

勞動部採樣分析建議方法

方法編號 TOSHA11164r0 (等級 A)

甲酸甲酯	Methyl formate 審查日期：103 年 3 月 21 日
容許濃度	參考資料：OSHA PV2041 4/1992 [1]
勞動部：100 ppm	
OSHA：100 ppm	分子式：HCOOCH ₃
NIOSH：100 ppm；150 ppm(STEL)	
ACGIH：100 ppm；150 ppm(STEL)	分子量：60.05
(1 ppm = 2.46 mg/m ³ @ NTP)	
基本物性：	別名：methyl methanoate；formic acid methyl ester
液態，密度 0.987 g/mL @ 20 °C	
沸點：31.5 °C @ 101.3 kPa (760 mmHg)，熔點：100.4 °C	CAS No.：107-31-3
蒸氣壓：476 mmHg	
閃火點：-18.9 °C	RTECS No.：LQ8925000
爆炸範圍：4.5%~23.0% (v/v)	

採樣	分析
採樣介質：Anasorb 747 採樣管 (400 mg/200 mg)	儀器：GC/FID
流 率：50~200 mL/min	分析物：methyl formate
採樣體積：最小 0.2 L @ 100 ppm 最大 32 L	脫附：2 mL 甲醇/二甲基甲醯胺 (90/10)，放置 30 分，偶爾輕微搖動
樣本運送：冷藏	注射量：1 µL
樣本穩定性：小於 28 天，冷藏	溫度—注入口：230 °C
現場空白樣本：每批樣本數的 10%，至少需 2 個以上	—偵檢器：250 °C
	—管 柱：
	40°C(5 分) $\xrightarrow{30^\circ C/分}$ 220°C(5 分)
準確度	載流氣體：氮氣，13 mL/min
範圍：未確認	管柱：ZB-WAX
偏差：未確認	60 m × 0.53 mm ID，1 µm 毛細管柱
總變異係數 (CV _T)：未確認	標準樣本：分析物溶於甲醇/二甲基甲醯胺中
準確度 (overall accuracy)：未確認	檢量線範圍：0.049~4.94 mg/mL
	可量化最低量：0.049 mg/樣本
	分析變異係數 (CV _a)：1.03%
適用範圍：未確認。	
干 擾：未確認。	
安全衛生注意事項：二甲基甲醯胺、甲酸甲酯等化合物均應置放於陰涼且通風良好處，緊蓋容器，並應遠離火源，金屬容器應作接地處理，使用時應配戴護目鏡、口罩及手套。詳閱物質安全資料表。	
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：甲醇 (分析級)。
- 1.2 脫附劑：二甲基甲醯胺 (分析級)。
- 1.3 分析物：甲酸甲酯 (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/200 mg)，見「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」[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)。
- 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 mL 及 5 mL 定量吸管和吸球。
- 2.6 10 μ L 到 500 μ L 微量注射針。
- 2.7 10 mL 量瓶。

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結採樣管，進行流率校正，見「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」[3]之採樣。
- 3.2 以正確且已知的流率採集空氣。採樣泵流率小於 50~200 mL/min，應採集的空氣體積約 0.2~32 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「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」[3]之脫附效率。
- 4.1.2 將採樣管兩端切開，倒出後段採樣管之介質，丟棄之。
- 4.1.3 以微量注射針取適量的分析物，直接注入前段的採樣管內之介質上。添加量為 0.395~1.58 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 打開採樣管塑膠蓋，將管口切開，使開口與管徑同大，取出前端之玻璃綿丟棄，前段採樣管之介質倒入 4 mL 的玻璃小瓶中。取出分隔前後段之分隔綿，後段採樣管之介質倒入另一個 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 放置 30 分，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「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」[3]之檢量線製作與品管。
- 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 0.049~4.94 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「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」[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	13
溫度 (°C)	
注入口	230
偵檢器	250
管 柱	40°C (5 分) $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{分}}$ 220°C (5 分)

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 大約滯留時間 (retention time)

化合物	滯留時間 (分)
甲酸甲酯	3.22
甲醇	6.07
二甲基甲醯胺	10.92

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 CV _a (%)
甲酸甲酯	100	1.60~6.42	0.395~1.58	87.2	1.03

*採樣介質為 SKC 226-83 採樣管 (Lot 7599)。

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 / m³)

V：採樣氣體體積 (L)

