

## 勞動部勞動及職業安全衛生研究所採樣分析參考方法

方法編號 1209 (等級 )

審查日期：109 年 12 月 10 日

四氫呋喃	Tetrahydrofuran (THF)
容許濃度 勞動部：200 ppm OSHA：200 ppm NIOSH：200 ppm；STEL 250 ppm ACGIH：50 ppm；STEL 100 ppm (1ppm = 2.95 mg/m <sup>3</sup> ) 基本物性： 液態：密度 0.886 g/mL@ 20 °C 沸點：66 °C 熔點：-108 °C 蒸氣壓：19.3 kPa (145 mmHg，19 %v/v) @ 20 °C 爆炸範圍：2 ~ 11.8 % (v/v in air)	參考資料：NIOSH 1609 08/15/1994[1] 分子式：(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O 分子量：72.11 別名：diethylene oxide CAS No.：109-99-9 RTECS No.：LU 5950000
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 0.5 L@ 200 ppm 最大 6.8 L 樣本運送：例行性 樣本穩定性：28 天，室溫 現場空白樣本：每批樣本數的 10 %，至少 需 2 個以上	儀器：GC / FID 分析物：Tetrahydrofuran (THF) 四氫呋喃 脫附：1 mL 二硫化碳，放置 30 分鐘，偶爾輕 微搖動。 注射量：1 μL 溫度—注入口：230 °C —偵檢器：250 °C —管 柱：50 °C (恆溫) 載流氣體：氮氣，10 mL/min 管柱：毛細管柱，ZB-WAX， 60 m × 0.53 mm ID，1 μm 標準溶液：分析物溶於二硫化碳中 檢量線範圍：0.266 ~ 10.63 mg/mL 可量化最低量：0.266 mg/樣本 分析變異係數(CV <sub>a</sub> )：0.61 %
準確度[5]	
範圍：323 ~ 1240 mg/m <sup>3</sup> (9 L 空氣樣本) 偏差：-3.9 % 總變異係數(CV <sub>T</sub> )：5.5 % 準確度 (Overall Accuracy)：±12.6 %	
適用範圍：本方法是以 5 L 的空氣為樣本時，有效分析範圍 100~2600 mg/m <sup>3</sup> (34 ~ 880 ppm)。	
干 擾：高濕度會降低破出體積。	
安全衛生注意事項：四氫呋喃 (閃火點 = -17 °C) 及二硫化碳 (閃火點 = -30 °C) 是非常易 燃之物質且為有毒的易燃液體。因此，在使用時，必須是在排煙櫃中進 行，並穿戴適當的防護衣及手套。	
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 分析物：四氫呋喃(分析級)
- 1.3 氮氣。
- 1.4 氫氣。
- 1.5 經過濾之空氣。

## 2. 設備

- 2.1 捕集設備：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：附件 3」之採樣介質。
- 2.2 個人採樣泵：流率約 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 2 mL 及 4 mL 玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯 (PTFE) 內襯的蓋子。
- 2.5 1 mL、2 mL 及 5 mL 定量吸管和吸球。
- 2.6 10  $\mu$ L 到 500  $\mu$ L 之微量注射針。
- 2.7 10 mL 量瓶。

## 3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結活性碳管，進行流率校準，見「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序：附件 3」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 ~ 200 mL/min，應採集的空氣體積約 0.5 ~ 6.8 L。
- 3.3 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜加封。

## 4. 脫附效率測定與樣本脫附

### 4.1 脫附效率測定

- 4.1.1 見「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序：附件 3」之脫附效率。
- 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 以微量注射針取適量的分析物，直接注入前段的活性碳上。添加量為 1.42 ~ 5.67 mg。
- 4.1.4 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜加封，冷藏靜置過夜。
- 4.1.5 以脫附劑脫附後，進行分析。

### 4.2 樣本脫附

- 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 2 mL 的玻璃小瓶中。取出分隔前後段之分隔綿，後段之活性碳倒入另一個 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 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：附件 3」之檢量線製作與品管。
- 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 0.266 ~ 10.63 mg/mL。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 以分析物的波峰面積（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：附件 3」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	ZB-WAX， 60 m × 0.53 mm ID，1 μm
流率 ( mL/min )	
空氣	400
氫氣	40
氮氣	10
溫度 ( °C )	
注入口	230
偵檢器	250
管 柱	50 (恆溫)

