

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

5017

乙硫醇

Ethyl Mercaptan

容許濃度
勞委會：10 ppm (ceiling)
OSHA：0.5 ppm
NIOSH：0.5 ppm (ceiling)
ACGIH：0.5 ppm
(1 ppm=0.54mg/m³)
基本物性：
液態：密度2.839g/mL @20°C
沸點：35°C；
熔點：-144°C
爆炸範圍：2.8~18.2%(v/v in air)

參考資料：OSHA 26 (1981) [1]
分子式：C₂H₅SH
分子量：62.13

別名：ethanethiol, thioethyl alcohol
CAS No.：78-08-1

採	樣	分	析
採樣介質：玻璃纖維濾紙，需預先含浸於5% (W/V) 醋酸汞水溶液中		方法：GC/FPD	
流率：200mL/min		萃取：10mL 二氯甲烷，共分成五次，每次以2mL與20mL 25% (v/v) HCl之飽和NaCl溶液，進行萃取，搖晃二分鐘，收集二氯甲烷層溶液	
採樣體積：20L		注射量：2 μL	
樣品運送：密封，隔絕光線，例行性		溫度：- 注入口：200°C	
樣品穩定性：未定		- 偵檢器：250°C	
現場空白樣品：每批樣品數的10%，至少需二個以上		- 管柱：30°C $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{分}}$ 50°C (3分) (3分)	
		載流氣體：氮氣，8.7mL/min	
		管柱：fused silica WCOT DB-1 30m x 0.53mm ID	
		標準樣品：分析物溶於二氯甲烷中	
		檢量線範圍：7.6~125.9 μg/10mL	
		可量化最低濃度：0.76 μg/mL	
		分析變異係數(CVa)：3.2%	
		範圍：未測定	
		偏差：未測定	
		總變異係數(CVT)：未測定	
		準確度：未測定	

適用範圍：本方法於建立之初，利用模擬採樣，直接將樣品添加於採樣介質上，作脫附效率之測試，其濃度範圍每樣品為12.7~50.8 μg。

干擾：任何化合物在GC/FPD上分析，若與乙硫醇具相同的滯留時間，都會形成干擾。若有干擾產生時，可藉改變分析條件來克服，為確認樣品，除了滯留時間必需相同外，最好能以 GC/MS 做再確認。

安全衛生注意事項：

1. 危害性分類為 3 易燃液體。
2. 醋酸汞有毒，可經由攝食、吸入及皮膚接觸吸收方式造成毒害。使用二氯甲烷時應避免皮膚接觸。準備樣品及標準品時，需在通風效果良好的大空櫃中進行。樣品萃取後之水溶液不能直接由水槽排放，應收集在附有標籤說明的廢液收集桶中。

1. 試藥

- 1.1 脫附劑：二氯甲烷，層析級，可內含合適的內標物。
- 1.2 醋酸汞水溶液5% (w/v)
溶解 5g 醋酸汞於去離子水中，使最終體積為100 mL。
- 1.3 分析物：乙硫醇，試藥級。
- 1.4 鹽酸25% (v/v)：取25 mL鹽酸加入於50 mL去離子水中，冷卻後緩慢加入去離子水，使最終體積為100 mL。
- 1.5 氮氣。
- 1.6 氫氣。
- 1.7 經過濾之空氣。