W_f：前段採樣管所含之分析物質量 (mg)

W_b：後段採樣管所含之分析物質量 (mg)

B_f：現場空白樣本前段的算術平均質量 (mg)

B_b：現場空白樣本後段的算術平均質量 (mg)

註：如 (W_b) > (W_f / 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		
溫度 (°C)		
注入口	230	230
偵檢器	250	250
管柱	40 $\xrightarrow{30^\circ C/分}$ 220 (5分) (5分)	60 $\xrightarrow{20^\circ C/分}$ 230 (6分) (2分)
流率 (mL/min)		
空氣	400	450
氫氣	40	34
氮氣	13	8
平均脫附效率 (%)	87.2	83.2
分析變異係數 CV _a (%)	1.03	0.69
滯留時間 (分)	3.22	2.74

*測試 2 之管柱為 DB-WAX，60 m × 0.53 mm ID，1 μm

9.高濕環境下破出測試與樣本儲存穩定性測試

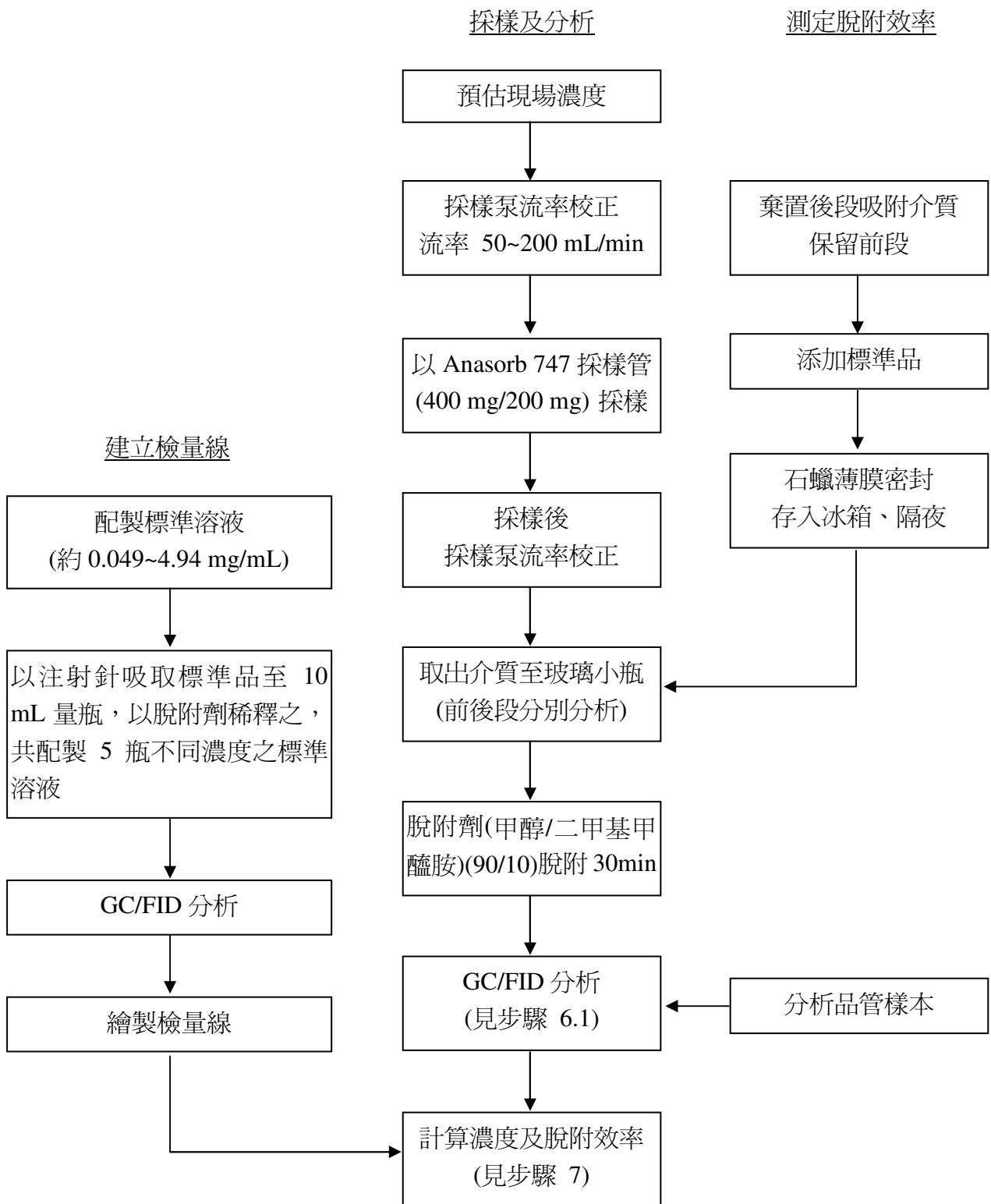
本方法評估是以注射針法產生標準氣體，並於 30±3°C，80±5% RH 高濕環境下進行 18 個樣本之破出測試；甲酸甲酯測試濃度為 200 ppm，採樣流率為 200 mL/min，經 240 分鐘後無破出現象產生，故建議最大採樣體積為 32 L。

