

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：1247 等級 A

審查日期：99 年 12 月 28 日

甲醇

Methyl alcohol

容許濃度：見表 1

參考資料：OSHA 91 10/1991 [1]

基本物性：

分子式：CH<sub>3</sub>OH

液態，密度 0.7915 g / mL 在 20 °C

分子量：32.04

沸點：64.5 °C

別名：methanol；wood alcohol；wood spirit；

溶點：-97.8 °C

wood naphtha；carbinol；Columbian spirits

蒸氣壓：12.3 kPa (92mmHg) 在 20 °C

CAS No.：67-56-1

閃火點：12.2 °C (54°F)(閉杯測試)

RTECS No.：PC1400000

爆炸範圍：6.7~36.5 % (v/v)

採	樣	分	析
採樣介質：Anasorb 747 採樣管 (400mg 及 200 mg 兩支串聯之固體吸附管)		儀器：GC/FID	
流 率：50 mL/min		分析物：Methyl alcohol	
建議採樣體積：		脫附：2 ml 二硫化碳/二甲基甲醯胺 (50/50, v/v)，振盪 60分	
最大：3.2 L@ R.H.<50%，20°C		注射量：1 μL	
最大：5.3 L@ R.H.>50%，30°C		溫度 - 注入口：230 °C	
樣本運送：採樣後前後段分開儲存		- 偵檢器：250 °C	
樣本穩定性：28 天，室溫		- 管 柱：40 °C / min	
現場空白樣本：每批樣本數的 10 %，至少 需二個以上		60 °C (3.5min) —————> 200 °C (4min)	
		載流氣體：氮氣，16 mL / min	
		管柱：Stabilwax	
		60 m × 0.53 mm ID，1 μm 毛細管柱	
準 確 度 [1]		標準樣本：分析物溶於二硫化碳/二甲基甲醯胺中	
範 圍：127~507 mg / m <sup>3</sup> (5L)		檢量線範圍：0.079~3.16 mg / mL	
偏 差：未確認		可量化最低量：0.079 mg / 樣本	
總變異係數(CV)：0.0048		分析變異係數(CVa)：2.83 %	
準確度(overall accuracy)：±5.24 %			

適用範圍[1]：未確認。

干 擾[1]：本方法無法得知其他化合物存在是否會嚴重影響 Anasorb 747 採樣管對甲醇之吸附，但是其他化合物存在及相對濕度降低時則會降低 Anasorb 747 採樣管對甲醇之吸附量。相對濕度對採樣體積影響頗巨，相對濕度較低時需降低採樣體積。採樣後儘速將前後段採樣管分開儲存，因為會有分析物移動的問題存在，實驗得知前後段採樣管同時儲存在室溫下，經過 4 天後，分析時發現後段採樣管含有 16% 的甲醇；而使用 520 mg / 260 mg 矽膠管進行測試，經過 4 天後，分析時發現後段採樣管含有 28% 的甲醇，甲醇移動狀況更嚴重。

安全衛生注意事項[1]：二硫化碳(閃火點 = -30°C)、二甲基甲醯胺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。因此，在使用時此三種化合物時，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：二甲基甲醯胺(分析級)。
- 1.3 分析物：甲醇(分析級)。
- 1.4 氮氣。
- 1.5 氫氣。
- 1.6 經過濾之空氣。

## 2. 設備

- 2.1 捕集設備：Anasorb 747 採樣管(400 mg 及 200 mg 兩支串聯之固體吸附管)，見「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序：附件3」。
- 2.2 個人採樣泵：流率約 50 mL / min。
- 2.3 氣相層析儀：備有火焰離子化偵檢器 (FID)。
- 2.4 1.8 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、2.5 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 在採樣前先將 2 支固體吸附管的前後兩端切開，以一短軟管連接 2 支固體吸附管，並將個人採樣泵連結固體吸附管，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：附件3」。
- 3.2 以正確且已知的流率採集空氣。採樣泵流率為 50 mL / min，應採集的空氣體積應低於 3.2 或 5.3L，詳見前述建議採樣體積。
- 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」。

4.1.2 將 400 mg 前管固體吸附管兩端切開，以微量注射針取適量之的分析物(內含脫附劑)，直接注入固體吸附管上。添加量為 0.474 ~1.90 mg。

4.1.3 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜加封，冷藏靜置過夜。

4.1.4 以脫附劑脫附後，進行分析。

#### 4.2 樣本脫附

4.2.1 分別處理兩支固體吸附管，打開前管 400 mg 固體吸附管塑膠蓋，將管口切開，使開口與管徑同大，取出前端之玻璃綿丟棄，前管之固體吸附管倒入 4 mL 的玻璃小瓶中。後管 200 mg 之固體吸附管倒入另一個 4 mL 的玻璃小瓶。

