

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

CLA5026

三氯化磷 Phosphorus trichloride

|                                                                                                                   |                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 容許濃度                                                                                                              | 參考資料：NIOSH 6402 8/15/94 [1]                               |                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                      |
| 勞委會：0.2ppm                                                                                                        | 分子式：PCl3                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                      |
| OSHA：0.5ppm                                                                                                       | 分子量：137.33                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                      |
| NIOSH：0.2ppm; STEL: 0.5ppm                                                                                        | 別名：Phosphorous trichloride                                |                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                      |
| ACGIH：0.2ppm; STEL: 0.5ppm                                                                                        | CAS No.：7719-12-2                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                      |
| (1 ppm=5.6 mg/m3)                                                                                                 | RTECS No：TH 3675000                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                      |
| 基本物性：                                                                                                             |                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                      |
| 液態：密度1.574g/mL @21℃                                                                                               |                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                      |
| 沸點：76℃                                                                                                            |                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                      |
| 熔點：-112℃                                                                                                          |                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                      |
| 蒸氣壓：13kPa (100mmHg, 13% v/v) @21℃                                                                                 |                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                      |
| 採                                                                                                                 | 樣                                                         | 分                                                                                                                                                                                                                                                                    | 析                                                    |
| 採樣介質：衝擊式採集瓶(15mL H2O)                                                                                             | 流 率：50～200 mL/min                                         | 採樣體積：最小 11 L @0.5ppm<br>最大 100 L                                                                                                                                                                                                                                     | 樣品運送：例行性或冷藏<br>樣品穩定性：未測定<br>現場空白樣品：每批樣品數的10%，至少需二個以上 |
| 準 確 度 [1]                                                                                                         | 測試濃度：3.1 mg/m3<br>偏 差：不顯著<br>總變異係數：(CVT)：未測定<br>準 確 度：未測定 | 方 法：UV/VIS 或分光光度計<br>分析物：molybdenum blue<br>顯色反應：(1)PCl3+3H2O→H3PO4+3HCl<br>(2)H3PO4+Br2+H2O→H3PO4+2HBr<br>(3)H3PO4+Na2MoO4+N2H6SO4→<br>molybdenum blue<br>波 長：830nm<br>光 徑：1cm<br>校正溶液：KH2PO4溶液<br>檢量線範圍：1.75～280 μg /mL<br>可量化最低濃度：1.75 μg /mL<br>分析變異係數(CVa)：9.9% |                                                      |
| 適用範圍：25L空氣樣品，其有效分析範圍是0.2～14ppm (1.2～80mg/m3)                                                                      |                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                      |
| 干 擾：五價磷化合物不會干擾，於採樣時，樣品溶液穩定，不會被空氣中的氧所氧化。[2]                                                                        |                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                      |
| 安全衛生注意事項：1.三氯化磷危害性分類為第8類腐蝕性物質。<br>2.溴水(液態Br2)會導致眼睛和皮膚的嚴重灼傷。溴蒸氣會嚴重刺淚眼睛及呼吸道，嚴重受傷可能導致永久性呼吸困難。使用時需有適當防護措施，並在有效的氣櫃中進行。 |                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                      |

1.試藥

- 1.1 100 μg H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/mL標準儲備溶液：溶解0.1389克KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>於蒸餾水中並稀釋至1L。
- 1.2 100 μg H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/mL檢量線儲備溶液：以蒸餾水稀釋上述標準儲備溶液100mL至1L。
- 1.3 10N硫酸溶液：緩慢將279mL之濃硫酸加入於500mL蒸餾水中，冷卻後，以蒸餾水稀釋至1L。
- 1.4 鉬酸鈉溶液：以10N硫酸溶液溶解25.0克Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O使最終體積為1L。
- 1.5 飽和溴溶液：加入足量之溴水(液態Br<sub>2</sub>)於蒸餾水中，並同時攪拌之，使成飽和溶液。
- 1.6 硫酸聯氨(Hydrazine sulfate)溶液，1.5g/L：溶解1.5克N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>於蒸餾水中，使最終體積為1L。
- 1.7 硫酸聯氨飽和溶液：加入足量之硫酸聯氨固體於蒸餾水中，並同時攪拌之，使成飽和溶液。

2.設備

- 2.1 採集設備：標準小型多細孔噴頭衝擊瓶\*(standard midget-fritted nozzle impinger)，見通則之採樣介質。
- 2.2 個人採樣泵流率：50~200mL/min。
- 2.3 紫外光可見光分光光度儀：波長830nm，光徑1cm。
- 2.4 水浴：沸水浴及冷水浴。

