

行政院勞工委員會採樣分析參考方法

CLA5040第三丁醇

tert-Butyl alcohol

容許濃度

參考資料：NIOSH 1400(8/15/1994)[1]

勞委會：100ppm[2]

OSHA：100ppm

分子式： $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ； $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

NIOSH：100ppm；150ppm STEL

ACGIH：150ppm

分子量：74.12

(1ppm=3.03mg/m³)

基本物性：

別名：2-methyl-2-propanol, trimethyl carbinol

液態：密度0.786 g/mL @20°C

CAS No.：75-65-0

沸點：82.4°C

熔點：25.6°C

蒸氣壓：4.1kPa(31mmHg) @20°C

RTECS No.：EO 1925000

採	樣	分	析
採樣介質：活性碳管(100mg/50mg)		方 法：GC/FID(HP 5890)	
流 率：10~200mL/min		分 析 物：第三丁醇	
採樣體積：最小：0.5L[1]		脫 附：1mL CS ₂ (含5%2-butanol之助脫附劑)，放置30分鐘以上	
		注 射 量：1μL	
樣品運送：例行性		儀器分析條件：	
樣品穩定性：15天，4°C冷藏		溫度—注入口：200°C	
現場空白樣品：每批樣品數的10%，至少需二個以上。		—偵檢器：250°C	
		—管柱：40°C $\xrightarrow{10^\circ\text{C/min}}$ 90°C	
		(7min) (5min)	
準 確 度[1]		載流氣體：氮氣，14mL/min	
範 圍：165~600mg/m ³		管 柱：fused silica WCOT DB-WAX	
偏 差：不顯著		30m× 0.53mm ID, 1μm	
總變異係數(CV _T)：7.5%		標準樣品：分析物溶於內含助脫附劑之CS ₂ 溶液1mL中	
準 確 度：± 14%		檢量線範圍：0.04~0.60mg/mL	
		可量化最低濃度：0.04mg/mL	
		分析變異係數(CV _a)：1.5%	

適用範圍：此方法利用採樣吸附和藉著GC分析條件的設定可同時測二種或二種以上的分析物。

干 擾[1]：高濕度會減低採樣體積。本方法亦可用其它的管柱，如不銹鋼管3m× 3mm ID，填充10%FFAP on Chromosorb W-AW；或其餘管柱若有相等或更佳的解析度（如毛細管柱）亦可使用。在採樣時活性碳管中，不易揮發的物質可能取代較易揮發物質致使採樣易發生偏差。

安全衛生注意事項：第三丁醇及CS₂均屬第3類危害化學物質，為易燃液體，會刺激眼睛、皮膚、呼吸系統。CS₂亦為第6類危害物質，應置於陰涼且通風良好處，並遠離火源；使用操作時應配戴護目鏡、口罩及手套，並於通風良好的煙櫃中進行。

註：本方法有標出參考文獻處，指內容係直接引用該文獻。

1. 試藥

1.1 脫附劑：CS₂(層析級)，內含5%(v/v)2-butanol之助脫附劑。

1.2 分析物：第三丁醇(分析級)。

1.3 氮氣。

1.4 氫氣。

1.5 經過濾之空氣。

2. 設備

2.1 採集設備：活性碳管(100mg/50mg)，見通則之採集介質。

2.2 個人採樣泵：流率約10~200 mL/min。

2.3 氣相層析儀：備有火焰離子化偵檢器(FID)、積分器以及管柱。

2.4 2mL玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯(PTFE)內襯的蓋子。

2.5 1mL的吸管和吸球。

2.6 5、10、25、100 μ L之注射針筒。

2.7 10mL量瓶。

3. 採樣

3.1 個人採樣泵連結活性碳管，進行流率校正，見通則之採樣。

3.2 以正確且已知的流率，採集空氣。採樣泵流率為10~200 mL/min，應採集的空氣體積約0.5~8 L。

3.3 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜(parafilm)加封後運送。

4. 脫附效率測定及樣品脫附

4.1 脫附效率測定

4.1.1 見通則之脫附效率。

4.1.2 將活性碳管兩端切開，倒出後段的活性碳，丟棄之。

4.1.3 以微量注射器取適量的分析物，直接注入前段的活性碳上。添加量為0.08~0.31mg。

4.1.4 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜(parafilm)加封，冷藏靜置過夜。

4.1.5 以脫附劑脫附後，進行分析。

4.2 樣品脫附

4.2.1 打開活性碳管塑膠蓋，將斷口切開，使開口與管徑同大，前端之玻璃綿拿出丟棄，前段之活性碳倒入2mL的玻璃小瓶。取出分隔之聚甲醯胺甲酯(PU)泡綿，後段之活性碳倒入另一個2mL的玻璃小瓶。

