

行政院勞工委員會
勞工安全衛生研究所採樣分析參考方法

<p>RM007A 丙酸</p> <p>容許濃度 勞委會：10 ppm[2] OSHA：10 ppm NIOSH：-- ppm ACGIH：10 ppm (1ppm= 3.0 mg/m³)</p> <p>基本物性： 液態：密度 0.993 g/mL@ 25°C 沸點：141°C 熔點：-24°C 蒸氣壓：1.5 kPa</p>	<p>PROPIONIC ACID 12/04/1996</p> <p>參考資料：NIOSH 1603 (5/15/89)[1]</p> <p>分子式：C₂H₅COOH； C₃H₆O₂</p> <p>分子量：74.08</p> <p>別名：propanoic acid; methylacetic acid; ethylformic acid</p> <p>CAS No.：79-09-4</p> <p>RTECS No.：UE 5950000</p>
採 樣	分 析
<p>採樣介質：活性碳 (100 mg/ 50 mg)</p> <p>流 率：10-1000 mL/min</p> <p>採樣體積：最小 20 L (@10ppm) [1] 最大 200 L</p> <p>樣品運送：例行性或冷藏</p> <p>樣品穩定性：15 天,室溫</p> <p>現場空白樣品：每批樣品數的 10%，至少需 二個以上</p>	<p>方 法：GC/ FID</p> <p>分析物：propionic acid</p> <p>脫附：1mL 甲酸，放置 60 分鐘</p> <p>注射量：5 μL</p> <p>溫度 - 注入口：220 °C - 偵檢器：240 °C - 管 柱：85°C 持續 5 分鐘</p> <p>載流氣體：氮氣，30 mL/min</p> <p>管柱：玻璃管, 10% AT-1200+1% H₃PO₄ on Chromsorb W 80/100 mesh, 2m× 2mm ID</p> <p>標準樣品：分析物溶於甲酸中</p> <p>檢量線範圍：0.15 ~ 12.6 mg/mL</p> <p>可量化最低濃度：0.15 mg/mL</p> <p>分析變異係數(CV_a)：3.4 %</p>
準 確 度 [1]	
<p>範 圍：未測定</p> <p>偏 差：未測定</p> <p>總變異係數(CV_T)：未測定</p> <p>準確度：未測定</p>	

適用範圍[1]：100L 的空氣樣品，適用之濃度範圍是 2~40ppm (5~100mg/m³)；當高濕環境下 (63% RH) 採樣，於 60mg/m³ 濃度採集 7.5 小時不會有破出現象產生。

干 擾[1]：甲酸含有少量的乙酸故會有顯著的空白值 (blank value) 產生，故必需使用高純度的甲酸以達到可被接受的偵測極限值。其他可用的管柱包括：

- (1) 玻璃管柱，1m× 4mm ID, Carbowax 20m/0.5% H₃PO₄
- (2) 玻璃管柱，3m× 2mm ID, 0.3% SP-1000+0.3% H₃PO₄
- (3) 玻璃管柱，2.4m× 2mm ID, 0.3% Carbowax 20M/0.1% H₃PO₄ on Carbowax C

安全衛生注意事項：丙酸屬第八類腐蝕性物質，易刺激呼吸系統，儲存容器需為耐蝕材質，勿與鹼類混合，使用時避免皮膚直接接觸，應配戴護目鏡、防毒口罩及防護手套。

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：甲酸*(88%~95%之水溶液)，高純度(<0.02% acetic acid)，可內含合適的標定品。

註：每瓶甲酸內含乙酸量不同，先測試再用。

1.2 標準品：丙酸(試藥級)。

1.3 氮氣。

1.4 氫氣。

1.5 經過濾之空氣。

*應避免甲酸或丙酸接觸皮膚，這些試劑會導致表面刺激及燒傷。

2. 設備

2.1 採集設備：活性碳管（100 mg/ 50 mg），見“勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之採樣介質”[3]。

2.2 個人採樣泵：流率約 10~1000 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 玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯 (PTFE) 內襯的蓋子。

2.5 10 μ L 之注射針筒。

2.6 10 mL 量瓶。

2.7 超音波振盪器。

3. 採樣

3.1 個人採樣泵連結活性碳管，進行流率校正，見“勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之採樣”[3]。

3.2 以正確且已知的流率，採集空氣。採樣泵流率為 10~1000 mL/min，應採集的空氣體積

約 20~300 L。

3.3 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜（parafilm）加封後運送。

4. 脫附效率測定與樣品脫附

4.1 脫附效率測定

4.1.1 見“勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之脫附效率”[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，添加量為 0.3~1.2 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，將斷口切開，使開口與管徑同大，前端之玻璃綿拿出丟棄，前段之活性碳倒入 2mL 的玻璃小瓶中。取出分隔之聚甲醯胺甲酯(PU)泡綿，後段之活性碳倒入另一個 2mL 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 以超音波振盪器振盪 30 分後測定。

