

勞動部勞動及職業安全衛生研究所標準分析參考方法

1906 碳氫化合物, BP 80-145 °C

分子式：表 1	Hydrocarbons,80-145°C
分子量：表 1	參考資料：NIOSH 1500, 1501(2/15/84)
	編輯日期：12/31/90
容許濃度標準(TLV)	
OSHA：表 2	
NIOSH：表 2	基本物性：表 1
ACGIH：表 2	
勞委會：表 2	
化合物：benzene (苯) toluene (甲苯) xylene (二甲苯) styrene(苯乙烯)	
採 樣	分 析
採樣介質：活性碳管 (100 mg/50 mg)	方法：GC/FID
流速／採樣量：表 3	分析物：碳氫化合物，如上述
樣品運送：密封	脫附：1 mL CS ₂ ，放置 30 分鐘以上
樣品穩定性：未測定	注射量：2μL
現場空白樣品：每組 2~10 個	溫度－注射器：步驟 6.4
原料樣品：1~10 mL, 和樣品分開貯存於	偵測器：步驟 6.4
不同的運輸箱中	管柱：
準 確 度	6°C/min

<p>範圍：表 3</p> <p>偏差：表 3</p> <p>全精密度偏差(CV_T)：表 3</p> <p>(NIOSH 1500 方法)</p>	<p>55°C ————100°C (2 分) (2 分)</p> <p>載流氣體：氮氣，3.8 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 CS₂ 中</p> <p>檢量線範圍：見 6.7</p> <p>預估值測極限：見 6.7</p> <p>分析精密度偏差(CV₁)：見步驟 6.6</p>
<p>適用範圍：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和其脫附效率。</p>	
<p>干 擾：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>	

1. 試藥

- 1.1 脫附劑：CS₂*：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 預先純化的氮氣或氬氣。
- 1.4 預先純化的氫氣。
- 1.5 經過濾之空氣。

* CS₂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，需在煙櫃(hood) 中進行。

2. 設備

- 2.1 捕集設備：活性碳管 100mg/50mg, 見採樣介質通則。
- 2.2 個人採樣泵：流量約 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 μL 之注射針筒。
- 2.7 量瓶

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。

3.2 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，應採集空氣量，見表 3。

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，把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，並偶爾搖動。

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 0.06~7mg/mL。注意:至少應配製 5 種不同濃度的標準溶液的測試分析，以建立檢量線。

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，繪製檢量線圖。

5.2 脫附效率

5.2.1 見脫附效率通則。

5.2.2 將活性碳管兩端切開，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 4, 或步驟 6.6。

5.3 品質管制

5.3.1 見檢量與品管通則。

6. 儀器分析

6.1 本項之方法曾用于汽油揮發物和印刷工廠作業環境空氣之分析[5]。

6.2 本方法可參考 NIOSH 1500, 1501 和 1550 使用。

6.3 主要分析物：如第 N1500-1 頁;此外，絕大部份汽油中所含之化合物皆適用本方法。

6.4 儀器分析條件

條 件

儀器 HP 5890 GC/FID
 管柱 fused silica WCOT, DB-1
 30m x 0.53 mmID
 流速 (mL/min)
 空氣 400
 氫氣 33
 氮氣 3.8
 溫度 (°C)
 注射器 225
 偵測器 250
 管柱 55°C持續 20 分。

6.5 大約滯留時間 (retention time)

化合物 分鐘

CS □ 2.62

benzene 3.91
 toluene 7.18
 p-xylene * 14.70
 m-xylene * 14.70
 o-xylene 17.04
 Styrene 19.05

* 完全重疊在一起。

6.6 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 ₁ (%)
benzene	10	2	0.03~0.13	100	1.2
toluene	100	2	0.43~1.73	95	1.8
p-xylene	100	12	2.60~10.42	95	0.7

styrene	50	11	0.909~3.636	95	2.0
---------	----	----	-------------	----	-----

* SKC 批號 120 活性碳管。

6.7 GC/FID 之有效線性範圍

化合物	線性範圍 (mg/mL)	實際偵測極限	
		濃度 (ppm)	採樣量 (L)
benzene	5.83-0.0026d	0.41	2
toluene	173.40-0.000087d	0.011	2
p-xylene	43.05-0.026d	0.50	12

方法 2(步驟 6.4), 採用部份線性迴歸計算方法[5], 在此範圍內檢量線對真實樣品的預測偏差小於 10%。

線性範圍最低濃度換算成在最低採樣量時, 空氣中化合物可被本方法準確偵測到的最低濃度。

表有效線性範圍的下限, 其它則表線性範圍可能更廣。

d:根據 NIOSH1500 所用數據。

6.8 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 μ L 之注射器先以溶劑 (CS₂) 沖刷數次濕潤針管與活塞, 取 3 mL 溶劑後, 吸入 0.2 μ L 空氣, 以分開溶劑與樣品, 針頭再浸入樣品中吸入 2 μ L 樣品後, 在空氣中後退 1.2 μ 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。

6.9 面積計算: 以電子積分器或其他適當之面積計算方法, 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)

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

Wf : 前段活性碳管所含分析物濃度(mg/mL)
 Wb : 後段活性碳管所含分析物濃度(mg/mL)
 Bf : 現場空白樣品前段之算術平均濃度(mg/mL)
 Bb : 現場空白樣品後段之算術平均濃度(mg/mL)

註：如 $Wb > Wf / 10$ 即表破出，樣品可能有損失。

8. NIOSH 1500 分析方法

8.1 本分析方法是沿革下列諸方法而成, P&CAM 127:benzene,toluene [2]; S311:benzene [4]; S343:toluene[4];S318:xylene [4]。當分析複雜的碳氫化合物($< C_{10}$)中的 benzene ,toluene 和 xylene 時，NIOSH 1501 (分析苯環碳氫化合物) 會更具有選擇性。

