

1. 試藥

- 1.1 脫附劑：CS₂(層析級)，內含 3% 2-propanol 助脫附劑。
- 1.2 分析物：正己烷、正丁醇、甲基異丁酮、甲苯、乙酸正丁酯、二甲苯。
- 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“勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之採樣介質”[6]。
- 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 定量吸管和吸球。
- 2.6 10 μ L 之注射針筒。
- 2.7 10mL 量瓶。
- 2.8 超音波振盪器。

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結活性碳管，進行流率校正，見“勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之採樣介質”[6]。
- 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 0.5~17.8 L。
- 3.3 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜（parafilm）加封後運送。

4. 脫附效率測定與樣品脫附

4.1 脫附效率測定

4.1.1 見“勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之脫附效率”[6]。

4.1.2 將活性碳管兩端切開，使開口與管徑同大，倒出後段的活性碳，丟棄之。

4.1.3 以微量注射針筒取適量的分析物，直接注入前段的活性碳上。各化合物之添加量
見表三。

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，前端之玻璃綿拿出丟棄，前段之活性碳倒入 2 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 以超音波振盪器振盪 30 分後測定。

5. 檢量線製作與品管

5.1 檢量線製作

5.1.1 見“勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之檢量線製作與品管”[6]。

5.1.2 以注射針筒直接注入含有 1 mL 脫附劑的玻璃小瓶中。所建立之檢量線濃度範圍
見表三。（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（或高度）對分析物的濃度，繪製檢量線。

5.2 品質管制

見“勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之檢量線製作與品管”[6]。

6 儀器分析

6.1 儀器分析條件

	條 件
儀器	HP5890 GC/FID
管柱	Fused silica, WCOT, DB-1 30 m× 0.53 mm ID, 3µm
流率 (mL/min)	
空氣	400
氫氣	33
氮氣	5
溫度 (°C)	
注入口	200
偵檢器	250
管 柱	10°C/min 35°C —————>120°C (3min) (2.5min)

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)
異丙醇 (助脫附劑)	3.5
CS ₂ (脫附劑)	4.3
正己烷	5.7
正丁醇	6.9
甲基異丁酮	8.6
甲苯	9.4
乙酸正丁酯	10.1
二甲苯	11.5

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(%)
正己烷	50	0.426-1.704	0.075-0.211	101	2.5
正丁醇	100	0.320-1.281	0.097-0.388	96	2.5

甲基異丁酮	50	0.704-2.817	0.144-0.576	99	2.3
甲苯	100	0.320-1.283	0.121-0.482	95	2.4
乙酸正丁酯	150	0.173-0.691	0.123-0.493	100	2.2
二甲苯(鄰,間,對)	100	0.318-1.272	0.138-0.550	97	2.6

* 採樣介質為 SKC 226-01，批號 120 活性碳管（100mg/50mg），或可使用其他廠牌的同級品。

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 μL 之注射針筒先以溶劑(CS_2)沖刷數次濕潤針管與活塞，約取 3 μL 溶劑後，吸入約 0.2 μL 空氣，以分開溶劑與樣品，針頭再浸入樣品中吸入 1 μL 樣品後，在空氣中後退約 1.2 μL ，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 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

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

C：空氣中有害物濃度(mg/m^3)

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

8.1 方法驗證分析條件

	測 試 1	測 試 2
儀 器	GC/FID (HP5890)	GC/FID (HP5890)
分析條件		
溫度(°C)		
注入口	200	200
偵檢器	250	250
管 柱	35°C $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 110°C (3min) (3min)	35°C $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 120°C (3 min) (3min)
流率(mL/min)		
空氣	400	400
氫氣	30	33
氮氣	4.8	5.3
管柱	Fused silica WCOT, DB-1 30 m× 0.53 mm ID, 1µm	Fused silica WCOT, DB-1 30 m× 0.53 mm ID, 1µm

8.2 脫附效率驗證

化合物	添加量範圍 (mg)	測試 1		測試 2	
		平均脫附 效率(%)	CVa (%)	平均脫附 效率(%)	CVa (%)
正己烷	0.075-0.211	102	3.7	100	2.5
正丁醇	0.097-0.388	97	2.5	95	1.3
甲基異丁酮	0.144-0.576	98	1.3	96	3.7
甲苯	0.121-0.482	94	2.6	92	3.3
乙酸正丁酯	0.123-0.493	100	2.1	99	2.0
二甲苯(鄰,間,對)	0.138-0.550	96	2.7	95	2.6