4.2.2 每一玻璃小瓶中，加入脫附劑 2 mL，立即蓋上瓶蓋。

4.2.3 以振盪器振盪 60 分。

### 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」。

5.1.2 加已知量的標準品於盛有脫附劑的 10 mL 量瓶中，再稀釋至其刻度。所建立之檢量線濃度範圍約為 0.079~3.16 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」。

## 6 儀器分析

### 6.1 儀器分析條件

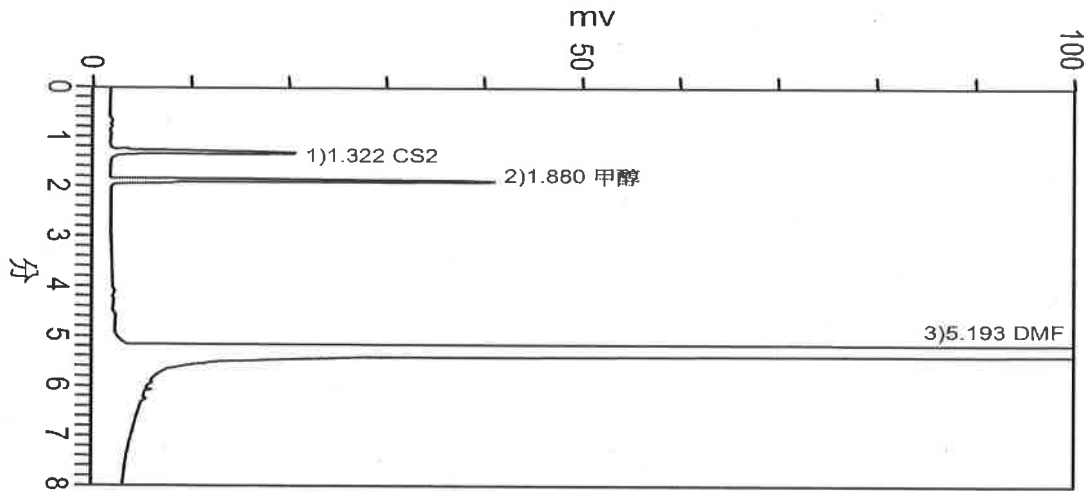
	條	件
儀器	GC/FID	
管柱	Stabilwax 60 m×0.53 mm ID , 1 $\mu$ m	
流率 (mL/min)		
空氣	410	
氫氣	38	
氮氣	16	
溫度 (°C)		
注入口	230	
偵檢器	250	
管 柱	40 °C / min 60 °C (3.5min) $\longrightarrow$ 200 °C (4min)	

註：以 SHIMADZU GC-14A 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)
二硫化碳	1.32
甲醇	1.88
二甲基甲醯胺	5.19

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)	脫附量 (mg /樣本)	平均脫附效率 (%)	分析變異係數 CVa (%)
甲醇	200	1.8 ~ 7.2	0.474 ~ 1.90	98.3	2.83

\* 採樣介質為 SKC 226-82 Anasorb 747 採樣管(400 mg 及 200 mg 兩支串聯之固體吸附管) (Lot 4884)。

6.5 注射樣本進入氣相層析儀，使用自動注射器或採用溶劑沖刷注射技術(solvent flush injection technique)注射 1 μL 樣品溶液。

6.6 以波峰面積(或高度)，自檢量線求出濃度×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> : 前管固體吸附管所含分析物之質量(mg)

$W_b$  : 後管固體吸附管所含分析物之質量(mg)

$B_i$  : 現場空白樣本前管的算術平均質量(mg)

$B_b$  : 現場空白樣本後管的算術平均質量(mg)

註：如 $(W_b) > (W_i / 10)$ 即表破出，樣本可能有損失，應於報告中註明。

8.方法驗證

	測 試 1	測 試 2
儀 器	GC/FID(SHIMADZU 14A)	GC/FID(Agilent GC-6890)
分析條件		
溫度(°C)		
注入口	230	230
偵測器	250	250
管 柱	40 °C / min 60 °C → 200 °C (3.5 min)           (4 min)	35 °C / min 35 °C → 200 °C (3 min)           (2 min)
流率(mL/min)		
空氣	410	400
氫氣	38	45
氮氣	16	15
管柱	Stabilwax , 60 m×0.53 mm ID , 1 μm	DB-WAX , 30 m× 0.25 mm ID , 0.25 μm
檢量線範圍(mg/mL)	0.079 ~ 3.16	0.079 ~ 3.16
線性相關係數	0.999	0.999
平均脫附效率(%)	98.3 <sup>*</sup>	101.6
CVa(%)	2.83 <sup>*</sup>	1.85
滯留時間(分)	1.88	1.92

