

## 行政院勞工委員會採樣分析參考方法

5044環己烯

Cyclohexene

容許濃度 勞委會：300ppm[4] OSHA：300ppm NIOSH：300ppm ACGIH：300ppm (1ppm=3.36mg/m <sup>3</sup> ) 基本物性： 液態，密度0.811 g/mL@20°C 沸點：83.0°C 蒸氣壓：11.8kPa(88.8mmHg，25%v/v)	參考資料：NIOSH 1500(8/15/1994)[1]  分子式：C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>  分子量：82.15  別名：tetrahydrobenzene, benzene tetrahydride CAS No.：110-83-8  RTECS No.：AL7700000
---	--

採 樣	分 析
採樣介質：活性碳管(100mg/50mg) 流 率：10~200mL/min 採樣體積：最小：5L[1] 最大：7.3L@600ppm 樣品運送：例行性 樣品穩定性：15天，4°C冷藏 現場空白樣品：每批樣品數的10%，至少需二 個以上	方 法：GC/FID 分 析 物：Cyclohexene 脫 附：1mLCS <sub>2</sub> ，靜置30分鐘 注 射 量：2μL 儀器分析條件： 溫度—注入口：250°C —偵檢器：250°C 管柱：50°C持續4分鐘 載流氣體：氮氣，8.5mL/min
準 確 度[1]	管 柱：fused silica WCOT, DB-1, 30m× 0.53mmID, 1μm 標準樣品：分析物溶於1mLCS <sub>2</sub> 中 檢量線範圍：0.16~16.2 mg/mL 可量化最低濃度：0.16 mg/mL 分析變異係數(CVa)：0.43%
範 圍：510~2030mg/m <sup>3</sup> 偏 差：10.6% 總變異係數(CV <sub>T</sub> )：7.3% 準 確 度：± 20.7%	

適用範圍[1]：適用於測定OSHA所列管，沸點在正戊烷(n-pentane)至正辛烷(n-octane)之間的碳氫化合物，可同時測定多種化合物，唯化合物彼此間的交互作用，可能會降低採集介質的吸收量及其脫附效率。本方法曾用於汽油揮發物和印刷工廠作業環境空氣之分析。

干 擾[1]：在高濕環境下，破出體積可能減少高達50%。其他揮發有機溶劑，如醇類(alcohols)、酮類(ketones)、醚類(ethers)和鹵化碳氫化合物(halogenated hydrocarbons)可能會干擾分析結果，如果有可疑的干擾現象，應採用極性較強的管柱或改變管柱的溫度條件。

安全衛生注意事項：環己烯及二硫化碳均屬第三類易燃液體會刺激眼睛、皮膚及呼吸系統，二硫化碳亦為第六類毒性物質，應於陰涼且通風良好處，並遠離火源，使用操作時應於通風良好之氣櫃中操作，並配戴護目鏡、口罩及手套。

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：CS<sub>2</sub>(層析級)。
- 1.2 分析物：環己烯(試藥級)。
- 1.3 氮氣。
- 1.4 氫氣。
- 1.5 經過濾之空氣。

## 2. 設備

- 2.1 採集設備：活性碳管(100mg/50mg)，見通則之採集介質。
- 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 2mL玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯(PTFE)內襯的蓋子。
- 2.5 1mL定量吸管和吸球。
- 2.6 5、10、25、100  $\mu$ L之注射針筒。
- 2.7 10mL量瓶。

## 3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結活性碳管，進行流率校正，見通則之採樣。
- 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5~7.3L。
- 3.3 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜(parafilm)加封。

## 4. 脫附效率測定及樣品脫附

### 4.1 脫附效率測定

4.1.1 見通則之脫附效率[6]。

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 以微量注射器取適量的分析物，直接注入前段的活性碳上。添加量為2.52~10.08mg。

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。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1mL，立即蓋上瓶蓋。