脫附效率測試樣本數 n=6

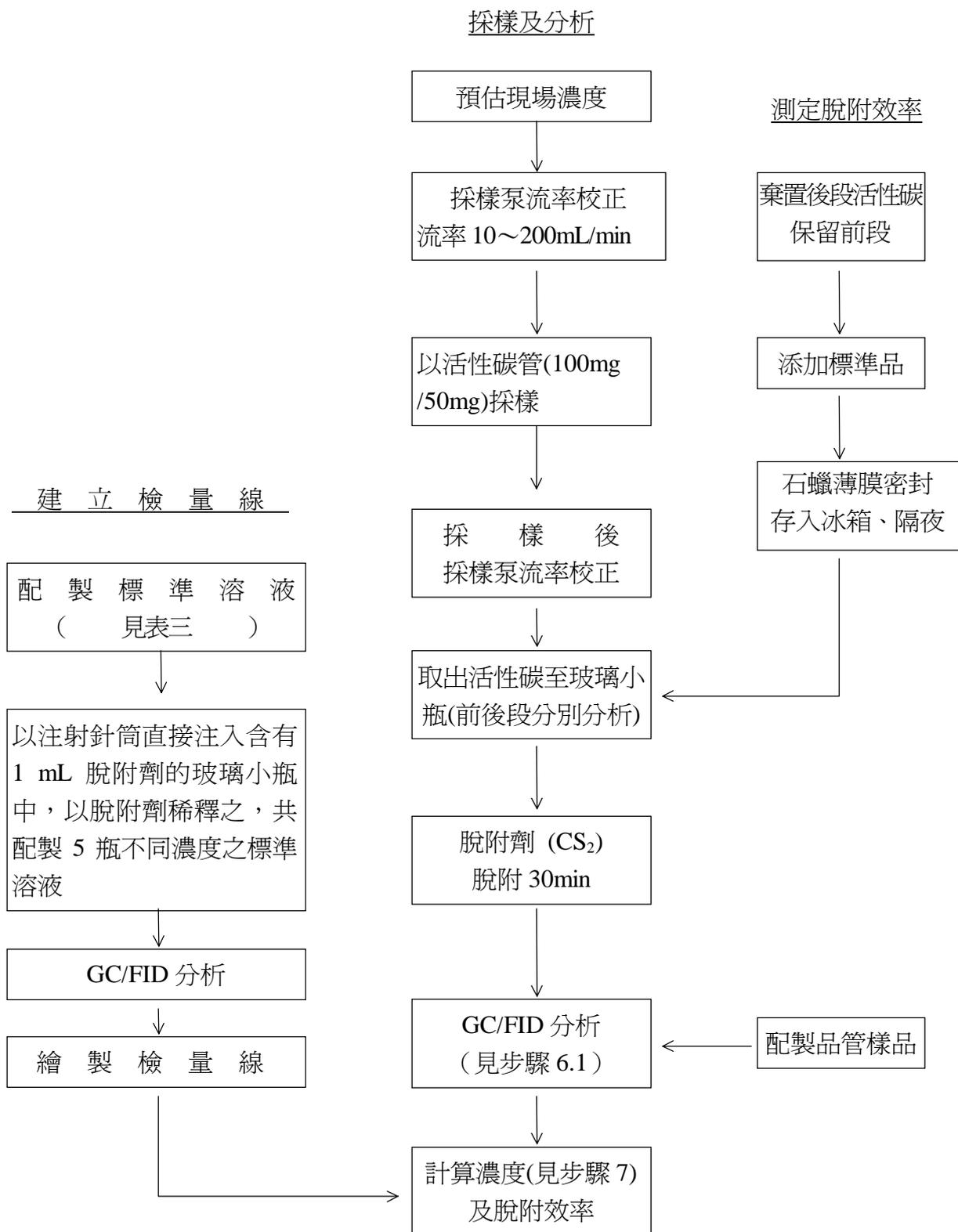
9.高濕環境下破出測試與樣品貯放穩定性測試

本方法評估是以注射針驅動法產生標準氣體，並分別於 30°C, 80%RH 高濕環境下，進行 6 個樣品之破出測試，混和氣體測試濃度：n-hexane/ n-butanol/ MIBK/ toluene/ n-butyl acetate/ xylene = 32ppm/ 46ppm/ 33ppm/ 39ppm/ 32ppm/ 34ppm，於 200 mL/min 之採樣流率下，133 分鐘後有 5% 破出現象產生，故其建議最大採樣體積為 17.8L，破出測試結果如表九。在樣品貯放穩定性測試方面，分別於室溫及冷藏條件下進行樣品貯放穩定性測試，測試結果如表七，此混存物於 4°C 環境下，冷藏貯存至少可貯放 28 天。