2. 設備

- 2.1 捕集設備：37mm玻璃纖維濾紙，預先含浸於5% (w/v) 醋酸汞水溶液中，30分鐘後取出，乾燥後使用，見通則之採樣介質。
- 2.2 個人採樣泵：流率約 200 mL/min。
- 2.3 氣相層析儀：備有火焰光度偵檢器 (FPD可測含硫、磷之化合物)、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 5, 10, 25, 100 μ L之注射針筒。
- 2.7 10 mL量瓶
- 2.8 超音波振盪器
- 2.9 30 mL分液漏斗
3. 採樣
 - 3.1 個人採樣泵連結採樣介質裝置，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。採樣泵流率是介於 200 mL/min，應採樣的空氣量是 20 L。
 - 3.3 採樣介質加栓密封，並避免樣品被光線照射。
 - 3.4 每組樣品至少有一個空白樣品。
(注意：採樣期間，應避免將採樣裝置打開，以免與具毒性之醋酸汞接觸而受毒害，避免皮膚碰觸採樣濾紙)。
4. 脫附效率
 - 4.1 脫附效率測定
 - 4.1.1 見通則之脫附效率。
 - 4.1.2 取已含浸5%醋酸汞水溶液並乾燥的玻璃纖維濾紙，安裝於濾紙匣上。
 - 4.1.3 以微量注射器取適量的分析物，直接添加在濾紙。添加量每樣品 12.7 μ g~50.8 μ g，加栓密封保存，靜置冰箱中過夜。
 - 4.1.4 以二氯甲烷萃取後，進行分析。
 - 4.1.5 以脫附劑脫附後，進行分析。
 - 4.2 樣品脫附
 - 4.2.1 將 20 mL之 25% (v/v) HCl之飽和NaCl溶液，加入容量為 30 mL分液漏斗或 30 mL之樣品瓶中，加入時需避免將液體沾附在分液漏斗之瓶頸部分。
 - 4.2.2 打開採樣裝置，取出樣品濾紙，折疊成小塊，塞入分液漏斗中，儘速加入2 mL二氯甲烷，蓋緊瓶蓋。
 - 4.2.3 搖晃分液漏斗或樣品瓶 2分鐘，不要洩壓，靜置。
 - 4.2.4 待兩液體分層之後，將二氯甲烷層收集於小玻璃瓶中，並以具四氟乙烯內襯的蓋子密封瓶口。保留上層溶液於分液漏斗或原樣品瓶中。
 - 4.2.5 於原分液漏斗或原樣品瓶中再入 2 mL二氯甲烷，重覆上述4.3,4.4步驟，收集於4.4中同一小瓶中，如此共進行五次萃取；將每次之二氯甲烷層溶液收集於同一小玻璃瓶中，進行分析。
 - 4.2.6 同時作空白樣品。
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 加已知量的標準品於盛有 10 mL二氯甲烷的密封小玻璃瓶中。濃度範圍約為0.76~12.59 μ g/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/FPD	
管柱	fused silica WCOT DB-1 30m× 0.53mm ID,	
流率		
空氣	25	psi
氫氣	25	psi
氮氣	8.7	mL/min
溫度(°C)		
注入口	200	°C
偵檢器	250	°C
管 柱	10	°C/min
	30	°C——50
	(3分)	(3分)

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(retention time)

化合物	滯留時間(分鐘)
乙硫醇	1.9

6.3 脫附效率 *

化 合 物	**				
	容許濃度 (ppm)	相當採樣量 (L)	脫附濃度 (mg/10mL)	脫附效率 (%)	分析變異 係 數 (%)
乙硫醇	0.5	10-40	12.7-50.8	85.9	3.1

* 採樣介質為skc目錄號碼濾紙225-7，批號806509玻璃纖維濾紙。

** 參考勞委會民國74年4月修正之標準

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 μ L 之注射針銅先以溶劑 (CH₂C12) 沖刷數次濕潤針管與活塞，取 3 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 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）方法，分析結果自檢量線上求出。

7. 計算

$$C = \frac{(W - B) \times 10^3}{V}$$

C：空氣中有害物濃度 (mg/m³)

V：採樣氣體體積(L)

W：樣品濾紙上所含分析物濃度 (mg/10mL)

B：現場空白樣品濾紙上所含分析物之平均濃度 (mg/10mL)

8. 方法驗證

測 試 1	
儀 器	GC-FPD (HP5890)
溫 度(°C)	200°C 250°C
注 入 口 溫 度(°C)	10°C / 分
流 率	90°C (1分) ————— 120°C (0分)
空 氣 流 率	50 psi 5 mL/min
氮 氣 流 率	15 psi
管 柱	fused silica WCOT, DB-624 30m x 0.53 mm ID
平均脫附效率	95.1%
平均 CVa	2.7%

9. 文獻

[1] OSHA Method 26, Salt Lake Laboratory, 1981.