4.2.3 至少靜置30分鐘，並且偶爾搖動。

## 5. 檢量線製作與品管

### 5.1 檢量線製作

5.1.1 見通則之檢量線製作與品管[6]。

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0.16~16.2mg/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 見通則之檢量線製作與品管[4]。

## 6. 儀器分析

### 6.1 儀器分析條件

	條	件
儀器	GC/FID	
管柱	fused silica WCOT, DB-1 30m× 0.53mm ID, 1 μm	
流率		
空氣	400 mL/min	
氫氣	36 mL/min	
氮氣	8.5 mL/min	
溫度		
注入口	250°C	
偵檢器	250°C	
管柱	50°C持續4分鐘	

註：以HP 5890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)
CS <sub>2</sub>	1.1	
Cyclohexene	2.2	

### 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(%)
Cyclohexene	300	0.5-1.9	0.48-1.95	102.9	0.43

\* 採樣介質為SKC 226-01 Lot 120活性碳管(100mg/50mg)，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  $\mu$ L之注射針筒先以溶劑(CS<sub>2</sub>)沖刷數次濕潤針管與活塞，取3  $\mu$ L溶劑後，吸入0.2  $\mu$ L空氣，以分開溶劑與樣品，針頭再浸入樣品中吸入2  $\mu$ L樣品後，在空氣中後退1.2  $\mu$ L，以減少針頭樣品蒸發之機會，檢視注射針筒之針管樣品佔1.9~2.1  $\mu$ L。

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/m<sup>3</sup>)

V：採集氣體體積(L)

W<sub>f</sub>：前段活性碳管所含分析物之質量(mg)

W<sub>b</sub>：後段活性碳管所含分析物之質量(mg)

B<sub>f</sub>：現場空白樣品前段的算術平均質量(mg)

B<sub>b</sub>：現場空白樣品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，樣品可能有損失。

## 8. 方法驗證

	測 試 1	測 試 2
儀 器	GC/FID(HP 5890)	GC/FID(HP 5890)
分析條件		
溫度		
注入口	200°C	200°C
偵檢器	250°C	250°C
	10°C/min	
管 柱	42°C————→50°C (3min)           (1.8min)	50°C持續4分鐘
流率		
空氣	400 mL/min	400 mL/min
氫氣	33 mL/min	33 mL/min
氮氣	14.4 mL/min	8.0 mL/min
管柱	fused silica WCOT DB-1, 30m× 0.53mm ID, 1 μm	fused silica WCOT DB-1, 30m× 0.53mm ID, 1 μm
平均脫附效率	98.5%	97.3%
CVa	0.86%	1.54%
滯留時間	4.0分鐘	2.4分鐘

## 9. 高濕環境下破出測試與樣品儲放穩定性測試

本方法評估是以注射針筒驅動法產生 (syringe pump drive method) 標準氣體，並於30°C，80%RH高濕環境下同時進行6個樣品之破出測試；環己烯測試濃度為600 ppm，採樣流率為200 mL/min，經55分鐘後有5%破出現象產生，故建議最大採樣體積為7.3L。在高濕環境採集36個樣品，進行15天樣品儲存穩定性測試，於室溫貯存樣品之回收率為90%，於冷藏下貯存樣品之回收率為96%。

## 10. 參考文獻

[1]NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed. Method 1500, 1994.