10.參考文獻

- [1] Documentation of the NIOSH Validation Tests, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ.(NIOSH)77-185(1977).
- [2] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., V.2, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ.(NIOSH)77-157-B(1977).
- [3] 中華民國化學年鑑，台灣經濟研究所發行，P.305-336，民國 81 年。
- [4] 汪家培、劉文正，職業衛生稽核模式之開發及其製漆業之應用，國立交通大學工業工程研究所碩士論文，民國 79 年 7 月。
- [5] 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。
- [6] 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



表一、製漆業作業環境空氣中六種有機物容許濃度標準，ppm

化合物	勞委會[5]	OSHA		NIOSH		ACGIH		mg/m ³ per ppm
		TWA	TWA	Ceiling	STEL	TLV	STEL	
正己烷	50	500	50	—	—	50	—	3.52
正丁醇	100	100	—	50 (skin)	—	50 (ceiling, skin)	—	3.03
甲基異丁酮	50	50	50	—	75	50	75	4.09
甲苯	100	200	100	—	150	50	—	3.77
乙酸正丁酯	150	150	150	—	200	150	200	4.75
二甲苯(鄰,間,對)	100	100	100	—	150	100	150	4.34

表二、製漆業作業環境空氣中六種有機物基本物性資料

化合物 / 別名	CAS No.	分子式	分子量	沸點(°C)	蒸氣壓@25°C		密度 @20°C (g/mL)
	RTECS No.	/ 簡式			(mmHg)	(Kpa)	
n-hexane/ hexyl-hydride	110-54-3 MN 9275000	C ₆ H ₁₄	86.18	68.7	151.3	20.2	0.659
n-butanol	71-36-3 EO 1400000	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -CH ₂ OH / C ₄ H ₁₀ O	74.12	117	4.2	0.56	0.810
methyl isobutyl ketone/ isopropyl acetone/ 2-pentanone	108-10-1 SA 9275000	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COCH ₃	100.16	117	15	2.0	0.800
toluene/ methyl benzene	108-88-3 XS 5250000	C ₆ H ₅ CH ₃ / C ₇ H ₈	92.14	110.6	28.4	3.79	0.867
n-butyl acetate	123-86-4 AF 7350000	CH ₃ COO(CH ₂) ₃ CH ₃ / C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	126	10	1.3	0.883
xylene / dimethyl benzene (p- xylene)	1330-20-7 ZE 2100000	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ / C ₈ H ₁₀	106.17	144.4(ortho) 139.1(meta) 138.4(para)	6.7 8.4 8.8	0.89 1.12 1.128	0.880 0.864 0.861

表三、測定範圍、可量化最低濃度、檢量線範圍

化合物	測 定		可量化最低濃度 (mg/mL)	檢量線範圍 (mg/mL)
	添加量範圍 (mg)	分析變異係數 CVa (%)		
正己烷	0.075-0.211	2.5	0.026	0.026-0.619
正丁醇	0.097-0.388	2.5	0.049	0.049-1.139
甲基異丁酮	0.144-0.576	2.3	0.072	0.072-1.688
甲苯	0.121-0.482	2.4	0.060	0.060-1.411
乙酸正丁酯	0.123-0.493	2.2	0.123	0.123-2.888
二甲苯(鄰,間,對)	0.138-0.550	2.6	0.068	0.068-1.613

表四、分析方法驗證條件

	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 / FID
分析條件			
管柱	Fused silica WCOT DB-1, 30 m× 0.53 mm ID, 3 μm	Fused silica WCOT DB-1, 30 m× 0.53 mm ID, 3 μm	Fused silica WCOT DB-1, 30 m× 0.53mm ID, 3 μm
流率(mL/min)			
空氣	400	400	400
氫氣	33	30	33
氮氣	5	4.8	5.3
溫度(°C)			
注入口	200	200	200
偵檢器	250	250	250
管 柱	$35^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}} 20^{\circ}\text{C}$ (3 min) (2.5 min)	$35^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}} 10^{\circ}\text{C}$ (3 min) (3.2 min)	$35^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}} 120^{\circ}\text{C}$ (3 min) (3 min)

