

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

2309(等級 A) 對硝基氯苯 4-chloronitrobenzene 編輯日期：12/02/2003

容許濃度 勞委會：1 mg/m ³ (皮、瘤) OSHA：1 mg/m ³ (皮) NIOSH：無 ACGIH：0.1 mg/m ³ (皮)(A3) (1 ppm = 6.44 mg/m ³ @ NTP)	參考資料：NIOSH 2005 (5/15/1984) 分子式：C ₆ H ₄ ClNO ₂ 分子量：157.56 別名：p-nitrochlorobenzene CAS No.：100-00-5
基本物性： 固態：密度 1.37 g/mL@ 20 °C 沸點：242 °C @ 760 mmHg 熔點：83 °C 蒸氣壓：28 Pa(0.2 mmHg)@ 30 °C	

採 樣 [1]	分 析
採樣介質：矽膠(150 mg/75 mg) 流 率：0.01~1 L/min 採樣體積：最小 1 L@10 mg/m ³ 最大 150 L 樣本運送：例行性 樣本穩定性：15天@4 °C 現場空白樣本：每批樣本數的10%，至少需 二個以上。	儀 器：GC/ FID 分析物：對硝基氯苯 脫 附：1 mL 甲醇，超音波水浴振盪 1 小時 注射量：1 µL 溫 度—注入口：180 °C —偵檢器：260 °C —管 柱：155 °C 載流氣體：氮氣，6.7 mL/min 管柱：30 m × 0.53 mm ID, fused silica WCOT， DB-WAX，膜厚 1.0 µm
準 確 度 [2]	標準樣本：分析物溶於甲醇中 檢量線範圍：0.0057~0.27 mg/mL 可量化最低量：0.0057 mg/樣本 分析變異係數(CVa)：3.6 %
範 圍：1.98~9.92 mg/m ³ (30 L) 偏 差：8.7 % 總變異係數(CV _T)：10.3 % 準 確 度：27.3%	

適用範圍：採集 30 L 空氣樣本，其適用分析濃度範圍為 1.98~9.92 mg/m³。

干 擾：高濕度狀況的採樣，會大幅降低破出體積。

安全衛生注意事項：對硝基氯苯危害性分類為6.1。在健康危害效應上會影響血液的攜氧功能，造成皮膚發紺，甚至會引起死亡，易造成貧血及皮膚發疹。而暴露症狀主要是皮膚變色、頭痛、頭暈、暴躁、虛弱、反胃、呼吸急促、困倦、失去意識、血尿等症狀。操作時小心，防止進入眼睛或與皮膚及衣物接觸。

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(層析級)。
- 1.2 分析物：對硝基氯苯(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：矽膠管(150 mg/75 mg)，見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之採樣介質[10]。
- 2.2 個人採樣泵：流率約 0.01~1 L/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 1mL 定量吸管和吸球。
- 2.6 10、100 μ L 之微量注射針筒。
- 2.7 10 mL量瓶。
- 2.8 超音波振盪器

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結矽膠管，進行流率校正，見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之採樣[10]。
- 3.2 以正確且已知的流率採集空氣。採樣泵流率為採樣泵流率為0.01~1 L/min，應採集的空氣體積約1~150 L。
- 3.3 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜(parafilm)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「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之脫附效率 [10]。
- 4.1.2 將矽膠管兩端切開，倒出後段的矽膠，丟棄之。

4.1.3 以微量注射器取適量的分析物2~10 μ L，直接注入前段的矽膠上。添加量約為0.014~0.054 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。

4.1.6 以分析物回收質量除以添加質量，計算脫附效率。

4.2 樣本脫附

4.2.1 打開矽膠管塑膠蓋，將斷口切開，使開口與管徑同大，前端之玻璃綿拿出丟棄，前段之矽膠倒入2 mL的玻璃小瓶中。取出分隔之聚甲醯胺甲酯泡綿，後段之矽膠倒入另一個2 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 置入超音波震盪水浴中震盪60分鐘後，進行分析。

5. 檢量線製作與品管

5.1 檢量線製作

5.1.1 見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之檢量線製作與品管[10]。

5.1.2 加已知量的標準品於盛有1 mL甲醇脫附劑的玻璃小瓶中。所建立之檢量線濃度範圍約為0.0057~0.27 mg/mL。

(註：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「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之檢量線製作與品管[10]。

6. 儀器分析

6.1 儀器分析條件

	條 件
儀器	GC/FID
管柱	30 m × 0.53 mm ID, fused silica WCOT , DB-WAX
流率 (mL/min)	
空氣	20 psi*
氫氣	20 psi*
氮氣	6.7
溫度 (°C)	
注入口	250
偵檢器	270
管 柱	5 °C/min 70 □————→ 150 □ (2 min)

