

勞動部勞動及職業安全衛生研究所標準分析參考方法

2322

氯甲基甲基醚

<p>分子式：ClCH₂OCH₃</p> <p>分子量：80.5</p>	<p>Chloromethyl methyl Ether</p> <p>參考資料：OSHA 10 (Aug. 1979)</p> <p>編輯日期：11/06/92</p>
<p>容許濃度標準(TLV)</p> <p>OSHA：1.0 ppb [1]</p> <p>NIOSH：—</p> <p>ACGIH：可疑致癌物</p> <p>勞委會：特定化學物質，丙類第一種</p> <p>[3] (1ppb=3.2μg/m³ @NTP)</p>	<p>基本物性：</p> <p>液體</p> <p>密度：1.0625 g/mL at 4°C</p> <p>沸點：59.5°C</p> <p>熔點：-103.5°C</p>
<p>化合物別名：Methyl Chloromethyl Ether：CAS # 107-30-2</p>	
<p>採 樣</p>	<p>分 析</p>
<p>採樣介質：二個互相串聯的衝擊式採集瓶，</p> <p>內盛衍生試劑。</p> <p>流速：500 mL/min</p> <p>採樣量：50 L</p> <p>樣品運送：密封</p> <p>樣品穩定性：室溫下可保存 7 天[1]</p> <p>現場空白樣品：樣品數之 10%(≥2)</p>	<p>方法：GC/ECD</p> <p>分析物：2,4,6-Trichlorophenoxy methoxy methane [2]</p> <p>脫附劑：衍生後的樣品加入等量的 2 N NaOH 及</p> <p>2 mL 正己烷萃取之，取有機層分析之</p> <p>注射量：3μL</p> <p>溫 度：注射器：200°C</p>
<p>準 確 度</p>	<p>偵測器：350°C</p>
<p>範圍：0.5~2 ppb [1]</p> <p>偏差：0.067 [1]</p> <p>全精密度偏差(CV_T)：未測定</p>	<p>管 柱：190°C</p> <p>載流氣體：氮氣，13 mL/min</p>

	<p>管 柱：fused silica WCOT DB-WAX， 30m×0.53mm ID</p> <p>標準樣品：分析物加入衍生試劑後，以正己烷 自 NaOH 溶液中萃取出來。</p> <p>檢量線範圍：40~200 ng/mL</p> <p>預估偵測極限：40 ng/mL</p> <p>分析精密度偏差(CV₁)：3.74%</p>
<p>適用範圍：50 L 之空氣樣品，其最低實用之濃度範圍為 0.5 ppb，最高濃度則視 10mL 衍生試劑最多能吸收的量而定。</p>	
<p>干 擾：凡鹵化有機物，及會產生相衍生物的化學物質都會影響分析結果。不純的試劑或不當的萃取方法都可能產生干擾。尤其 2,4,6-三氯酚中若含不純物，會嚴重干擾分析結果 [1]。</p>	
<p>其它方法：本方法是參考 OSHA10 分析方法，其中有關空氣樣品的採集及分析方法已按照 OSHA 分析實驗室的有機方法評估部門依 NIOSH 的建議於 1979 年 3 月所訂的規範，做過評估。</p>	

1· 試藥

- 1.1 氯甲基甲基醚 (Chloromethyl methyl ether, CMME)：試藥級。
- 1.2 超純水：分析級無污染的純水。
- 1.3 甲醇鈉 (Sodium methoxide)：分析試藥級。
- 1.4 甲醇 (Methanol)：高純度。
- 1.5 2,4,6-三氯酚 (2,4,6-Trichlorophenol, TCP)：高純度。
- 1.6 衍生試劑：16 克 TCP 及 4.4 克甲醇鈉溶於 1 升 的甲醇中，使用前需檢查其純度，避免干擾物之存在。
- 1.7 正己烷 (Hexane)：試藥級。
- 1.8 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide)：試藥級。
- 1.9 純化的氮氣。

2· 設備

- 2.1 捕集設備：串聯兩個標準小型多細孔噴頭之衝擊式採集瓶，見採樣介質通則。
- 2.2 個人採樣泵流量：500 mL/min。
- 2.3 碼錶。
- 2.4 氣相層析儀 (GC)：備有電子捕獲偵檢器 (ECD)、記錄器及管柱。

