

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

CLA1905

碳氫化合物，沸點36-126°C

Hydrocarbons, BP, 36-126°C

容許濃度：見表 1

參考資料：NIOSH 1500 1501 (8/15/94)[1]

基本物性：見表 2

分子式：見表 2
分子量：見表 2
別名：見表 2
CAS No.：見表 2
RTECS No.：見表 2

採	樣	分	析
<p>採樣介質：活性碳管（100mg/50mg） 流 率：見表 3 採樣體積：見表 3 樣品運送：例行性或冷藏 現場空白樣品：每批樣品數的10%，至少需二個以上</p>		<p>方 法：GC/FID 分析物：碳氫化合物 脫 附：1mL CS₂ 脫附劑，放置 30 分鐘 注射量：2 μL 溫 度—入口：225°C —偵檢器：250°C —管 柱：50°C $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{分}}$ 140°C (3.5分) (0.5分)</p>	
<p>準 確 度 [1]</p>			
<p>範 圍：見表 4 偏 差：見表 4 總變異係數 (CVT)：見表 4 準 確 度：見表 4</p>		<p>載流氣體：氮氣，8.9mL/min 管柱：fused silica WCOT, DB-1 30m× 0.53mm ID. 標準樣品：分析物溶於CS₂中 檢量線範圍：見表 3 可量化最低濃度：見表 3 分析變異係數(CVa)：見步驟6.3</p>	

適用範圍：適用於測定沸點在正戊烷 (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，唯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。本方法曾用於汽油揮發物和印刷工廠作業環境空氣之分析[7]。

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) 和鹵化碳氫化合物 (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。

安全衛生注意事項：CS₂有毒，易燃（閃火點 = -30°C），苯是致癌物，準備樣品及標準樣品時，需在氣櫃中進行。

1. 試藥

- 1.1 脫附劑：CS₂（層析級）。
- 1.2 分析物：碳氫化合物（試藥級）。
- 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（100 mg/50 mg），見通則之採樣介質。
- 2.2 個人採樣泵：流率約 20~200 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 2 mL 玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯（PTEE）內襯的蓋子。
- 2.5 1 mL 定量吸管和吸球。
- 2.6 5,10,25,100 μL 之注射針筒。
- 2.7 10 mL 量瓶。
- 2.8 超音波振盪器

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結活性碳管，進行流率校正，見通則之採樣。
- 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，見表 3。
- 3.3 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜(parafilm)加封。
4. 脫附效率測定與樣品脫附
 - 4.1 脫附效率測定
 - 4.1.1 見通則之脫附效率。
 - 4.1.2 將活性管兩端切開，倒出後段的活性碳，丟棄之。
 - 4.1.3 以微量注射針筒取適量的分析物，直接注入前段的活性碳上。添加量，見步驟6.3。
 - 4.1.4 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜(parafilm)加封，冷藏靜置過夜。
 - 4.1.5 以脫附劑脫附後，進行分析。
 - 4.2 樣品脫附
 - 4.2.1 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，前段之活性碳倒入 2 mL 的玻璃小瓶中。取出分隔之聚甲醯胺甲酯 (PU) 泡綿，後段之活性碳倒入另一個 2 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 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 加已知量的標準品於盛有脫附劑的 1 mL 量瓶中，再稀釋至其刻度。所建立之檢量線濃度範圍約為 0.1~17 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	fused silica WCOT, DB-1	
流率 (mL/min)	30m× 0.53mm ID	
空氣	400	
氫氣	33	
氮氣	10	
溫度		
注入口	225°C	
偵檢器	250°C	
管 柱	管柱：50°C	15°C / 分 →140°C (3.5分) (0.5分)

註：以 HP5890 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	1.8
正己烷	3.0
環己烷	4.3
正辛烷	7.0

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 (%)
正己烷(n-hexane)	50	8.2~1.9	0.33~1.45	95	2.2
環己烷(cyclohexane)	300	5.0~1.3	1.32~5.14	101	0.9
正辛烷(n-octane)	500	4.0~1.0	2.32~9.35	103	1.2

* 採樣介質為SKC批號120活性碳管。

**參考勞委會民國74年4月之標準。

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) 一利用10 μL 之注射針筒先以溶劑 (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) 表示破出，樣品可能有損失。

8. 方法驗證

		測 試 1	測 試 2
儀 器		GC/FID (HP 5890)	GC/FID (HP 5890)
溫度 (°C)		225°C	25°C
注入口		250°C	50°C
偵檢器		6°C / 分	15°C / 分
管 柱		50 °C → 100°C (3.5分) (0.5分)	50°C → 140°C (3.5分) (0.5分)
流率		424 mL/min	400 mL/min
空氣		33.6 mL/min	33 mL/min
氧氣		9 mL/min	22 mL/min
氮氣			
管 柱		fused silica WCOT DB-1 , 30m× 0.55mm ID	fused silica WCOT DB-1 , 30m× 0.53mm ID
正 己 烷	平均脫附效率	91.3%	92.3%
	CVa	1.9%	3.5%
環 己 烷	平均脫附效率	96.4%	93.0%
	CVa	1.2%	6.7%
正 辛 烷	平均脫附效率	100.8%	95.2%
	CVa	1.8%	4.5%