*測試實驗室僅提供氣體壓力資料。

6.2 大約滯留時間

化合物	滯留時間 (min)
甲醇	0.94
對硝基氯苯	13.6

6.3 脫附效率*

化合物	容許濃度** (mg/m ³)	相當採樣 體 積 (L)	添加量 (µg/樣本)	平均脫附 效 率 (%)	分析變異 係數CVa (%)
對硝基氯苯	1	14~54	14~54	98.9	3.6

*採樣介質為SKC型號563矽膠管。

**勞委會民國84年6月之標準。

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) — 10 μL 之注射針筒先以溶劑(甲醇)沖刷數次濕潤針管與活塞，取約3 μL 溶劑後，吸入約0.2 μL 空氣，以分開溶劑與樣本，針頭再浸入樣本中吸入1.0 μL 樣本後，在空氣中後退約1.2 μL ，以減少針頭樣本蒸發之機會，檢視注射針筒之針管樣本佔1.0 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

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

式中：

C：空氣中有害物濃度 (mg/m^3)

V：採集氣體體積 (L)

W_f ：矽膠管採集介質前段所含分析物之質量 (mg)

W_b ：矽膠管採集介質後段所含分析物之質量 (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。

8. 方法驗證

	對硝基氯苯
儀 器	GC/FID
分析條件	
溫度 (°C)	
注入口	225 °C
偵檢器	250 °C
管 柱	100 °C 持續10 min
流率 (mL/min)	
空氣	400
氫氣	33
氮氣	13.5
管 柱	30 m × 0.53 mm ID, fused silica WCOT, DB-WAX, 膜厚1.0 μm
平均脫附效率 (%)	103.5
CV _a (%)	2.9

9. 高濕環境下破出測試與樣本貯存穩定性測試

本方法評估是以注射針筒驅動式 (syringe drive method) 產生標準氣體，並於 30 °C, 80 % RH 高濕環境下進行 6 個樣本之破出測試；4-chloronitrobenzene 測試濃度為 10.4 mg/m³，採集流率為 900 mL/min，經 240 分鐘後均未有破出現象產生，故建議最大採樣體積為 144 L。在高濕環境採集 36 個樣本，進行 15 天樣本貯存穩定性測試，於冷藏下貯存樣本之回收率為 100 %。

10. 參考文獻

[1] NIOSH Manual of Analytical Methods, Cincinnati, Ohio, NIOSH Method 2005, 1984.

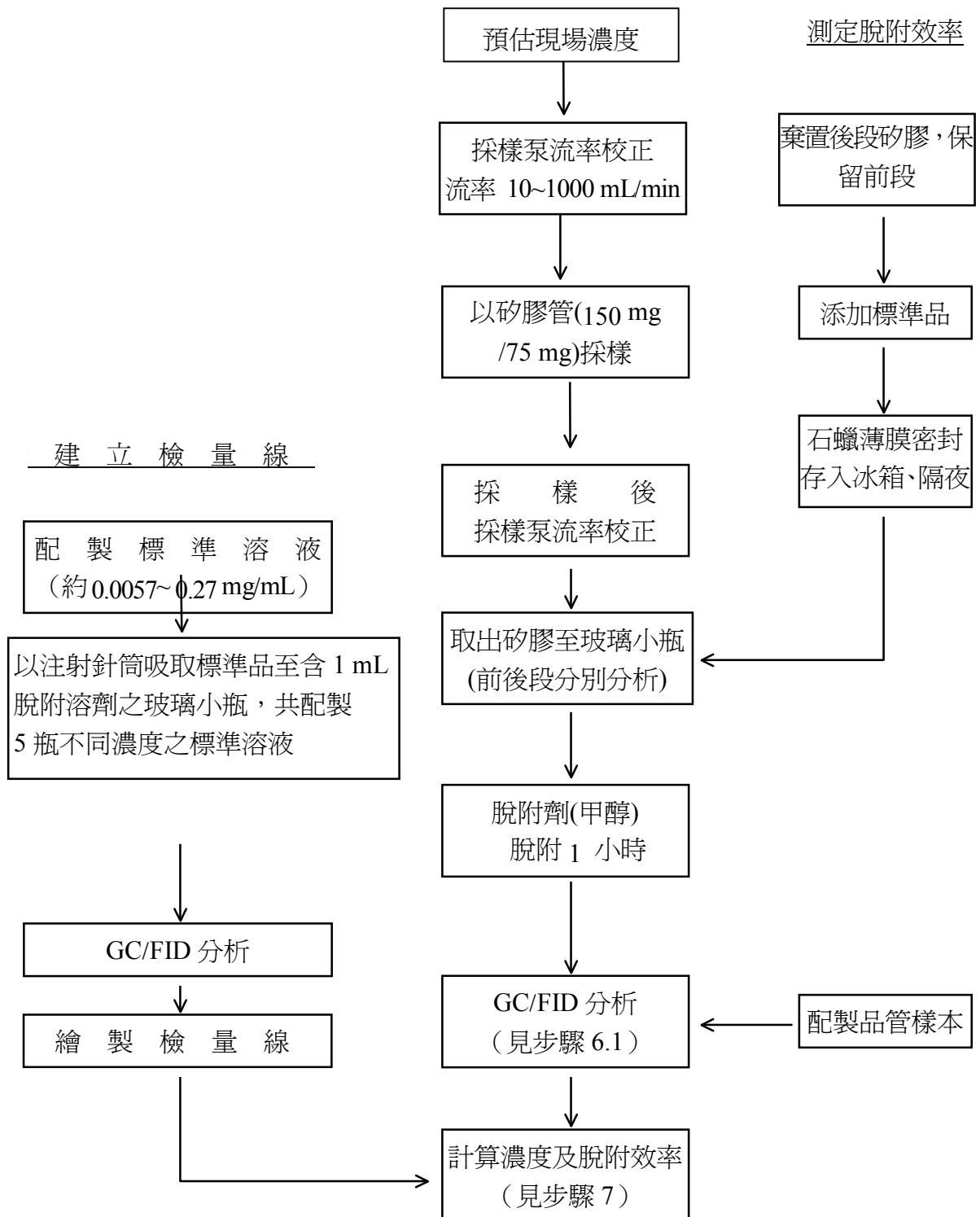
[2] Documentation of the NIOSH Validation Tests, S217, S218 and S223, U.S.

