

行政院勞工委員會  
勞工安全衛生研究所採樣分析參考方法

RM004A 氯丙烯

ALLYL CHLORIDE 9/12/1995

容許濃度 勞委會：1 ppm，STEL 2 ppm [2] OSHA：1 ppm NIOSH：3 ppm，15 min ACGIH：1 ppm (1 ppm = 3.13 mg/m <sup>3</sup> ) 基本物性： 液態·密度 0.938 g/mL @ 20°C 沸點：45 °C 熔點：-135 °C 蒸氣壓：39.3 kPa (295 mmHg，38.8 % v/v) @ 25°C 爆炸範圍：3.3~11 % (v/v in air)	參考資料：NIOSH 1000 8/15/1994 [1]  分子式：CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Cl；C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Cl  分子量：76.53  別名：3-chloro-1-propene  CAS No.：107-05-1  RTECS No.：UC 7350000
---	---

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 1L [1] 最大 27L @ 2 ppm 樣品運送：例行性 樣品穩定性：15天，冷藏 4°C 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：allyl chloride 脫附：1 mL苯，靜置30分鐘 注射量：2 μL 儀器分析條件： 溫度—注入口：200°C —偵檢器：250°C 15 °C / min —管柱：30°C —————> 120°C (2 min)                      (3 min)
準 確 度 [1]	載流氣體：氮氣，12.3 mL / min 管柱：fused silica WCOT，DB-1 30 m × 0.53 mm ID, 1.5 μ m 標準樣品：分析物溶於1mL苯中 檢量線範圍：0.008~0.20 mg/mL 可量化最低濃度：0.008 mg/mL 分析變異係數(CV <sub>a</sub> )：3.7 %
範 圍：1.8-7.2 mg/m <sup>3</sup> (10 L空氣樣品) 偏 差：6.4 % 總變異係數(CV <sub>T</sub> )：7.1% 準 確 度：± 16.6 %	

適用範圍[1]：本方法以10 L的空氣樣品之有效分析範圍為1~10 mg/m<sup>3</sup>；在此方法中，藉著改變GC的分析條件(如temperature programming)可同時測2種以上的分析物。本方法適用於15分鐘之採樣(採樣流率1 L/ min)。

干 擾[1]：採集介質之吸收容量(capacity)依空氣中allyl chloride 含量及其他干擾物之濃度及水蒸氣之含量不同而改變。

安全衛生注意事項：allyl chloride 及 benzene 均屬第6類毒性物質，為易燃液體，會刺激眼睛、皮膚及呼吸系統；苯為致癌物質；allyl chloride為疑似致癌物質，應置於陰涼且通風良好處，緊密容器，容器應接地遠離火源。使用操作時應配戴護目鏡、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：苯 (層析級)。
- 1.2 分析物：氯丙烯(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 (100 mg/50 mg)，見”勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之採樣介質”[3]。
- 2.2 個人採樣泵：流率約 10 ~ 200 mL/min。
- 2.3 氣相層析儀：備有火焰離子化偵測器(FID)、積分器以及管柱。
- 2.4 2 mL玻璃小瓶，備聚四氟乙烯(PTFE)內襯的蓋子。
- 2.5 1，10 mL的吸管和吸球。
- 2.6 10  $\mu$ L，25  $\mu$ L 微量注射針筒。
- 2.7 10 mL量瓶及石蠟薄膜。
- 2.8 超音波振盪器。

## 3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連接活性碳管，進行流率校正，見”勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之採樣”。
- 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 1 ~ 27 L。
- 3.3 以塑膠蓋封蓋，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 請參考”勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇”。
- 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 以微量注射針筒取適量的分析物，直接注入前段的活性碳上。添加量為 0.033 ~ 0.134mg。

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 的玻璃小瓶中。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 的玻璃小瓶中。

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 以超音波振盪器振盪 30 分後測定。

## 5. 檢量線製作與品管

### 5.1 檢量線製作

5.1.1 見”勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇之檢量線製作與品管”。

以微量注射針筒取標準品直接注入含有 1mL 脫附劑 的玻璃小瓶中。所建立之檢量線濃度範圍約為 0.008 ~ 0.20mg/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 以波峰面積對分析物的濃度，繪製檢量線。

### 5.2 品質管制

5.2.1 見”勞委會有害物採樣分析建議方法通則篇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 (HP5890)
管柱	fused silica WCOT DB-5 30 m × 0.53 mm ID, 1 μm
流率 (mL/min)	
空氣	400
氫氣	33
氮氣	5
溫度(°C)	
注入口	200 °C
偵檢器	250 °C
管柱	15°C/min 30°C —————> 120°C (2 min) (3 min)

