

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

1207(等級 A) 甲醇 methanol 編輯日期：10/30/2003

<p>容許濃度</p> <p>行政院勞工委員會：200 ppm(皮膚)</p> <p>OSHA：200 ppm</p> <p>NIOSH：200 ppm(STEL 250 ppm;皮膚)</p> <p>ACGIH：200 ppm(STEL 250 ppm;皮膚)</p> <p>(1 ppm = 1.31 mg/m³)</p> <p>基本物性：</p> <p>液態：密度0.792 g/mL @ 20 °C</p> <p>沸點：64.5 °C</p> <p>熔點：未標示</p> <p>蒸氣壓：15.3 kPa(115 mmHg, 15.1 %v/v)</p> <p>@ 20 °C</p>	<p>參考資料：NIOSH 2000 (8/15/1994) [1]</p> <p>分子式：CH₃OH、CH₄O</p> <p>分子量：32.04</p> <p>別名：原醇(carbinol);甲醇(methyl alcohol);木精(wood alcohol)</p> <p>CAS No.：67-56-1</p> <p>RTECS No.：PC 1400000</p>
--	---

採 樣 [1]	分 析
<p>採樣介質：矽膠管(100 mg/50 mg)</p> <p>流 率：20~200 mL/min</p> <p>採樣體積：最小 1 L @400 ppm</p> <p style="padding-left: 20px;">最大 6 L</p> <p>樣本運送：例行性</p> <p>樣本穩定性：7天 @ 4 °C</p> <p>現場空白樣本：每批樣本數的10%，至少需二個以上。</p>	<p>儀 器：GC/FID</p> <p>分析物：甲醇</p> <p>脫 附：1 mL 水，放置 4 小時</p> <p>注射量：1 µL</p> <p>溫 度—注入口：180 °C</p> <p style="padding-left: 20px;">—偵檢器：250 °C</p> <p style="padding-left: 20px;">—管 柱：40 °C 持續 15 分鐘</p> <p>載流氣體：氮氣，2.0 mL/min</p>
準 確 度 [1]	<p>管柱：30 m × 0.53 mm ID, fused silica WCOT, DB-WAX</p> <p>標準樣本：分析物溶於水中</p> <p>檢量線範圍：0.1~6 mg/mL</p> <p>可量化最低量：0.1 mg/樣本</p> <p>分析變異係數(CVa)：12.4 %</p>
<p>範 圍：140~540 mg/m³(5 L樣本)</p> <p>偏 差：4.4 %</p> <p>總變異係數(CV_T)：7.4 %</p> <p>準 確 度：16.2 %</p>	

適用範圍：5 L 的空氣樣本有效分析範圍為 25-900 mg/m³(19-690 ppm)。甲醇在高濃度或相對濕度較高之環境中，可使用前段為 700 mg 的矽膠管。

干 擾：未確定,其他可適用之管柱有 SP-1000, SP-2100 或 FFAP 等；在相對濕度較高的環境下，會降低採樣介質的採樣量。

安全衛生注意事項：甲醇具有可燃性，易燃和爆炸的危險，攝取或吸入體內會累積毒性。會造成視覺損失、甚至失明。會由皮膚吸收導致中毒，大量暴露會致死。主要症候有：咳嗽、頭痛、暈眩、噁心、頭痛、酒醉感、視力模糊、喪失意志、呼吸急促、嚴重的上腹疼痛。甲醇危害性分類為第三類易燃液體及第六類毒性物質。

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：蒸餾水或去離子水。
- 1.2 分析物：甲醇(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：矽膠管(100 mg/50 mg)，見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之採樣介質 [8]。
- 2.2 個人採樣泵：流率約 20~200 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 2 mL玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯 (PTFE) 內襯的蓋子。
- 2.5 1 mL定量吸管和吸球。
- 2.6 2、10 μ L之微量注射針筒。
- 2.7 10 mL量瓶。

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結矽膠管，進行流率校正，見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之採樣 [8]。
- 3.2 以正確且已知的流率採集空氣。採樣泵流率為20~200 mL/min，應採集的空氣體積約1~6 L。
- 3.3 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜(parafilm)加封。

4. 脫附效率測定與樣本脫附

4.1 脫附效率測定

- 4.1.1 見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之脫附效率 [8]。
- 4.1.2 將矽膠管兩端切開，倒出後段的矽膠，丟棄之。

4.1.3 以微量注射針筒取適量的分析物，直接注入前段的矽膠管上。添加量為 0.24~0.95 mg。

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。

4.1.6 以分析物回收質量除以添加質量，計算脫附效率。

4.2 樣本脫附

4.2.1 打開矽膠管塑膠蓋，將斷口切開，使開口與管徑同大，前端之玻璃綿拿出丟棄，前段之矽膠倒入2 mL的玻璃小瓶中。取出分隔之聚甲醯胺甲酯泡綿，後段之矽膠倒入另一個2 mL的玻璃小瓶。

