

勞動部採樣分析建議方法

方法編號 TOSHA11163r0 (等級    )

甲基正丁酮 容許濃度 勞動部：5 ppm (皮膚) OSHA：100 ppm NIOSH：1 ppm ACGIH：5 ppm (1 ppm = 4.09 mg/m <sup>3</sup> @ NTP) 基本物性： 液態，密度 0.812 g/mL 沸點：127 °C，熔點：-57 °C 蒸氣壓：0.4 kPa (3 mmHg) 爆炸範圍：1.2~8% (v/v)	2-Hexanone 審查日期： 參考資料：NIOSH 1300 8/15/1994 [1] 分子式：CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> 分子量：100.16 別名：methyl n-butyl ketone; MBK CAS No.：591-78-6 RTECS No.：MP1400000
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 0.4 L @ 5 ppm 最大 32 L 樣本運送：例行性 樣本穩定性：28 天，冷藏 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：2-hexanone 脫附：1 mL 二硫化碳，放置 30 分，偶爾輕 微搖動 注射量：1 µL 溫度—注入口：230 °C 一偵檢器：250 °C 一管 柱：50 °C (恆溫)
準確度	載流氣體：氮氣，13 mL/min 管柱：ZB-WAX 60 m × 0.53 mm ID，1 µm 毛細管柱 標準樣本：分析物溶於二硫化碳中 檢量線範圍：0.008~0.812 mg/mL 可量化最低量：0.008 mg/樣本 分析變異係數 (CV <sub>a</sub> )：0.82%
範圍：未確認 偏差：未確認 總變異係數 (CV <sub>T</sub> )：未確認 準確度 (overall accuracy)：未確認	
適用範圍：未確認。	
干 擾：未確認。	
安全衛生注意事項：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，必須在排煙櫃中進行。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：二硫化碳 (分析級)。
- 1.2 分析物：甲基正丁酮 (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「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  $\mu$ L 到 500  $\mu$ L 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。採樣泵流率為 10~200 mL/min，應採集的空氣體積約 0.4~32 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 0.049~0.195 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 1.8 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 1.8 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，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 0.008~0.812 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	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 大約滯留時間 (retention time)

化合物	滯留時間 (分)
二硫化碳	1.88
甲基正丁酮	7.48

### 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 <sub>a</sub> (%)
甲基正丁酮	5	2.38~9.53	0.049~0.195	82.1	0.82

\*採樣介質為 SKC 226-01 活性碳管 (Lot 2000)。

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		
溫度 (°C)		
注入口	230	230
偵檢器	250	250
管柱	50 (恆溫)	50 $\xrightarrow{20^\circ C / 分}$ 100 (1分)                      (5分)
流率 (mL/min)		
空氣	400	450
氫氣	40	34
氮氣	13	8 (分流比 2:1)
平均脫附效率 (%)	82.1	88.5
分析變異係數 CV <sub>a</sub> (%)	0.82	0.65
滯留時間 (分)	7.48	5.55

\*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；甲基正丁酮測試濃度為 10.2 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 79.3%，14 天相對回收率為 72.4%，21 天相對回收率為 69.7%，28 天相對回收率為 64.8%；於冷藏 (<5 °C) 樣本下貯存 7 天之相對回收率為 98.1%，14 天相對回收率為 94.7%，21 天相對回收率為 96.1%，28 天相對回收率為 95.4%，表示樣本可於冷藏下穩定貯存 28 天，詳見表 3。

## 10.文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th Ed. NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 1300, 1994.
- [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。



附註二 所參考分析方法之主要數據

1.本分析方法是參照 NIOSH 1300 第四版分析方法而成。

2.儀器分析條件：

方 法：GC/FID

脫 附：1 mL 二硫化碳，放置 30 分

注射量：5  $\mu$ L

溫度—注入口：250  $^{\circ}$ C

—偵檢器：300  $^{\circ}$ C

—管 柱：50  $^{\circ}$ C  $\xrightarrow{10^{\circ}C/分}$  170  $^{\circ}$ C

管柱：玻璃管柱，3.5 m  $\times$  6- mm ID，填充 10% SP2100 0.1% Carbowax 1500 在 Chromosorb WHP

