙腈定容至標線，於 4°C 下冷藏儲存於棕色密封瓶中。

(五) 甲醛-DNPH：分析級試藥。

(六) 乙醛-DNPH：分析級試藥。

(七) 丁醛-DNPH：分析級試藥。

(八) 氯化鈉：分析試藥級。

(九) 標準溶液配製：

1. 儲備標準溶液：溶解適量標準品級之甲醛、乙醛及丁醛之 DNPH 衍生物標準品於乙腈中，用乙腈定容至 10 mL。若標準品純度大於或等於 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。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。本方法分析建議儲備標準溶液濃度為 50,000 $\mu\text{g/mL}$ 。
2. 中間標準溶液：精取各種儲備標準溶液 1.0 mL 分別置於 10 mL 量瓶中，以乙腈稀釋至標線，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，以乙腈稀釋成至少 5 種不同濃度之檢量標準溶液並添加適量內標準品。本方法分析建議檢量線濃度範圍為濃度介於 10 至 5,000 $\mu\text{g/mL}$ 之間。

(十) 內標準溶液：購買或配製含 Phenanthrene- d_{10} 及 Chrysene- d_{12} 2 個化合物的內標準溶液，其濃度應在 2,000 至 4,000 $\mu\text{g/mL}$ 之間。在標準品、真實樣品、空白樣品及品管樣品的製備溶液中添加適量的內標準品，使每個內標準品的注入量為 40 ng，使用較靈敏儀器則可降低注入量。

(十一) 質譜儀校正標準溶液：配製 5 至 50 $\mu\text{g/mL}$ 的 DFTPP 溶液，使用較靈敏儀器則可降低濃度。

(十二) 上述所有以有機溶劑配製之標準溶液，均應保存於附鐵氟龍墊片螺旋蓋棕色瓶中，儲存於 -10°C 至 -20°C 下，並防止光線照射，同時定期查核其濃度之變化情況。

六、採樣及保存

(一) 參照「毒性化學物質中有機化合物檢測方法—樣品製備法 NIEA

T704」。

(二) 樣品保存：採樣完成後，樣品應於 4°C 下保存，衍生化後之樣品須於 7 日內完成所有分析。

七、步驟 (註 2)

(一) 建議層析質譜儀條件如下：

1. 烘箱起始溫度：40°C 維持 3 分鐘
2. 烘箱升溫過程：每分鐘以 15°C 升溫到 310°C 維持 10 分鐘。
3. 注入口溫度：280°C。
4. 傳輸管溫度：300°C。
5. 氣體及流速：高純度氮氣每分鐘 1 mL。
6. 分流比率：1 比 10。
7. 分流時間：注射 0.6 分鐘後開始分流。
8. 進樣量：以自動進樣器抽取 1μL 樣品分析。
9. 離子化方式：70 eV 電子撞擊法。
10. 質譜掃瞄範圍：45 至 450 amu。
11. 掃瞄速率：大約每秒 1 次。

(二) 績效測試及建立檢量線

1. DFTPP 績效測試：適當調整層析質譜儀各項參數，經微量注射器注射 50 ng DFTPP，使用較靈敏儀器可降低注射量，所得質譜必需符合表二規範，才能進行檢量線的建立及樣品分析工作。在分析樣品過程中，每隔 12 小時至少須執行此步驟一次。
2. 確認質譜儀調整校正合乎要求後，將製作檢量線的不同濃度標準溶液，注入氣相層析質譜儀分析。
3. 分析完成後，依照表三，所列化合物定量離子及其對應內標準品，以下列公式計算各化合物，在五種不同濃度中的感應因子 (Response factor, RF)。

$$RF = \frac{A_x \times C_{is}}{A_{is} \times C_x}$$

其中

A_x ：化合物定量離子尖峰面積

A_{is} ：對應之內標準品定量離子尖峰面積

C_x ：化合物在測定樣品溶液中的濃度 ($\mu\text{g/mL}$)

C_{is} ：內標準品在測定樣品溶液中的濃度 ($\mu\text{g/mL}$)

由上述求得之 RF 再算出每一化合物的平均感應因子 (\overline{RF})、RF 值標準偏差 (SD) 及相對標準偏差 (RSD%)，其計算如下：

$$\overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n}$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - \overline{RF})^2}{n-1}}$$

$$RSD\% = (SD/\overline{RF}) \times 100\%$$

RSD% 必須 $\leq 20\%$ ，才能視為一有效檢量線。如果無法達到上述需求，則應檢查氣相層析質譜儀，找出問題來源，作適當修正後，重新建立檢量線，直到符合要求為止。

