### 行政院勞工委員會採樣分析建議方法

CLA1207(等級 A) 甲醇

methanol

編輯日期:10/30/2003

容許濃度

行政院勞工委員會:200 ppm(皮膚)

OSHA : 200 ppm

NIOSH: 200 ppm(STEL 250 ppm;皮膚)

ACGIH: 200 ppm(STEL 250 ppm;皮膚)

 $(1 \text{ ppm} = 1.31 \text{ mg/m}^3)$ 

基本物性:

液態:密度0.792 g/mL @ 20 ℃

沸點:64.5 ℃ 熔點:未標示

蒸氣壓: 15.3 kPa(115 mmHg, 15.1 %v/v)

@ 20 °C

參考資料: NIOSH 2000 (8/15/1994) [1]

分子式: CH<sub>3</sub>OH、 CH<sub>4</sub>O

分子量: 32.04

別名:原醇(carbinol);甲醇(methyl alcohol);木精

(wood alcohol)

CAS No.: 67-56-1

RTECS No.: PC 1400000

採 樣 [1]	分	析
採樣介質:矽膠管(100 mg/50 mg) 流 率:20~200 mL/min 採樣體積:最小 1 L @400 ppm	儀 器:GC/FID 分析物:甲醇 脫 附:1 mL 水,放	置 4 小時
最大 6 L	注射量:1 μL	
樣本運送:例行性	溫 度—注入口:180	$^{\circ}\! C$
樣本穩定性:7天 @4℃	——偵檢器:250	) ℃
現場空白樣本:每批樣本數的10%,至	少需 一管 柱:40	℃ 持續 15 分鐘

二個以上。 載流氣體:氮氣,2.0 mL/min

莲 筐柱:30 m x 0.53 mm ID, fused silica WCOT,

DB-WAX

檢量線範圍:0.1~6 mg/mL

偏 差:4.4 %

總變異係數(CV<sub>T</sub>): 7.4 % 可量化最低量: 0.1 mg/樣本

準 確 度:16.2% 分析變異係數(CVa):12.4 %

適用範圍:5 L的空氣樣本有效分析範圍爲  $25-900 \text{ mg/m}^3 (19-690 \text{ ppm})$ 。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。甲醇危害性分類爲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 μL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 $20\sim200\,\mathrm{mL/min}$ ,應採集的空氣體積約 $1\sim6\,\mathrm{L}$ 。
- 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  $0.24 \sim 0.95 \; \mathrm{mg}$ 。
- 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	$30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm ID}$ , fused silica WCOT,
	DB-WAX (或同級品)
流率 (mL/min)	
空氣	400
氫氣	33
氮氣	2
溫度 (℃)	
注入口	180
偵檢器	250
管柱	40 ℃ 持續 15 分鐘

註:以 HP 5890 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)	
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

<sup>\*</sup>採樣介質爲SKC型號226-51矽膠管。

<sup>\*\*</sup>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)  $10~\mu$ L之注射針筒先以試劑水沖刷數次濕潤針管 與活塞,取約 $3~\mu$ L溶劑後,吸入約 $0.2~\mu$ L空氣,以分開溶劑與樣本,針頭再 浸入樣本中吸入 $1~\mu$ L樣本後,在空氣中後退約 $1.2~\mu$ L,以減少針頭樣本蒸發 之機會,檢視注射針筒之針管樣本佔 $1.0~\mu$ 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

$$C = \frac{(W_{f} - B_{f} + W_{b} - B_{b}) \times 10^{3}}{V}$$

式中:

C:空氣中有害物濃度 (mg/m³)

V:採集氣體體積 (L)

W<sub>f</sub>: 矽膠管採集介質前段所含分析物之質量 (mg)

W<sub>b</sub>: 矽膠管採集介質後段所含分析物之質量 (mg)

B<sub>f</sub>: 現場空白樣本前段的算術平均質量 (mg)

B<sub>b</sub>: 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 偵檢器 管 柱	225 ℃ 250 ℃ 40 ℃,持續6分鐘	220 ℃ 220 ℃ 150 ℃,持續3分鐘
流率(mL/min) 空氣 氫氣 氦氣	400 33 7.5	400 40 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 <sub>a</sub> (%)	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

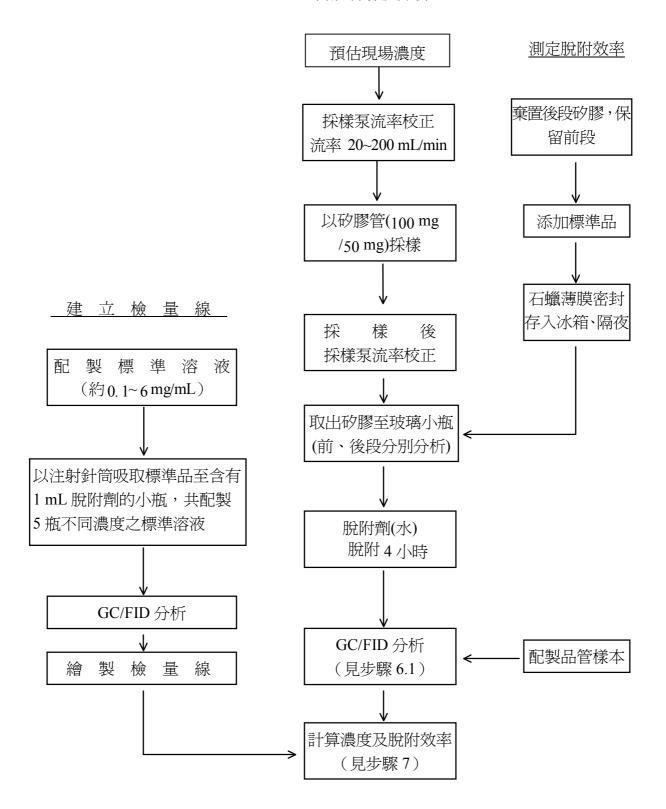
本方法評估是以採樣袋產生標準氣體,並於30 ℃,80 % RH高濕環境下進行6個樣本之破出測試;甲醇測試濃度爲400 ppm,採樣流率爲200 mL/min,經45分鐘後有破出現象產生,故建議最大採樣體積爲6 L。在高濕環境採集36個樣本,進行15天樣本貯存穩定性測試,於冷藏下貯存樣本之回收率爲75 %。

#### 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。

## 甲醇 採樣及分析



## 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

脱 附:1 mL水,放置 4 小時。

注射量:5 μL

溫 度:-注入口:200 ℃

-- 偵檢器: 250~300 ℃

-管 柱:80℃

管 柱:2 m×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(CVa): 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<sub>T</sub>)爲 6.3 %,其平均回收率爲 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,其脫附效率各爲 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。