

勞動部勞動及職業安全衛生研究所採樣分析參考方法

方法編號 1510 等級 A

審查日期：99 年 12 月 14 日

採	樣	分	析
對-二氯苯		p-Dichlorobenzene	
容許濃度		參考資料：NIOSH 1003 3/15/2003 [1]	
勞動部：75 ppm		分子式：1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂	
OSHA：75 ppm		分子量：147	
NIOSH：1.7 ppm (LOQ)		別名：1,4-dichlorobenzene	
ACGIH：75 ppm, 110 ppm (STEL) (1ppm=6.01 mg/m ³ @ NTP)		CAS No.：106-46-7	
基本物性：		RTECS No.：CZ45500000	
固態，密度 1.458 g / mL			
沸點：173.7 °C			
熔點：53 °C			
閃火點：65.5 °C			
採樣介質：活性碳管 (100 mg / 50 mg)		儀器：GC/FID	
流 率：10~200 mL / min		分析物：p-Dichlorobenzene	
採樣體積：最小 1 L @75 ppm 最大 9.6 L		脫附：1 mL 二硫化碳，放置 30 分，偶爾輕微搖動	
樣本運送：例行性		注射量：1 µL	
樣本穩定性：28 天，室溫		溫度 - 注入口：230 °C	
現場空白樣本：每批樣本數的 10 %，至少 需二個以上		- 偵檢器：250 °C	
準確度 [1]		- 管 柱：150 °C (恆溫)	
範圍：183 ~ 777 mg / m ³ (3 L)		載流氣體：氮氣，12 mL / min	
偏差：-4.3 %		管柱：ZB-WAX	
總變異係數(CV _T)：5.2 %		60 m × 0.53 mm ID，1 µm 毛細管柱	
準確度(overall accuracy)：±12.5 %		標準樣本：分析物溶於二硫化碳中	
		檢量線範圍：0.026 ~ 7.68 mg / mL	
		可量化最低量：0.026 mg / 樣本	
		分析變異係數(CV _a)：1.65 %	
適用範圍[1]：NIOSH 方法是以 8 L 的空氣為樣本時，有效分析範圍 27~330 ppm。採樣時高濕度會降低樣本破出體積。			
干 擾[1]：未確認。對-二氯苯疑似致癌物；第二類殺蟲劑。			
安全衛生注意事項[1]：二硫化碳(閃火點=-30 °C)是非常易燃之物質且為有毒的易燃液體。因此，在使用時，必須是在排煙櫃中進行。			
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：二硫化碳(分析級)。

1.2 分析物：對-二氯苯(分析級)。

1.3 氮氣。

1.4 氫氣。

1.5 經過濾之空氣。

2. 設備

2.1 捕集設備：活性碳管(100 mg / 50 mg)，見「作業環境有害物採樣分析參考方法
驗證程序第四版：附件3」。

2.2 個人採樣泵：流率約 10 ~ 200 mL / min。

2.3 氣相層析儀：備有火焰離子化偵檢器 (FID)。

2.4 1.8 mL 及 4 mL 玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯 (PTFE) 內襯的蓋子。

2.5 1 mL、2.5 mL 及 5 mL 定量吸管和吸球。

2.6 10 µL 到 500 µL 之微量注射針。

2.7 10 mL 量瓶。

3. 採樣

3.1 個人採樣泵連結活性碳管，進行流率校正，見「作業環境有害物採樣分析參考
方法驗證程序第四版：附件3」。

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 ~ 9.6 L。

3.3 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜加封。

4. 脫附效率測定與樣本脫附

4.1 脫附效率測定

- 4.1.1 見「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序第四版：附件3」。
- 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 以微量注射針取適量的分析物，直接注入前段的活性碳上。添加量為
1.02 ~ 4.09 mg。
- 4.1.4 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜加封，冷藏靜置過夜。
- 4.1.5 以脫附劑脫附後，進行分析。

4.2 樣本脫附

- 4.2.1 打開活性碳管塑膠蓋，將管口切開，使開口與管徑同大，取出前端之玻璃綿丟棄，前段之活性碳倒入 1.8 mL 的玻璃小瓶中。取出分隔前後段之分隔綿，後段之活性碳倒入另一個 1.8 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 放置 30 分，偶爾輕微搖動。