4. 檢量線製備完成即應以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準溶液或獨立配製之標準溶液，進行分析確認，其分析結果相對誤差值應在 20% 以內。

(三) 檢量線之續用性

確認 DFTPP 質譜符合要求後，即可查核分析系統及檢量線的續用性，其方法是將檢量線中間濃度標準品注入氣相層析質譜儀，以上述方法計算待測化合物的感應因子 (RF)，再以下列公式計算其相對誤差值。

$$\text{相對誤差值}\% = ((RF - \overline{RF}) / \overline{RF}) \times 100\%$$

其中

\overline{RF} 為化合物在檢量線建立時的平均感應因子。

RF 為化合物在查核分析時的感應因子。

(四) 樣品前處理

1. 精取 1.2 mL 衍生化試劑和 2 滴 2 M 過氯酸溶液於 100 mL 定量瓶中。
2. 取適當體積 (W) 參照「毒性化學物質中有機化合物檢測方法—樣品製備法(NIEA T704)」製備樣品，必要時可以試劑水適當稀釋，以 6 M 之鹽酸或氫氧化鈉調整 pH 至 3.0 ± 0.1 ，樣品定容至體積 V，然後再由定容後之溶液中取適當體積 (V_1)，加入定量瓶中，進行衍生化反應。
3. 將定量瓶加蓋，輕輕搖動後，置於 4°C 冰箱中反應 2 小時。
4. 將填充約 2 g C_{18} 之萃取濃縮管柱置於固相萃取真空裝置，以 10 mL 乙腈沖洗管柱。
5. 取 3、中之定量瓶，加入 3 g 氯化鈉並搖盪，混和均勻。
6. 將定量瓶中溶液，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。
7. 以 9 mL 乙腈 (速率 3 至 5 mL/min) 沖洗管柱，收集流洗液以乙腈定容 (V_2)。

(五) 氣相層析質譜儀樣品分析

1. 分析樣品前，先將樣品回復至室溫，加入適量內標準品，至 1 mL (或適當量) 萃取液中，使樣品和檢量線標準品中內標準品維持相同約為 40 $\mu\text{g/mL}$ 。(甲醛-DNPH 和乙醛-DNPH 以 phenanthrene- d_{10} 做為內標準品，丁醛-DNPH 衍生物以 chrysene- d_{12} 做為內標準品。)
2. 使用與檢量線建立時，相同的儀器條件，分析樣品，建議由大稀釋倍數樣品先分析。
3. 以上述的方法來定性及計算待測物的濃度，如果樣品製備溶液中待測物濃度超出檢量線範圍，則必須將樣品稀釋，通常樣品中待測物之濃度應於檢量線最高濃度之 20% 至 80% 間之濃度為適當。

八、結果處理

(一) 定性分析

樣品中待測物的認定可經由比較其相對滯留時間和質譜後確認。標準質譜應該以使用者的質譜儀掃瞄而得，或是從檢量線標準品的分析取得，以作為樣品定性的依據，圖一、圖二及圖三為單一實驗室對甲、乙及丁醛類標準品所作之總離子層析圖。樣品中待測物確認的取捨標準如下：

1. 樣品中待測物的相對滯留時間 (Relative retention time, RRT) 必須在標準品 RRT 的 ± 0.06 單位之內，滯留時間則應以 12 小時內和樣品分析同一批次的檢量線查核分析為基準來比較。若樣品中有干擾物質存在，以致無法由總離子層析圖中得到待測物正確的滯留時間時，必須以待測物質中較為特殊的質量數，作一離子層析圖譜，並由其中得出該待測物的滯留時間。相對滯留時間的計算方式如下：

$$RRT = \frac{RT_x}{RT_{is}}$$

其中

RT_x : 待測物滯留時間

RT_{is} : 相對應內標準品滯留時間

2. 待測物在標準質譜中相對強度大於 10% 的所有離子必須存在於樣品的質譜。
3. 上述 2. 中離子的相對強度必須介於待測物標準質譜的 $\pm 20\%$ 之間。

(二) 定量分析

1. 當待測物定性確認後，該化合物必須依據其定量離子層析圖，以內標準品校正法進行定量。
2. 計算樣品中每一個待測物濃度 (C) 如下：

$$C(\%) = \frac{A_s \times C_{is} \times V \times D_f}{A_{is} \times RF \times W \times 10^6} \times CF \times 100\% \times \frac{V_2}{V_1}$$

