

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

2307

溴甲烷

Methyl bromide

容許濃度

參考資料：NIOSH 2520 5/15/91 [1]

勞委會：5 ppm(高, 皮)

分子式：CH₃Br

OSHA：5 ppm(皮)

分子量：94.94

ACGIH：5 ppm(皮)

別名：bromomethane

(1 ppm=3.88 mg/m³)

CAS No.：74-83-9

基本物性：

沸點：3.6°C

熔點：-94°C, 蒸氣密度3.3(空氣=1)

爆炸範圍：13.5~14.5% (v/v in air)

採 樣	分 析
-----	-----

<p>採樣介質：石油活性碳管(400 mg和200 mg各一串聯)</p> <p>流 率：10~1000 mL/min</p> <p>採樣體積：最小 2.5 L 最大 11 L</p> <p>樣品運送：例行性</p> <p>樣品穩定性：7天20°C</p> <p>現場空白樣品：每批樣品數的10%，至少需二個以上</p>	<p>方 法：GC/FID</p> <p>分析物：溴化甲烷</p> <p>脫 附：2 mL CS₂，放置60分鐘</p> <p>注射量：2 μL</p> <p>溫 度：— 注入口：180°C — 偵檢器：200°C 5 °C / 分</p> <p>— 管 柱：40°C —————▶ 50 °C (3分) (0.1分)</p>
--	---

準 確 度 [1]

<p>範 圍：35~150 mg/m³ (11L 樣品)</p> <p>偏 差：@71~160mg/m³, 10%; 在30mg/m³為13%</p> <p>總變異係數：(CVT)：10.3%</p>	<p>載流氣體：氮氣，20mL/min (50kPa)</p> <p>管柱：fused silica WCOT DB-WAX 30m x 0.53mmID</p> <p>標準樣品：分析物溶於CS₂中</p> <p>檢量線範圍：0.012~1.7 mg/mL</p> <p>可量化最低濃度：0.012 mg/mL</p> <p>分析變異係數(CVa)：2.1%</p>
---	--

適用範圍：在5L空氣樣品的有效分析範圍為40~400mg/m³(10~100ppm)，NIOSH是在穀物升降機中採集溴甲烷的。

干 擾：未知；玻璃管柱2m x 3mm ID 1% SP-1000亦可被使用。[4]

安全衛生注意事項：溴甲烷在高濃度下，沒有預警的性質，並且可能產生嚴重的肺水腫，慢性暴露會抑制中樞神經和損害腎臟。[7,8] 而溴甲烷和鋁或強氧化劑接觸時，可能會引起火災或爆炸。CS₂是一有毒物並且是一易燃物及爆炸危險物(閃火點=-32°C)

1. 試藥

- 1.1 脫附劑：CS₂(層析級)，含0.1% V/V n-pentane作內標物。
- 1.2 分析物：溴甲烷，99.57%。
- 1.3 氮氣。
- 1.4 氫氣。
- 1.5 經過濾之空氣。
- 1.6 儲備溶液：200 μg/mL的溴甲烷，其校準見通則。

2. 設備

- 2.1 採集設備：串聯兩個活性碳管(400mg和200mg)，見通則之採樣介質。
- 2.2 個人採樣泵：流率約10~1000mL/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 5mL玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯(PTFE)內襯的蓋子。

2.5 2mL定量吸管和吸球。

2.6 10 μ L之注射針筒。

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10~1000mL/min，應採集的空氣體積約2.5~11L。

3.3 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜(parafilm)加封。

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400mg活性碳管兩端切開。

4.1.3 以微量注射針筒取適量的分析物，直接注入活性碳上。添加量為0.012~1.707mg。

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，前管之活性碳倒入2mL的玻璃小瓶中。後管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2mL，立即蓋上瓶蓋。

4.2.3 放置30分並偶爾搖動後測定。

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2 mL脫附劑的玻璃小瓶中。所建立之檢量線濃度範圍約為0.01~1.7mg/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)對分析物的濃度，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	PB-1, 30m \times 0.53mmID
流率(mL/min)	
空氣	300
氫氣	44
氮氣	20
溫度(°C)	180
注入口	200
偵檢器	40°C $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{分}}$ 50°C
管 柱	(3分) \rightarrow (0.1分)