註：以 SHIMADZU GC2010 plus 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 滯留時間 (retention time)

化合物	滯留時間 (分鐘)
二硫化碳	2.30
四氫呋喃	3.31

### 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 (%)	變異係數 (%)
四氫呋喃	200	2.4 ~ 9.6	1.42 ~ 5.67	94.5	0.61

\*採樣介質為 SKC 226-01 Lot 2000 活性碳管(100 mg / 50 mg)。

6.4 注射樣本進入氣相層析儀。

6.5 以波峰面積（或高度），自檢量線求出濃度乘以脫附溶劑體積即可得出分析物之質量。

## 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 / m<sup>3</sup>)

V：採樣氣體體積 (L)

W<sub>f</sub>：前段活性碳管所含之分析物質量 (mg)

W<sub>b</sub>：後段活性碳管所含之分析物質量 (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<sub>b</sub> > (W<sub>f</sub> / 10) 即表破出，樣本可能有損失，應於報告中註明。

## 8. 方法覆驗

	測試 1	測試 2
儀器	GC / FID(SHIMADZU 2010 plus)	GC / FID (Agilent GC-6890)
分析條件		
管柱	ZB-WAX， 60 m × 0.53 mm ID，1 μm	DB-WAX， 60 m × 0.53 mm ID，1 μm
溫度( °C )		
注入口	230	230
偵檢器	250	250
管 柱	50 (恆溫)	45°C (5 分) $\xrightarrow{16^\circ\text{C}/\text{分}}$ 80°C (1 分)
流率( mL/min )		
空氣	400	400
氫氣	40	45
氮氣	10	8.7 (分流比 10 : 1)
平均脫附效率(%)	94.5	94.1
分析變異係數 CV <sub>a</sub> (%)	0.61	0.81
滯留時間(分鐘)	3.31	4.77