於高濕環境採集 30 個樣本，進行 28 天樣本儲存穩定性測試，室溫貯存樣本 7 天之相對回收率為 14.6%，14 天相對回收率為 18.1%，21 天相對回收率為 24.4%，28 天相對回收率為 13.0%；於冷藏 (<5 °C) 樣本下貯存 7 天之相對回收率為 99.7%，14 天相對回收率為 101.9%，21 天相對回收率為 98.3%，28 天相對回收率為 97.3%，表示樣本可於冷藏下穩定貯存 28 天，詳見表 3。

10.文獻

- [1] OSHA Sampling & Analytical Methods, Method No. PV2041, U.S. Department of Labor Occupational Safety & Health Administration(OSHA), April 1992.
- [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 99 年 1 月。
- [3] 「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」，行政院勞工委員會，民國 84 年 6 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 PV2041 分析方法而成。

2.儀器分析條件：

方 法：GC/FID

脫 附：3 mL 甲醇/二甲基甲醯胺(90/10)，振盪 60 分

注射量：1 μ L

溫度—注入口：150 $^{\circ}$ C

—偵檢器：200 $^{\circ}$ C

—管 柱：50 $^{\circ}$ C (5 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C/分}}$ 190 $^{\circ}$ C (2 min)

管柱：Stabilwax 60 m \times 0.32 mm ID，1 μ m 毛細管柱

載流氣體：氫氣，2 mL/min (分流比 2.7:1)

標準樣本：甲酸甲酯溶於甲醇/二甲基甲醯胺(90/10)

測試範圍：4.96~19.7 mg/樣本

估計偵測極限：0.001~0.01 mg/樣本

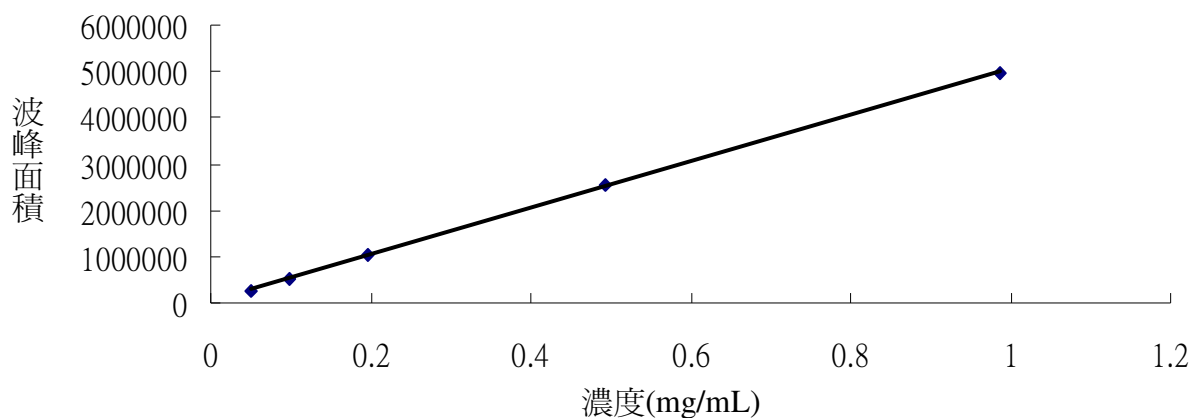
分析變異係數 (CV_a)：1.9%

表 1 分析方法覆驗

執行單位	制訂單位	覆驗單位一
分析儀器	GC/FID (SHIMADZU 2010 plus)	GC / FID (Agilent GC-6890)
分析條件		
溫度 (°C)		
注入口	230	230
偵檢器	250	250
管柱	40 $\xrightarrow{30^\circ C/分}$ 220 (5分) (5分)	60 $\xrightarrow{20^\circ C/分}$ 230 (6分) (2分)
流率 (mL/min)		
空氣	400	450
氫氣	40	34
氮氣	13	8
檢量線範圍 (mg/mL)	0.049~4.94	0.049~4.94mg/mL
線性相關係數	0.999	0.9999
平均脫附效率 (%)	87.2	83.2%
分析變異係數 (%)	1.03	0.69%