- 2.5 2mL, 25mL 玻璃小瓶 (vials), 備有 Teflon 內襯的蓋子。
- 2.6 2mL, 10mL 滴管 (pipet)。
- 2.7 50mL 量瓶。
- 2.8 10 μ L 注射器。
- 2.9 振盪器 (shaker)。
- 2.10 恆溫槽 65~90°C。

3·採樣

- 3.1 校正個人採樣泵的流量：校正時，採樣泵串聯兩個各裝有 10mL 衍生試劑的起泡瓶採樣器，進行流速校正，見採樣通則。
- 3.2 採樣泵的流量調於 500 mL/min，以正確且已知流量之採樣泵以鐵氟龍管串聯二個起泡瓶採樣器採樣，總採集空氣量約 50 公升。
- 3.3 取出通氣玻璃管，並以少量的衍生試劑沖洗，收集於採集瓶中。
- 3.4 將採集瓶以 PTFE 或玻璃塞密封後運送。
- 3.5 採樣過程中，若衍生試劑因揮發而減少時，需再添加至原刻度。

4·樣品前處理

- 4.1 將採集瓶內溶液完全移入 25mL 玻璃小瓶內，蓋上旋蓋，前後段採樣瓶分開分析。
 - 4.2 裝有樣品的 25mL 玻璃小瓶適度旋緊瓶蓋，放入蒸氣浴中 *5 分鐘，溫度保持在 65~90°C。
 - 4.3 冷卻後加入等量的 2N 氫氧化鈉及 2mL 正己烷。
 - 4.4 振盪 20 分鐘。
 - 4.5 靜置幾分鐘，使兩液相分離。
 - 4.6 將正己烷層小心的移至 2mL 玻璃小瓶，旋緊瓶蓋。
 - 4.7 取適量樣品注入 GC 中分析。
- *：任何可提供 65~90°C 之恆溫浴皆可。

5·檢量與品管

5.1 檢量線制定

- 5.1.1 取 2mL CMME 加入於 50 mL 正己烷，此為標準儲備溶液(42.5 μ g/mL)。
- 5.1.2 標準溶液之製備:精確量取 0, 2, 4, 6, 8, 10 μ L 之標準儲備溶液，依次分別加入五個各裝有 10mL 衍生試劑之 25 mL 玻璃小瓶內，並蓋上旋蓋。再依樣品前處理的步驟處理，配成標準溶液。
- 5.1.3 建立檢量線時，至少應配製五種不同濃度的標準溶液測試分析。濃度範圍為 40~200 ng/mL。
- 5.1.4 將樣品、標準樣品及空白樣品一同分析。
- 5.1.5 以分析物的波峰面積對分析物的濃度(ng/mL) 繪製檢量線圖。

5.2 品質管制

5.2.1 見檢量與品管通則。

6 · 儀器分析

6.1 儀器分析條件

條 件

儀器	GC/ECD
管柱	fused silica WCOT, DB-WAX 20mm×0.53mm ID
流速(mL/min)	
氮氣	13 mL/min
溫度(°C)	
注射器	200°C
偵測器	350°C
管 柱	190°C

6.2 大約滯留時間 (retention time)

化 合 物	分 鐘
-------	-----

2,4,6-Trichlorophenoxy methoxy methane	5.1
--	-----

6.3 分析圖譜

6.4 注射樣品進入氮相層析儀，使用自動注射器或採用溶劑沖刷注射技術 (solvent flush injection technique)—10 μ L 之注射器先以(n-Hexane) 沖刷數次濕潤針管與活塞，取 1 μ L 溶劑後，吸入 0.2 μ L 空氣，以分開溶劑與樣品，針頭再浸入樣品中吸入 3 μ L 樣品後，在空氣中後退 1.2 μ L，以減少針頭樣品蒸發之機會，檢視注射針之針管樣品佔 1.9~2.1 μ L。

6.5 面積計算：以電子積分器或其他適當之面積計算方法，分析結果自檢量線上求出。

7 · 計算

7.1 濃度計算：

$$C = \frac{(W_f + W_b - B_f - B_b)}{V_s} \mu\text{g}/\text{m}^3$$

V_s ：空氣採樣量 (L)

W_f ：前段衍生試劑所含分析物總重量 (ng)

W_b ：後段衍生試劑所含分析物總重量 (ng)

B_f ：現場空白樣品前段之算術平均總重量 (ng)