註：以Hp 5890為例，亦可使用其他廠牌同級之儀器，但分析條件需另訂之。

6.2 大約滯留時間(retention time)

化合物	滯留時間(分鐘)
溴甲烷	1.9
CS ₂	2.7

正戊烷	3.1
-----	-----

6.3 脫附效率*

	**容許濃度 (ppm)	相當採樣 體積 (L)	脫附濃度 (mg/mL)	平均脫附 效率 (%)	分析變異 係數CVa (%)
溴甲烷	20	2.5	0.097~0.388	79.9	2.1

* 採樣介質為SKC批號226-38-02活性碳管

** 勞委會民國74年4月標準

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之注射針先以溶劑(CS₂)沖刷數次濕潤針管與活塞，取3 μL溶劑後，吸入0.2 μL空氣，以分開溶劑與樣品，針頭再浸入樣品中吸入2 μL樣品後，在空氣中後退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1.9~2.1 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/m³)

V：採集氣體體積(L)

W_f：前管(400mg)所含分析物之質量(mg)

W_b：後管(400mg)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 (Shimadzu GC 14A)	GC/FID (Hitachi 263-30)
分析條件		
溫度(°C)	180°C	150°C
注入口	200°C	200°C
偵檢器	60°C	5°C/分 35°C → 50°C
管柱	(7分)	(3分) → (1分)
流率		
空氣	400mL/min	0.55 kg/m ²
氫氣	40mL/min	0.65 kg/m ²
氮氣	10mL/min	0.2 kg/m ²
管柱	fused silica WCOT,DB-1 30m× 0.53mmID	fused silica WCOT, DB-1 30m× 0.53mmID
平均脫附效率	82.0%	86.4%
CVa	3.3%	3.0%
滯留時間	1.2分	1.4分

9.文獻

[1] NIOSH manual of analytical methods, method 2520, 3rd ed. 1991.

[2] Criteria for a Recommended Standard...Occupational Exposure During the Manufacture and Formulation of Pesticides, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 78-174(1978), available as PB 81-227001 from NITS, Springfield, VA 22161.

[3] Documentation of the NIOSH Validation Tests, S372, U.S. Department of Health, Education, and Welfare,

Publ. (NIOSH) 77-185 (1977), available as PB 274-248 from NTIS, Springfield, VA 22161.

[4] UBTL, Inc., NIOSH Sequence #3709-N (NIOSH, unpublished, November 19, 1982).

[5] Arthur D. Little, Inc., NIOSH Sequence #4264 (NIOSH, unpublished, February 29, 1984).