高濕環境破出測試及樣品貯放穩定性測試

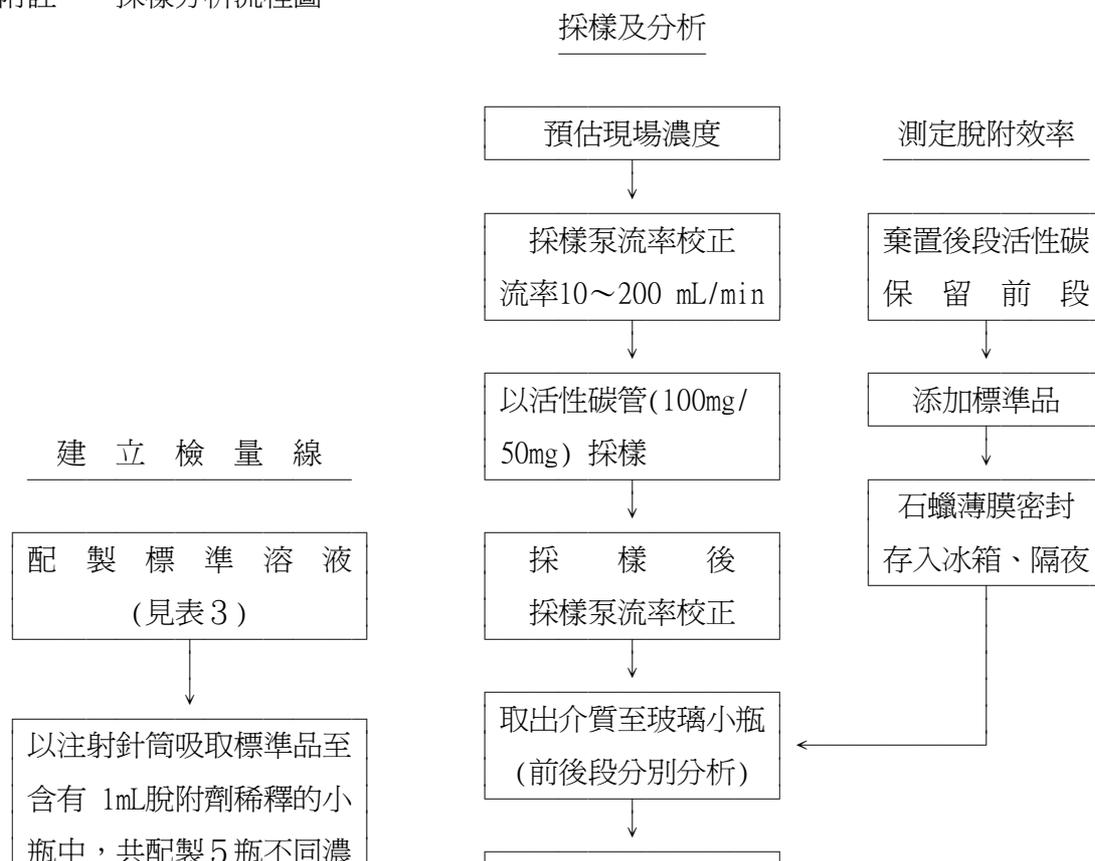
以注射針筒驅動法 (syringe drive method) 產生標準氣體，並於 30 °C，80% RH 高濕度下進行採集破出測試，則於 148 ppm 正辛烷，590 ppm 環己烷於 200mL/min 採集流率下，於 206 分及 46.5 分時有 5% 破出現象產生，其建議破出體積為 27.5 L 及 6.2 L；以採樣袋法 (sampling bag method) 產生標準氣體，則於高濕環境下，932 ppm 正己烷，於 200 mL/min 採集流下，79 分鐘時有 5% 破出，其建議破出體積為 10L。由實驗顯示於高濕環境下採集樣品，樣品於冷藏貯放 15 天後，正辛烷、環己烷、正己烷之回收率分別為 97%，94% 及 95%。