5. 檢量線製作與品管

5.1 檢量線製作

5.1.1 見“勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之檢量線製作與品管”[3]。

5.1.2 以注射針筒直接注入含有 1mL 脫附劑的玻璃小瓶中。所建立之檢量線濃度範圍約為 0.15~12.6 mg/mL。

(註：至少應配製 5 種不同濃度，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“勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之檢量線製作與品管”[3]。

6 儀器分析

6.1 儀器分析條件

	條	件
儀器	GC/ FID	
管柱	玻璃管柱；10% AT-1200 + 1% H ₃ PO ₄ on Chromosorb W - AW 80/100 mesh 2m× 2mmID	
流率 (mL/min)		
空氣	400	
氫氣	33	
氮氣	30	
溫度 (°C)		
注入口	220 °C	
偵檢器	240 °C	
管 柱	85°C 持續 5 分鐘	

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

化合物	滯留時間 (分鐘)
甲酸	0.38
乙酸	1.08
丙酸	2.17

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/sample)	平均脫附 效率(%)	分析變異係數 CVa(%)
丙酸	10	10~40	0.246~0.984	81.0	3.4

*採樣介質為 SKC 226-01 Lot120 活性碳管（100 mg/50 mg）。或可使用其他廠牌的同級品。

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)——利用 10 μL 之注射針筒先以溶劑(甲酸)沖刷數次濕潤針管與活塞，取約 2 μL 溶劑後，吸入約 0.2 μL 空氣，以分開溶劑與樣品，針頭再浸入樣品中吸入 5 μL 樣品後，在空氣中後退約 0.2μL，以減少針頭樣品蒸發之機會，檢視注射針筒之針管樣品佔 4.9~5.1 μL。

6.5 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

$$C = \frac{(W_f - B_f + W_b - B_b) \times 10^3}{V}$$

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/EID	GC/EID
分析條件		
溫度(°C)		
注入口	150 °C	230 °C
偵檢器	180 °C	230 °C
管 柱	90 °C(3 分鐘)	88 °C(5 分鐘)
流率 (mL/min)		
空氣	400	400
氫氣	30	33
氮氣	30	30
管柱	玻璃管柱，10% AT-1200 & 1% H ₃ PO ₄ on Chromosorb W-AW 100/120 2m× 2 mm ID	玻璃管柱，10% AT-1200 & 1% H ₃ PO ₄ on Chromosorb W-AW 100/120 2m× 2 mm ID
平均脫附效率	81.1%	80.1%
CVa	1.6%	1.5%
滯留時間	1.8 分鐘	2.0 分鐘

9.高濕環境下破出測試與樣品貯放穩定性測試

本方法未進行高濕環境下之破出測試，唯依據 1991 年 AIHA 期刊(第二卷,p.630-p.632) 中的資料顯示，以矽膠管採集丙酸，並繼以丙酸/水之溶液或 1% 甲酸水溶液脫附，並以 GC/FID 進行分析，得到如下的結果：在相對濕度為 95%，及採集約 30mg 丙酸之情況下，經 3 小時後約有 5%之丙酸破出；但若相對濕度降為 63%時，則於 7.5 小時後仍未有破出產