其中

A_s = 待測物之定量離子尖峰面積

C_{is} = 注入內標準品濃度 ($\mu\text{g/mL}$)

V = 樣品定容體積 (mL)。

V_1 = 取出進行衍生化之樣品體積 (mL)。

V_2 = 衍生化後定容體積 (mL)。

A_{is} = 內標準品的定量離子尖峰面積。

D_f = 稀釋倍數。

\overline{RF} = 待測物的平均感應因子

W = 樣品取樣量 (g)

CF = 校正因子；甲醛、乙醛及丁醛因於衍生後分析，故使用
甲醛-DNPH、乙醛-DNPH 和丁醛-DNPH 之特性離子定
性與定量，再由衍生物濃度換算為醛化合物濃度，甲醛
之校正因子為 0.143，乙醛之校正因子為 0.196，丁醛為
0.286。

九、品質管制

- (一) 進行任何樣品分析步驟前，分析人員須進行試劑空白分析，以確認所有玻璃器皿及試劑中無干擾。執行每批樣品分析時，須同時進行一空白樣品分析，以確認分析過程中未遭受其他污染。空白樣品必須經過與真實樣品相同的所有前處理及分析步驟。
- (二) 檢量線至少包含 5 個不同濃度標準液。感應因子之相對標準偏差 (RSD%) 應小於或等於 20%。
- (三) 每 12 小時，必須以中間濃度標準溶液查核檢量線，若其相對誤差值在 $\pm 20\%$ 以內，則可使用原檢量線分析，若超過 $\pm 20\%$ ，則應重新製備檢量線。
- (四) 空白樣品分析值，應小於檢量線最低點濃度之 1/10。
- (五) 每批樣品 (至多 20 個樣品) 分析時，必須執行一個空白樣品分析及一個重複樣品分析。
- (六) 品管樣品之回收率應介於 90% 至 110% 之間。

十、精密度及準確度

表四為單一實驗室，以甲醛-DNPH 及乙醛-DNPH 樣品進行測試，所得的準確度及精密度資料。

十一、參考資料

- (一) 「研訂毒性化學物質中有機物質前處理方法及有機物質檢測方法」，EPA-95-1401-02-02，行政院環境保護署環境檢驗所，中華

民國 95 年 12 月。

- (二)「研訂毒性化學物質中有機物質前處理方法及有機物質檢測方法(第二年)」, EPA-96-1401-02-01, 行政院環境保護署環境檢驗所, 中華民國 96 年 12 月。
- (三)「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, 中華民國 85 年 6 月。
- (四)「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, 中華民國 83 年 6 月。
- (五)行政院環境保護署, 事業廢棄物檢測方法總則 NIEA R101.00C, 中華民國 88 年 2 月。
- (六)行政院環境保護署, 事業廢棄物採樣方法 NIEA R118.02B, 中華民國 94 年 5 月。
- (七)行政院環境保護署, 矽酸鎂淨化法 NIEA M182.00C, 中華民國 91 年 3 月。
- (八)行政院環境保護署, 毒性化學物質中有機化合物檢測方法—樣品製備法 NIEA T704.20B, 中華民國 97 年 2 月。
- (九)行政院環境保護署, 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 NIEA W782.50B, 中華民國 86 年 2 月。
- (十) USEPA, Method 554, Determination of Carbonyl Compounds in Drinking Water by Dinitrophenylhydrazine Derivatization and High Performance Liquid Chromatography, August 1992.
- (十一) USEPA, NERL Method 556, Determination of Carbonyl Compounds in Drinking Water by Pentafluorobenzylhydroxylamine Derivatization and Capillary Gas Chromatography with Electron Capture Detection, 1998.
- (十二) USEPA, SW-846, Method 3580A, Waste Dilution, July 1992.
- (十三) USEPA, SW-846, Method 3620C, Florisil Cleanup, February 2007.
- (十四) USEPA, SW-846, Method 3500C, Organic Extraction and Sample Preparation, February 2007.
- (十五) USEPA, SW-846, Method 3640A, Gel Permeation Cleanup, September 1994.