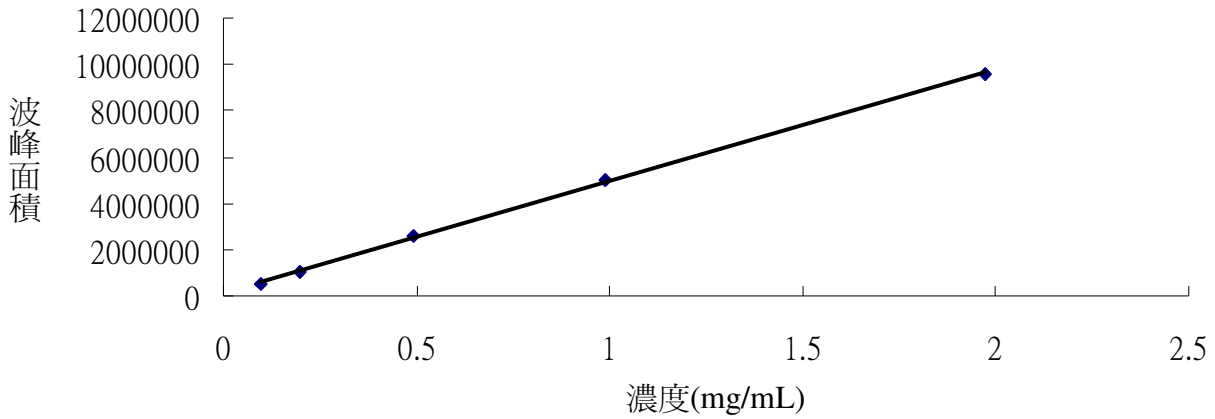
檢量線及層析圖譜

檢量線

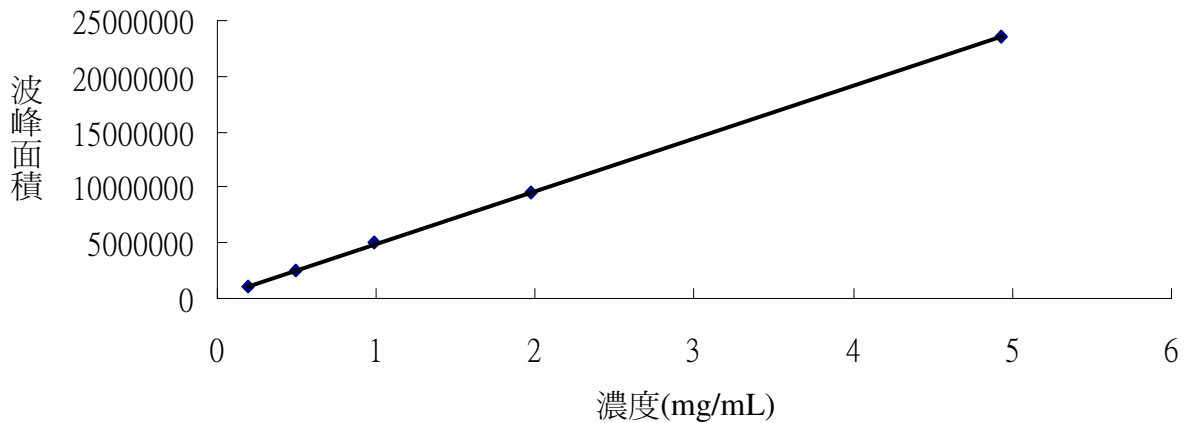


編號	配製濃度 (mg)	計算濃度 (mg)	RPD%	r 值
STD1	0.049	0.047	5.37	0.99992
STD2	0.099	0.096	2.88	
STD3	0.197	0.206	4.29	