5. 檢量線製作與品管

5.1 檢量線製作

- 5.1.1 見「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序第四版：附件3」。
- 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 0.026 ~ 7.68 mg / mL。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一起分析。
- 5.1.4 以分析物的波峰面積(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「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序第四版：附件3」。

6 儀器分析

6.1 儀器分析條件

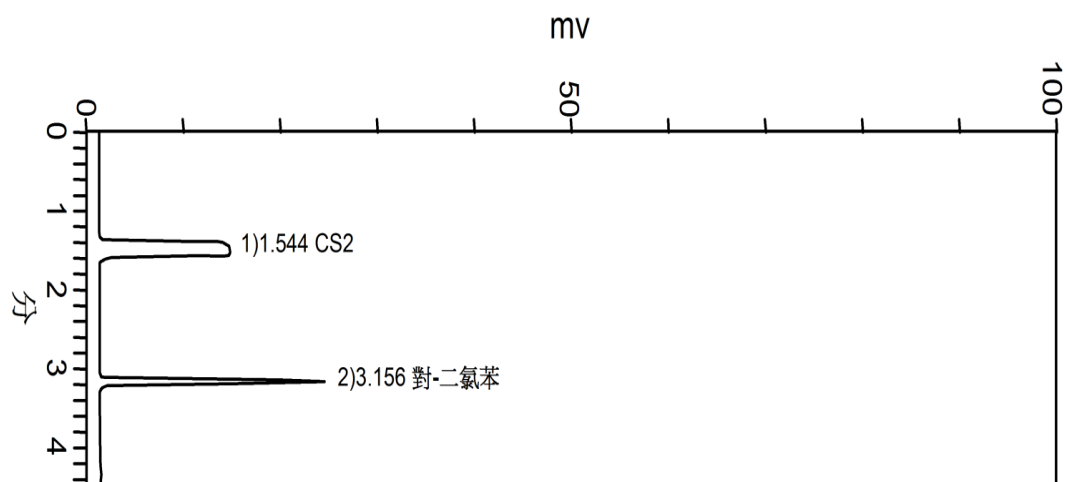
	條 件
儀器	GC/FID
管柱	ZB-WAX 60 m×0.53 mm ID , 1 μm
流率 (mL / min)	
空氣	410
氫氣	38
氮氣	12
溫度 (°C)	
注入口	230
偵檢器	250
管 柱	150 (恒溫)

註：以 SHIMADZU GC-14B 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(retention time)

化合物	滯留時間(分)
二硫化碳	1.54
對-二氯苯	3.16

6.3 分析圖譜



6.3 脫附效率*

化合物	容許濃度 (ppm)	相當採樣體 積(L)	脫附量 (mg / 樣本)	平均脫附效率 (%)	分析變異係數 CVa (%)
對-二氯苯	75	2.3~9.1	1.02~4.09	91.6	1.65

* 採樣介質為 SKC 226-01(100 mg / 50 mg) 活性碳管(Lot 2000)。

6.4 注射樣本進入氣相層析儀，使用自動注射器或採用溶劑沖刷注射技術(solvent flush injection technique)注射 1 μ L 樣品溶液。

6.5 以波峰面積(或高度)，自檢量線求出濃度 \times 脫附溶劑體積即可得出分析物之質量。

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(mg/m³)

V : 採樣氣體體積(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，應於報告中註明。

8.方法驗證

	測 試 1	測 試 2
儀 器	GC/FID(SHIMADZU 14B)	GC/FID(Agilent GC-6890)
分析條件		
溫度 (°C)		
注入口	230	230
偵測器	250	250
管 柱	150(恒溫)	120(恒溫)
流率(mL / min)		
空氣	410	400
氫氣	38	45
氮氣	12	15
管柱	ZB-WAX , 60 m×0.53 mm ID , 1 μm	DB-WAX, 30 m× 0.25 mm ID , 0.25 μm
檢量線範圍(mg / mL)	0.026~7.68	0.025~7.68
線性相關係數	0.999 ^{**}	0.999
平均脫附效率 (%)	91.6 [*]	87.1
CV _a (%)	1.65 [*]	0.46
滯留時間 (分)	3.16	6.07