B_b ：現場空白樣品後段之算術平均總重量 (ng)

註：如 $W_b > W_f/10$ 印表破出，樣品可能有損失

8 · OSHA 10 分析方法

8.1 本分析方法中有關空氣樣品採集及分析方法，已按照 OSHA 分析實驗室的有機方法評估部門，依 NIOSH 的建議於 1979 年 3 月所訂的規範，做過評估。

8.2 儀器分析條件

方法：GC/ECD

分析物：2,4,6-Trichlorophenoxy methoxy methane

脫附：衍生後的樣品加入等量的 2N NaOH 及 2mL 正己烷萃取之，取有機層分析。

注射量：2 μ L

溫度：注射器：175°C

偵測器：250°C

管柱：149°C

載流氣體：5% 甲烷/95% 氮，30 mL/min。

管柱：6ftx1/4 inch 玻璃管柱，填充 0.1% QF-1 and 0.1%OV-17 on 100~120 mesh textured glass beads

標準樣品：分析物加入衍生試劑後，以正己烷自 NaOH 溶液中萃取出來。

範圍：2 μ g/m³~8 μ g/m³(50L air volume)

預估偵測極限：0.8 μ g/m³(50L air volume)

分析精密度偏差(CV₁)：0.067

8.3 方法評估

OSHA 10 分析方法的偵測極限為 0.04 ng (注入 5 μ L)，精密度偏差為 0.095。建議採集體積為 50 升，靈敏度為目標濃度(1ppb)的 0.5 至 2 倍，分析精密度偏差為 0.067。在 95% 可信度範圍其準確度誤差範圍為±25% 以內。樣品保存試

驗，在衍生劑內添加樣品並導入 50 升相對濕度為 75~80% 的空氣，保存在室溫下，七天以內回收率都接近 100%。此方法的優點在於較低的偵測極限，同時 CMME 可生成穩定的衍生物而有效的提高分析時的靈敏度，缺點則是方法包含了液體採樣，萃取和稀釋的過程。

9 · 文獻

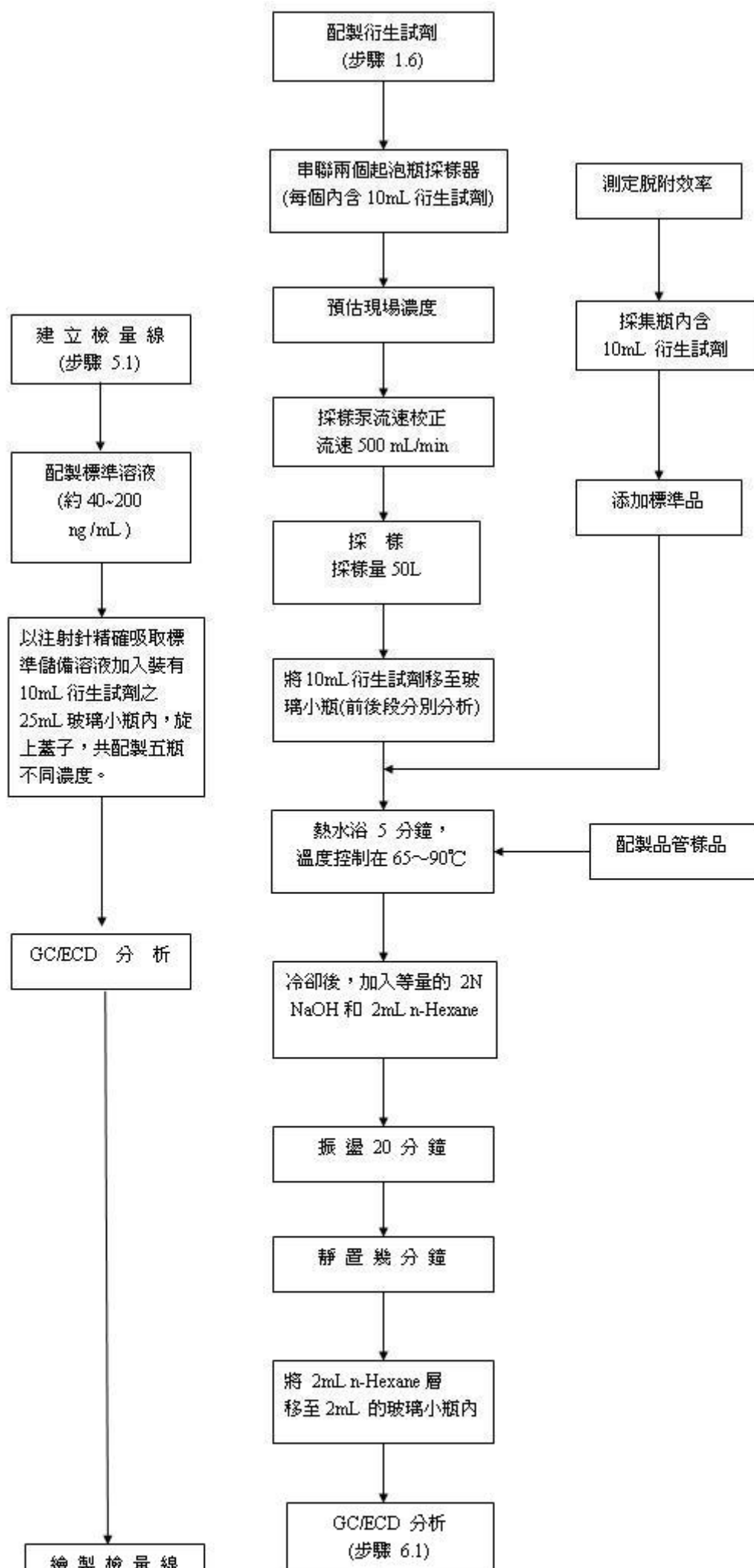
[1] OSHA method no. 10 Chloromethyl Methyl Ether (CMME), Aug.1979.