2.5 0.1, 1, 2, 3, 5, 25mL吸管。

2.6 500mL及1L量瓶。

2.7 50mL燒杯。

2.8 125mL三角錐瓶。

\*所有玻璃器皿若以含磷的清潔劑清洗後，皆需經1：1鹽酸煮沸，以蒸餾水或去離子水充份清洗備用。

### 3.採樣

3.1 校正個人採樣泵的流率：校正時，採樣泵連結採集設備(含15mL蒸餾水於標準小型多細孔噴頭衝擊瓶內)，一同校正。

3.2 加入15mL蒸餾水於衝擊瓶內，採樣泵的流率調於50~200mL/min之間，以正確且已知流率之採樣泵採集總空氣樣品體積最低11L，最高100L。

3.3 將採集瓶中央的通氣玻璃管移出前，將內部殘留溶液儘量輕拍至瓶中，並以數mL蒸餾水沖洗，洗液收集於採集瓶中。

3.4 將採集瓶以PTFE瓶塞封口後運送。

### 4.樣品前處理：

4.1 將採集瓶內溶液，小心的移入第一個50mL量瓶中，以蒸餾水稀釋至刻度，充份混合。並同時作試劑空白。

4.2 以吸管吸取步驟4.1中已被稀釋的樣品25mL置於第二個50mL量瓶中。

4.3 加入3mL飽和溴溶液於量瓶中，並靜置60秒，使氧化反應進行。

4.4 逐滴加入硫酸聯氨飽和溶液，使過量溴所呈現的橘黃色消失後，再多加1滴。

4.5 於含未被氧化樣品的第一個量瓶及含已被氧化樣品的第二量瓶中，分別以吸管加入5mL鉬酸鈉溶液及2mL之1.5g/L濃度的硫酸聯氨溶液。並分別以蒸餾水稀釋至刻度。

4.6 將上述兩個量瓶置入沸水浴中10分鐘後取出，並迅速置於冷水浴中冷卻至室溫，立即進行吸光度測試。若不希望量瓶放入沸水浴中，可將量瓶內樣品，分別倒入二個三角錐瓶內，加蓋，再置入沸水浴中。

### 5.檢量線製作與品管

5.1 準備一系列標準溶液，濃度範圍是每個樣品中含1.75~280  $\mu\text{g}$ 的 $\text{PCl}_3$ 。(或每個樣品含中1.25~200  $\mu\text{g}$ 的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ )。

5.2 取檢量線儲備溶液適量，分別加入於50mL量瓶中，依未氧化步驟4.5~4.6處理方式，製備標準溶液。

5.3 建立檢量線時，至少要五點不同濃度的標準溶液。

5.4 將樣品、標準溶液、試劑空白樣品及現場空白樣品一同分析。

5.5 建立檢量線：以吸光度對磷酸 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 的總量( $\mu\text{g}$ )作圖，繪製檢量線。

5.6 每隔10個樣品，測試一次標準品，以檢查儀器的狀況是否穩定。

### 6.儀器分析

#### 6.1 儀器分析條件

儀器：UV/VIS

波長：830nm

光徑：1cm

以Perkin-Elmer Lambda 3雙光束UV/VIS為例，亦可使用其他廠牌同級之儀器

6.2 測定標準溶液、樣品、試劑及現場空白樣品的吸光度，並加以記錄。

註：如果樣品的吸光度，大於儀器測定的線性範圍，需以去離子水稀釋之重新測定，計算濃度時，需乘以稀釋倍數。

#### 6.3 回收率

| 化合物  | 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 回收率<br>(%) | 分析變異係數<br>CVa(%) |
|------|--------------------------|------------|------------------|
| 三氯化磷 | 14.5~58.0                | 97.5       | 9.9              |

### 7.計算

$$C = \frac{(2 \times M_o - 2 \times M_u - M_b) \times 1.4}{V}$$

C：空氣中有害物濃度(mg/m<sup>3</sup>)

V：採集氣體體積(L)

M<sub>o</sub>：由檢量線上求得，於已被氧化樣品中所含磷酸的質量(μg)

M<sub>u</sub>：由檢量線上求得，於未被氧化樣品中所含磷酸的質量(μg)

M<sub>b</sub>：由檢量線上求得，於試劑空白樣品中所含磷酸的質量(μg)

1.4=PCl<sub>3</sub>分子量/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>分子量=137.3/98

#### 8.方法驗證

|        | 測試1                                | 測試2                 |
|--------|------------------------------------|---------------------|
| 儀器     | UV/VIS<br>(Perkin-Elmer Lambda 6A) | UV/VIS<br>(HP 8400) |
| 波長     | 830nm                              | 830nm               |
| 平均脫附效率 | 95.7%                              | 96.2%               |
| CVa    | 4.9%                               | 1.1%                |

#### 9.文獻

[1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th ed. NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 6402, 1994.