* 詳見表 1

** 本檢量線為多段迴歸，共有 3 條檢量線，r 值分別為 0.999，0.999 及 0.999

9.高濕環境下破出測試與樣本貯存穩定性測試

本方法評估是以擴散管法產生標準氣體，並於 30 ± 3 °C， 80 ± 5 % RH 高濕環境

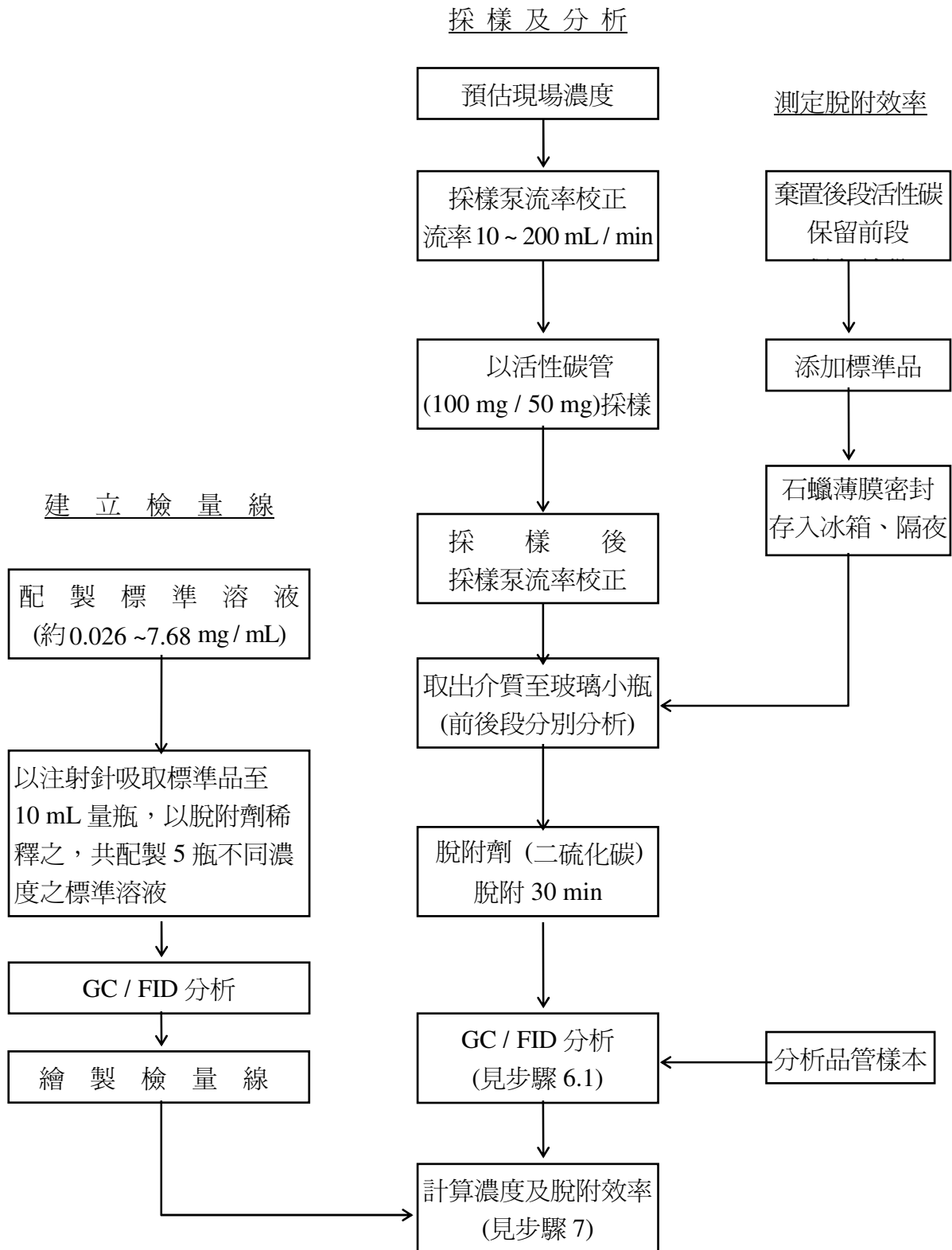
下進行 6 個樣本之破出測試；對-二氯苯測試濃度為 149.2 ppm，採樣流率為 200 mL/min，經 72 分鐘後有破出現象產生，故建議最大採樣體積為 9.6 L。