載流氣體：氮氣或氬氣，30 mL/min

標準樣本：甲基正丁酮溶於二硫化碳

測試範圍：0.06~10 mg/樣本

估計偵測極限：0.02 mg/樣本

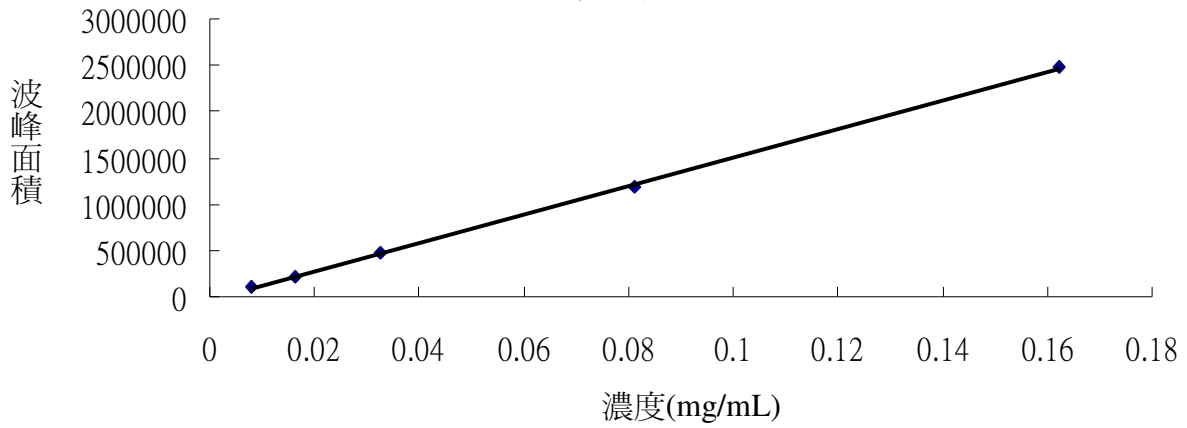
分析變異係數 (CV<sub>a</sub>)：1.8%

表 1 分析方法覆驗

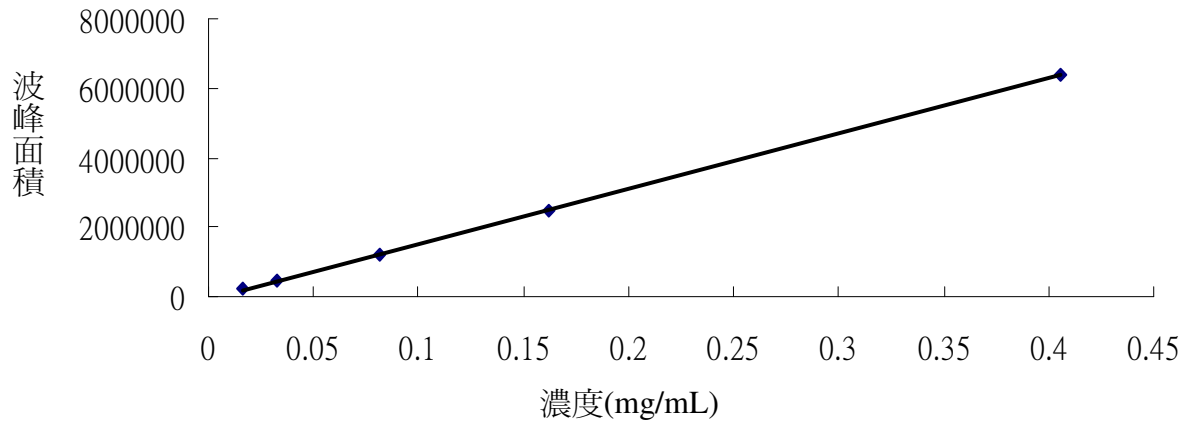
執行單位	制訂單位	覆驗單位一
分析儀器	GC/FID (SHIMADZU 2010 plus)	GC / FID (Agilent GC-6890)
分析條件		
溫度 ( $^{\circ}$ C)		
注入口	230	230
偵檢器	250	250
管 柱	50 (恆溫)	50 $\xrightarrow{20^{\circ}C/分}$ 100 (1分)      (5分)
流率 (mL/min)		
空氣	400	450
氬氣	40	34
氮氣	13	8 (分流比 2:1)
檢量線範圍 (mg/mL)	0.008~0.812	0.008~0.812
線性相關係數	0.999	0.999
平均脫附效率 (%)	82.1	88.5
分析變異係數 (%)	0.82	0.67