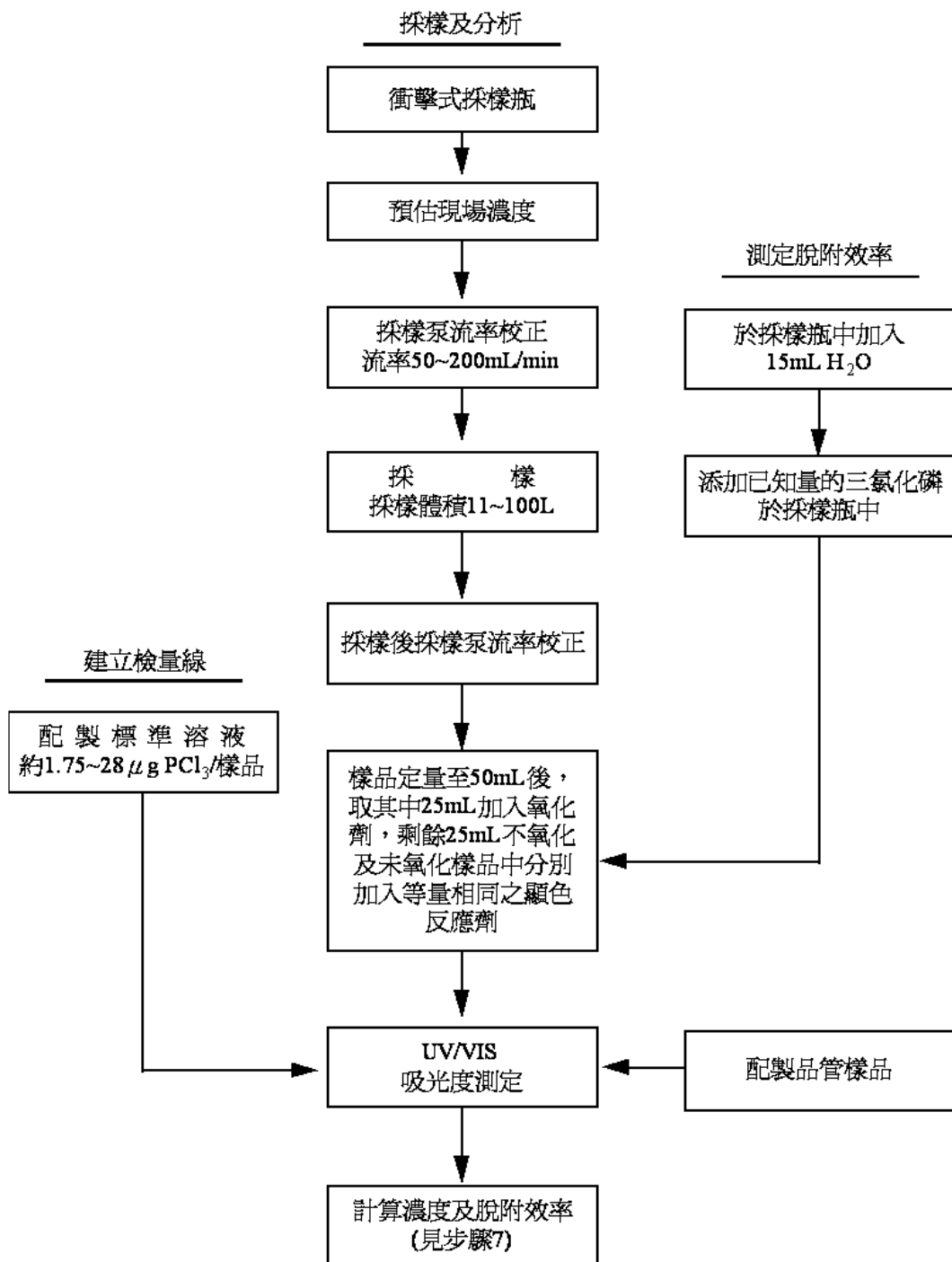
[2] NIOSH/OSHA Occupational Health Guidelines for Chemical Hazards, U.S. Department of Health and Human Services, Publ. (NIOSH) 81-123, 1981.

[3] Arthur D. Little, Inc. Development of Methods for the Determination of Phosphoric Acid, PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub> and P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> in Air, Final Report of NIOSH Contract 210-76-0038, 1977.

[4] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., Vol.5, P&CAM 305, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 79-141, 1977.

[5] "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。

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 6402分析方法而成。

2. 儀器分析條件：

方法：可見分光光度儀

分析物質：molybdenum blue

顯色反應：(1)  $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$

(2)  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{HBr}$

(3)  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4 \rightarrow \text{molybdenum blue}$

波長：830nm

光徑：1cm

校正溶液： $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 溶液

範圍：每個樣品中含0.03~0.5mg的 $\text{PCl}_3$

預估偵測極限：每個樣品中含0.003mg的 $\text{PCl}_3$

分析變異係數：6%，於每個樣品中含0.03~0.14mg  $\text{PCl}_3$ 時[3]

### 3. NIOSH 6402分析方法評估

本分析方法是依據P&CAM 305[3.4]而建立。在原方法中，樣品回收率的測定是取OSHA容許濃度標準的1/2，1及2倍的添加量，其回收率分別為99.2%，104%及105%。總變異係數及準確度則未測定。NIOSH 6402方法曾於一個實驗中，以六對衝擊式採集瓶採樣採集自氣體發生器所產生的3.1mg/m<sup>3</sup>氣體樣品，其收集效率為99%± 6%。由於 $\text{PCl}_3$ 於空氣中易與水蒸氣反應形成 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 的霧氣，本方法也試圖以PVC薄膜濾紙分離 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 霧氣及 $\text{PCl}_3$ 蒸氣，但因濾氣會與 $\text{PCl}_3$ 反應，使得此項努力失敗。

—