在高濕環境採集 30 個樣本，進行 28 天樣本貯存穩定性測試，室溫貯存樣本 7 天之相對回收率為 100.5 %，14 天相對回收率為 101.1 %，21 天相對回收率為 98.3 %，28 天相對回收率為 97.7 %；於冷藏樣本下貯存 7 天之相對回收率為 98.2 %，14 天相對回收率為 98.4 %，21 天相對回收率為 98.4 %，28 天相對回收率為 96.4 %，表示樣本可穩定貯存於室溫下 28 天，詳見表 2。

10. 文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th Ed. NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 1003, 2003.
- [2] 勞工作業場所容許暴露標準，勞動部，107年3月。
- [3] 作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序第四版：附件3：採樣分析方法通用原則，勞動部勞動及職業安全衛生研究所，民國108年7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 NIOSH1003 第四版分析方法而成。

2.儀器分析條件：

方 法：GC / FID

脫 附：1 mL 二硫化碳，放置 30 分

注射量：1 μ L

溫 度-注入口：225 $^{\circ}$ C

-偵檢器：250 $^{\circ}$ C

-管 柱：
35 $^{\circ}$ C (3 min) $\xrightarrow{8^{\circ}\text{C} / \text{min}}$ 190 $^{\circ}$ C

管 柱：毛細管柱，30 m \times 0.53 mm ID，3 μ m，35 % diphenyl-65 %

dimethyl polysiloxane，RTX-35 或同性質管柱

載流氣體：氮氣，4.7 mL/min

標準樣本：對-二氯苯溶於二硫化碳。

測試範圍：0.025 ~2.700 mg / 樣本

估計偵測極限：0.002 mg / 樣本

分析變異係數(CVa)：4.1%

表 1 回收率(或脫附效率)

	介質空白	0.5 PEL			1 PEL			2 PEL		
	分析量 (mg)	添加量 (mg)	分析量 (mg)	回收率 (%)	添加量 (mg)	分析量 (mg)	回收率 (%)	添加量 (mg)	分析量 (mg)	回收率 (%)
1	0	1.02	0.924	90.2	2.05	1.87	91.3	4.09	3.77	92.1
2	0	1.02	0.913	89.2	2.05	1.86	91.0	4.09	3.73	91.1
3	0	1.02	0.955	93.3	2.05	1.88	92.1	4.09	3.75	91.5
4		1.02	0.920	89.9	2.05	1.89	92.2	4.09	3.77	92.2
5		1.02	0.911	89.0	2.05	1.89	92.1	4.09	3.73	91.1
6		1.02	0.955	93.4	2.05	1.88	91.9	4.09	3.90	95.3
平均值			0.929	90.8		1.88	91.8		3.78	92.2
標準偏差			0.0204			0.0098			0.0658	
變異係數 (%)			2.19			0.52			1.74	

相當採樣體積 5 L

三種添加量之平均回收率(或平均脫附效率)=91.6 %

分析變異係數 (CVa)=1.65 %

表 2 樣本儲存穩定性測試

樣本 測試日	冷 藏 (4 °C)						室 溫 (27 °C)						備註
	X_1 (mg)	X_2 (mg)	X_3 (mg)	\bar{X} (mg)	相對 回收率 (%)	S D (mg)	X_1 (mg)	X_2 (mg)	X_3 (mg)	\bar{X} (mg)	相對 回收率 (%)	S D (mg)	
第 1 天	1.99	2.06	1.98	2.01	100.0	0.044	1.98	1.96	1.96	1.97	100.0	0.014	
第 7 天	2.00	1.91	2.02	1.98	98.2	0.057	1.96	1.99	1.98	1.98	100.5	0.018	
第 14 天	1.98	1.98	1.99	1.98	98.4	0.003	1.97	2.00	2.00	1.99	101.1	0.020	
第 21 天	1.97	1.99	1.98	1.98	98.4	0.013	1.91	1.96	1.93	1.93	98.3	0.027	
第 28 天	1.96	1.93	1.92	1.94	96.4	0.022	1.90	1.95	1.91	1.92	97.7	0.026	

1. 樣本添加量(X_0)=2.05 mg, 第 1 天冷藏測試回收率(\bar{X}/X_0) 98.3 % , 第 1 天室溫測試回收率(\bar{X}/X_0) 96.0 % 須 ≥ 75 % 。

2. 第 7 天以後測試結果的平均值應在第 1 天測試平均值的 90~110 % , 否則停止測試, 並以上回測試日為樣品穩定儲存天數, 若長於 28 天, 則以 28 天為最長之可穩定儲存天數。測試數據應一併註明 4 °C 或室溫。