[2] CRC Handbook of Chemistry & Physics 61 th [0] ed., CRC Press.

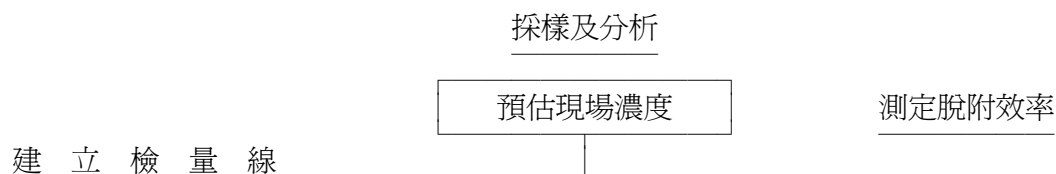
[3] OSHA Method no 26 Methyl Mercaptan, Feb. 1981.

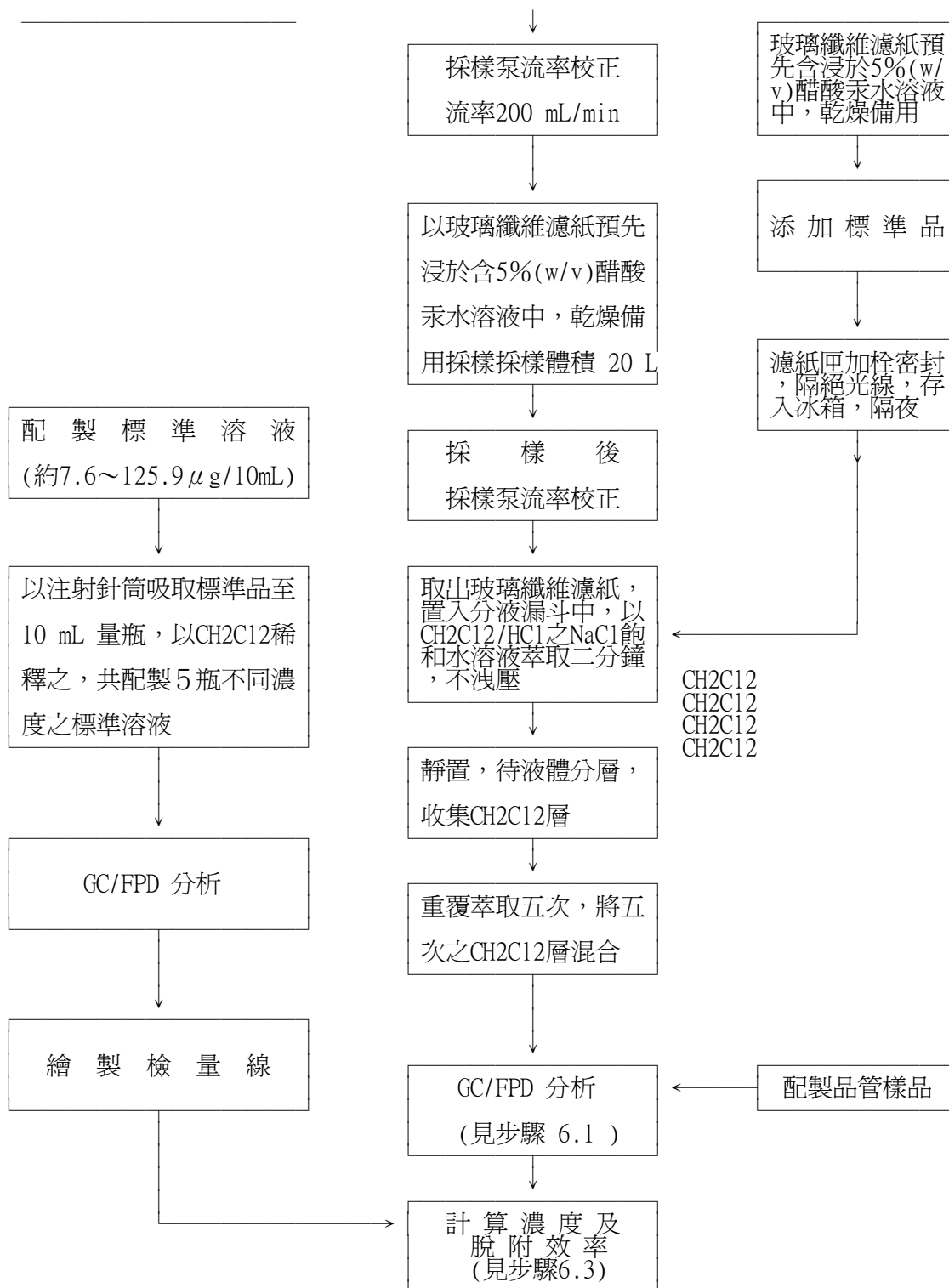
[4] Knarr, R., Rappaport, S. Anal. Chem. 1980, 52, 733-6。

