

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

方法編號：1009 (等級A)	審查日期：97年11月26日
化合物中文名：甲酸乙酯	化合物英文名：Ethyl formate
容許濃度	參考資料：NIOSH 1452 8/15/1994 [2]
勞委會：100 ppm [1]	
OSHA：100 ppm	分子式：HCOOC ₂ H ₅
NIOSH：100 ppm，第一類殺蟲劑	
ACGIH：100 ppm	分子量：74.08
(1 ppm = 3.03 mg/m ³ , @ NTP)	
基本物性：	別名：formic acid, ethyl ester；ethyl methanoate
液態，密度 0.917 g/mL @ 20°C	CAS No.：109-94-4
沸點：54.5 °C	
蒸氣壓：26 kPa (194 mmHg) @ 20°C	RTECS No.：LQ8400000
蒸氣密度：2.6(空氣=1)	
爆炸範圍：2.8~16% (v/v)	

採 樣	分 析
採樣介質：活性碳管 (100 mg/50 mg)	方 法：GC/FID
流 率：10~200 mL/min	分析物：甲酸乙酯
採樣體積：最小： 0.3 L @ 100 ppm	脫 附：1 mL 二硫化碳，振盪30分鐘以上
最大： 8.6 L	注射量：1 µL
樣本運送：冷藏4°C	儀器分析條件：
樣本穩定性：28天，冷藏4°C	溫度—注入口： 230°C
現場空白樣本：每批樣本數的10%，至少需二個以上	—偵檢器： 250°C
	—管 柱：40°C(恆溫)
準 確 度 [2]	載流氣體：氮氣，16 mL/min
範圍：171~666 mg/m ³ (10 L)	管柱：DB-WAX
偏差：7.3%	30 m × 0.53 mm ID，1µm 毛細管柱
整體精密度(S _{RT})：0.0782	標準樣本：分析物溶於二硫化碳中
準確度：±21.1%	檢量線範圍：9.17 × 10 ⁻³ ~7.34 mg/mL
	可量化最低濃度：9.17 × 10 ⁻³ mg/mL
	分析變異係數(CV _a)：1.09 %

適用範圍[2]：本方法是以10 L的空氣為樣本時，有效分析範圍3.3~210 ppm (10~630 mg/m³)。

干擾[2]：相同分析條件下，任何其他化合物的滯留時間若與甲酸乙酯相同，則會產生干擾，可使用不同的升溫條件或管柱可消除干擾。

安全衛生注意事項[2]：二硫化碳（閃火點=-30°C）是非常易燃的有毒液體。因此，在使用時，必須是在排煙櫃中進行。

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：二硫化碳(分析級)。
- 1.2 分析物：甲酸乙酯(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(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[3]。
- 2.2 個人採樣泵：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 1.8 mL及4 mL玻璃小瓶，備聚四氟乙烯(PTFE)內襯的蓋子。
- 2.5 10 μ L到50 μ L的微量注射針筒；1 mL的注射針筒。
- 2.6 振盪器。

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結活性碳管，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[3]。
- 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0.3~8.6 L。
- 3.3 以塑膠蓋封蓋，並以石蠟薄膜(parafilm)加封後運送。

4. 脫附效率測定及樣本脫附

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[3]。
- 4.1.2 將活性碳管兩端切開，倒出後段的活性碳管，丟棄之。
- 4.1.3 以微量注射針筒取適量的脫附效率儲備液，直接注入前段的活性碳管上。添加量約為 0.7336~2.9344 mg。
- 4.1.4 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜加封，冷藏靜置過夜。

4.1.5 以脫附劑脫附後，進行分析。

4.2 樣本脫附

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，前段之活性碳管倒入 1.8 mL 的玻璃小瓶中。取出分隔之聚甲醯胺甲酯(PU)泡綿，後段之活性碳管倒入另一個 1.8 mL 的玻璃小瓶中。