## 9. 高濕環境下破出測試與樣本儲存穩定性測試

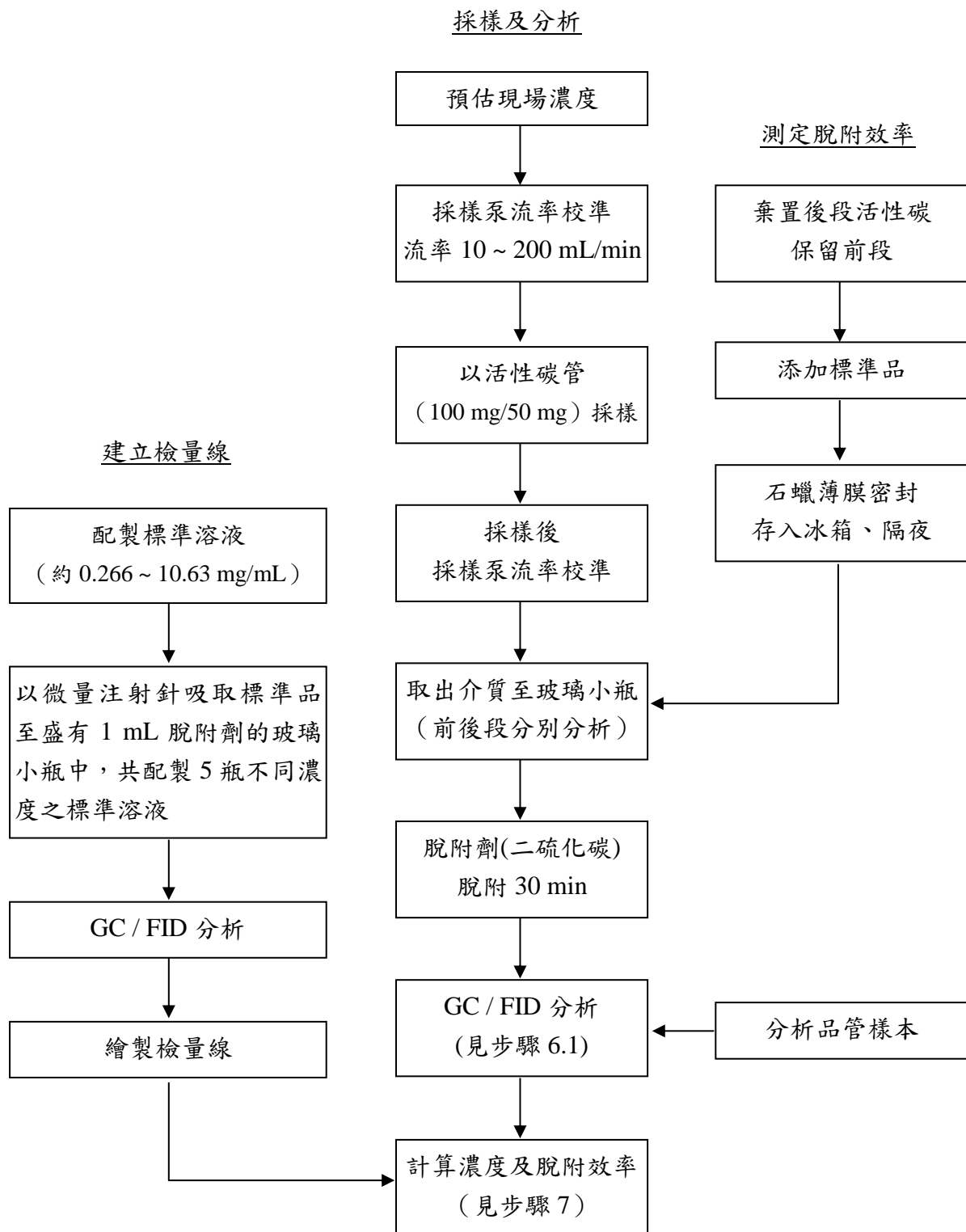
本方法評估是以擴散管法產生標準氣體，並於 30 ± 3 °C，80 ± 5 %RH 高濕環境下進行 6 個樣本之破出測試；四氫呋喃測試濃度為 398 ppm，採樣流率為 100 mL/min，經 102 分鐘後有破出現象產生，故建議最大採樣體積為 6.8 L。

採集 30 個樣本，進行 28 天樣本儲存穩定性測試。於室溫貯存 7 天樣本之回收率為 98.4%，14 天回收率為 98.8%，21 天回收率為 97.7%，28 天回收率為 92.9%；於冷藏下貯存 7 天樣本之回收率為 98.5%，14 天回收率為 98.5%，21 天回收率為 96.8%，28 天回收率為 97.3%；表示樣本可穩定儲存於室溫及冷藏(4°C)下 28 天。

## 10. 文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4<sup>th</sup> Ed., NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 1609, 1994。
- [2] 勞工作業場所容許暴露標準, 勞動部, 民國 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。
- [4] 作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序第四版, 勞動部勞動及職業安全衛生研究所, 民國 108 年 7 月。
- [5] Documentation of the NIOSH Validation Tests, S78, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-185 (1977), available as GPO Stock #017-033-00231-2, from Superintendent of Documents, Washington, DC 20402.
- [6] User check, UBTL, Inc., NIOSH Sequence #4585-S (NIOSH, unpublished, March 21, 1985).
- [7] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., Vol. 2, S78, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-B (1977).
- [8] NIOSH/OSHA Occupational Health Guidelines for Chemical Hazards, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 81-123 (1981), available as GPO Documentation of the NIOSH Validation Tests, S78, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-185 (1977), available as GPO Stock #017-033-00231-2, from Superintendent of Documents, Washington, DC 20402

## 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 Manual of Analytical Methods 4<sup>th</sup> ed Method 1609 分析方法而成。