\* 詳見表 2

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；甲醇測試濃度為 406.3 ppm，採樣流率為 50 mL / min，經 158 分鐘後有破出現象產生，故建議最大採樣體積為 5.3 L。另外於  $20 \pm 3$  °C， $40 \pm 5$  % RH 環境下進行 6 個樣本之破出測試；甲醇測試濃度為 406.3 ppm，採樣流率為 50 mL / min，經 96 分鐘後有破出現象產生，故建議最大採樣體積為 3.2 L。

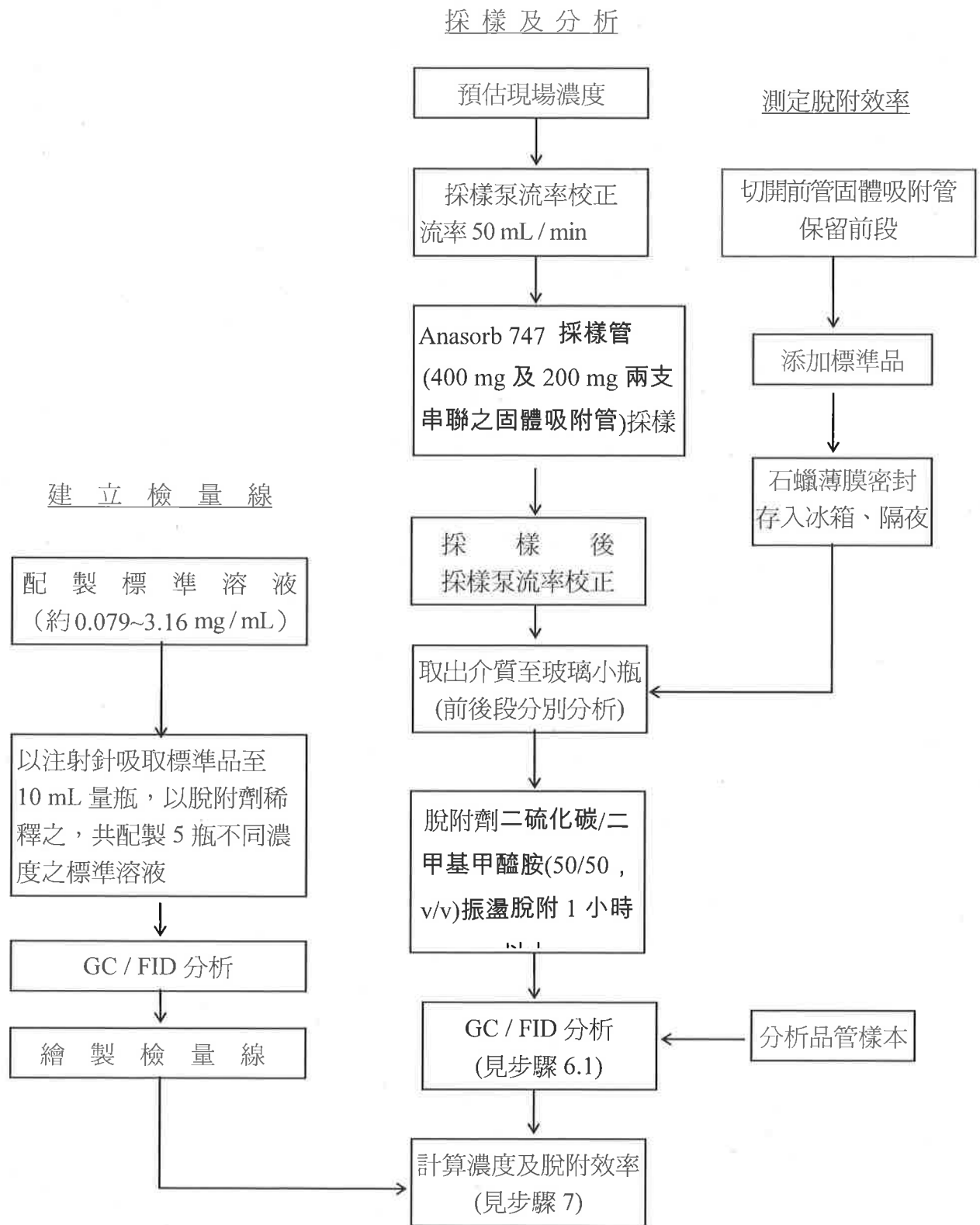
在高濕環境採集 30 個樣本，進行 28 天樣本貯存穩定性測試，室溫貯存樣本 7 天之相對回收率為 100.0 %，14 天相對回收率為 97.8 %，21 天相對回收率為 96.5 %，28 天相對回收率為 92.9 %；於冷藏樣本下貯存 7 天之相對回收率為 97.6 %，14 天相對回收率為 100.8 %，21 天相對回收率為 97.3 %，28 天相對回收率為 97.4 %，表示樣本可穩定貯存於室溫下 28 天，詳見表 3。