檢量線及層析圖譜

檢量線

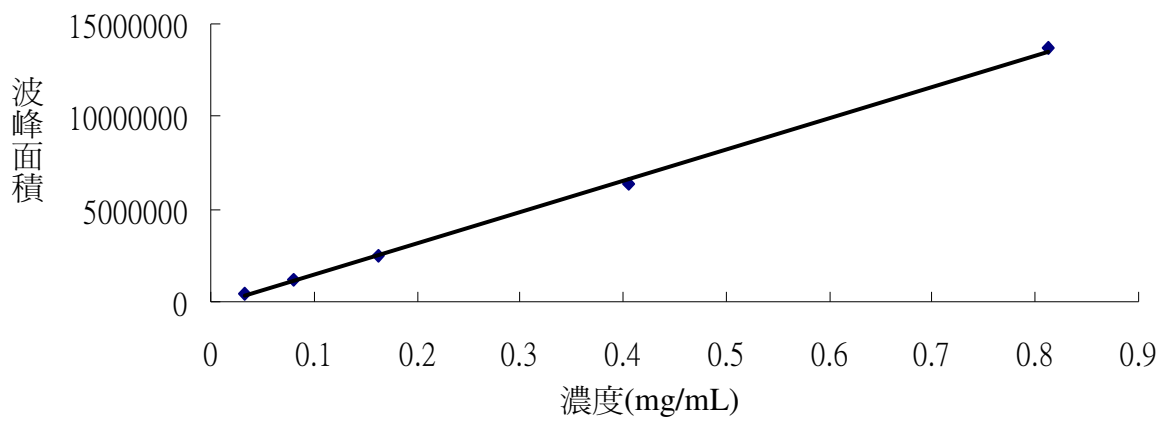


編號	配製濃度 (mg)	計算濃度 (mg)	RPD%	r 值
STD1	0.008	0.008	4.24	0.99987
STD2	0.016	0.017	1.96	
STD3	0.032	0.033	1.06	
STD4	0.081	0.079	2.19	
STD5	0.162	0.163	0.47	



編號	配製濃度 (mg)	計算濃度 (mg)	RPD%	r 值
STD2	0.016	0.017	5.12	0.99992
STD3	0.032	0.034	4.20	
STD4	0.081	0.079	2.66	
STD5	0.162	0.160	1.32	
STD6	0.406	0.407	0.27	





編號	配製濃度 (mg)	計算濃度 (mg)	RPD%	r 值
STD3	0.032	0.034	7.29	0.99956
STD4	0.081	0.083	2.52	
STD5	0.162	0.159	1.83	
STD6	0.406	0.391	3.69	
STD7	0.812	0.820	0.93	