2.儀器分析條件：

方法：GC / FID

脫附：0.5 mL 二硫化碳，置 30 分鐘

注射量：5  $\mu$ L

溫度—注入口：190  $^{\circ}$ C

—偵檢器：250  $^{\circ}$ C

—管 柱：185  $^{\circ}$ C

管柱：不銹鋼管柱，50/80 mesh Porapak Q，

1.2 m  $\times$  6 mm OD

標準溶液：分析物溶於二硫化碳中

測試範圍：0.5 ~ 13 mg/樣本

估計偵測極限：0.05 mg/樣本

分析變異係數 ( $CV_a$ )：1.6 % (3 ~ 11.8 mg/樣本)

### 3.方法評估

NIOSH 1609 方法是參考在 1975 年 2 月 14 日發佈之 S78 方法。由在含有在在 22.5°C 和 763 mm Hg，濃度分別為 323、636 和 1240 mg/m<sup>3</sup> 的 9L 空氣樣品，其精密度和準確度可藉由分析四氫呋喃標準氣體測得。沒有評估儲存穩定性。在濃度 1140 mg/m<sup>3</sup> 以流率 0.185 L/min 下，採集 72 分鐘，介質會有破出。直接添加濃度範圍 3~11.8 mg/樣本的四氫呋喃於採集介質中，其脫附效率為 91 % 至 95 %。