註：以HP5890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)
allyl chloride	1.6
benzene	3.4

## 6.3 脫附效率\*

化合物	容許濃度 (ppm)	相當採樣體積 (L)	脫附量 ( $\mu\text{g/sample}$ )	平均脫附效率 (%)	分析變異係數 CVa (%)
allyl chloride	1	3~12	0.033~0.134	94.7	3.7

\* 採樣介質批號：SKC 226-01 Lot120活性碳管 (100 mg/50 mg)

## 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技術 (solvent flush injection

technique) —利用10  $\mu\text{L}$  之微量注射針筒先以溶劑(苯)沖洗數次，濕潤針管與活塞，取3  $\mu\text{L}$  溶劑後，吸入0.2  $\mu\text{L}$  空氣，以分開溶劑與樣品，針頭再浸入樣品中吸入1  $\mu\text{L}$  樣品後，在空氣中後退1.2  $\mu\text{L}$ ，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  $\mu\text{L}$ 。

6.5 以電子積分器或其他適當方法計算面積，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 ( $\text{mg/m}^3$ )

V：採集氣體體積 (L)

$W_f$ ：前段活性碳管所含分析物之質量 (mg)

$W_b$ ：後段活性碳管所含分析物之質量 (mg)

$B_f$ ：現場空白樣品前段的算術平均質量 (mg)

$B_b$ ：現場空白樣品後段的算術平均質量 (mg)

註：如 $(W_b) > (W_f/10)$ 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
管柱	150°C/min 35°C —————> 120°C (5 min)                      (5 min)	30°C/min 40°C —————> 70°C (3 min)                      (2 min)
流率 (mL/min)		
空氣	400	400
氫氣	33	36
氮氣	17	10.5
管柱	Fused silica WCOT, DB-1, 30 m × 0.53 mm ID, 1 μm	Fused silica WCOT, DB-1, 30 m × 0.53 mm ID, 1 μm
平均脫附效率	94.39%	100.97%
$CV_a$	1.6%	2.5%
滯留時間	4.7分鐘	1.3分鐘

## 9. 高濕環境下破出測試與樣品貯放穩定性測試

本方法評估是以採樣袋法 (bag method) 配製氯丙烯標準氣體，並於 30°C，80% RH 高濕環境下進行 6 個樣品之破出測試；測試濃度為 2 ppm；採集流率為 200 mL/min，於採集後每隔 30 分鐘取出一個樣品，以 GC 進行採得樣品之前後段分析，約 200 分鐘後，後段分析樣品之濃度大於前段分析樣品濃度之 10%，故建議最大採樣體積為 27 L。在高濕環境採集 36 個樣品，進行 15 天樣品貯存穩定性測試，於冷藏下貯存樣品之回收率均為 100%。

## 10. 參考文獻

[1]NIOSH Manual of Analytical Methods , 4th ed. Method 1000 ,U.S. Department of Health , Education , and Welfare ,Publ.(NIOSH),(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84年9月。

[3] 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。

### 一般參考文獻

[4] Documentation of the NIOSH Validation Tests, NIOSH, S116, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ.(NIOSH) 77-185 (1977).

[5] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., V.2, S116, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-B (1977).



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 Manual of Analytical Methods (IV), 1000 Method 分析方法[1]而成。