STD4	0.493	0.490	0.69
STD5	0.987	0.987	0.04



編號	配製濃度 (mg)	計算濃度 (mg)	RPD%	r 值
STD2	0.099	0.093	5.87	0.99998
STD3	0.197	0.204	3.23	
STD4	0.493	0.490	0.66	
STD5	0.987	0.991	0.45	
STD6	1.97	1.97	0.09	



註：本檢量線為多段迴歸，共有 3 條檢量線

編號	配製濃度 (mg)	計算濃度 (mg)	RPD%	r 值
STD3	0.197	1.86	5.77	0.99977
STD4	0.493	0.470	4.82	
STD5	0.987	1.00	1.43	

STD6	1.97	2.04	3.40	
STD7	4.94	4.91	0.53	

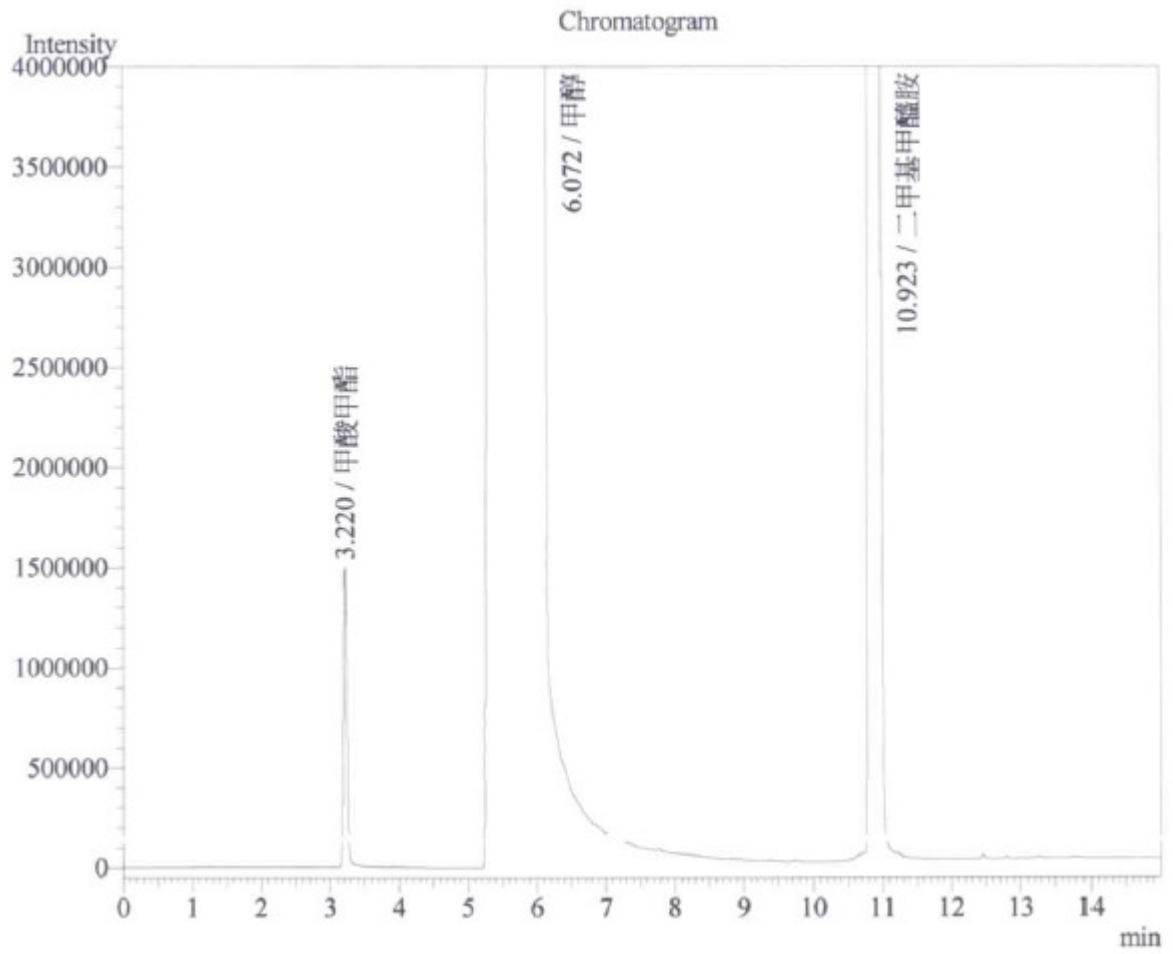


表 2 回收率 (或脫附效率)