8.2 儀器分析條件

方法：GC/FID

分析物：碳氫化合物，如下表

脫附：1 mL CS₂, 放置 30 分鐘

注射量：2 μ L

溫度 _ 注射器：225°C

_ 偵測器：250°C

_ 管柱：步驟 9.1.3

載流氣體：N₂或 He , 25 mL/min

管柱：玻璃管, 3.0 m \times 2 mm, 10%-275on 100/120meshChromosorb W-AW

標準樣品：分析物溶於 CS₂

範圍和精密度(CV₁)：表 4

預估偵測極限：0.001~0.01 mg/樣品，以毛細管柱分析[1]

8.3 在特定溫度下之大約滯留時間□ (單位：分)

化合物	40°C	70°C	100°C	升溫
solvent (CS ₂)	3.0	1.6		2.4
benzene	7.7	3.2		4.5
toluene	17	6.5	2.6	6.5
styrene			2.6	7.6

升溫條件：50°C 持續 2 分，升溫 15°C/min 到 150°C ，再持續 2 分。

8.4 NIOSH 1500 分析方法評估

表 3 和表 4 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 (breakthroughcapacities) 是分析乾燥氣體而得, 同時樣品的貯存穩定度並未測定。表 4 的分析精密度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) 于活性碳管上; 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%。

9. 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&CAM 127 U.S. Department of Health, Education, andWelfare, 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";第四界環境分析研討會, 新竹, 中華民國 (1989).

[6] R. D. Driesbach, "Physical Properties of ChemicalCompounds"; Advances in Chemistry Series, No. 15;American Chemical Society, Washington (1955).

[7] R. D. Driesbach, "Physical Properties of ChemicalCompounds - II"; Advances in Chemistry Series, No. 22;American Chemical Society, Washington (1959).

[8] Code of Federal Regulations; Title 29 (Labor), Parts1900 to 1910; U.S. Government Printing Office,Washington, (1980); 29 CFR 1910. 1000.

[9] Update Criteria and Recommendations for a RevisedBenzene Standard, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, (August 1976).

[10] Criteria for a Recommended Standard .. OccupationalExposure to Alkanes (C₅-C₈), U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-151 (1977).

[11] Criteria for a Recommended Standard .. OccupationalExposure to Toluene, U.S. Department of Health,Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 73-11023 (1973).

[12] TLVs--Threshold Limit Values for Chemical Substancesand Physical Agents in the Work Environment withIntended 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. Departmentof 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、郭今玄、張恆諄

驗證人：張火炎、潘喜久、林玉雀

表 1 別名、分子式、分子量、物性

名 / 別名	分子式	分子量	沸點(°C)	蒸氣壓		密度
				(mm Hg)	(kpa)	@ 20°C
benzene CAS #71-43-2	C ₆ H ₆	78.11	80.1	95.2	12.7	0.879
toluene CAS #108-88-3 methylbenzene	C ₇ H ₈	92.14	110.6	28.4	3.8	0.867
xylene CAS #1330-20-7 dimethylbenzene	C ₈ H ₁₀	106.17				
		(ortho)	144.4	6.7	0.89	0.880
		(meta)	139.1	8.4	1.12	0.864
		(para)	138.4	8.8	1.18	0.861
styrene CAS #100-42-5 vinyl benzene	C ₈ H ₈	104.15	145.2	6.2	0.81	0.906

(a)物性參考文獻 [6]

(b)為混合之異構物

表 2 允許暴露濃度 (ppm) [8-12, 14-15]

化合物	OSHA			NIOSH		ACGIH		勞委會 mg/m ³ =per ppm	
	TWA	C	Peak	TWA	C	TLV	STEL	TWA	@ NTP
benzene *	10	25	50	0.1	1	10	25	10	3.19
toluene	200	300	500	100	200	100	150(skin)	100	3.77
xylene	100			100	200	100	150	100	4.34
styrene	100	200	600b	50	100	50	100	100	4.26

a 最長暴露時間在 8 小時內不得長於 10 分鐘

b 採樣 10 分鐘

* ACGIH 列為可疑致癌物

表 3 採樣流速、採樣量、破出量、濃度範圍、全分析之偏差和精密度[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 ³)	濃度範圍 (mg/m ³)	偏差 (%)	精密度 (CV _T)
		最低量	最高量					
benzene	≤0.20	2	30	>45	149.1	41.5-165	0.8	0.059
toluene	≤0.20	2	8	11.9	2294	548-2190	3.8	0.052
xylene	≤0.20	12	23	35	870	218-870	-2.1	0.060
styrene	≤1.0	5	14	21	1710	462-1710	-10.7	0.058

最低流速：0.01 L/min

約為破出量 (breakthrough volume) 的 2/3

採樣 10 分鐘

表 4 分析範圍、精密度和 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 ₁)	氣體	流速 (mL/min)	溫度 (°C)	長度 (m)	直徑 (mm)	填充物
benzene	0.09-0.35	0.036	N ₂	50	115	0.9	3.2	A
toluene	1.13-4.51	0.011	N ₂	50	155	0.9	3.2	B
xylene	2.60-10.4	0.010	N ₂	50	180	0.9	3.2	D
styrene	2.17-8.49	0.013	N ₂	50	109	3.0	3.2	B

a 注射量：5.0 μL ；脫附劑量：1.0 μL

b 所有管柱都是不銹鋼管，3.2 mm 外徑

c A:50/80 篩目 Porapak P; B:50/80 篩目 Porapak Q; D:10% FFAP 于 80/160 篩目 Chromosorb W/AW-DMCS.

碳氫化合物

(Hydrocarbons, BP 80-145°C)

採樣及分析流程圖