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 以振盪器振盪 30 分鐘後，立即進行分析。

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[3]。

5.1.2 以注射針筒將標準品直接注入含有 1 mL 脫附劑的玻璃小瓶中。所建立之檢量線濃度範圍約為 $9.17 \times 10^{-3} \sim 7.34 \text{ mg/mL}$ 。(註：至少應配製 5 種不同濃度，以建立檢量線。)

5.1.3 將樣品標準溶液與空白樣品一起分析。

5.1.4 以波峰面積對分析物的濃度，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[3]。

6. 儀器分析

6.1 儀器分析條件

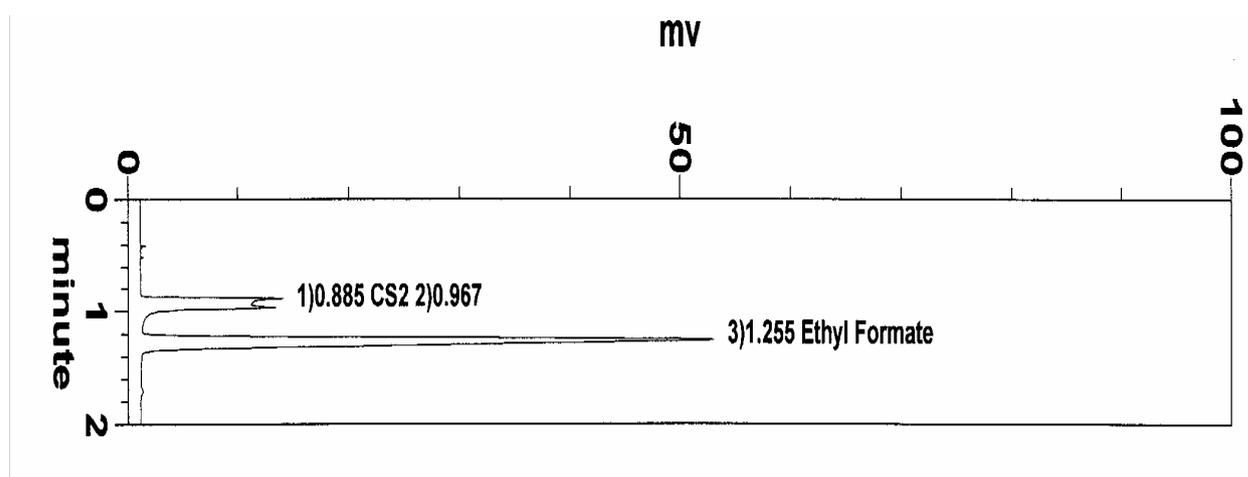
	條 件
儀器	GC/FID
管柱	DB-WAX 30 m(長)×0.53 mm(內徑)，管內膜厚 1 μm
流率 (mL/min)	
空氣	410
氫氣	38
氮氣	16
分流比	不分流
溫度(°C)	
注入口	230
偵檢器	250
管柱	40(恒溫)

註：以SHIMADZU GC-14A爲例，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)
二硫化碳	0.885
甲酸乙酯	1.255

6.3 分析圖譜



6.4 脫附效率*

化合物	容許濃度 (ppm)	相當採樣體積 (L)	脫附量 (mg/sample)	平均脫附效率 (%)	分析變異係數 CVa (%)
甲酸乙酯	100	2.42~9.68	0.7336~2.9344	88.46	1.09

* 採樣介質為SKC 226-01(100 mg/50 mg) 活性碳管

6.5 注射樣本進入氣相層析儀，使用自動注射器或採用溶劑沖刷技術(solvent flush injection technique)——利用10 μL 之注射針筒先以溶劑沖刷數次，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0.9~1.1 μL實際取樣量。

