

勞動部勞動及職業安全衛生研究所標準分析參考方法

1224 環己烷

<p>分子式：C<sub>6</sub>H<sub>12</sub></p> <p>分子量：84, 16</p>	<p>Cyclohexane</p> <p>參考資料：NIOSH 1500, 1501 (2/15/84)</p> <p>編輯日期：10/11/90</p>
<p>容許濃度標準(TLV)</p> <p>OSHA：300 ppm(TWA)</p> <p>NIOSH：無</p> <p>ACGIH：300 ppm(TLV) 、375 ppm(STEL)</p> <p>勞委會：300 ppm(TWA)</p> <p>(1 ppm=3.44 mg/m<sup>3</sup> @NTP )</p>	<p>基本物性：</p> <p>密度：0.779 g/mL @20°C</p> <p>沸點：80.7°C</p> <p>蒸氣壓：13.0 KPa(97.6 mmHg)</p>
<p>化合物：cyclohexane (環己烷)</p>	
<p>採 樣</p>	<p>分 析</p>
<p>採樣介質：活性碳管 (100 mg/50 mg)</p> <p>流速/採樣量：表 1</p> <p>樣品運送：密封</p> <p>樣品穩定性：每組 2~10 個</p> <p>現場空白樣品：樣品數的 10%</p> <p>原料樣品：1~10 mL, 和樣品分開貯存於不同的運輸箱中</p>	<p>方法：GC/FID</p> <p>分析物：碳氫化合物，如上述</p> <p>脫附：1 mL CS<sub>2</sub>，放置 30 分鐘</p> <p>注射量：2μL</p> <p>溫度—注射器：步驟 6.1</p> <p>偵測器：步驟 6.1</p> <p>管柱：步驟 6.1</p>
<p>準 確 度</p>	

<p>範圍：見方法評估[1]</p> <p>偏差：不顯著 [1]</p> <p>全精密度偏差(CV<sub>T</sub>)：見方法的評估[1]</p>	<p>載流氣體：氮氣，8.9 mL/min</p> <p>管柱：fused silica WCOT, DB-1,  30 m × 0.53 mm ID</p> <p>標準樣品：分析物溶於 CS<sub>2</sub> 中</p> <p>檢量線範圍：0.7 ~ 12 mg/樣品 mL</p> <p>預估偵測極限：0.5 mg/mL</p> <p>分析精密度偏差(CV<sub>1</sub>)：見步驟 6.3</p>
<p>適用範圍：</p> <p>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，惟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。本方法曾用于汽油揮發物和印刷工廠作業環境空氣之分析環境空氣之分析[5]。如醇類 (alcohols)，酮類 (ketones)，醚類 (ethers)和鹵代碳氫化合物 (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。</p>	
<p>干 擾：</p> <p>在高濕環境下，採集介質可能減少 50%的吸收,增加破出率。其它高揮發有機溶劑，如醇類 (alcohols)，酮類 (ketones)，醚類 (ethers)和鹵代碳氫化合物(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。</p>	
<p>其它方法：本方法是參考 NIOSH 1500，1501 和 1550 分析方法。</p>	

## 1. 試藥

- 1.1 脫附劑：CS<sub>2</sub>\*：層析分析級,可內含合適的內標定品。
- 1.2 分析物：試藥級\*。
- 1.3 純化的氮氣或氬氣。
- 1.4 預先純化的氫氣。
- 1.5 經過濾之空氣。

\* CS<sub>2</sub>有毒，易燃，(閃火點=-30°C)。苯是可疑的致癌物，準備樣品及標準品時，需在通風效果良好的煙櫃中進行。

## 2. 設備

- 2.1 捕集設備：活性炭管 100mg/50mg，見採樣介質通則。
- 2.2 個人採樣泵：流速約 20 ~200 mL/min。

2.3 氣相層析儀：備有火焰離子化偵測器(FID)、積分器，以及管柱。

2.4 2 mL 玻璃小瓶 (vials)，備有聚四氟乙烯(PTFE)內襯的蓋子。

2.5 1 mL 吸管和吸球。

2.6 5, 10, 25, 100  $\mu$ L 之注射針筒。

### 3. 採樣

3.1 個人採樣泵連結活性碳管，進行流量校正，見採樣通則。

3.3 以正確且已知的流量，採集空氣。採樣泵流量是介於 10~200 mL/min。應採集的空氣量，見表 1。

### 4. 樣品脫附

4.1 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 2 mL 的玻璃小瓶中。取出分隔之 PU 泡綿，後段之活性碳倒入另一個 2 mL 的玻璃小瓶。此二樣品應分開分析。