## 10. 文獻

- [1] OSHA Sampling & Analytical Methods, Method No. 91, U.S. Department of Labor Occupational Safety & Health Administration(OSHA), October 1991.
- [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。



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 OSHA 91 分析方法而成。

2.儀器分析條件：

方 法：GC / FID

脫 附：3 ml 二硫化碳/ 二甲基甲醯胺(50/50, v/v)脫附，放置 1 小時。

注射量：1  $\mu$ L

溫 度 - 注入口：200 $^{\circ}$ C

- 偵檢器：250 $^{\circ}$ C

- 管 柱： 10  $^{\circ}$ C / min  
40  $^{\circ}$ C (1min)  $\longrightarrow$  240  $^{\circ}$ C (2min)

管 柱：毛細管柱，60 m $\times$ 0.32 mm ID，1  $\mu$  m df，Stabilwax 或同性質管柱

載流氣體：氫氣，2.0 mL / min

Septum purge氣體：氫氣，3.2 mL / min

輔助氣體：氮氣，33 mL / min

氫氣：43 mL / min

空氣：415 mL / min

標準樣本：甲醇標準液體溶於二硫化碳/ 二甲基甲醯胺(50/ 50, v/v)

測試範圍：0.6336 ~ 2.5344 mg / 樣本

估計偵測極限：0.024  $\mu$ g / 樣本

分析變異係數(CVa)：0.48 %

表 1 容許濃度資料

化合物	容許濃度(ppm)				1 ppm=mg/m <sup>3</sup> @NTP
	勞動部	OSHA	NIOSH	ACGIH	
甲 醇	200(皮膚)	200(皮膚)	200(皮膚)	200(皮膚)	1.31

表 2 回收率(或脫附效率)

	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	0.474	0.480	101.2	0.948	0.934	98.6	1.90	1.83	96.7
2	0	0.474	0.444	93.6	0.948	0.941	99.3	1.90	1.84	97.2
3	0	0.474	0.509	107.4	0.948	0.941	99.3	1.90	1.83	96.5
4		0.474	0.459	96.8	0.948	0.930	98.1	1.90	1.83	96.6
5		0.474	0.480	101.2	0.948	0.935	98.6	1.90	1.84	97.2
6		0.474	0.459	96.8	0.948	0.931	98.2	1.90	1.84	96.9
平均值			0.472	99.5		0.935	98.7		1.84	96.8
標準偏差			0.0230			0.0047			0.0057	
變異係數 (%)			4.87			0.51			0.31	

相當採樣體積 4 L

三種添加量之平均回收率(或平均脫附效率)=98.3 %

分析變異係數(CV<sub>a</sub>)=2.83 %

表 3 樣本儲存穩定性測試

樣本 測試日	冷 藏 ( 4 °C)						室 溫 ( 27 °C)						備註
	$X_1$ (mg)	$X_2$ (mg)	$X_3$ (mg)	$\bar{X}$ (mg)	相對 回收率 (%)	S D (mg)	$X_1$ (mg)	$X_2$ (mg)	$X_3$ (mg)	$\bar{X}$ (mg)	相對 回收率 (%)	S D (mg)	
第 1 天	0.928	0.920	0.985	0.945	100.0	0.036	0.945	0.929	0.942	0.939	100.0	0.009	
第 7 天	0.923	0.9230	0.909	0.918	97.6	0.008	0.954	0.924	0.939	0.939	100.0	0.015	
第 14 天	0.976	0.956	0.924	0.952	100.8	0.027	0.923	0.901	0.932	0.919	97.8	0.016	
第 21 天	0.929	0.909	0.920	0.919	97.3	0.010	0.901	0.921	0.896	0.906	96.5	0.013	
第 28 天	0.933	0.920	0.906	0.920	97.4	0.014	0.896	0.870	0.850	0.872	92.9	0.023	

1. 樣本添加量( $X_0$ )=0.948 mg，第 1 天冷藏測試回收率( $\bar{X}/X_0$ )99.6 %，第 1 天室溫測試回收率( $\bar{X}/X_0$ )99.0 % 須  $\geq 75$  %。
2. 第 7 天以後測試結果的平均值應在第 1 天測試平均值的 90~110 %，否則停止測試，並以上回測試日為樣品穩定儲存天數，若長於 28 天，則以 28 天為最長之可穩定儲存天數。測試數據應一併註明 4 °C 或室溫。