

勞動部勞動及職業安全衛生研究所採樣分析參考方法

審查日期：98年11月20日

方法編號：5054 (等級A)

甲基正戊酮(1)

Methyl-(n-amyl)-ketone

乙基丁基酮(2)

Ethyl butyl ketone

容許濃度：見表一

參考資料：NIOSH1301 8/15/1994 [1]

分子式：見表二

分子量：見表二

基本物性：見表二

別名：見表二

CAS No.：見表二

RTECS No.：見表二

採 樣	分 析
採樣介質：活性碳管 (100 mg/50 mg) 流 率：10~200 mL/min 採樣體積：最小： 1 L [1] 最大： 14 L 樣品運送：例行性 樣品穩定性：28天，冷藏4 °C 現場空白樣品：每批樣品數的10%，至少需二個以上	方 法：GC/FID 分析物：Methyl-(n-amyl)-ketone Ethyl butyl ketone 脫 附：1 mL 二硫化碳/甲醇(99%/1%，v/v)， 放置30分鐘，偶爾輕微搖動 注射量：1 µL 儀器分析條件： 溫度—注入口：230 °C —偵檢器：250 °C —管 柱：65 °C(恒溫)
準 確 度 [1]	載流氣體：氮氣，20 mL/min 管柱：DB-WAX 30 m × 0.53 mm ID, 1 µm 毛細管柱
範圍：見表三 偏差：見表三 總變異係數(CV _T)：見表三 準確度：見表三	標準樣本：分析物溶於二硫化碳/甲醇(99%/1%)中 檢量線範圍：(1)0.0210~12.3 mg/mL (2)0.0210~12.3 mg/mL 可量化最低量：(1)0.0210 mg/樣本 (2)0.0210 mg/樣本 分析變異係數(CV _a)：(1)1.35 % (2)1.46 %

適用範圍[1]：本方法係同時分析兩種物質，經過改良後，比使用二硫化碳脫附活性碳可獲得較好的脫附效率。

干擾[1]：未確認。

安全衛生注意事項：二硫化碳(閃火點=-30°C)是非常易燃之物質且為有毒的易燃液體。甲醇具有可燃性、易燃及爆炸的危險，經由食入及吸入會產生毒性。因此，在使用時此二種化合物時，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 脫附劑：甲醇(分析級)。
- 1.3 分析物：甲基正戊酮(分析級)。
- 1.4 分析物：乙基丁基酮(分析級)。
- 1.5 氮氣。
- 1.6 氫氣。
- 1.7 空氣。

2. 設備

- 2.1 採集設備：活性碳管(100 mg/50 mg)，見「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序第四版：附件3」。
- 2.2 個人採樣泵：流率 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5 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「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序第四版：附件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1~14 L。
- 3.3 以塑膠蓋封蓋，並以石蠟薄膜(parafilm)加封後運送。

4. 脫附效率測定及樣品脫附

4.1 脫附效率測定

- 4.1.1 見「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序第四版：附件3」。
- 4.1.2 將活性碳管兩端切開，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。添加量分別為甲基正戊酮：1.15~4.59 mg，乙基丁基酮：1.15~4.58 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。

4.2 樣品脫附

4.2.1 打開活性碳管塑膠蓋，將管口切開，使開口與管徑同大，取出前端之玻璃綿丟棄，前段之活性碳倒入 1.8 mL 的玻璃小瓶中。取出分隔前後段之聚甲醯胺甲酯(PU)泡綿，後段之活性碳倒入另一個 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 靜置30分鐘偶爾輕微搖動。

5. 檢量線製作與品管

5.1 檢量線製作

5.1.1 見「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序第四版：附件3」。

5.1.2 以微量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，再稀釋至其刻度。所建立之檢量線濃度範圍約分別為甲基正戊酮：

0.0210~12.3 mg/mL，乙基丁基酮：0.0210~12.3 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 將樣本標準溶液與試藥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「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序第四版：附件3」。