6.6 以電子積分器或其他適當方法計算面積，分析結果自檢量線上求出。

7. 計算

由檢量線濃度所求得之濃度乘以脫附溶液的體積（以mL為單位），得到每個樣本分析物的質量(W)。

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

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1	測試2
儀器	GC/FID (SHIMADZU GC-14A)	GC/FID (AGILENT GC-6890)
分析條件		
溫度 (°C)		
注入口	230 °C	230 °C
偵檢器	250 °C	250 °C
管柱	40 °C(恒溫)	40 °C(恒溫)
流率(mL/min)		
空氣	410	450
氫氣	38	34
氮氣	16	6
分流比	不分流	不分流
管柱	DB-WAX 30 m(長)×0.53 mm(內徑)，管內 膜厚1 μm	DB-WAX 60 m(長)×0.25 mm(內徑)，管內膜 厚0.25 μm
檢量線範圍	$9.17 \times 10^{-3} \sim 7.34 \text{ mg/mL}$	$9.17 \times 10^{-3} \sim 7.34 \text{ mg/mL}$
線性相關係數	0.99995	0.99980
平均脫附效率	88.46%	92.49%
CV _a	1.09%	2.15%
滯留時間	1.255 min	2.795 min

9. 高濕環境下破出測試

本方法評估是以注射驅動法(syringe pump drive method)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；甲酸乙酯測試濃度為205.7 ppm，採樣流率為200 mL/min，經64.3分鐘後，出現破出現象產生，故建議最大採樣體積為8.6 L。

10. 樣本貯放穩定性測試

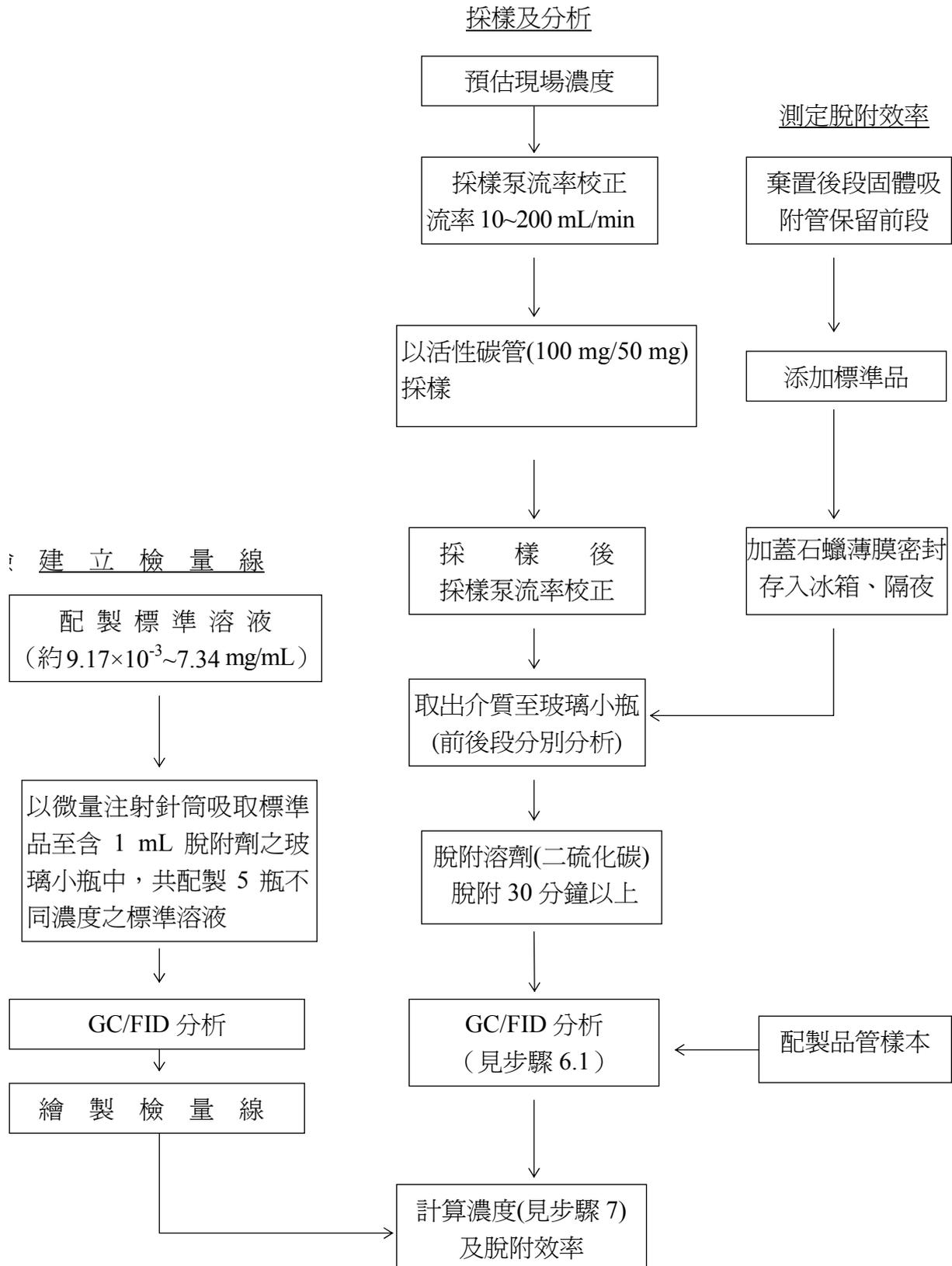
添加1.4672 mg甲酸乙酯於採樣管，進行樣本貯放穩定性測試。於室溫貯存7天樣本之回收率為81.93%，14天回收率為65.58%，21天回收率為55.25%，28天回收率為43.24%；於冷藏下貯存7天樣本之回收率為