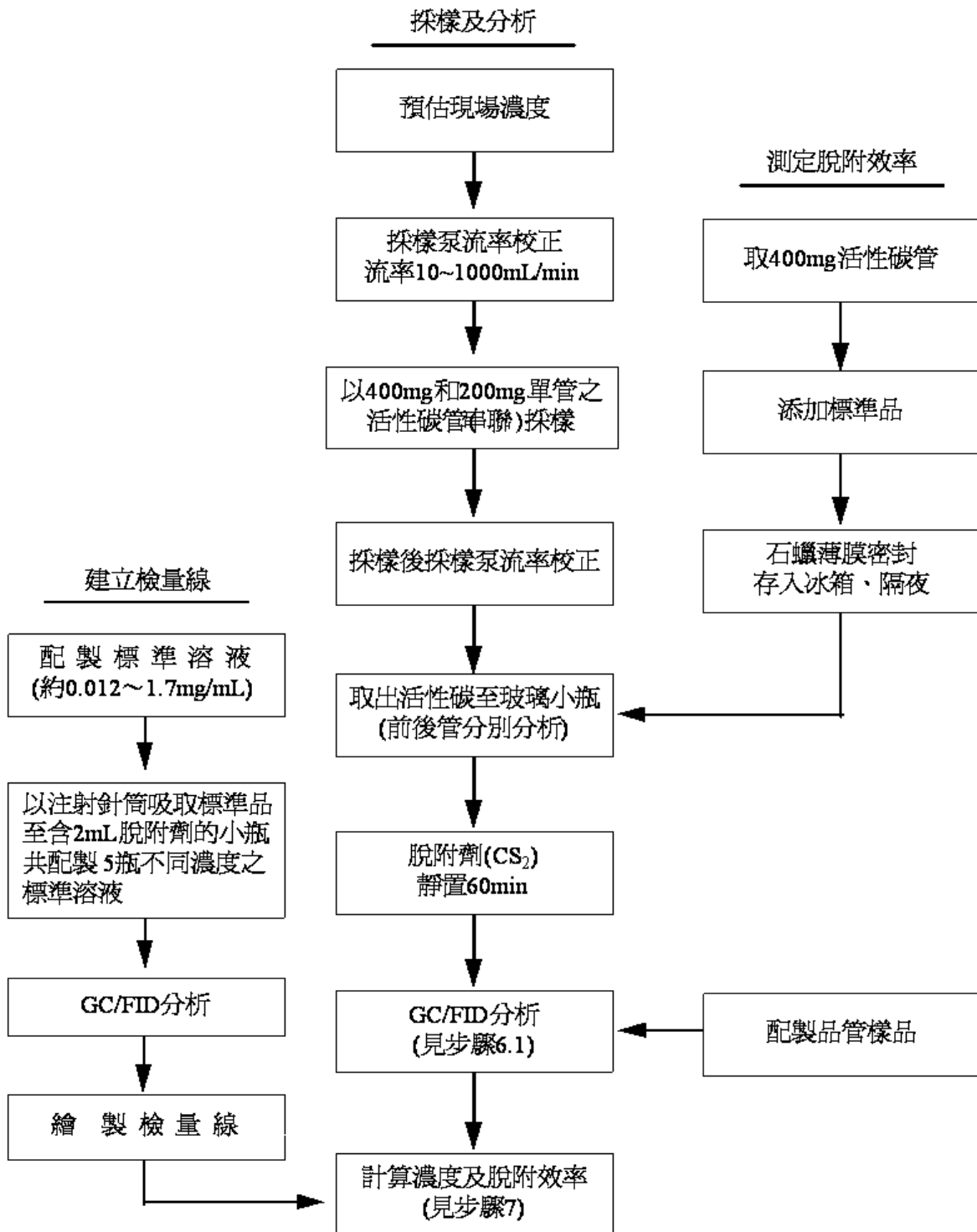
[6] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed. Vol.3, S372, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-C, 1977.

[7] NIOSH/OSHA Occupational Health Guidelines for Chemical Hazards, U.S. Department of Health and Human Services, Publ. (NIOSH) 81-123 (1981), available as GPO Stock #017-033-0037-8 from Superintendent of Documents, Washington, DC 20402.

[8] The Merck Index, 9th ed., Merck & CO., Inc., Rahway, NJ, 1976.

[9] "勞工作業環境空氣中有毒物容許濃度標準" 行政院勞工委員會84年6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 2520分析方法而成。

2.儀器分析條件：

方法：GC/FID

脫附：2mL 1% CS₂，靜置60分鐘

注射量：5 μL

溫度—注射器：155°C

—偵檢器：200°C

—管柱：65°C

載流氣體：氮氣，30 mL/min

管柱：不銹鋼管，6m× 3mm ID，10%FFAP 100/200 mesh Chromosorb WHP

標準樣品：溴甲烷溶在CS₂(含內標定品)

範圍：0.2~2mg/樣品

預估偵測極限：0.01mg/mL

分析變異係數(CVa)0.53% @0.4~1.6mg/樣品

3.方法評估

NIOSH 2520方法是參考在1975年6月6日公佈之S372方法。S372之方法在35,75, 150mg/m³濃度下進行評估[3]。

對11L空氣樣品，以SKC Lot 104石油基質活性碳管(400mg/200mg)採集，於貯存7天後進行分析。在35,75及150mg/m³濃度下之回收率分別為87%、96%及107%，平均回收率為96.5%，分析變異係數為10.3%。在0.4，0.8及1.6mg/樣品濃度下其脫附效率分別為72%，81%及82%。當採集之標準樣品貯放7天後進行分析時，發現前段有10~20%的溴甲烷已擴散至後段，故將前段及後段活性碳管分開貯存是必要的。

對濃度161mg/m³，在0.19L/min流速下採集18L空氣樣品會有破出現象產生，此時前段活性碳管含2.9mg之溴甲烷。