生。而樣品 15 天貯放穩定性測試結果，於室溫貯存樣品之回收率為 92%，於冷藏下儲存樣品之回收率為 95%。

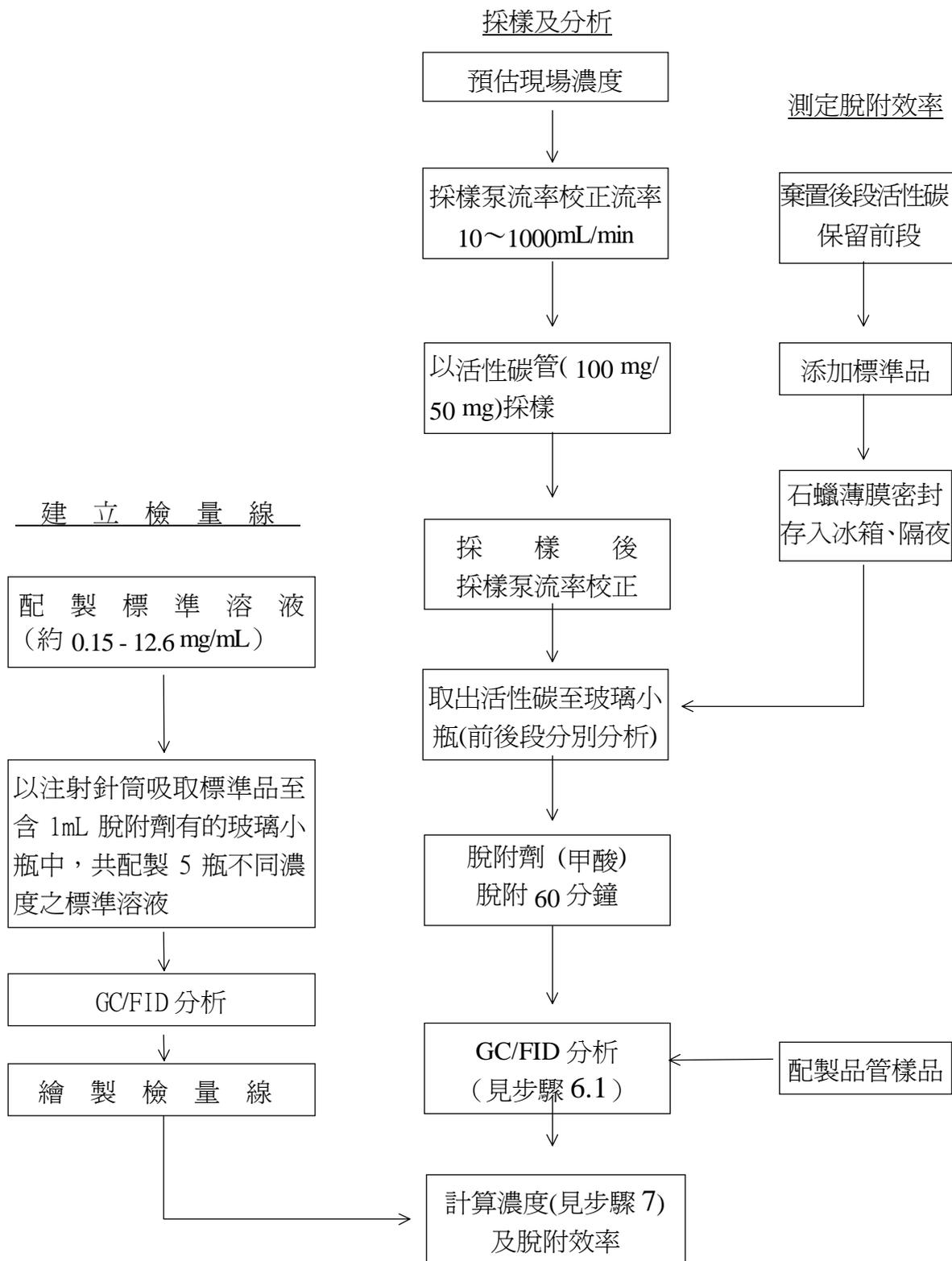
10. 參考文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., V.4, S169, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157 (1978).
- [2] 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。
- [3] 勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇，行政院勞工委員會，民國 84 年 12 月。

一般參考文獻

- [4] Backup Data Report for Acetic Acid, prepared under NIOSH Contract No. 210-76-0123, available as “Ten NIOSH Analytical Methods,” Order No. PB 275-834 from NTIS, Springfield, VA 22161.
- [5] Users check, UBTL, NIOSH, Springfield, #4213-K (unpublished, January 31, 1984).
- [6] NIOSH Research Report-Development and Validation of Methods for Sampling and Analysis of workplace Toxic Substances, U.S. Department of Health and Human Services, Publ. (NIOSH) 80-133(1980).