102.13%，14天回收率為102.23%，21天回收率為103.65%，28天回收率為101.39%，見表2。

11. 參考文獻

- [1] 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92年12月。
- [2] NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed. Method 1452, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH), 1994.
- [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。

附註 1 採樣分析流程圖



附註2 所參考分析方法之主要數據

1. 本分析方法是參照NIOSH第四版分析方法1452而成。
2. 儀器分析條件：

方 法：GC/FID

脫 附：1 mL二硫化碳，放置30分鐘。

注射量：5 μ L

溫度 — 注入口：225°C

— 偵檢器：250°C

— 管 柱：65°C(恒溫)

載流氣體：氮氣，30 mL/min

管 柱：不銹鋼管柱，20 ft \times 1/8 inch，10% FFAP填充80/100 Chromosorb
WAW-DMCS。

標準樣本：甲酸乙酯標準液體溶於二硫化碳，正壬烷為內標。

測試範圍：0.1~6 mg/sample

平均精密度(\bar{S}_r)：0.019(1.71~6.66 mg/sample)

預估偵測極限：0.02 mg/sample

表 2 甲酸乙酯脫附效率

	介質空白 (mg/sample)	添加量：0.7336 mg		添加量：1.4672 mg		添加量：2.9344 mg	
		分析量 (mg/sample)	脫附效率 (%)	分析量 (mg/sample)	脫附效率 (%)	分析量 (mg/sample)	脫附效率 (%)
1	0	0.6193	84.41	1.3122	89.44	2.7152	92.53
2	0	0.6349	86.54	1.3167	89.75	2.7048	92.18
3	0	0.6198	84.49	1.2911	88.00	2.6728	91.08
4	0	0.6333	86.32	1.2803	87.26	2.6544	90.46
5	0	0.6257	85.29	1.2853	87.60	2.6705	91.01
6	0	0.6335	86.36	1.2828	87.43	2.7046	92.17
平均脫附效率(%)			85.57		88.25		91.57
變異係數(%)			1.13		1.22		0.91

三個濃度的平均脫附效率：88.46%

分析變異係數：1.09%

表3 儲存穩定性

儲存天數	樣本數	相對回收率*			
		冷藏		室溫	
		前段平均分析量(mg)	相對百分比(%)	前段平均分析量(mg)	相對百分比(%)
0	3	1.4672	100	1.4672	100
7	3	1.4985	102.13	1.2021	81.93
14	3	1.4999	102.23	0.9622	65.58
21	3	1.5208	103.65	0.8106	55.25
28	3	1.4876	101.39	0.6344	43.24

* 相對百分比：相對於儲存 0 天所得回收率百分比

* 甲酸乙酯添加量 1.4672 mg