4.2.2 每一玻璃小瓶中，加入脫附劑1mL，立即蓋上瓶蓋。

4.2.3 放置30分鐘，偶爾搖動。

5. 檢量線製作與品管

5.1 檢量線製作

5.1.1 見通則之檢量線製作與品管。

5.1.2 以注射針筒直接注入含有1mL脫附劑的玻璃小瓶中。所建立之檢量線濃度範圍約為0.04~0.60mg/mL。

(註：至少應配製5種不同濃度，以建立檢量線。)

5.1.3 將樣品標準溶液與試藥空白樣品一起分析。

5.1.4 以波峰面積(或高度)對分析的濃度，繪製檢量線。

5.2 品質管制

5.2.1 見通則之檢量線製作與品管。

6. 儀器分析

6.1 儀器分析條件

	條	件
儀器	GC/FID	
管柱	fused silica WCOT DB-WAX 30m× 0.53mm ID, 1 μ m	
流率		
空氣	400 mL/min	
氫氣	30 mL/min	
氮氣	14.0mL/min	
溫度		
注入口	200°C	
偵檢器	250°C	
管柱	40°C $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 90°C (7min) (5min)	

註：以HP5890為例，亦可使用其它廠牌同級之儀器，但分析條件需另訂之。

6.2 大約滯留時間

化 合 物	滯留時間(分鐘)
CS ₂	5.5
第三丁醇	8.6
*2丁醇	11.7

**2丁醇為助脫附劑。

6.3 脫附效率*

化合物	容許濃度 (ppm)	相當採樣體積 (L)	添加量 (mg/sample)	平均脫附 效率(%)	分析變異 係數CVa(%)
第三丁醇	100	0.5-2.0	0.08-0.31	99.1	1.5

* 採樣介質為SKC 226-01 Lot 120活性碳管(100mg/50mg)

6.4 注射樣品進入氣相層析儀，使用自動注射器或採用溶劑沖刷注射技術(solvent flush injection technique)——利用10 μ L之注射針筒先以溶劑(CS₂)沖刷數次，濕潤針管與活塞，取3 μ L溶劑後，吸入0.2 μ L空氣，以分開溶劑與樣品，針頭再浸入樣品中吸入1 μ L樣品後，在空氣中後退1.2 μ L，以減少針頭樣品蒸發之機會，檢視注射針筒之針管樣品佔0.9~1.1 μ L。

6.5 以電子積分器或其他適當方法計算面積(或高度)，分析結果自檢量線上求出。

7. 計算

$$C = \frac{(W_f - B_f + W_b - B_b) \times 10^3}{V}$$

C：空氣中有害物濃度(mg/m³)

V：採集氣體體積(L)

W_f：前段活性碳管所含分析物之質量(mg)

W_b：後段活性碳管所含分析物之質量(mg)

B_f：現場空白樣品前段的算術平均質量(mg)

B_b：現場空白樣品後段的算術平均質量(mg)

註：如(W_b) > (W_f/10)即表破出，樣品可能有損失。

8. 方法驗證

	測 試 1	測 試 2
儀 器	GC/FID(HP 5890)	GC/FID(HP 5890)
分析條件		
溫度		
注入口	200℃	200℃
偵檢器	250℃	250℃
管 柱	10℃ /min 40℃ $\longrightarrow$ 90℃ (7min) (5min)	10℃ /min 40℃ $\longrightarrow$ 90℃ (7min) (5min)
流率		
空氣	400mL/min	400mL/min
氫氣	33mL/min	36mL/min
氮氣	20.0mL/min	15.0mL/min
管柱	fused silica WCOT, DB-WAX, 30 m× 0.53 mm ID, 1 μm	fused silica WCOT, DB-WAX, 30 m× 0.53 mm ID, 1 μm
平均脫附效率	98.4%	97.5%
CV _a	1.6%	2.2%
滯留時間	8.1分鐘	8.5分鐘

