

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

CLA1210

二氯甲烷

Methylene chloride

容許濃度

參考資料：NIOSH 1005 (8/15/87)[1]

勞委會：50 ppm(皮膚、瘤)

分子式： CH_2Cl_2

OSHA：500 ppm

分子量：84.94

NIOSH：—

別名：dichloromethane

ACGIH：50 ppm(疑似致癌物)

CAS No：75-09-2

(1 ppm=3.47g/m³)

基本物性：

液態：密度1.323g/mL@20°C

沸點：40°C

熔點：-95°C

蒸氣壓：47kpa(349mmHg, 46%v/v)@20°C

採	樣	分	析
---	---	---	---

採樣介質：活性碳管(100mg/50mg)(二支串聯)

方法：GC/FID

流率：10~200 mL/min

分析物：二氯甲烷

採樣體積：最小 0.5 L

脫附：1mLCS₂，放置30分鐘

最大 3.4 L

注射量：5 μL

樣品運送：二個活性碳管分開

溫度—注入口：200°C

樣品穩定性：15天，@ <5°C

—偵檢器：250°C

現場空白樣品：每批樣品數的10%，至少需二個以上

—管柱：80°C

載流氣體：氮氣，30 mL/min

準確度 [1]

管柱：玻璃管，20% SP-1000 on

範圍：1700~7097mg/m³(1 L樣品)

80/100 Supelcoport 3.1mx 3.2mm ID

偏差：不顯著

標準樣品：分析物溶於 CS₂中

總變異係數(CV_T)：7.3%

檢量線範圍：0.27~9.26 mg/mL

總準確度：未測定

可量化最低濃度：0.27 mg/mL

分析變異係數(CV_a)：1.9%

適用範圍：1L之空氣樣品，本方法之有效分析範圍是100~3000ppm(350~10,400mg/m³)可應用到最高容忍量之測定。

干擾：未確定。評估本方法時，GC管柱亦可採用不銹鋼管，6mx 3mm,10 % FFAP on 100/120 mesh Supelcoport,或10% TCEP on 80/100 Chromosorb PAW,SP-2100,SP-2100,SP-2100 with 0.1% Carbowax 1500,或 DB-1 fused silica 毛細管柱。

安全衛生注意事項：

1.二氯甲烷危害性分類為6.1類毒性物質。

2.CS₂有毒易燃(閃火點=-30°C)，準備樣品及標準品時需在通風良好的氣櫃中進行。

1.試藥

1.1 脫附劑：CS₂(層析級)，可內含合適的內標定品(internal standard),如0.1% v/v 的decane、n-octane、苯、乙苯或其它。

1.2 分析物：二氯甲烷(分析級)。

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(100mg/50mg)二支以軟管串聯，見通則之採樣介質。

- 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)、積分器，以及管柱。
- 2.4 2mL玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯(PTFE)內襯的蓋子。
- 2.5 1 mL定量吸管和吸球。
- 2.6 2、10 μ L之注射針筒。
- 2.7 10 mL量瓶。
- 2.8 超音波振盪器。

3.採樣

- 3.1 在採樣前先將採集管的前後兩端切開，以一短軟管連接二支採集管，並將個人採樣泵連結活性碳管，進行流率校正，見採樣通則。
- 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0.5~3.4L。
- 3.3 把前後兩支活性碳管分開且封好，分開標示前後管。

4.脫附效率測定及樣品脫附

4.1 脫附效率測定

- 4.1.1 見通則之脫附效率，但本方法不得倒出後段之活性碳。
- 4.1.2 將活性碳管兩端切開。
- 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 0.53~2.12 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 將前、後段活性碳倒入同一玻璃小瓶，以脫附劑脫附後，進行分析。

4.2 樣品脫附

- 4.2.1 分別處理兩支活性碳管，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，前管之兩段活性碳皆倒入2mL的玻璃小瓶中。後管之兩段活性碳皆倒入另一個2mL的玻璃小瓶。
- 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 見通則之檢量線製作與品管。
- 5.1.2 以注射針筒直接注入含有 2mL脫附劑的玻璃小瓶中。所建立之檢量線濃度範圍約為 0.27~9.26 mg/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(或高度)對分析物的濃度，繪製檢量線。