6. 儀器分析

6.1 儀器分析條件

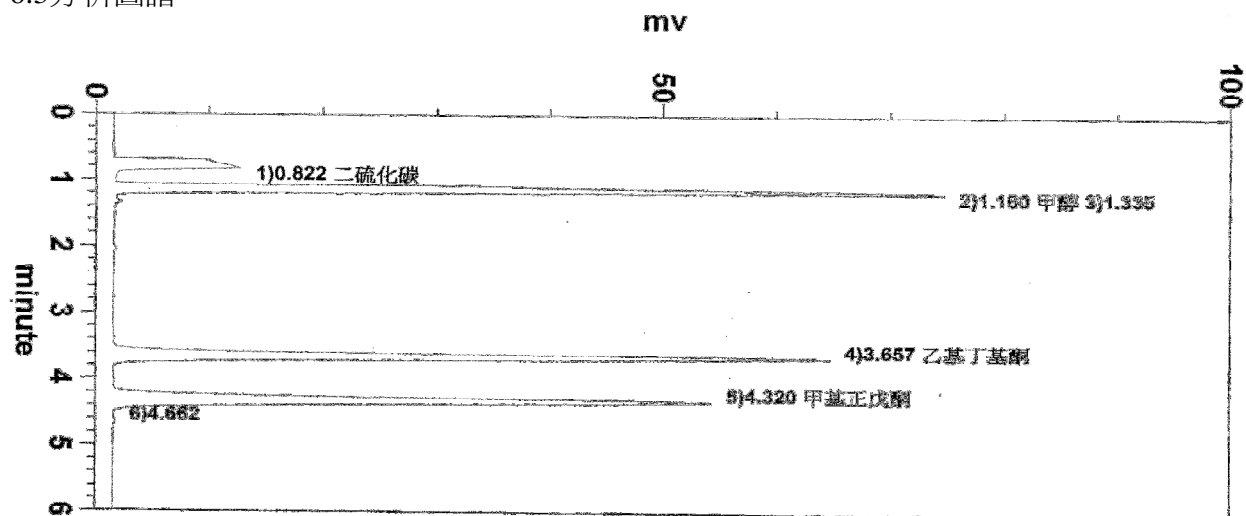
	條	件
儀器	GC/FID	
管柱	DB-WAX 30 m(長)×0.53 mm(內徑),膜厚 1 μm	
流率 (mL/min)		
空氣	410	
氫氣	38	
氮氣	18	
溫度(°C)		
注入口	230	
偵檢器	250	
管柱	65 (恒溫)	

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 (retention time)

化合物	滯留時間 (分鐘)
二硫化碳	0.822
甲醇	1.16
乙基丁基酮	3.66
甲基正戊酮	4.32

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)	添加量 (mg/樣本)	平均脫附效率 (%)	分析變異係數 CVa (%)
甲基正戊酮	50	4.92~19.7	1.15~4.59	99.2	1.35
乙基丁基酮	50	4.90~19.6	1.15~4.58	100.4	1.46

*採樣介質為SKC226-01 活性碳管(100 mg/50 mg)

6.5 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 之注射針筒先以溶劑沖刷數次，濕潤針管與活塞，取約1 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。

註：假如波峰面積超過標準溶液的線性範圍，則以脫附溶劑稀釋後再分析，計算時再乘回稀釋的倍數。

6.6 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

由檢量線濃度所求得之濃度乘以脫附溶液的體積，得到每個樣品分析物的質量 (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-14 A)	GC/FID (AGILENT GC-6890)
分析條件		
溫度 (°C)		
注入口	230	230
偵檢器	250	300
管 柱	65 (恒溫)	65 (恒溫)
流率(mL/min)		
空氣	410	400
氫氣	38	40
氮氣	20	4
分流比	不分流	10 : 1
管柱	DB-WAX 30 m(長)×0.53 mm(內徑),膜厚1 μm	DB-WAX 60 m(長)×0.25 mm(內徑),膜厚0.25 μm
檢量線範圍	(1)甲基正戊酮 : 0.0205~12.3 mg/mL (2)乙基丁基酮 : 0.0205~12.3 mg/mL	(1)甲基正戊酮 : 0.0205~12.3 mg/mL (2)乙基丁基酮 : 0.0205~12.3 mg/mL
線性相關係數	(1)0.999 (2)0.999	(1)0.999 (2)0.999
平均脫附效率(%)	(1)99.2 (2)100.4	(1)101.7 (2)104.8
分析變異係數(%)	(1)1.35 (2)1.46	(1)0.740 (2)0.930
滯留時間(min)	(1)4.32 (2)3.66	(1)8.13 (2)7.05

9. 高濕環境下破出測試

本方法評估是以注射泵驅動法 (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；測試濃度為分別為甲基正戊酮：99.3 ppm，乙基丁基酮：99.2 ppm，採樣流率為 200 mL/min，經 105分鐘後，出現破出現象產生，故建議最大採樣體積為 14 L。

