

勞動部勞動及職業安全衛生研究所標準分析參考方法

2104

黃 磷

分子式：P <sub>4</sub>  分子量：123.9	Phosphorus (yellow)  參考資料：NIOSH 7905 (8/15/87)  編輯日期：05/25/92
容許濃度標準(TLV)  OSHA：0.1 mg/m <sup>3</sup>  NIOSH：0.1 mg/m <sup>3</sup> [1,2]  ACGIH：0.1 mg/m <sup>3</sup>  勞委會：0.1 mg/m <sup>3</sup>  (1 ppm = 5.07 mg/m <sup>3</sup> @ NTP)	基本物性：  固態 密度 1.83 g/mL @20 °C  沸點 280 °C(昇華)  熔點 44 °C 蒸汽壓 3.5 Pa  (2.6 x 10 <sup>-2</sup> mm Hg ; 172 mg/m <sup>3</sup> )  @ 20 °C； 在空氣中，瞬間氧化
化合物別名：yellow phosphorus; CAS #7723-14-0	
採 樣	分 析
採樣介質：Tenax GC管(100mg/50mg)  流速：10~200 mL/min  採樣量：— 最小：5 L @ 0.1 mg/m <sup>3</sup>  — 最大：100L  樣品運送：例行的  樣品穩定性：7 天後，回收率 94% @25 °C[3]  現場空白樣品：樣品數之 10%	方法：GC/FPD  分析物：phosphorus  脫附：1 mL xylene, 靜置 30 分鐘  注射量：5µL  溫度_ 注射器：200 °C  _ 偵測器：230 °C  _ 管 柱：  20°C/分  150 °C—→180 °C  (2 分) (0.5 分)
準 確 度	
範圍：0.056~0.24 mg/m <sup>3</sup> (12 L) [3]	載流氣體：氮氣,40 mL/min
偏差：不顯著 [3]	

全精密度偏差(CV <sub>T</sub> ) : 0.090 [3]	管柱 : 5% Dexsil 300 on chromosorb WAW-  玻璃管柱 DMCS, 80/100, 2m x2mm ID,  標準樣品 : 分析物溶於 xylene 中  檢量線範圍 : 0.0005~0.001 mg/樣品  預估偵測極限 : 0.0001 mg/mL  分析精密度偏差(CV <sub>1</sub> ) : 3.1
適用範圍 :  12 L 的空氣樣品，其有分析濃度範圍是 0.04~0.8 mg/m <sup>3</sup> (0.008~0.16 ppm)；本方法僅應用於作業環境之氣態磷測量，若空氣中含有顆粒態磷，加用濾紙以採集樣品。	
干擾 : 未鑑別。在儀器操作條件下，若含有相同滯留時間之化合物，必需以另一支層析管柱加以鑑別。	
其他方法 : 本方法是參考 NIOSH 7905 分析方法，替代 S334 [4] 及 P&CAM 257 [5]方法。P&CAM 242 方法，使用衝擊式捕集瓶(xylene)，但未更新。	

## 1. 試藥

- 1.1 脫附劑 : xylene \* : 試藥級,可內含合適的內標定品。
  - 1.2 分析物 : 試藥級，必需於氮氣袋內製備標準貯備溶液，精稱約 0.4 克黃磷，溶於 100 mL xylene 中。
  - 1.3 純化的氫氣或氮氣。
  - 1.4 預先純化的氫氣。
  - 1.5 經過濾之空氣。
- \* Xylene 有毒，易燃。準備樣品及標準品時，需在通風效果良好的煙櫃中進行。

## 2. 設備

- 2.1 捕集設備 : Tenax GC 管 100 mg/50 mg, 見採樣介質通則。
- 2.2 個人採樣泵 : 流速約 10 ~200 mL/min。
- 2.3 氣相層析儀 : 備有火焰光度偵測器 (FPD) 、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。

## 3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結 Tenax GC 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。應採集的空氣量為 5~100 L。

3.3 將樣品加蓋裝箱後搬運。

#### 4. 樣品脫附

4.1 打開 Tenax GC 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，前段之吸附劑倒入 2 mL 的玻璃小瓶中。取出分隔之 PU 泡綿，後段之吸附劑倒入另一個 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，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 1mL 脫附劑的密封小玻璃瓶中，再稀釋至其刻度。濃度範圍約為 0.0005 -0.01mg/mL。配製不同濃度之標準溶液至少 5 瓶。