2. 儀器分析條件：

方 法：GC/FID

分析物：氯丙烯

脫 附：1 mL benzene，放置30 分鐘。

注射量：5  $\mu$ L

溫度：

— 注入口：185°C ~ 200°C

— 偵檢器：250°C

— 管 柱：160°C-200°C

載流氣體：氮氣或氦氣，30mL/min

管 柱：不鏽鋼管，1.2 m  $\times$  6 mm OD；50/80 mesh Porapak Q

標準樣品：分析物溶於benzene中

測試範圍：0.05 ~ 1.5 mg/樣品

分析變異係數(CV<sub>a</sub>)：2.3%

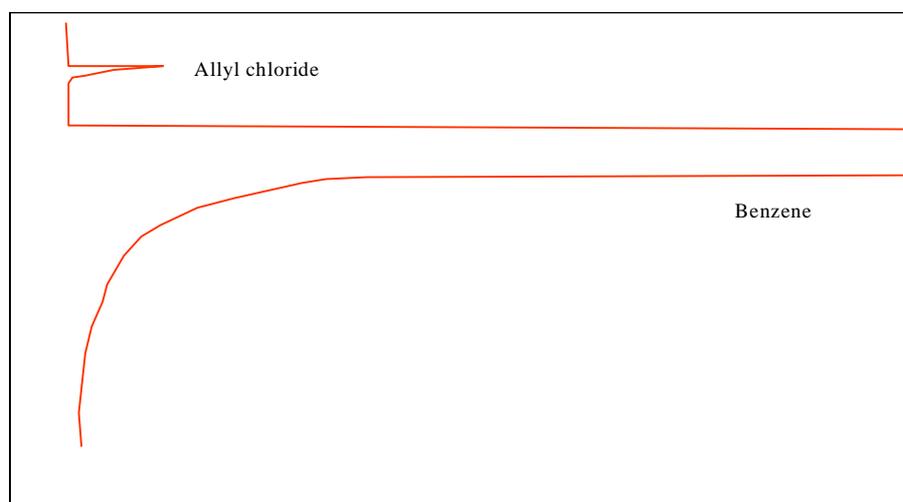
預估偵測極限：0.01 mg/樣品

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× 0.53 mm ID, 1.5 μ m			Fused silica WCOT DB-1, 30m× 0.53 mm ID, 1.0 μ m		Fused silica WCOT DB-1, 30m× 0.53 mm ID, 1.0 μ m	
溫度	200℃			200℃		200℃	
注入口	250℃			250℃		250℃	
偵測器	15℃/分			15℃/分		30℃/分	
管柱	30℃ —————→ 120℃ (5min) (5 min)			35℃ —————→ 120℃ (5min) (5 min)		40℃ —————→ 270℃ (3min) (2 min)	
流率	400 mL/min			400 mL/min		400 mL/min	
空氣	33 mL/min			33 mL/min		36 mL/min	
氫氣	12.3 mL/min			17 mL/min		10.5 mL/min	
氮氣							
檢量線範圍	0.008- 0.201 mg/mL			0.008 - 0.200 mg/mL		0.009 - 0.938 mg/mL	
線性相關係數	0.9998			0.9994		0.9996	
平均脫附效率	94.7%			94.4%		101.0%	
分析變異係數	3.7%			1.6%		2.5%	
盲樣	配製值	測定值	偏差	測定值	偏差	測定值	偏差
測試	(mg/樣品)	(mg/樣品)	(%)	(mg/樣品)	(%)	(mg/樣品)	(%)
樣品一	0.0563	0.0556	-1.24	0.0573	1.78	0.0567	0.71
樣品二	0.0563	0.0564	0.18	0.0587	4.26	0.0575	2.13
樣品三	0.0938	0.0995	6.08	0.0995	6.08	0.0989	5.44
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 WCOT DB-1 30 m × 0.53 mm ID , 1.5 μm
流率 (mL/min)	
空氣	400
氫氣	33
氮氣	12.3
溫度	
注入口	200°C
偵測器	250°C
管柱	15°C/min 30°C —————> 120°C (5 min)                      (5 min)

表二 脫附效率

	介質空白 (mg/樣品)	0.5 PEL			1 PEL			2 PEL		
		添加量 (mg/樣品)	分析量 (mg/樣品)	回收率 (%)	添加量 (mg/樣品)	分析量 (mg/樣品)	回收率 (%)	添加量 (mg/樣品)	分析量 (mg/樣品)	回收率 (%)
1	0	0.033	0.0324	98.2 %	0.067	0.068	101.5 %	0.134	0.126	94.0 %
2	0	0.033	0.0345	104.5 %	0.067	0.065	97.0 %	0.134	0.127	94.8 %
3	0	0.033	0.0314	95.2 %	0.067	0.061	91.0 %	0.134	0.130	97.0 %
4	0	0.033	0.0317	96.1 %	0.067	0.064	96.0 %	0.134	0.122	91.0 %
5	0	0.033	0.0329	99.7 %	0.067	0.065	97.0 %	0.134	0.120	89.6 %
6	0	0.033	0.0198*	60.0 %	0.067	0.067	100.0 %	0.134	0.126	94.0 %
平均值				98.7 %			97.0 %			93.4 %
標準偏差				0.0332			0.0334			0.0245
變異係數				3.3 %			3.4 %			2.6 %

三個濃度之平均回收率 = 96.4 %

分析變異係數 (  $CV_a$  ) = 3.1 %

\*本組數據不列入平均

表三 儲存穩定性

天數	氯丙烯相對回收率* (%) (添加量 = 0.067 mg/樣品)					
	冷 藏 (%)			室 溫 (%)		
0	100	100	100	100	100	100
3	102.5	100.5	100.2	104.3	100.5	102.1
6	103.4	101.8	101.7	102.8	102.7	103.8
9	100.4	99.9	102.4	99.8	100.7	99.9
12	99.8	100.7	100.5	101.5	99.4	100.8
15	100.8	99.5	100.9	99.7	98.7	100.4

\* 指相對於第一天分析結果之回收率