4.2.2 每一玻璃小瓶中，加入脫附劑1 mL，立即蓋上瓶蓋。

4.2.3 放置4小時，偶爾搖動。

5. 檢量線製作與品管

5.1 檢量線製作

5.1.1 見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之檢量線製作與品管 [8]。

5.1.2 加已知量的標準品於盛有1 mL脫附劑的玻璃小瓶中。所建立之檢量線濃度範圍約為0.1~6 mg/mL。

(註：至少應配製5種不同濃度的標準溶液，以建立檢量線。)

5.1.3 將樣本、標準溶液與空白樣本同批一起分析。

5.1.4 以波峰面積(或高度)對分析物的濃度，繪製檢量線。

5.2 品質管制

5.2.1 見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之檢量線製作與品管 [8]。

6. 儀器分析

6.1 儀器分析條件

	條 件
儀器	GC/FID
管柱	30 m × 0.53 mm ID, fused silica WCOT, DB-WAX (或同級品)
流率 (mL/min)	
空氣	400
氫氣	33
氮氣	2
溫度 (°C)	
注入口	180
偵檢器	250
管 柱	40 °C 持續 15 分鐘

註：以 HP 5890 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)
水	5.8
甲醇	6.9

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/樣本)	平均脫附 效 率 (%)	分析變異 係數CVa (%)
甲醇	200	0.92~3.6	0.24~0.95	96.4	12.4

*採樣介質為SKC型號226-51矽膠管。

**行政院勞工委員會民國84年6月之標準。

- 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) — 10 μL 之注射針筒先以試劑水沖刷數次濕潤針管與活塞，取約3 μL 溶劑後，吸入約0.2 μL 空氣，以分開溶劑與樣本，針頭再浸入樣本中吸入1 μL 樣本後，在空氣中後退約1.2 μL ，以減少針頭樣本蒸發之機會，檢視注射針筒之針管樣本佔1.0 μL 。
- 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

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

式中：

C：空氣中有害物濃度 (mg/m^3)

V：採集氣體體積 (L)

W_f ：矽膠管採集介質前段所含分析物之質量 (mg)

W_b ：矽膠管採集介質後段所含分析物之質量 (mg)

B_f ：現場空白樣本前段的算術平均質量 (mg)

B_b ：現場空白樣本後段的算術平均質量 (mg)

註：如(W_b) > ($W_f/10$)即表破出，樣本可能有損失。

8. 方法驗證

	測 試 一	測 試 二
儀 器	GC/FID	GC/ FID
分析條件		
溫度 (°C)		
注入口	225 °C	220 °C
偵檢器	250 °C	220 °C
管 柱	40 °C，持續6分鐘	150 °C，持續3分鐘
流率(mL/min)		
空氣	400	400
氫氣	33	40
氮氣	7.5	40
管 柱	30 m × 0.53 mm ID, fused silica WCOT, DB-WAX	2 m ×3 mm ID 玻璃管柱，管內填充 Porapak P, 50/80 mesh
平均脫附效率 (%)	100.1	97.5
CV _a (%)	9.5	4.6
滯留時間 (分)	4.4	0.7