9. 高濕環境下破出測試與樣品儲放穩定性測試

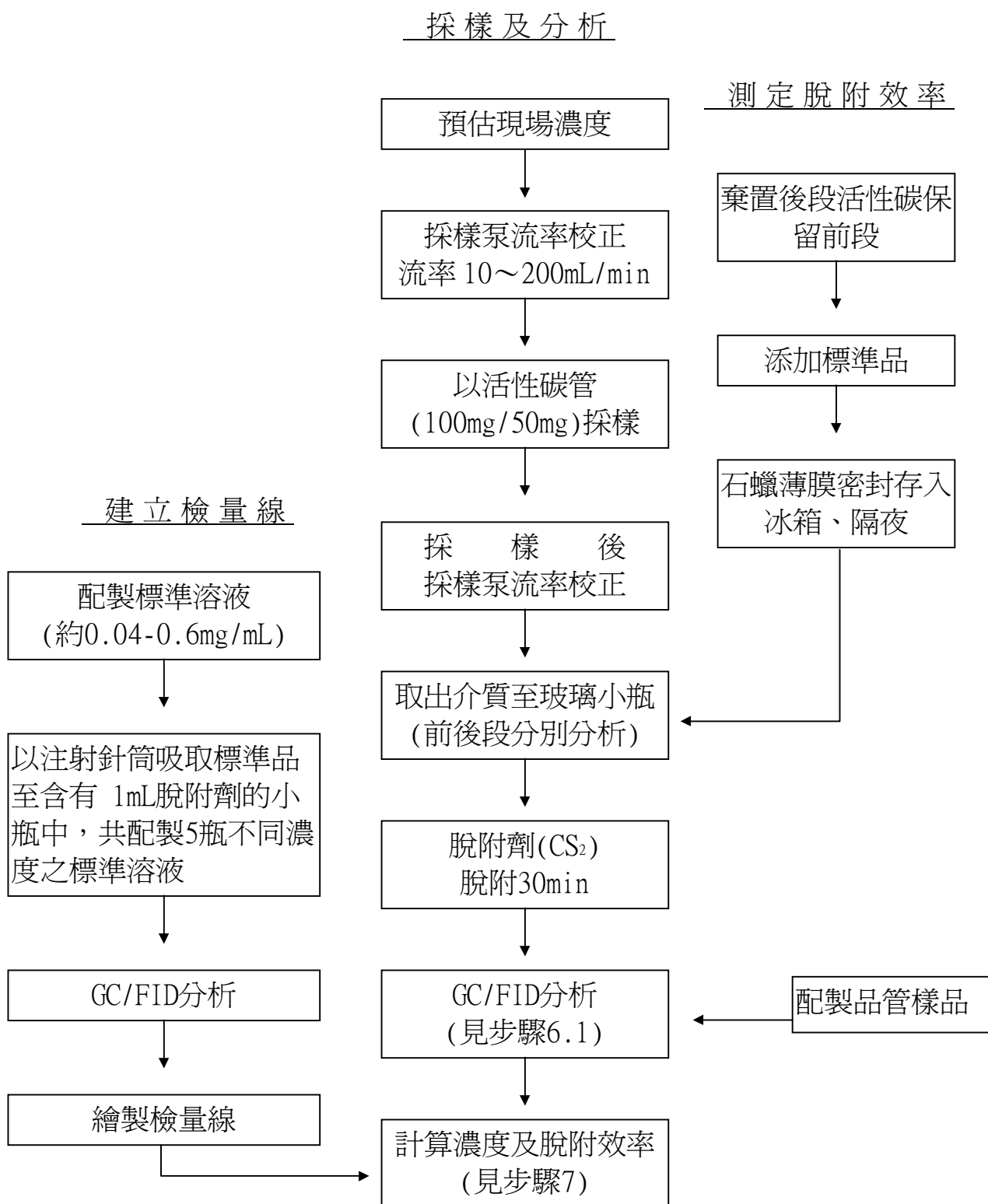
本方法評估是以注射驅動法 (syringe pump dirve method) 產生標準氣體，並於30℃，80%RH高濕環境下同時進行6樣品之破出測試；第三丁醇測試

濃度為200ppm，採樣流率為200mL/min，於樣品採集後，每隔半小時取出1支樣品進行儀器分析，則發現於60分鐘後樣品後段濃度為前段樣品之有10%，表有破出現象產生，故建議最大採樣體積為8L。在高濕環境採集36個樣品，進行15天樣品貯放穩定性測試，於室溫貯存樣品之回收率為88%，於冷藏下貯存樣品之回收率為92%。

10. 參考文獻

- [1]NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed. Method 1400, 1994.
- [2]勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準，行政院勞工委員會，民國84年9月。
- [3]勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇，行政院勞工委員會，民國84年12月。
- [4]White, L.D., et al., "A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere." Am. Ind. Hyg. J., 31:225, 1970.
- [5]NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed.V.2.,S63, 1977.