Department of Health, Education, and Welfare, Publ., NIOSH 77-185, 1977, available as GPO Stock #017-033-00231-2 from Superintendent of Documents, Washington, DC 20402.

- [3] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., Vol. 3, S217, S218 and S223, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ., NIOSH 77-157-C, 1977.
- [4] Occupational Diseases, A Guide to Their Recognition, revised ed., 235-238, 280-281, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ., NIOSH 77-181, 1978.
- [5] NIOSH/OSHA Occupational Health Guidelines for Chemical Hazards, Nitrobenzene, p-Nitrochlorobenzene and Nitrotolulene, U.S. Department of Health and Human Services, Publ., NIOSH 81-123, 1981, available as GPO Stock #017-033-00337-8 from Superintendent of Documents, Washington, DS 20402.
- [6] Aldrich Catalog Handbook of Fine Chemicals, 1982-83, Milwaukee, WI 53233.
- [7] Riddick, J.A. and Bunger, W.B., Organic solvents, 3rd ed., John Wiley and Sons, New York, 1970.
- [8] UBTL, Inc., NIOSH Sequence #3386-K, NIOSH, unpublished, March 30, 1982.
- [9] 勞工作業環境空氣中有害物質容許濃度標準，行政院勞工委員會，民國 77 年 6 月。
- [10] 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。

附註一 採樣分析流程圖

對硝基氯苯 採樣及分析



附註二 所參考分析方法之主要數據

1. 本分析方法是綜合 S217, S218 及 S223[2,3] 諸方法而成。
2. 儀器分析條件

方法：GC/FID

分析物：對硝基氯苯

脫附：1 mL 甲醇，超音波水浴震盪 1 小時。

注射量：5 μ L，以 3 μ L 溶劑沖刷注射。

溫度：— 注入口：180 $^{\circ}$ C

— 偵檢器：260 $^{\circ}$ C

— 管 柱：155 $^{\circ}$ C

載流氣體：氮氣，30 mL/min

管柱：3 m \times 2 mm ID，不銹鋼管，管內填充 10 % FFAP on Chromosorb WHP，
100/120 mesh。

標準樣品：分析物溶於甲醇中

範圍：0.005~0.15 mg/樣本

預估偵測極限：0.0001 mg/樣本

分析精密度偏差(CV₁)：2.5 %

3. NIOSH 2005 分析方法評估

NIOSH 標準方法 S218 於 1975 年 12 月 19 日公佈。在濃度為 9.9 mg/m³ 之乾燥空氣中，流率為 0.90L/min 測試條件下，破出量(即矽膠管出口端之氣體濃度為測試氣體濃度之 5 %)，對硝基氯苯大於 2.2 mg，破出體積大於 216 L。