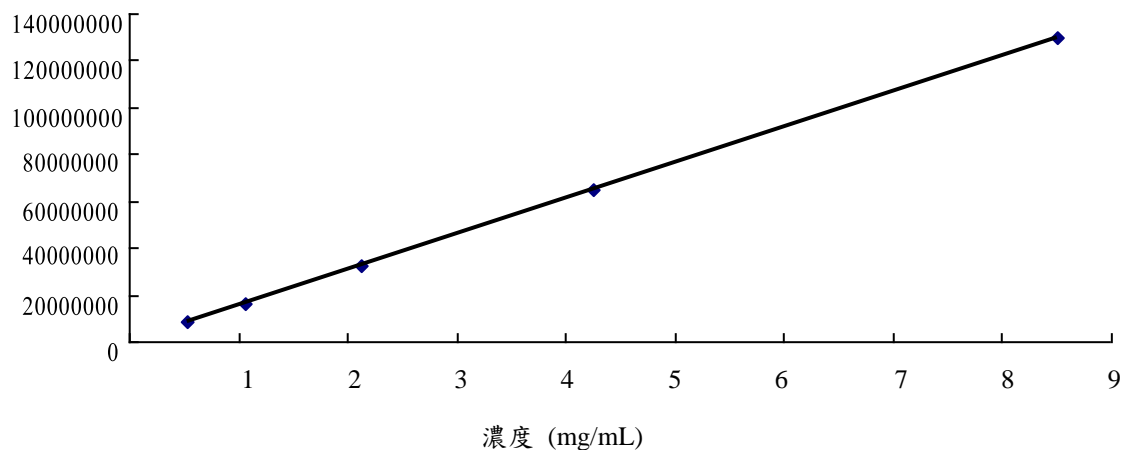


表一 分析方法驗證

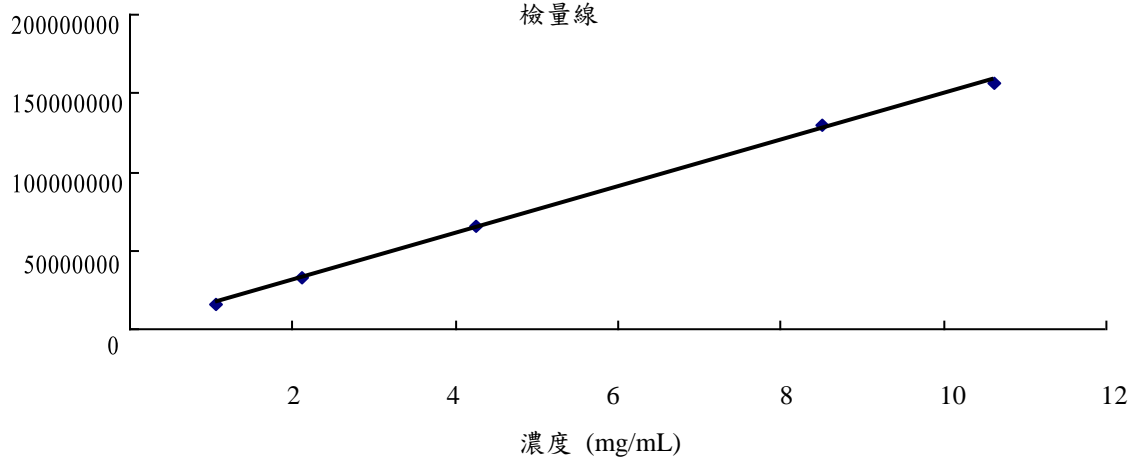
	方法製訂單位	協同覆驗單位一
分析儀器	GC/FID(SHIMADZU 2010 plus)	GC / FID (Agilent GC-6890)
分析條件		
管柱	ZB-WAX , 60 m × 0.53 mm ID , 1 μm	DB-WAX , 60 m × 0.53 mm ID , 1 μm
溫度( °C )		
注入口	230	230
偵檢器	250	250
管 柱	50 (恆溫)	45(5 分) $\xrightarrow{16^{\circ}\text{C}/\text{分}}$ 80(1 分)
流率( mL/min )		
空氣	400	400
氫氣	40	45
氮氣	10	8.7
檢量線範圍(mg/mL)	0.266 ~ 10.63	0.25 ~ 10.63
線性相關係數	0.999	0.999
平均脫附效率(%)	94.5	94.1
分析變異係數 CV <sub>a</sub> (%)	0.61	0.81
滯留時間(分鐘)	3.31	4.77