註：本檢量線為多段迴歸，共有 3 條檢量線

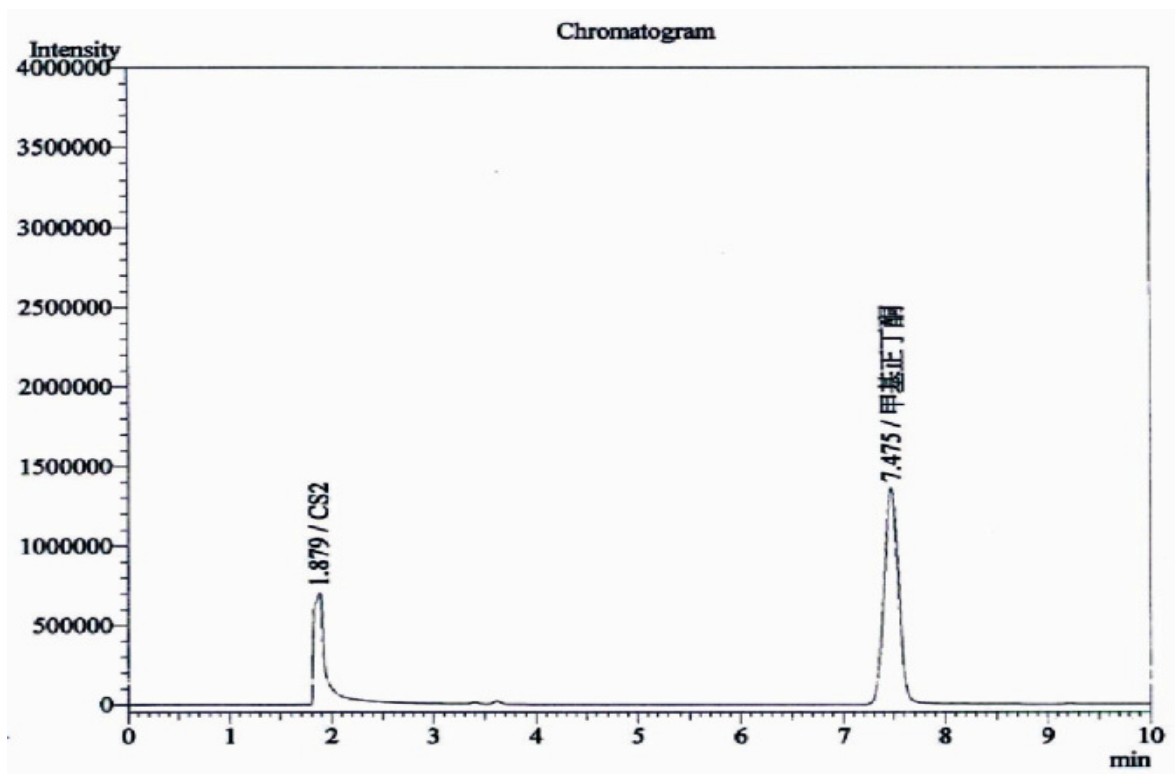


表 2 回收率 (或脫附效率)

	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	0.0487	0.0382	78.4	0.0974	0.0798	82.0	0.195	0.166	85.3
2	0	0.0487	0.0389	79.9	0.0974	0.0799	82.0	0.195	0.165	84.5
3	0	0.0487	0.0393	80.7	0.0974	0.0800	82.1	0.195	0.166	85.3
4		0.0487	0.0394	80.9	0.0974	0.0800	82.1	0.195	0.165	84.6
5		0.0487	0.0384	78.8	0.0974	0.0799	82.0	0.195	0.163	83.8
6		0.0487	0.0387	79.5	0.0974	0.0797	81.8	0.195	0.164	84.2
平均值			0.0388	79.7		0.0799	82.0		0.165	84.6
標準偏差			0.00048			0.00009			0.00115	
變異係數			1.23%			0.12%			0.70%	

相當採樣體積 5 L

三種添加量之平均回收率 (或平均脫附效率) = 82.1%

分析變異係數 ( $CV_a$ ) = 0.82%

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 <sub>1</sub> (mg)	X <sub>2</sub> (mg)	X <sub>3</sub> (mg)	$\bar{X}$ (mg)	相對回收率(%)	SD (mg)	X <sub>1</sub> (mg)	X <sub>2</sub> (mg)	X <sub>3</sub> (mg)	$\bar{X}$ (mg)	相對回收率(%)	SD (mg)	
第 1 天	0.0937	0.0965	0.0964	0.0956	100	0.0015	0.095	0.095	0.095	0.0951	100	0.0003	
第 7 天	0.0936	0.0928	0.0949	0.0938	98.1	0.0010	0.0746	0.0763	0.0752	0.0754	79.3	0.0008	
第 14 天	0.0897	0.0903	0.0914	0.0905	94.7	0.0008	0.0686	0.0679	0.0699	0.0688	72.4	0.0010	
第 21 天	0.0916	0.0909	0.0929	0.0918	96.1	0.0010	0.0638	0.0683	0.0668	0.0663	69.7	0.0023	
第 28 天	0.0907	0.0898	0.0930	0.0911	95.4	0.0016	0.0601	0.0623	0.0623	0.0616	64.8	0.0013	

1. 樣本添加量 ( $X_0$ ) = 0.097 mg，第 1 天測試回收率 ( $\bar{X}/X_0$ ) = 97.6%， $\geq 75\%$ 。

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)  $5 \text{ ppm} = 20.5 \text{ mg/m}^3$  ( $\text{mg/m}^3 = \text{ppm} \times \text{MW}/24.45$ )，其中 MW 為分析物的分子量。
- b. 預估可量化最低量  $0.010 \text{ mg}$ ，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	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.00001	0.12	3.99

- 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 ( $|\bar{X} - X_0| / X_0$ ) 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  $10.2 \text{ ppm} = 41.7 \text{ mg/m}^3$  ( $\text{mg/m}^3 = \text{ppm} \times \text{MW}/24.45$ )，其中 MW 為分析物的分子量
- b. 最大採樣流率  $0.2 \text{ L/min}$
- 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.  $C_{\text{in}}$ ：流入採樣介質樣品氣體或蒸氣濃度。
- b.  $C_{\text{out}}$ ：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  $48 \text{ L} = \text{最大採樣流率 } 0.2 \text{ L/min} \times \text{破出時間 } 240 \text{ min}$ 。
- e. 最大採樣體積  $32 \text{ L} = 0.67 \times \text{破出體積 } 48.0 \text{ L}$ 。