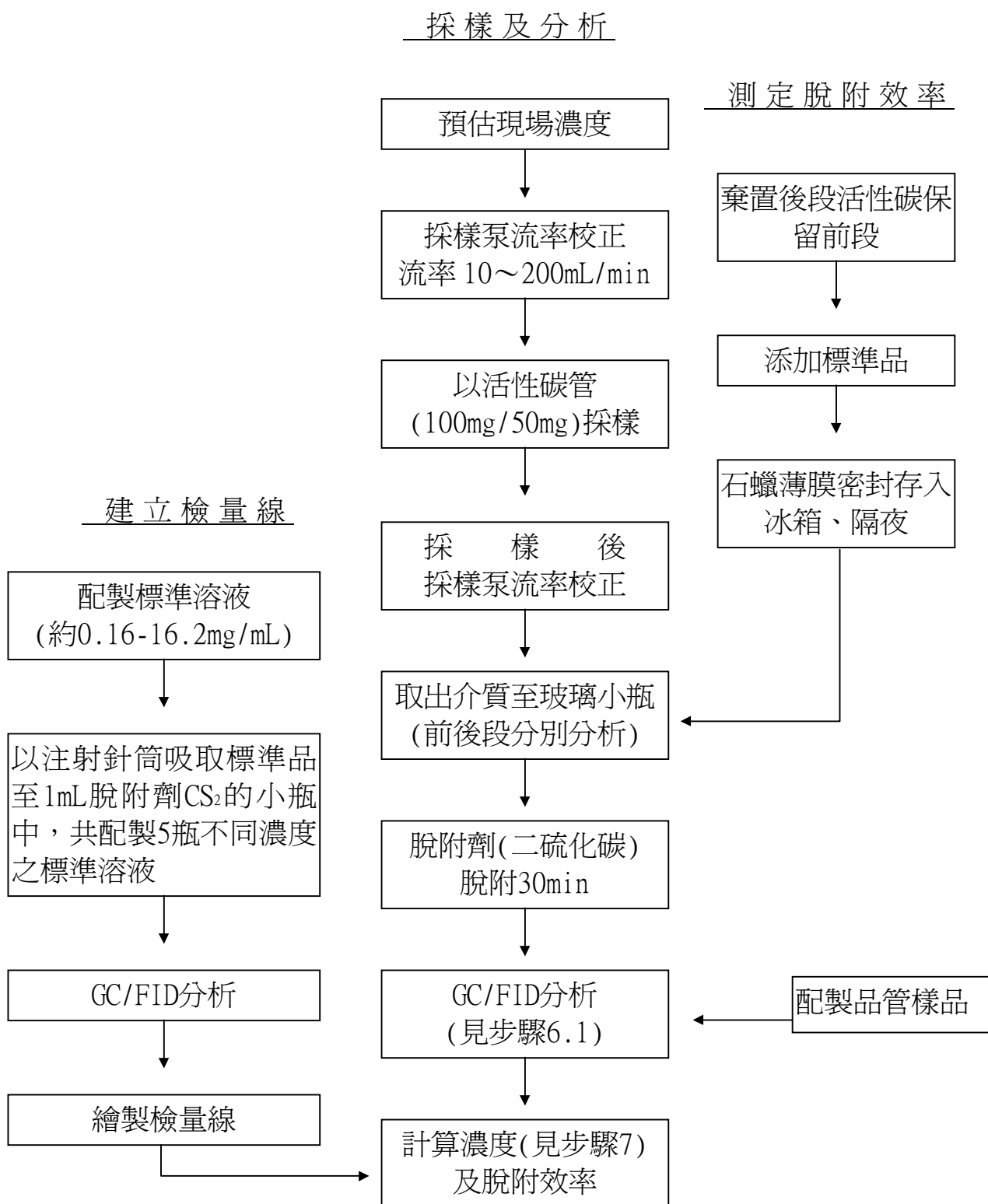
[2]NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed.V.2, S82, 1977.

[3]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。

[4]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。

[5]Documentation of the NIOSH Validation Tests, S82, 1997.

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(第四版)1500分析方法[1]及NIOSH(第二版)分析方法S82[2]分析方法。