### 檢量線及層析圖譜

檢量線

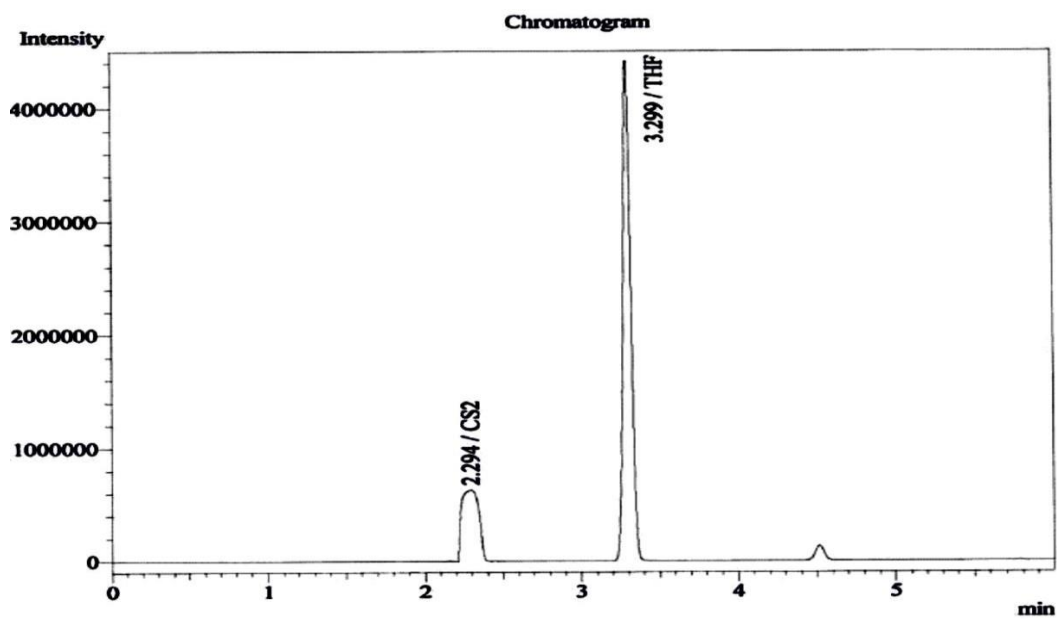


檢量線



註：本檢量線為多段迴歸，共有 3 條檢量線

層析圖譜



表二 脫附效率

	介質空白	0.5 PEL			1 PEL			2 PEL		
	分析量 (mg)	添加量 (mg)	分析量 (mg)	回收率 (%)	添加量 (mg)	分析量 (mg)	回收率 (%)	添加量 (mg)	分析量 (mg)	回收率 (%)
1	0	1.42	1.31	92.3	2.84	2.69	95.0	5.67	5.51	97.1
2	0	1.42	1.32	93.1	2.84	2.67	94.3	5.67	5.40	95.3
3	0	1.42	1.30	91.7	2.84	2.68	94.6	5.67	5.45	96.2
4	0	1.42	1.32	92.8	2.84	2.66	93.8	5.67	5.47	96.4
5	0	1.42	1.31	92.6	2.84	2.69	95.0	5.67	5.52	97.4
6	0	1.42	1.31	92.2	2.84	2.69	94.8	5.67	5.47	96.5
平均值			1.31	92.5		2.68	94.6		5.47	96.5
標準偏差			<del>0.0070</del>	0.49		<del>0.0134</del>	0.47		<del>0.0417</del>	0.74
變異係數			<del>0.53</del>	0.53%		<del>0.50</del>	0.50%		<del>0.76</del>	0.76%

相當採樣體積 2.4 ~ 9.6 L

三種添加量之平均回收率 (或平均脫附效率) = 94.5 %

分析變異係數 ( $CV_a$ ) = 0.61 %

表三 儲存穩定性

樣本 測試日	冷藏 (4°C)						室溫 (°C)						備註
	$X_1$ (mg)	$X_2$ (mg)	$X_3$ (mg)	$\bar{X}$ (mg)	相對回收率 (%)	SD (mg)	$X_1$ (mg)	$X_2$ (mg)	$X_3$ (mg)	$\bar{X}$ (mg)	相對回收率 (%)	SD (mg)	
第 0 天	2.86	2.85	2.83	2.85	100	0.0126	2.82	2.80	2.81	2.81	100	0.0118	
第 7 天	2.79	2.83	2.79	2.80	98.5	0.0214	2.76	2.74	2.80	2.77	98.4	0.0290	
第 14 天	2.81	2.82	2.78	2.80	98.5	0.0249	2.84	2.72	2.78	2.78	98.8	0.0621	
第 21 天	2.80	2.74	2.73	2.76	96.8	0.0382	2.72	2.77	2.76	2.75	97.7	0.0229	
第 28 天	2.76	2.75	2.80	2.77	97.3	0.0259	2.57	2.68	2.68	2.61	92.9	0.0578	

1. 樣本添加量  $X_0 = 2.84$  mg，第 0 天測試回收率  $(\bar{X}/X_0) = 100$  %，須  $\geq 75$  %。

2. 第 7 天以後測試結果的平均值應在第 0 天測試平均值的 90 ~ 110 %，否則停止測試，並以上回測試日為樣本穩定儲存天數，若 28 天仍穩定，則以 28 天為最長之可穩定儲存天數。測試數據應一併註明室溫或冷藏(4°C)。

表四 分析方法可量化最低量測試

## 1. 預估可量化最低量

a. 容許濃度 (PEL)  $200 \text{ ppm} = 590 \text{ mg/m}^3$  ( $\text{mg/m}^3 = \text{ppm} \times \text{MW} / 24.45$ ), 其中 MW 為分析物的分子量。

b. 最大採樣流率  $200 \text{ L/min}$ , 最小採樣體積  $3 \text{ L}$  (最大採樣流率  $\times 15 \text{ min}$ )

c. 預估可量化最低量  $0.31 \text{ mg}$  ( $0.5 \text{ PEL} (\text{mg} / \text{m}^3) \times \text{最小採樣體積} (\text{L}) / 1000$ ), 以此預估可量化最低量為下表第 1 次測試量。