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，繪製檢量圖。

##### 5.2 脫附效率

5.2.1 見脫附效率通則。

5.2.2 將 Tenax GC 管兩端切開，倒出後段的脫附劑，丟棄之。

5.2.3 以微量注射器取適量的分析物，直接注入前段的脫附劑上。添加量為 0.001 ~0.004 mg。

5.2.4 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜(parafilm)加封，靜置過夜。

5.2.5 脫附劑脫附後，進行分析。

5.2.6 以脫附效率(D.E.)相對於分析物回收毫克數繪置圖形。

##### 5.3 品質管制

5.3.1 見檢量與品管通則。

#### 6. 儀器分析

##### 6.1 儀器分析條件

---

條 件

---

儀器	GC/FPD
管柱	玻璃管柱, 5% Dexsil 300 on chromosorb WAW -DMCS(60/80), 2m x2mm ID,

流速 (mL/min)  
 空氣 80 (1) ; 170 (2)  
 氫氣 140  
 氮氣 40  
 溫度 (°C)  
 注射器 200  
 偵測器 230  
 管柱 20°C/分  
 150 °C → 180 °C  
 (2 分) (0.5 分)

## 6.2 大約滯留時間 (retention time)

化合物 分鐘

phosphorus 0.98

## 6.3 脫附效率\*

化合物	TLV (mg/m <sup>3</sup> )	相當採樣量 (L)	脫附濃度 (mg/mL)	脫附效率 (%)	CV <sub>1</sub> (%)
phosphorus	0.1	10~40	0.001-0.004	94.37	3.14

\* SKC ST-226-35-03 批號 703 之 Tenax GC 管。

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  $\mu$ L 之注射器先以溶劑 (xylene) 沖刷數次濕潤針管與活塞，取 1  $\mu$ L 溶劑後，吸入 0.2  $\mu$ L 空氣，以分開溶劑與樣品，針頭再浸入樣品中吸入 5  $\mu$ L 樣品後，在空氣中後退 1.2  $\mu$ L，以減少針頭樣品蒸發之機會，檢視注射針之針管樣品佔 1.9~2.1  $\mu$ L。

6.5 面積計算：以電子積分器或其他適當之面積計算方去，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)

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

W<sub>f</sub>：前段 Tenax 管所含分析物濃度(mg/mL)

W<sub>b</sub>：後段 Tenax 管所含分析物濃度(mg/mL)

B<sub>f</sub>：現場空白樣品前段之算術平均濃度(mg/mL)

B<sub>b</sub>：現場空白樣品後段之算術平均濃度(mg/mL)

註：如 W<sub>b</sub> > W<sub>f</sub> / 10 即表破出，樣品可能有損失。

## 8. NIOSH 7903 分析方法

8.1 本分析方法是綜合下列方法而成: S334[4], P&CAM 257[5]以及 N7905 (8/15/87) 初版方法。

### 8.2 儀器分析條件

方法：GC/FPD

分析物：phosphorus

脫附：xylene

注射量：5 μL

溫度 \_ 注射器：200°C

\_ 偵測器：200°C

\_ 管柱：80°C

載流氣體：He, 30 mL/min

管柱：玻璃管，1.8 m×6 mm(OD)×2 mm(ID), 3% OV-101 onChromosorb WHP(80/100)

標準樣品：分析物溶於 xylene

範圍和精密度偏差(CV<sub>i</sub>)：2.4% (0.6-2.4 μg)

預估偵測極限：0.005 μg

### 8.3 方法評估

方法 S334 於 11/25/1977 公佈[4], 使用磷 11 mg/mL 的 tetralin 溶液以注射針驅動式產生標準氣體，分析結果如下：

化合物	範圍 mg/m <sup>3</sup>	採樣量 L	精密度(CV <sub>T</sub> )		脫附效率	文獻
			全部	分析精密度偏差		

			(CV <sub>r</sub> )	(CV <sub>i</sub> )		
phosphorus	0.056-0.24	12	0.090	0.024	10.6	[4]
	0.35	25		0.026	98%	[6]

在 85% RH，0.311 mg/m<sup>3</sup> 的空氣樣品，以 200 mL/min 流速取樣 240 min，並未發現有破出現象( 5% 測試濃度 )。

## 9. 文獻

9.1 NIOSH/OSHA Occupational Health Guidelines for Chemical Hazards, U. S. Department of Health and Human Services, Publ. (NIOSH) 81-123 (1981), available as Stock #PB83-154609 from NTIS, Springfield, VA 22161.

9.2 Manufacture and Formulation of Pesticides, U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 78-174 (1978), available as PB81-227001 from NTIS, Springfield, VA 22161.

9.3 Backup Data Report, S334, (November 25, 1977), available as "Ten NIOSH Analytical Methods, Set 5, " order No. PB 287-499, from NTIS, Springfield, VA 22161.

9.4 NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd. ed., V. 4, S334, U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 78-175 (1978).

9.5 Ibid., Vol. 1, P&CAM 257, U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-175-A (1977).

9.6 Ibid., P&CAM 242.

9.7 Merck Index, 10 th ed., Merck & Co., Rahway, NJ (1983).

9.8 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。

測試撰寫人：郭慶輝，林榮安

黃磷  
採樣及分析流程圖