	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	0.395	0.337	85.4	0.790	0.685	86.8	1.58	1.39	87.7
2	0	0.395	0.336	85.0	0.790	0.683	86.5	1.58	11.43	90.7
3	0	0.395	0.336	85.1	0.790	0.678	85.8	1.58	1.42	90.2
4		0.395	0.337	85.3	0.790	0.691	87.5	1.58	1.39	88.2
5		0.395	0.339	85.8	0.790	0.679	86.0	1.58	1.44	91.3
6		0.395	0.340	86.2	0.790	0.684	86.7	1.58	1.42	89.7
平均值			0.337	85.5		0.683	86.6		1.42	89.6
標準偏差			0.00178			0.00476			0.02201	
變異係數			0.53%			0.70%			1.56%	

相當採樣體積 3 L

三種添加量之平均回收率 (或平均脫附效率) = 87.2%

分析變異係數 (CV_a) = 1.03%

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(%)	SD (mg)	X ₁ (mg)	X ₂ (mg)	X ₃ (mg)	\bar{X} (mg)	相對回收率(%)	SD (mg)	
第 0 天	0.790	0.795	0.782	0.789	100	0.00786							
第 1 天	0.808	0.826	0.832	0.822	104.2	0.01506	0.729	0.699	0.690	0.706	100	0.0207	
第 2 天	0.764	0.679	0.747	0.730	92.5	0.06380							
第 3 天	0.791	0.770	0.785	0.782	99.1	0.01310							
第 4 天	0.767	0.794	0.788	0.783	99.3	0.01684							
第 5 天	0.793	0.790	0.775	0.786	99.6	0.01834							
第 6 天	0.788	0.836	0.757	0.793	100.6	0.04772							
第 7 天	0.775	0.786	0.800	0.787	99.7	0.01267	0.100	0.110	0.099	0.103	14.6	0.0057	
第 14 天	0.814	0.797	0.801	0.804	101.9	0.00914	0.153	0.121	0.109	0.128	18.1	0.0228	
第 21 天	0.753	0.773	0.801	0.775	98.3	0.02411	0.159	0.177	0.179	0.172	24.4	0.0110	
第 28 天	0.754	0.777	0.766	0.767	97.3	0.00984	0.092	0.089	0.094	0.092	13.0	0.0024	

1. 樣本添加量 (X_0) = 0.790 mg，第 1 天測試回收率 (\bar{X}/X_0) = 99.9%， $\geq 75\%$ 。

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 4 °C 或室溫。

表 4 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) $100 \text{ ppm} = 246 \text{ mg/m}^3$ ($\text{mg/m}^3 = \text{ppm} \times \text{MW}/24.45$)，其中 MW 為分析物的分子量。

b. 預估可量化最低量 0.059 mg ，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 (%)	$ \bar{X} - X_0 / X_0$ (%)
1	0.059	0.054	0.055	0.053	0.054	0.0012	2.180	9.0469

a. 樣本前處理最終溶液體積 1 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 ($|\bar{X} - X_0| / X_0$) 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 1 採樣介質破出測試

1. 實驗條件

- a. 測試濃度 $200 \text{ ppm} = 4924 \text{ mg/m}^3$ ($\text{mg/m}^3 = \text{ppm} \times \text{MW}/24.45$)，其中 MW 為分析物的分子量
- b. 最大採樣流率 0.2 L/min
- c. 測試溫度 $30 \pm 3^\circ\text{C}$ ，相對濕度 $80 \pm 5\% \text{ RH}$ 。

2. 實驗結果

- a. C_{in} ：流入採樣介質樣品氣體或蒸氣濃度。
- b. C_{out} ：流出採樣介質樣品氣體或蒸氣濃度。
- c. 將 $C_{\text{out}}/C_{\text{in}}$ 的比值對時間作圖。
- d. 當 $C_{\text{out}}/C_{\text{in}} = 0.05$ 時，即為破出時間，而破出體積 $48 \text{ L} = \text{最大採樣流率 } 200 \text{ mL/min} \times \text{破出時間 } 240 \text{ min}$ 。
- e. 最大採樣體積 $32 \text{ L} = 0.67 \times \text{破出體積 } 48 \text{ L}$ 。