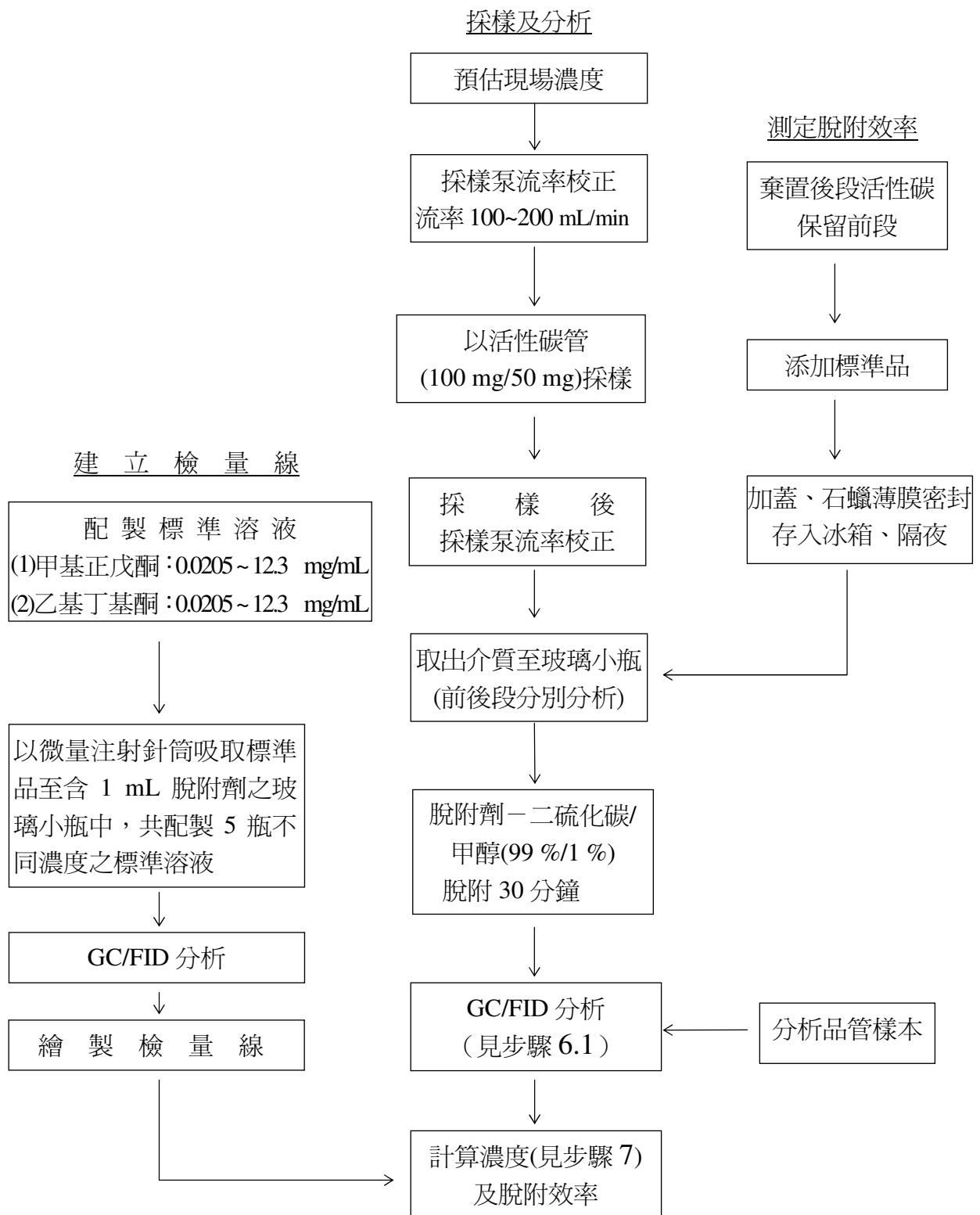
10. 樣本貯存穩定性測試

以添加方式共30個樣本，分別於室溫及冷藏條件下進行樣本貯存穩定性測試，測試結果如表六、表七。

11. 參考文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Methods , 4th ed. Method 1301 ,U.S. Department of Health , Education ,and Welfare, Publ. (NIOSH),1994.
- [2] 勞工作業場所容許暴露標準，勞動部，107年3月。
- [3] 作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序第四版：附件3：採樣分析方法通用原則，勞動部勞動及職業安全衛生研究所，民國108年7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第四版分析方法1301而成。

2. 儀器分析條件：

方 法：GC/FID

脫 附：1 mL二硫化碳/甲醇(99 %/1 %)，放置30分鐘，偶爾輕微搖動。

注射量：1 μ L

溫度 — 注入口：200 $^{\circ}$ C

— 偵檢器：300 $^{\circ}$ C

— 管 柱：
$$100\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 200\text{ }^{\circ}\text{C}$$