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.本分析方法是參考 S169[1] 分析方法而成。

2.儀器分析條件：

方 法：GC/FID

脫 附：1 mL 甲酸，放置 60 分鐘

注射量：5 μ L

溫 度--注入口：230°C

--偵檢器：230°C

--管 柱：130°C~180°C/分，以 10 °C/分 升溫

或 100 °C恆溫

管 柱：玻璃管柱， 1m \times 4mm ID，填充 Cabopak B 60/80 mesh/3% Carbowax

\times 20 M/0.5% H₃PO₄

標準樣品：分析物溶於 88~95%的甲酸中。

檢量線範圍： 0.5 ~ 10 mg/樣品

分析變異係數（CVa）：0.7% @0.3~5mg/樣品

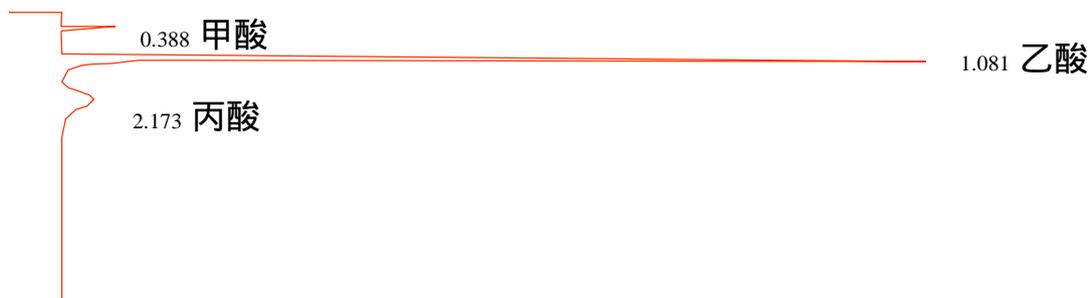
預估偵測極限： 0.031 mg/mL

表一 分析方法驗證

		方法製訂單位		協同覆驗單位一		協同覆驗單位二	
分析儀器		GC/FID		GC/FID		GC/FID	
分析條件		玻璃管柱，10% AT-1200+1% H ₃ PO ₄ on chrom 80/100 mesh 2mm × 2 mm ID		玻璃管柱，10% AT-1200 + 1% H ₃ PO ₄ on chrom 80/100 mesh 2mm × 2 mm ID		玻璃管柱，10% AT-1200 + 1% H ₃ PO ₄ on chrom 80/100 mesh 2mm × 2 mm ID	
管柱							
流率							
空氣		400 mL/min		400 mL/min		400 mL/min	
氫氣		33 mL/min		30 mL/min		33 mL/min	
氮氣		30 mL/min		30 mL/min		30 mL/min	
溫度							
注入口		220°C		150°C		230°C	
偵檢器		240°C		180°C		230°C	
管柱		85°C持續5分鐘		90°C持續3分鐘		88°C持續5分鐘	
檢量線範圍		0.15-12.6 mg/mL		0.15-2.4 mg/mL		0.15-2.4 mg/mL	
線性相關係數		0.997		0.998		0.996	
平均脫附效率		81.0%		81.1%		80.1%	
分析變異係數		3.4%		1.0 %		1.5%	
盲樣 測試	配製值 (mg/樣品)	測定值 (mg/樣品)	偏差 (%)	測定值 (mg/樣品)	偏差 (%)	測定值 (mg/樣品)	偏差 (%)
樣品一	0.6	0.567	-5.5	0.554	-7.67	0.498	-17.0
樣品二	0.6	0.598	-0.33	0.579	-3.50	0.589	-1.83
樣品三	1.2	1.004	-16.33	1.025	-14.58	1.058	-11.83
樣品四							
平均							

二、分析圖譜及分析條件

1.圖譜



2.分析條件

	條	件
儀器	GC/ FID	
管柱	玻璃管柱；10% AT-1200 + 1% H ₃ PO ₄ on Chromosorb W-AW 80/100 mesh 2m× 2mm ID	
流率 (mL/min)		
空氣	400	
氫氣	33	
氮氣	30	
溫度 (°C)		
注入口	220 °C	
偵檢器	240 °C	
管 柱	85°C持續 5 分鐘	

表二 脫附效率

	介質空白 (mg/樣品)	0.5 PEL			1 PEL			2 PEL		
		添加量 (mg/樣品)	分析量 (mg/樣品)	回收率 (%)	添加量 (mg/樣品)	分析量 (mg/樣品)	回收率 (%)	添加量 (mg/樣品)	分析量 (mg/樣品)	回收率 (%)
1	0	0.3	0.245	81.7	0.6	0.490	81.7	1.2	0.960	80.0
2	0	0.3	0.233	77.7	0.6	0.460	76.7	1.2	0.990	88.3
3	0	0.3	0.240	80.0	0.6	0.471	78.5	1.2	1.050	87.5
4	0	0.3	0.238	79.3	0.6	0.473	78.8	1.2	1.020	85.0
5	0	0.3	0.248	82.7	0.6	0.480	80.0	1.2	1.010	84.2
6	0	0.3	0.230	76.7	0.6	0.486	81.0	1.2	0.940	78.3
平均值				79.68			79.45			83.9
變異係數				2.87			2.30			4.77

三個濃度之平均回收率=81.01%

分析變異係數 (CV_a)=3.4%

表三 儲存穩定性

天數	丙酸相對回收率* (%) (添加量 = 0.6 mg/樣品)					
	冷 藏			室 溫		
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
3	101.1	101.5	99.1	100.2	99.9	98.5
6	99.8	97.8	98.2	99.7	98.2	95.1
9	97.3	96.5	97.6	98.5	95.1	97.2
12	95.2	94.9	95.7	95.4	93.7	92.4
15	96.1	95.1	94.5	93.0	91.5	91.9
平均	95.2			92		

* 指相對於第一天分析結果之回收率