5.2 品質管制

- 5.2.1 見通則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
管柱	玻璃管，20% SP-1000 on 80/100 Supelcoport 3.1m× 3.2mm ID
流率	
空氣	0.9 Kg/cm ²
氫氣	0.6 Kg/cm ²
氮氣	30 mL/min

溫度(°C)	
注入口	200°C
偵檢器	250°C
管柱	80°C (恒溫)

註：以SHIMADZU GC-14A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(分鐘)
CS ₂	3.0
二氯甲烷	7.0
苯	8.2

6.3 脫附效率*

化合物	容許濃度** (ppm)	相當採樣 體積 (L)	脫附濃度 (mg/mL)	平均脫附 效率 (%)	分析變異 係數 CVa (%)
二氯甲烷	500	0.6~2.4	0.53~2.12	94.0	1.9

*採樣濾紙為SKC 批號為226-01活性碳管。

**勞委會民國74年4月標準。

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

6.5 以電子積分器或其他適當方法計算面積(或高度)，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(mg/m³)

V：採集氣體體積(L)

W_f：前支活性碳管所含分析物之質量(mg)

W_b：後支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(HP5890)	GC/FID(HP5890)
分析條件		
溫度(°C)		
注入口	220°C	200°C
偵檢器	250°C	250°C
管柱	45°C (恒溫)	45°C $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{分}}$ 80°C (4.5分) (3分)
流率		
空氣	439.5 mL/min	400 mL/min
氬氣	32.5 mL/min	33 mL/min

氮氣	5.5 mL/min	6.7 mL/min
管柱	fused silica WCOT DB-WAX 30m× 0.53mmID	fused silica WCOT DB-WAX 30m× 0.53mmID
平均脫附效率	96.0%	99.0%
CVa	1.7%	1.2%
滯留時間	4.2分	3.6分