載流氣體：氮氣或氦氣，30 mL/min

管 柱：不銹鋼管柱，3 m \times 3-mm ID，裱敷10% FFAP80/100 mesh Chromosorb W-AW。

標準樣品：甲基正戊酮，乙基丁基酮溶於二硫化碳/甲醇(99 %/1 %)。

測試範圍：甲基正戊酮：0.5~10 mg/樣本

乙基丁基酮：0.25~7.0 mg/樣本

分析變異係數(CV_a)：甲基正戊酮：1.2 %

乙基丁基酮：2.2 %

估計偵測極限：0.05 mg/樣本

表一 容許濃度資料

化合物	容許濃度(ppm)				1 ppm=mg/ m ³ @NTP
	勞動部	OSHA	NIOSH	ACGIH	
甲基正戊酮	50	100	100	50	4.67
乙基丁基酮	50	50	50	50	4.67

表二 基本物性資料

化合物	分子量	分子式	別名	CAS No./RTECS No.	沸點 (°C)	蒸氣壓 @ 20°C		密度 @ 20°C (g/mL)
						mmHg	Kpa	
甲基正戊酮	114.19	CH ₃ CO(CH ₂) ₄ CH ₃ ; C ₇ H ₁₄ O	2-Heptanone	110-43-0/MJ50750000	151	2	0.27	0.82
乙基丁基酮	114.19	CH ₃ CH ₂ CO(CH ₂) ₃ CH ₃ ; C ₇ H ₁₄ O	3-Heptanone	106-35-4/MJ5250000	148	4	0.53	0.82

表三、介質負載量、測定範圍、偏差、總變異係數及準確度[1]

化合物	破出體積 (L)	測定範圍 (mg/m ³)	偏差 (%)	總變異係數 (CV _T)	準確度 (%)
甲基正戊酮	>36	200~925	4.9	0.066	±15.0
乙基丁基酮	>24	100~460	-3.1	0.086	±26.3

表四 甲基正戊酮脫附效率

	介質空白 (mg/樣本)	添加量 : 1.15 mg		添加量 : 2.30 mg		添加量 : 4.59 mg	
		分析量 (mg/樣本)	脫附效率 (%)	分析量 (mg/樣本)	脫附效率 (%)	分析量 (mg/樣本)	脫附效率 (%)
1	0	1.16	101.4	2.21	96.3	4.57	99.5
2	0	1.21	105.2	2.19	95.3	4.56	99.4
3	0	1.17	101.5	2.18	95.0	4.43	96.6
4	0	1.17	101.4	2.23	97.2	4.57	99.4
5	0	1.16	101.2	2.21	96.4	4.50	97.9
6	0	1.19	103.3	2.25	97.9	4.60	100.2
平均脫附效率(%)			102.3	96.3		98.8	
變異係數(%)			1.55	1.14		1.36	

三個濃度的平均脫附效率 : 99.2%

分析變異係數 : 1.35%

表五 乙基丁基酮脫附效率

	介質空白 (mg/樣本)	添加量 : 1.15 mg		添加量 : 2.29 mg		添加量 : 4.58 mg	
		分析量 (mg/樣本)	脫附效率 (%)	分析量 (mg/樣本)	脫附效率 (%)	分析量 (mg/樣本)	脫附效率 (%)
1	0	1.18	102.7	2.23	97.6	4.59	100.2
2	0	1.23	107.4	2.21	96.6	4.58	100.0
3	0	1.18	102.8	2.21	96.4	4.47	97.5
4	0	1.18	102.8	2.26	98.5	4.63	101.0
5	0	1.18	102.7	2.24	97.7	4.52	96.7
6	0	1.20	104.6	2.28	99.4	4.63	101.1
平均脫附效率(%)			103.8	97.7		99.7	
變異係數(%)			1.82	1.15		1.40	

三個濃度的平均脫附效率 : 100.4%

分析變異係數 : 1.46%

表六 甲基正戊酮儲存穩定性

儲存天數	樣本數	冷藏		室溫	
		前段平均分析量 (mg)	相對回收率**(%)	前段平均分析量 (mg)	相對回收率**(%)
0	3	2.28	100	2.26	100
7	3	2.22	97.3	2.12	93.7
14	3	2.22	97.3	1.75	77.6
21	3	2.16	94.6	1.64	72.7
28	3	2.16	94.8	1.61	71.2

* 甲基正戊酮添加量 2.30 mg

** 指相對於第0天之分析量為基準

表七 乙基丁基酮儲存穩定性

儲存天數	樣本數	冷藏		室溫	
		前段平均分析量 (mg)	相對回收率**(%)	前段平均分析量 (mg)	相對回收率**(%)
0	3	2.27	100	2.24	100
7	3	2.22	97.8	2.12	94.9
14	3	2.26	99.2	1.78	79.5
21	3	2.16	95.0	1.68	75.0
28	3	2.16	95.1	1.69	75.5

* 乙基丁基酮添加量 2.29 mg

** 指相對於第0天之分析量為基準