表五、分析方法實驗室間盲樣測試結果

化合物	添加量 (mg)	製訂單位		驗證單位一		驗證單位二		平均 ²
		測試值 (mg)	誤差 ¹ (%)	測試值 (mg)	誤差 (%)	測試值 (mg)	誤差 (%)	誤差 (%)
正己烷	0.15	0.155	3.33	0.148	-1.33	0.161	7.33	4.0
	0.15	0.159	6.00	0.158	5.33	0.149	-0.67	4.0
正丁醇	0.194	0.201	3.61	0.215	10.82	0.211	8.76	7.7
	0.194	0.189	-2.58	0.208	7.22	0.204	5.15	5.0
甲基異丁酮	0.288	0.276	-4.17	0.268	-6.94	0.275	-4.51	5.2
	0.288	0.264	-8.33	0.299	3.82	0.264	-8.33	6.8
甲苯	0.242	0.241	-0.41	0.257	6.20	0.235	-2.89	3.2
	0.242	0.239	-1.24	0.246	1.65	0.214	-11.57	4.8
乙酸正丁酯	0.246	0.231	-6.10	0.259	5.28	0.238	-3.25	4.9
	0.246	0.241	-2.03	0.261	6.10	0.258	4.88	4.3
二甲苯(鄰,間,對)	0.276	0.295	6.88	0.289	4.71	0.269	-2.54	2.7
	0.276	0.286	3.62	0.268	-2.90	0.275	-0.36	2.3

*1.誤差=(測試值-添加量)/添加量

*2.平均誤差是取誤差百分比絕對值之平均

表六、實驗室間脫附效率測試結果

化合物	添加量範圍 (mg)	製訂單位		驗證單位一		驗證單位二	
		平均脫附 效率(%)	CVa (%)	平均脫附 效率(%)	CVa (%)	平均脫附 效率(%)	CVa (%)
正己烷	0.075-0.211	101	2.5	102	3.7	100	2.5
正丁醇	0.097-0.388	96	2.5	97	2.5	95	1.3
甲基異丁酮	0.144-0.576	99	2.3	98	1.3	96	3.7
甲苯	0.121-0.482	95	2.4	94	2.6	92	3.3
乙酸正丁酯	0.123-0.493	100	2.2	100	2.1	99	2.0
二甲苯(鄰,間,對)	0.138-0.550	97	2.6	96	2.7	95	2.6

表七、儲存穩定性

化合物	相對回收率* (%) 條件	天 數				
		0	7	14	21	28
正己烷	-18°C	100	96.1	95.6	94.1	96.2
	冷藏(4°C)	100	94.9	94.8	93.9	93.7
正丁醇	-18°C	100	96.2	95.5	93.6	92.8
	冷藏(4°C)	100	95.9	92.1	89.4	90.8
甲基異丁酮	-18°C	100	98.2	96.9	95.9	94.3
	冷藏(4°C)	100	95.5	94.2	92.4	92.1
甲苯	-18°C	100	96.7	96.3	94.9	94.0
	冷藏(4°C)	100	97.2	96.2	95.5	95.9
乙酸正丁酯	-18°C	100	99.6	96.3	96.1	97.5
	冷藏(4°C)	100	99.1	97.6	96.9	97.3
二甲苯 (鄰,間,對)	-18°C	100	99.4	98.9	98.6	98.4
	冷藏(4°C)	100	99.2	99.2	98.9	98.9

*相對回收率：係指相對於第一天分析結果的回收率

表八、製漆業作業環境空氣中有機物準確度一覽表[1]

化合物	正己烷	正丁醇	甲基異丁酮	甲苯	乙酸正丁酯	二甲苯
範圍(mg/m ³)	877~3679	170~610	208~836	548~2190	352~1475	218~870
偏差	-1.8%	--	--	1.6%	0.3%	-1.2%
總變異係數	0.062	0.065	0.064	0.052	0.069	0.060
準確度	±12.5%	--	--	±10.9%	10.4%	12.2%
參考資料	NIOSH 1500	NIOSH 1401	NIOSH 1300	NIOSH 1501	NIOSH 1450	NIOSH 1501

表九、破出測試結果

	測 試 條 件 ¹	
溫度	30±2°C	30± 2°C
溼度	80 % RH	50% RH
採樣流率(mL/min)	200	200
全破出時間 ² (分)	347	281
5%破出時間(分)	133	87.5
5%破出體積(L)	26.7	17.3
建議破出體積 ³ (L)	17.8	11.6

註：1.混和氣體測試濃度：正己烷/甲苯/二甲苯/正丁醇/乙酸正丁酯/甲基異丁酮分別為 32ppm/103ppm/39ppm/33.9ppm/45.7ppm/31.7ppm/33.4ppm。

2.全破出時間：為六個樣品全破出時間之平均值。

3.建議破出體積=0.67× (5%破出體積)；0.67 為安全係數。