* 內標物為n-Octane

** 內標物為ethylbenzene

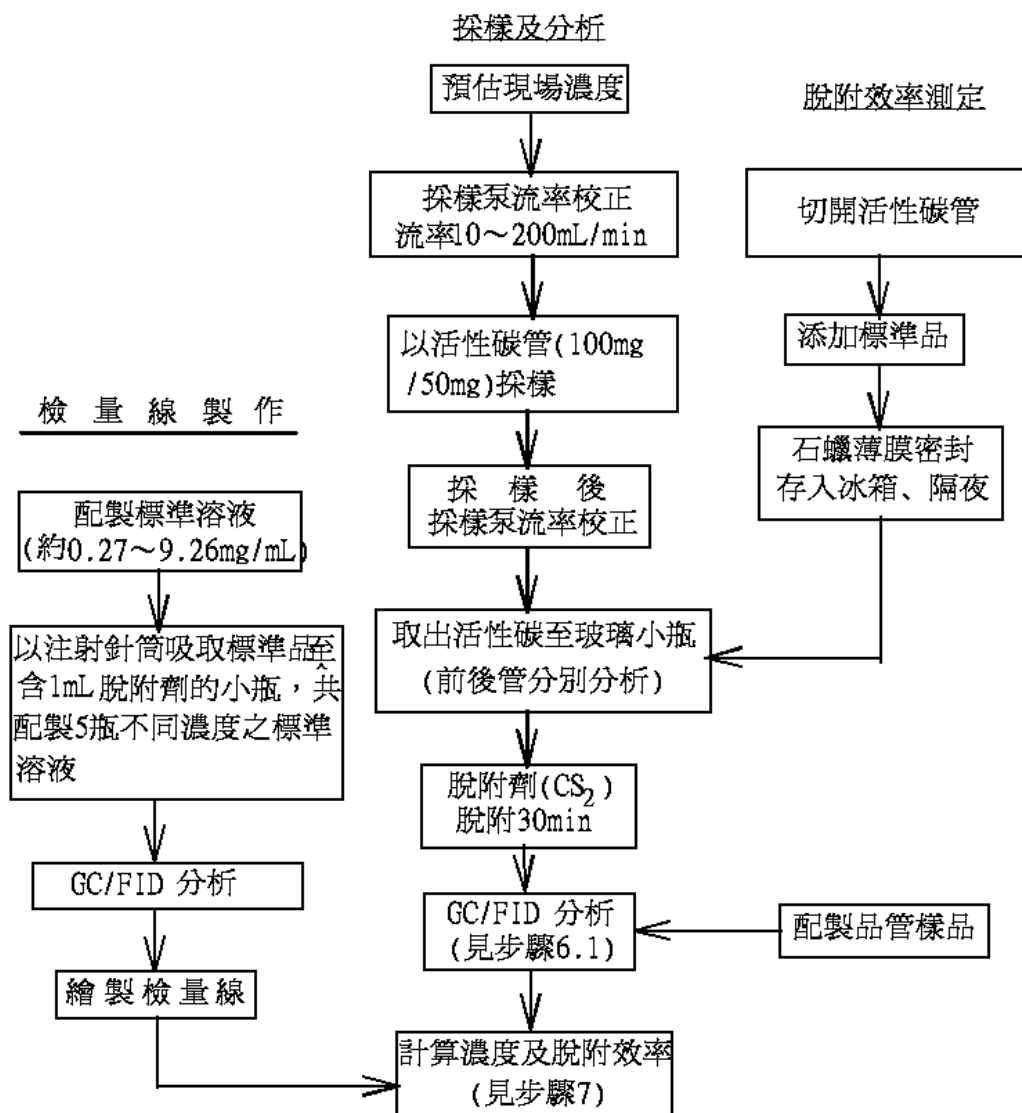
9.高濕環境下破出測試與樣品貯放穩定性測試

本方法評估是以注射針驅動式法產生標準氣體，並於30℃，80% RH高濕環境下進行 6個樣品之破出測試；二氯甲烷測試濃度為934 ppm，採集流率為100 mL/min，經 51分鐘後有破出現象產生，故建議最大採樣體積為 3.4L。在高濕環境採集 36個樣品，進行15天樣品貯存穩定性測試，於冷藏下之回收率為99 %。

10.文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th Ed. NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 1005,1987.
- [2] NIOSH Current Intelligence Bulletin 46. Methylene Chloride. U.S. Department of Health and Human Services, Publ. (NIOSH) 86-114 April 18, 1986.
- [3] Documentation of the NIOSH Validation Tests, NIOSH, S329, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-185,1977.
- [4] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., V. 3, S329, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH)77-157-3.1977.
- [5] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., V. 1, P&CAM 127,U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH)77-157,1977.
- [6] User check, UBTL, NIOSH Sequence #3990-R (unpublished, November),1983
- [7] Criteria for a Recommended Standard. Occupational Exposure to Methylene Chloride, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Pub. (NIOSH) 76-138,1976.
- [8] OSHA Analytical Methods Manual,available from ACGIH, 6500,Glenway Ave. Cincinnati, OH 45211,1985.
- [9] "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 參考分析方法之主要數據

1.本分析方法是參照下列方法而成，NIOSH S329、方法1005 (2/15/84),P&CAM 127和Criteria for a recommended standard。OSHA方法 59 是使用較大的活性碳管(350mg)對1 ppm的二氯甲烷採集 10L 後作評估。

2.儀器分析條件：

方 法：GC/FID

脫 附：1mL CS₂，放置 30分鐘

注射量：5 μ L

溫 度—注入器：220~225°C

—偵檢器：250°C

—管 柱：60~90°C

—載流氣體：氮氣，30 mL/min

管 柱：3m $\times$ 3mm 不銹鋼管，填充10% SP-1000在80/100 mesh Chromosorb WHP.

標準樣品：分析物溶於含內標品之CS₂中。

範圍：0.3~10 mg/樣品

預估偵測極限：0.01 mg/樣品

分析變異係數(CVa)：2.6 % @1.3~5.3 mg/樣品

3.方法評估

方法 S329 發佈於1975年6月6日，並且在25°C及763mmHg壓力下，範圍為1700~7100 mg/m³ 作過驗證，其採樣體積為1L，總變異係數(CV_T)是7.3%,回收率為95.3%。二氯甲烷的濃度均個別以校正過的注射泵確認，當範圍為1.3~5.3mg/樣品 時脫附效率是97%，在0% RH, 以流率187 mL/min, 對含有6726 mg/m³二氯甲烷的標準氣體採集 18.5分鐘後有破出的現象(5%破出測試)。