[2] Kallos, G.J.; Albe, W.R.; Solomon, R.A. "On-Column Reaction Gas Chromatography for Determination of Chloromethyl Methyl Ether at One Part-Per-Billion Level in Ambient Air", Anal. Chem. 49, 1817-1820 (1977).

[3] 勞工作業環境空氣中有害物質容許濃度標準，行政院勞工委員會，民國 77 年 6 月。

測試撰寫人：王文忻、鄭金泰、陳宏德

氯甲基甲基醚
採樣及分析流程圖



附錄 I

本實驗經測試，發現儲備溶液相當不穩定，故每次分析時，應將配製完成之儲備溶液立即使用，而檢量線之建立，則建議將含有衍生的反應瓶瓶蓋旋緊再行加熱處理（步驟如下），所得之線性關係會較好。

取 0, 2, 4, 6, 8, 10 μ L 儲備溶液
↓
分別加入各裝有 10mL 衍生劑之玻璃瓶內
↓
旋緊瓶蓋
↓
水浴 5 分鐘 (60~90°C)
↓
冷卻
↓
加入 10 mL 2 N NaOH
2mL n-Hexane
↓
振盪 20 分鐘
↓
取正己烷層分析

將 CMME 添加入衍生試劑後，衍生物之經室溫及冰箱 (4°C) 之分別儲存測試，則 16 天之回收率均可達 75% 以上。在以正己烷作衍生物樣品萃取時，應注意將萃取完成之樣品盡速分析，由實驗顯示在 1.5 小時內完成分析，其結果偏差不大，本實驗發現 CMME 標準品容易變質，導致配製之儲備溶液濃度會有所差異，以致衍生後由 GC 所測得之波峰面積亦不相同。

分析單位：中國技術服務社 觸媒研究中心

分析日期：81.11.07

儀器：SIGMA 2000 溫度°C

管柱：DB-WAX 注射器：200°C

偵測器：ECD 偵測器：350°C

流速 (mL/min) 管柱起始：190°C

氫氣：— 持續時間：—

氮氣：13 mL/min 升溫速率：—

空氣：— 管柱最終：—

內標定品：無 持續時間：—

檢量線標準溶液配置方法：

- 1.取 CMME pure $4\ \mu\text{L}$ \longrightarrow n-Hexane 100 mL，儲備母液 A。
- 2.取儲備母液 A 2, 4, 6, 8, 10 μL 。
- 3.加入 10 mL 衍生劑水浴 75°C \rightarrow 冷卻。
- 4.加入 10 mL 2N NaOH，再加入 2mL n-Hexane 萃取。
- 5.取上層液，打入 GC。

注射方式：用溶劑沖刷技術，注射 3 μL 。

TCPMM