4.2 每一玻璃小瓶中，加入 1 mL 脫附劑，立即蓋上瓶蓋。

4.3 放置 30 分鐘，偶爾搖動。

### 5. 檢量與品管

#### 5.1 檢量線制定

5.1.1 見檢量與品管通則。

5.1.2 加已知量的標準品於盛有 1 mL 脫附劑的密封小玻璃瓶中，再稀釋至其刻度。濃度範圍約為 0.1-17 mg/mL。配製不同濃度之標準溶液至少 5 瓶。

5.1.3 將樣品與空白樣品一起分析。

5.1.4 以分析物的波峰面積對分析物的濃度，繪製檢量圖。

#### 5.2 脫附效率

5.2.1 見脫附效率通則。

5.2.2 將活性管兩端切開，倒出後段的活性碳，丟棄之。

5.2.3 以微量注射器取適量的分析物，直接注入前段的活性碳上。添加量可參考表 2，或步驟 6.3。

5.2.4 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜(parafilm)加封。靜置過夜。

5.2.5 脫附劑脫附後，進行分析。

5.2.6 以脫附效率(D.E.)相對於分析物回收毫克數繪置圖形。

#### 5.3 品質管制

5.3.1 見檢量與品管通則。

### 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 x 0.53 ID  
流速 (mL/min)  
空氣 400  
氫氣 33  
氮氣 10  
溫度 (°C)  
注射器 225  
偵測器 250  
管柱 50°C 持續 3.5 分, 15°C/min 升溫至 140°C 持續 0.5 分。

---

### 6.2 大約滯留時間 (retention time)

---

#### 化合物 分鐘

---

CS<sub>2</sub> 1.76  
cyclohexane 4.30

---

### 6.3 脫附效率\*

化合物	TLV (ppm)	相當採樣量 (L)	脫附濃度 (mg/mL)	脫附效率* (%)	CV <sub>1</sub> (%)
cyclohexane	300	5.0-1.3	1.32-5.141	101	0.85

\* SKC 批號 120 活性碳管。

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  $\mu$ L 之注射器先以溶劑(CS<sub>2</sub>)沖刷數次濕潤針管與活塞，取 3 mL 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，檢視注射針之針管樣品佔 1.9~2.1mL。

6.5 面積計算：以電子積分器或其他適當之面積計算方去，分析結果自檢量線上

求出。

## 7. 計算

### 7.1 濃度計算：

採集氣體量 V (單位:L)

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

W<sub>f</sub>：前段活性碳管所含分析物濃度(mg/mL)

W<sub>b</sub>：後段活性碳管所含分析物濃度(mg/mL)

B<sub>f</sub>：現場空白樣品前段之算術平均濃度(mg/mL)

B<sub>b</sub>：現場空白樣品後段之算術平均濃度(mg/mL)

註：如 W<sub>b</sub> > W<sub>f</sub> / 10 即表破出，樣品可能有損失。

## 8. NIOSH 1500 分析方法

8.1 本分析方法是參照下列諸方法而成, P&CAM 127 S28:cyclohexane [3]

### 8.2 儀器分析條件

方法：GC/FID

分析物：Cyclohexane

脫附：1 mL CS<sub>2</sub>, 放置 30 分

注射量：5 μL

溫度 注射器：250°C

偵測器：250°C

管柱：步驟 9.1.3

載流氣體：N<sub>2</sub>或 He, 25 mL/min

管柱：玻璃, 3.0 m x 2 mm, 20% SP-2100 on Supelco 80/100

標準樣品：分析物溶於 CS<sub>2</sub>

範圍和精密度偏差(CV<sub>1</sub>)：表 2

預估偵測極限：0.001~0.01 mg/樣品，以毛細管柱分析[1]

### 8.3 方法評估

表 1 和表 2 所列的偏差(bias)和精密度，是 NIOSH 1500 分析方法分析 1/2, 1 和 2 倍 OSHA TWA 濃度之標準氣體而得。其中每一個樣品的濃度是不相依的。破出量 (breakthrough capacities) 是分析乾燥氣體而得，同時樣品的貯存穩定度並未測定。表 2 的分析精密度偏差是測定添加已知量的化合物(其濃度是在正常採樣量下對 1/2, 1 和 2 倍 OSHA TWA 濃度所採集的總量)於活性碳管上；脫附係數是對單一氣體測定

需高於 75%,且相對標準偏差需小於 7%。

#### 8.4 其他驗證分析方法

	測試 1*	測試 2
儀器	GC/FID	GC/FID
溫度		
注射器	225 °C	225 °C
偵測器	250 °C	250 °C
管柱	10°C/分 50 °C—— 140 °C ( 3.5 分) (0.5分)	15°C/分 50 °C—— 140 °C ( 3.5 分) (4分)
速度 (mL/min)		
空氣	424	400
氫氣	33.6	33
氮氣	9.0	22
管柱	fused silica WCOT DB-1 30m ×0.53 mm ID	fused silica WCOT DB-1 30m ×0.53 mm ID