附註一 採樣分析流程圖



附註二 所參考分析方法之主要數據

1. 本分析方法是參照NIOSH(IV)1400[1]及NIOSH(II)S63[5]分析方法。

2. 儀器分析條件

方 法：GC/FID

脫 附：1mL CS₂(含助脫附劑;1%(v/v)2-butanol；內標物；0.1%
(v/v)n-undecane或0.1%(v/v)ethyl benzene，或其它適當的
內標物)，放置30分鐘。

注射量：5 μ L

溫度—注入口：200°C

—偵檢器：250~300°C

—管 柱：65~70°C

載流氣體：氮氣

管 柱：玻璃管柱，0.2% Carbowax 1500 on 60/80 Carbopack或同級
品，2m $\times$ 4mm ID

標準樣品：分析物溶於含內標物之CS₂中

測試範圍：1.5~6 mg/樣品

分析變異係數值(CV_a)：1.8%

預估偵測極限：0.01 mg/mL

表一 分析方法驗證

		方法製訂單位		協同覆驗單位一		協同覆驗單位二	
分析儀器		GC/FID		GC/FID		GC/FIC	
分析條件							
管柱		fused silica WCOT DB-Wax, 30 m×0.53 mm ID, 1 μm		fused silica WCOT DB-Wax, 30 m×0.53 mm ID, 1 μm		fused silica WCOT DB-Wax, 30 m×0.53 mm ID, 1 μm	
溫度							
注入口		200℃		200℃		200℃	
偵檢器		250℃		250℃		250℃	
管柱		10℃/min 40℃ $\longrightarrow$ 90℃ (7min) (5min)		10℃/min 40℃ $\longrightarrow$ 90℃ (7min) (5min)		10℃/min 40℃ $\longrightarrow$ 90℃ (7min) (5min)	
流率							
空氣		400mL/min		400mL/min		400mL/min	
氫氣		30mL/min		33mL/min		36mL/min	
氮氣		14.0mL/min		20.0mL/min		15.0mL/min	
檢量線範圍		0.04-0.59mg/mL		0.04-0.59mg/mL		0.04-0.59mg/mL	
線性相關係數		0.9998		0.9994		0.9999	
平均脫附效率		99.1%		98.4%		97.5%	
分析變異係數		1.5%		1.6%		2.2%	
盲樣 測試	配製值 (mg/樣品)	測定值 (mg/樣品)	相對誤差 (%)	測定值 (mg/樣品)	相對誤差 (%)	測定值 (mg/樣品)	相對誤差 (%)
樣品一	0.079	0.077	- 2.53	0.075	-5.06	0.079	0.00
樣品二	0.157	0.158	+0.64	0.151	-3.82	0.159	1.27
樣品三	0.314	0.313	- 0.32	0.307	-2.23	0.312	-0.64
樣品四							
平均							

二、分析圖譜及分析條件

1. 圖譜

2. 分析條件

	條	件
儀器	HP5890 GC/FID	
管柱	fused silica WCOT DB-WAX, 30m× 0.53mm ID, 1 μ m	
流率		
空氣	400 mL/min	
氫氣	33 mL/min	
氮氣	14.0mL/min	
溫度		
注入口	200°C	
偵檢器	250°C	
	10°C/min	
管柱	40°C $\longrightarrow$ 90°C	
	(7min)	(5min)

表二 脫附效率

	介質空白 (mg/樣品)	0.5PEL			1PEL			2PEL		
		添加量 (mg/樣品)	分析量 (mg/樣品)	脫附效率 (%)	添加量 (mg/樣品)	分析量 (mg/樣品)	脫附效率 (%)	添加量 (mg/樣品)	分析量 (mg/樣品)	脫附效率 (%)
1	0	0.079	0.077	98.4	0.157	0.158	100.6	0.314	0.310	98.6
2	0	0.079	0.074	94.0	0.157	0.159	100.6	0.314	0.315	100.2
3	0	0.079	0.075	94.8	0.157	0.160	101.6	0.314	0.313	99.6
4	0	0.079	0.074	94.5	0.157	0.157	99.6	0.314	0.319	101.5
5	0	0.079	0.076	96.5	0.157	0.157	99.7	0.314	0.316	100.5
6	0	0.079	0.077	98.4	0.157	0.164	104.5	0.314	0.312	99.1
平均值				96.1			101.2			99.9
標準偏差				1.8			1.66			0.93
變量係數				1.87			1.64			0.93

三個濃度之平均脫附效率=99.1%

分析變異係數(CVa)=1.48%

表三 儲存穩定性

天數	第三丁醇相對回收率*(%)(添加量=0.157mg/樣品)					
	冷 藏			室 溫		
0	100	100	100	100	100	100
3	102.5	99.7	100.1	100.4	99.8	98.7
6	101.2	96.7	98.4	99.4	98.4	96.8
9	98.9	98.4	97.4	95.1	95.4	94.7
12	95.4	94.5	94.7	91.8	90.1	89.1
15	93.4	91.5	92.6	88.7	87.5	86.9
第15天之平均值	92.5			87.7		

*指相對於第一天分析結果之回收率