註1：本方法所稱之『毒性化學物質』或『毒性有害事業廢棄物』，係環保法規所定義之法規名稱。

註2：執行本方法，應於抽氣櫃內操作。

註3：本方法所產生之廢液均為有機溶劑，請依各實驗室之規定處理。

表一 本方法適用之有機化合物及適當溶劑參考表

毒性化學物質 列管編號	CAS No	中文名稱	英文名稱	溶劑種類
066-01	50-00-0	甲醛	Formaldehyde	試劑水
104-01	75-07-0	乙醛	Acetaldehyde	試劑水
108-01	123-72-8	丁醛	Butyraldehyde	試劑水

表二 DFTPP 質量強度要求標準

質量	強度標準
51	質量 198 的 30~60%
68	小於質量 69 的 2%
70	小於質量 69 的 2%
127	質量 198 的 40~60%
197	小於質量 198 的 1%
198	最大尖峰，100%相對強度
199	質量 198 的 5~9%
275	質量 198 的 10~30%
365	大於質量 198 的 1%
441	存在但小於質量 443
442	大於質量 198 的 40%
443	質量 442 的 17~23%

表三 甲醛-DNPH、乙醛-DNPH 及丁醛-DNPH 及內標準對應之特性離子

化合物名稱	主要離子	次要離子 1 強度 (%)	次要離子 2 強度 (%)	次要離子 3 強度 (%)
phenanthrene-d ₁₀ (I.S.)	188	94	80	-
甲醛-DNPH	79	63	78	51
乙醛-DNPH	79	78	77	51
chrysene-d ₁₂ (I.S.)	240	120	236	-
丁醛-DNPH	55	79	41	78

表四 單一實驗室測試甲醛-DNPH 與乙醛-DNPH 之準確度與精密度^(註)

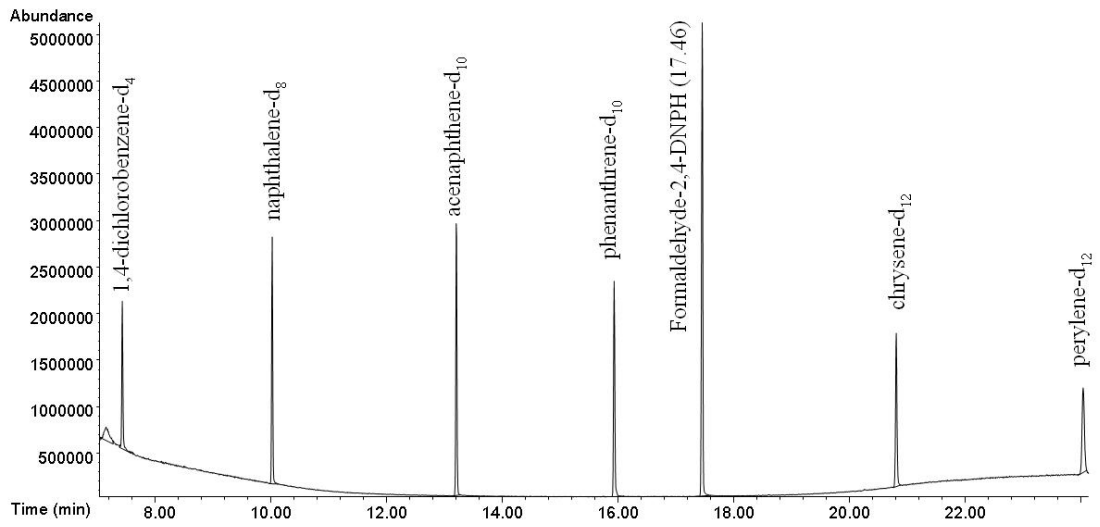
化合物	添加濃度	添加濃度	添加濃度
甲醛-DNPH	10 µg/mL	100 µg/mL	250 µg/mL
平均值 (µg/mL)	9.52	98.56	251.12
標準差 (µg/mL)	0.17	1.8	3.75
準確度 ^A	95.2% ± 3.6%	98.6% ± 3.7%	100.4% ± 3.0%
精密度 ^B	3.6%	3.7%	3.0%
乙醛-DNPH	10 µg/mL	100 µg/mL	250 µg/mL
平均值 (µg/mL)	9.69	97.62	251.69
標準差 (µg/mL)	0.15	1.87	4.19
準確度 ^A	96.9% ± 3.1%	98.6% ± 3.8%	96.4% ± 3.3%
精密度 ^B	3.1%	3.8%	3.3%