化合物	測試 1		測試 2	
	平均脫附效 率	平均 CV <sub>1</sub> 值	平均脫附效 率	平均 CV <sub>1</sub> 值

cyclohexane	96.43%	1.19%	93.01%	6.65%
-------------	--------	-------	--------	-------

#### 9. 高濕環境下破出測試與樣品貯放穩定性測試

以往射針驅動法(syringe drive method)產生標準氣體，並於 30°C，80%RH 高濕環境下進行採集，148 ppm n-Octane, 590 ppm cyclohexane 於 200 mL/min 採集流速下，於 206 分及 46.5 分時有 5%破出現象產生，其建議破出體積為 27.5 L 及 6.2 L；以採樣袋法(sampling bag method)產生標準氣體，則於高濕環境下，932 ppm n-Hexane，於 200 mL/min 採集流速下，79 分鐘時有 5%破出，其建議破出體積為 10 L。由實驗顯示，於高濕環境下採集樣品，樣品於冷藏貯放 15 天後，n-Octane, cyclohexane, n-Hexane 之回收率分別為 97%，94%及 95%。

#### 10. 文獻

- [1] User check, UBTL, NIOSH Sequence #4213-L (unpublished, January 31, 1984).
- [2] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd. ed., V. 1, P&CAM127 U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ.(NIOSH) 77-157-A (1977).
- [3] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd. ed., V. 2, S28, S89, S90, S94, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-B (1977).
- [4] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., V. 3, S311, S343, S378, S379, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-C (1977).
- [5] 吳麗珠、余榮彬, "空氣中汽油揮發物 (36-145 °C) 之分析"; 第四屆環境分析研討會, 新竹, 中華民國 (1989).
- [6] R. D. Driesbach, "Physical Properties of Chemical Compounds"; Advances in Chemistry Series, No. 15; American Chemical Society, Washington (1955).
- [7] R.D. Driesbach, "Physical Properties of Chemical Compounds-II"; Advances in Chemistry Series, No. 22; American Chemical Society, Washington (1959).
- [8] Code of Federal Regulations; Title 29 (Labor), Parts 1900 to 1910; U.S. Government Printing Office, Washington, (1980); 29 CFR 1910. 1000.
- [9] Update Criteria and Recommendations for a Revised Benzene Standard, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, (August 1976).
- [10] Criteria for a Recommended Standard .. Occupational Exposure to Alkanes (C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>), U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-151 (1977).
- [11] Criteria for a Recommended Standard .. Occupational Exposure to Toluene, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 73-11023 (1973).
- [12] TLVs--Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents in the Work Environment with Intended Changes for 1983-84, ACGIH, Cincinnati, OH (1983).
- [13] Documentation of the NIOSH Validation Tests, S28, S82, S90, S94, S311, S343, S378,

S379, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH)77-185 (1977).

[14] 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。

[15] NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, 1985.

測試撰寫人：余榮彬、林瑞玉

驗證人：張火炎，歐芬芳，黃安石，郭錦堂，陳以新

表 1 採樣流速\*、採樣量、破出量、濃度範圍、全精密度偏差[2-4, 13]

化合物	採樣			破出量		分析	全部
	流速 (L/min)	體積(L)		體積 (L)	濃度 (mg/m <sup>3</sup> )	濃度範圍 (mg/m <sup>3</sup> )	全精密度偏差 (CV <sub>T</sub> )
		最低量	最高量#				
cyclohexane	≤0.20	2.5	5	7.6	1650	510-2010	6.0%

\* 最低流速：0.01 L/min 約為破出量 (breakthrough volume) 的 2/3

# 採樣 10 分鐘

由文獻 [13] 計算而得

表 2 分析範圍、精密度偏差和 GC 條件\*[2-4, 13]

化合物	分析		載流氣體		管柱參數#			
	範圍 (mg)	精密度偏差 (CV <sub>T</sub> )	氣體	流速 (mL/min)	溫度 (°C)	長度 (m)	直徑 (mm)	填充物&
cyclohexane	1.3 -5.3@	2.4%	N2	50	210	1.2	6.4	B

\* 注射量：5.0 μL; 脫附劑量：1.0 μL (但 cyclohexane 和 cyclohexene 為 0.5 mL)

□ 所有管柱都是不鏽鋼管, 3.2 mm 外徑

# A:50/80 篩目 Porapak P; B:50/80 篩目 Porapak Q; C:10% OV-101 于 100/120

篩目 Supelcoport; D:10% FFAP 于 80/160 篩目 Chromosorb W/AW-

DMCS.

& 由文獻[13]計算而得



環己烷  
採樣及分析流程圖