9. 高濕環境下破出測試與樣本貯存穩定性測試

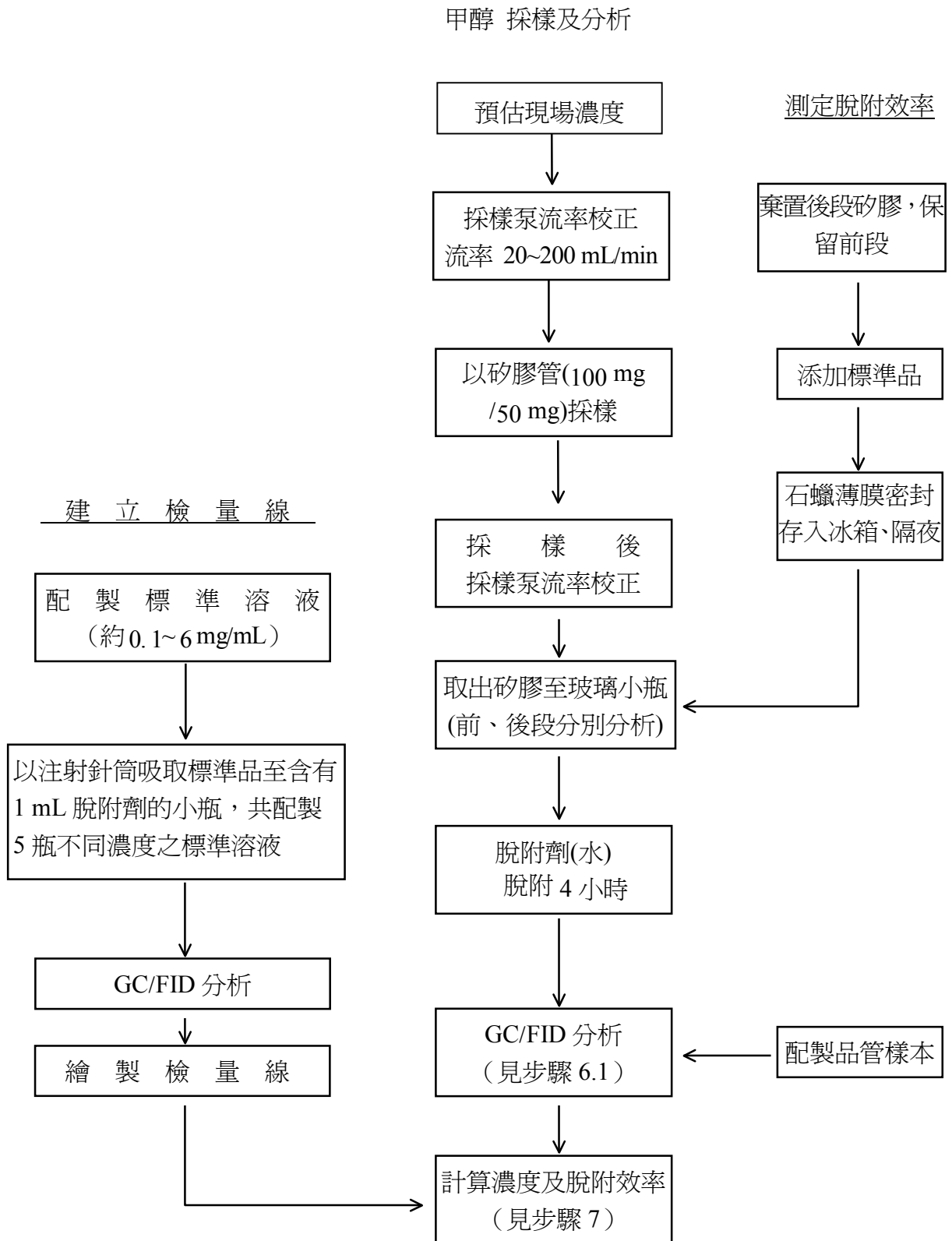
本方法評估是以採樣袋產生標準氣體，並於30 °C，80 % RH高濕環境下進行6個樣本之破出測試；甲醇測試濃度為400 ppm，採樣流率為200 mL/min，經45分鐘後有破出現象產生，故建議最大採樣體積為6 L。在高濕環境採集36個樣本，進行15天樣本貯存穩定性測試，於冷藏下貯存樣本之回收率為75 %。

10. 參考文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th ed. NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 2000, 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6月。
- [3] Criteria for a Recommended Standard...Occupational Exposure to Methyl Alcohol, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ., NIOSH 767-148, 1976.

- [4] Documentation of the NIOSH Validation Tests, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Publ., NIOSH 77-185, 1977.
- [5] NIOSH Manual of Analytical Methods, V. 2, S59, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Publ., NIOSH 77-157-B, 1977.
- [6] Ibid, V.1, P&CAM 247, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Publ., NIOSH 77-157-A, 1977.
- [7] User check, UBTL, NIOSH Sequence # 4121-K (unpublished) November, 1983.
- [8] 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。

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 S59 [3]、P&CAM 247 [4]分析方法而成。

2. 儀器分析條件

方 法：GC/FID

分析物：甲醇

脫 附：1 mL 水，放置 4 小時。

注射量：5 μ L

溫 度：— 注入口：200 $^{\circ}$ C

— 偵檢器：250~300 $^{\circ}$ C

— 管 柱：80 $^{\circ}$ C

管 柱：2 m \times 2 mm ID 玻璃管柱，管內填充 Tenax GC or equivalent，60/80 mesh

標準樣品：分析物溶於水中

範 圍：0.1~6 mg/樣本

可量化最低量：0.01 mg/mL

分析變異係數(CV_a)：3.2 %

3. 方法評估

方法 S59 發佈於 1977 年 1 月 17 日，在溫度 25 $^{\circ}$ C，大氣壓 758 mmHg，對濃度 140~540 mg/m³ 的甲醇氣體採樣 5 L 總變異係數(CV_T)為 6.3 %，其平均回收率為 94.2 %，無顯著差異，使用標準氣體產生濃度 1.3 mg/mL 與 0.65 mg/mL 的樣本，其脫附效率各為 92 %與 84 %，若以 0.2 L/min 的採樣流率對 541 mg/m³ 的甲醇標準氣體採樣，在 52 分鐘時會有破出。