### 2. 儀器分析條件

方 法：GC/FID

脫 附：1mLCS<sub>2</sub>，放置30分鐘。

注射量：5  $\mu$ L

溫度—注入口：250°C

—偵檢器：250°C

—管 柱：40°C持續9.5分鐘或70°C持續3.8分鐘

載流氣體：N<sub>2</sub>或He，500mL/min

管 柱：玻璃管柱；20% SP-2100 on 80/100 mesh Supelcoport，3.0m  
× 2mm ID

標準樣品：分析物溶於CS<sub>2</sub>

測試範圍：2.43~9.72 mg/樣品

分析變異係數值(CVa)：2.1%

預估偵測極限：0.001-0.01mg/mL，以毛細管柱分析。

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(HP 5890)		GC/FID(HP 5890)		GC/FID(HP 5890)	
分析條件							
管柱		fused silica WCOT DB-1,30m× 0.53mm ID, 1 μm		fused silica WCOT DB-1,30m× 0.53mm ID, 1 μm		fused silica WCOT DB-1,30m× 0.53mm ID, 1 μm	
溫度							
注入口		250°C		200°C		200°C	
偵檢器		250°C		250°C		250°C	
管柱		50°C持續4分鐘		10 / min 42 50 (3min) (1.8min)		50°C持續4分鐘	
流率							
空氣		400mL/min		400mL/min		400mL/min	
氫氣		36mL/min		33mL/min		33mL/min	
氮氣		8.5mL/min		14.4mL/min		8.0mL/min	
檢量線範圍		0.16-16.2mg/樣品		0.16-16.2mg/樣品		0.16-16.2mg/樣品	
線性相關係數		0.9998		0.9995		0.9997	
平均脫附效率		102.9%		98.5%		97.3%	
分析變異係數		0.43%		0.86%		1.54%	
盲樣 測試	配製值 (mg/樣品)	測定值 (mg/樣品)	相對誤差 (%)	測定值 (mg/樣品)	相對誤差 (%)	測定值 (mg/樣品)	相對誤差 (%)
樣品一	0.7299	0.7295	-0.05	0.7458	2.18	0.7685	5.29
樣品二	0.7299	0.7318	0.26	0.7384	1.16	0.7424	1.71
樣品三	1.2165	1.2036	-1.06	1.2254	0.73	1.2099	-0.54
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	fused silica WCOTDB-1, 30m× 0.53mm ID, 1 $\mu$ m	
流率		
空氣	400 mL/min	
氫氣	36 mL/min	
氮氣	8.5 mL/min	
溫度		
注入口	250°C	
偵檢器	250°C	
管柱	50°C 持續4分鐘	

註：以HP5890為例，亦可使用其他廠牌同級之儀器，但分析條件另訂之。

表二 脫附效率

	介質空白 (mg/樣品)	0.5PEL			1PEL			2PEL		
		添加量 (mg/樣品)	分析量 (mg/樣品)	脫附效率 (%)	添加量 (mg/樣品)	分析量 (mg/樣品)	脫附效率 (%)	添加量 (mg/樣品)	分析量 (mg/樣品)	脫附效率 (%)
1	0	2.435	2.505	103.0	4.865	5.025	103.3	9.730	9.930	102.0
2	0	2.435	2.515	103.3	4.865	5.020	103.2	9.730	9.900	101.7
3	0	2.435	2.515	103.3	4.865	5.010	102.9	9.730	9.975	102.5
4	0	2.435	2.545	104.5	4.865	5.000	102.7	9.730	9.900	101.7
5	0	2.435	2.535	104.2	4.865	5.020	103.2	9.730	9.960	102.4
6	0	2.435	2.520	103.5	4.865	4.980	102.4	9.730	9.985	102.6
平均值				103.6			103.0			102.1
標準偏差				0.58			0.35			0.41
變異係數				0.56			0.34			0.40

三個濃度之平均脫附效率 = 102.88%

分析變異係數(CV<sub>a</sub>) = 0.44%

表三 儲存穩定性

天數	環己烯相對回收率* (%) (添加量=4.856mg/樣品)					
	冷 藏			室 溫		
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
3	99.5	99.9	100.3	100.2	99.7	98.4
6	97.3	98.9	99.5	101.1	95.4	96.4
9	96.4	97.8	99.9	98.5	96.3	93.1
12	98.7	96.2	94.2	95.7	92.1	89.7
15	98.3	95.9	95.3	91.4	90.3	89.5
第15天平均值	96.5			90.4		

\* 指相對於第一天分析結果之回收率