註：平均值、標準差、精密度及準確度均為 7 次重複試驗之結果。

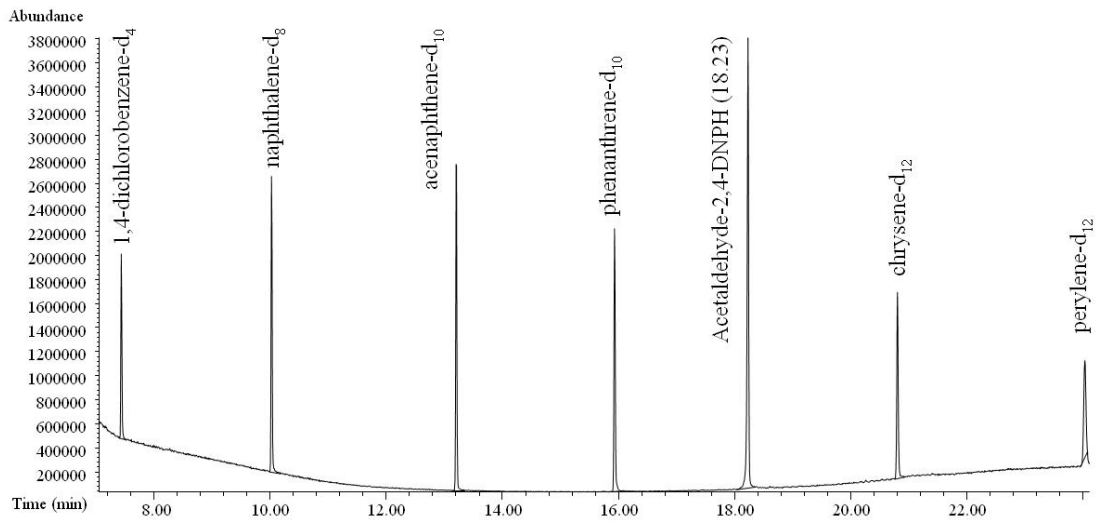
準確度及精密度之計算公式如下所示。

$$A: \text{準確度 \%} = \frac{\text{平均值}}{\text{實際配製濃度}} \times 100\% \pm \frac{2 \times \text{標準差}}{\text{平均值}} \times 100\%$$

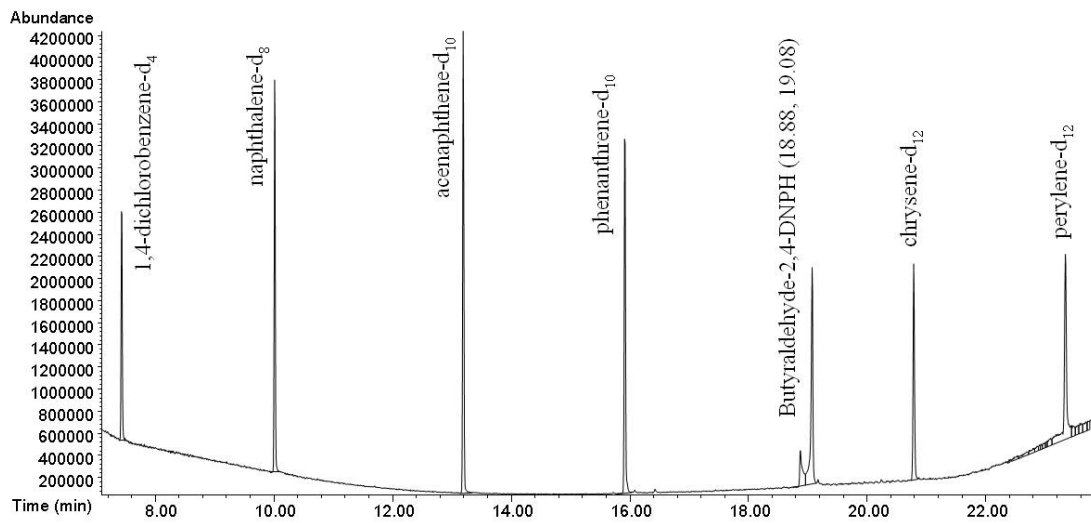
$$B: \text{精密度 \%} = \frac{2 \times \text{標準差}}{\text{平均值}} \times 100\%$$



圖一 採自工業用原料甲醛稀釋 1000 倍以 DNPH 衍生後分析之總離子層析圖



圖二 採自工業用原料乙醛稀釋 5000 倍以 DNPH 衍生後分析之總離子層析圖



圖三 以標準品添加於基質（試劑水）稀釋 5000 倍之丁醛以 DNPH 衍生後分析方式進行試驗之總離子層析圖