## 2. 確認分析方法可量化最低量

測 試	測試量 (mg)	$X_1$ (mg)	$X_2$ (mg)	$X_3$ (mg)	$\bar{X}$ (mg)	SD (mg)	CV (%)	$\frac{ \bar{X}-x_0 }{x_0}$ (%)
1	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.0025	0.80	0.35

a. 樣本前處理最終溶液體積  $1 \text{ mL}$ 。

b. 測試樣本變異係數 (CV) 須  $\leq 7\%$ , 且測試平均值與添加量的差異  $\frac{|\bar{X}-x_0|}{x_0}$  應  $\leq 20\%$ 。

c. 若測定結果變異係數  $\leq 7\%$ , 與配製值之差異  $\leq 20\%$ , 則以該檢量線最低濃度與溶劑體積之乘積為本方法之可量化最低量。

## 圖一 採樣介質破出測試

## 1. 實驗條件

- 容許濃度 (PEL)  $398 \text{ ppm} = 1173.8 \text{ mg/m}^3$  ( $\text{mg/m}^3 = \text{ppm} \times \text{M.W.} / 24.45$ )，其中 MW 為分析物的分子量
- 最大採樣流率  $0.2 \text{ L/min}$
- 測試溫度  $30 \pm 3^\circ\text{C}$ ，相對濕度  $80 \pm 5\%$ 。

## 2. 實驗結果

- $C_{in}$ ：流入採樣介質樣本氣體或蒸氣濃度。
- $C_{out}$ ：流出採樣介質樣本氣體或蒸氣濃度。
- 將  $C_{out} / C_{in}$  的比值對時間作圖。
- 當  $C_{out} / C_{in} = 0.05$  時，即為破出時間，而破出體積  $10.2 \text{ L} = \text{最大採樣流率 } 0.1 \text{ L/min} \times \text{破出時間 } 102 \text{ min}$ 。
- 最大採樣體積  $6.8 \text{ L} = 0.67 \times \text{破出體積 } 10.2 \text{ L}$ 。

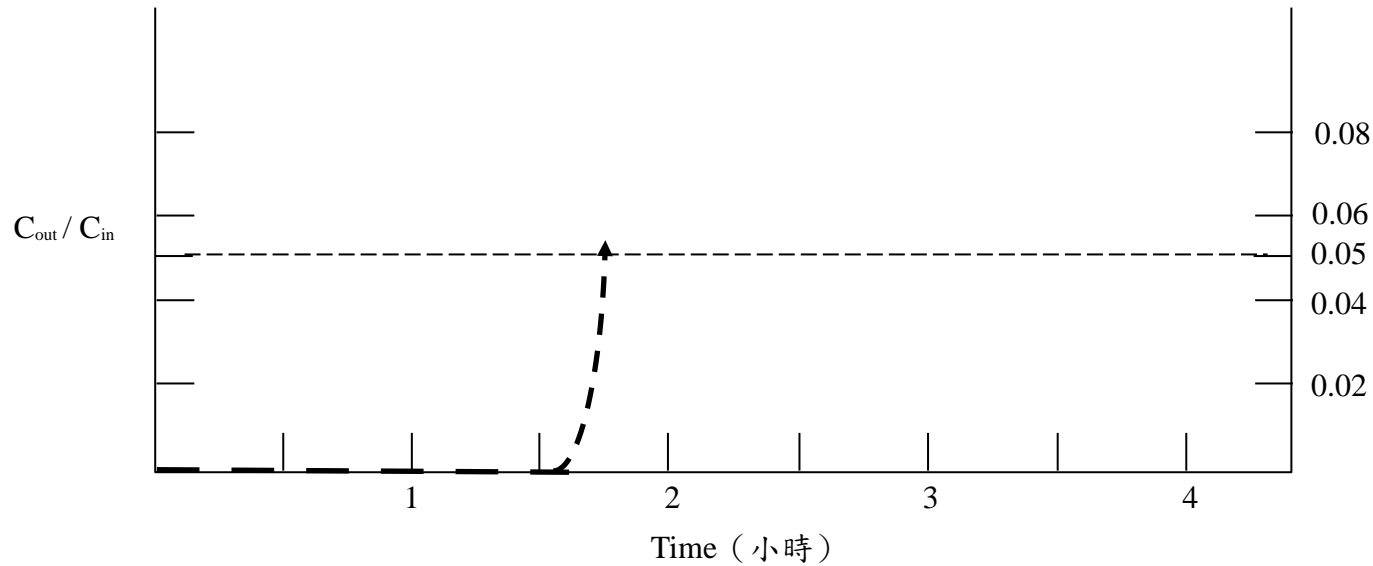


圖 採樣介質破出測試