[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。

12

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. OSHA 26分析方法是OSHA分析化學實驗室，有機分析方法評估部門所建立的甲硫醇 (methyl mercaptan) 取樣及分析方法步驟。
2. 儀器分析條件
 - 方 法：GC/FPD
 - 分析物：甲硫醇
 - 脫 附：5 mL二氯甲烷
 - 注射量：2 μ L
 - 溫度 - 注入口：150°C

-偵檢器：225°C

-管 柱：80°C

載流氣體：氮氣，20 mL/min

火焰氣體：空氣 50 mL/min，氫氣 150 mL/min，氧氣 40 mL/min

管 柱：不銹鋼管 3m × 3.18mm，填充 20% SP 2100，0.1% CM1500
on 80/120 mesh Supelcoport

標準樣品：分析物溶於 5 mL二氯甲烷中

測試範圍：0.52 ~ 2.085 mg/m³於 20L空氣樣品中

總變異係數：17.8%

預估偵測極限：1.06 mg/樣品（0.053mg/m³於 20L空氣樣品中）

3. 方法評估

3.1 OSHA 26分析方法以 GC/FPD 偵測硫化合物，無法得到線性關係，但在特定範圍內仍可維持 1n（濃度）² 對應 1n（面積）的線性關係。

3.2 利用氣體產生器製備相當於1/2，1,2 TLV濃度之樣品，其平均回收率為 89.7%，於此三種濃度下的分析變異係數為 1.1%，總變數係數為 17.8%，溶劑萃取效率為 89.7%。

3.3 於環境中含2.16mg/m³甲硫醇，80%相對濕度下，採集空氣樣品，以速率為 0.23L/min，採集750分鐘，沒有破出現象。理論上，若空氣中含有大量硫醇類化合物或會與醋酸汞反應的化合物，使汞離子無法與甲硫醇反應，則會使破出體積降低。

FPD 之檢測訊號：

檢測硫時EPD之原始訊號與硫含量不成正比之關係，Perkin Elmer 之FPD設計（Part. No. L419072）提供一可設定之參數FPD LIN，俾使經處理後之輸出訊號與硫含量成正比關係。

原始訊號與輸出訊號之關係如下式。FPD LIN之值經設定後（1.5~2.5，通常設定為2）積分處理均採用輸出訊號而非原始訊號。

輸出訊號強度 = 0.075 × （原始訊號強度 / 0.075）¹ / FPD LIN

※1987年5月以前出廠之儀器，其輸出設計不同，輸出訊號強度 = （原始訊號強度）¹ / FPD LIN