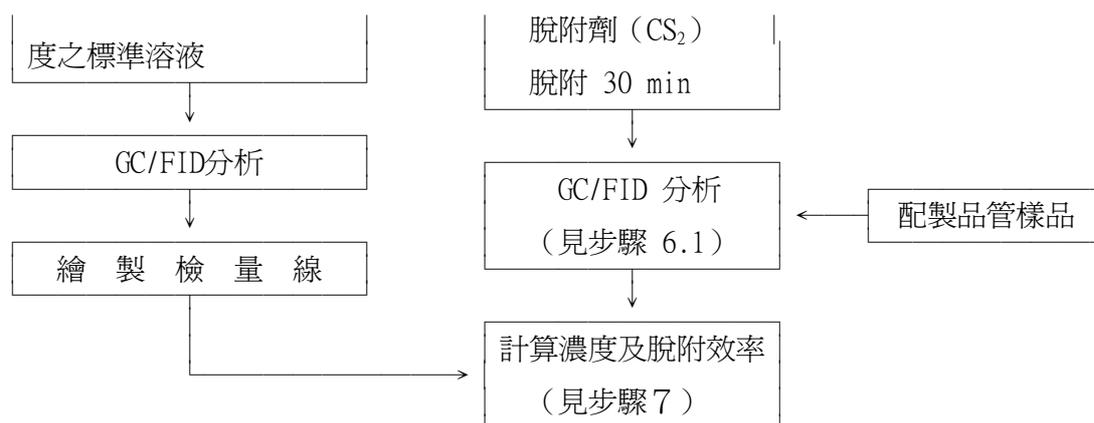
9. 文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th ed. NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 1500, 1501, 1994.
- [2] “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。
- [3] User check, UBTL, NIOSH Sequence #4213-L (unpublished, January 31, 1984).
- [4] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd. ed., V. 1, P&CAM 127 U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-A, 1977.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 吳麗珠、余榮彬，“空氣中汽油揮發物 (36-145°C) 之分析”；第四屆環境分析研討會，新竹，中華民國，1989。

- [8] R. D. Driesbach, "Physical Properties of Chemical Compounds" ; Advances in Chemistry Series, No. 15; American Chemical Society, Washington, 1955.
- [9] R. D. Driesbach, "Physical Properties of Chemical Compounds - II" ; Advances in Chemistry Series, No. 22; American Chemical Society, Washington, 1959.
- [10] Code of Federal Regulations; Title 29 (Labor), Parts 1900 to 1910; U.S. Government Printing Office, Washington, 1989 ; 29 CFR 1910. 1000.
- [11] Update Criteria and Recommendations for a Revised Benzene Standard, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, (August 1976).
- [12] Criteria for a Recommended Standard.. Occupational Exposure to Alkanes (C5-C8), U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-151, 1977.
- [13] Criteria for a Recommended Standard.. Occupational Exposure to Toluene, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 73-11023, 1973.
- [14] 1993 Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices, ACGIH, Cincinnati, OH, 1992.
- [15] Documentation of the NIOSH Validation Tests, S28, S82, S90, S94, S311, S343, S378, S379, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-185, 1977.
- [16] NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, 1985.

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

本分析方法是參照 P& CAM 127 S28:cyclohexane [5], S90: hexane[5], S378: octane [6], NIOSH 1500, 1501分析方法而成。

式儀器分析條件：

方 法：GC/FID

脫 附：1mL CS₂ ，放置30分鐘

注射量：5 μL

溫 度—注入口：250°C

—偵檢器：250°C

—管 柱：見表5

管 注：玻璃 3.0m × 2 mm, 20% SP-2100 on Supelco 80/100

標準樣品：分析物溶於 CS₂

測試範圍：如表6

分析變異係數 (CVa)：見表6

預估偵測極限：0.001~0.01mg/，以毛細管柱分析

溶方法評估

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 PEL 濃度之標準氣體而得，每一個化合物均單獨測試的。破出體積 (breakthrough capacities)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的分析變異係數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 PEL濃度所採集的總量）於活性碳管上；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%。

表1 碳氫化合物之容許濃度 (ppm)

mg/M ³	OSHA		NIOSH		ACGIH		勞委會
	TWA	STEL	TWA	C	TLV	STEL	容許濃度
環己烷	300				300		300
3.44 正己烷*	500		50		50		50

3.52						
正辛烷	500	75	385	300	375	300
4.67						

* ACGIH 建議其它正己烷異構物：TLV 500, STEL 1000
 最長暴露時間在 8 小時內不得長於10分鐘
 C表 Ceiling Concentration，採樣10分鐘

表2 基本性質

化合物及別名 (g/mL)	分子式	分子量	沸點(°C)	蒸 氣 壓		密 度
				(mm Hg)	(kPa)	
cyclohexane* 0.779 hexahydrobenzene hexamethylene CAS #110-82-7 GU6300000	C6H12	84.16	80.7	97.6	13.0	@ 25°C @
n-hexane 0.659 CAS #110-54-3 MN9275000	C6H14	86.18	68.7	151.3	20.2	
n-octane 0.703 CAS #111-65-9 RG8400000	C8H18	114.23	125.7	14.0	1.9	

表3 採樣分析資料

# 析	採	* 樣		* 破 出 體 積		分
		流 率	體質 (L)	體積	濃度	
可量化最低						檢量線 分析變異

化 合 物 濃度(mg/mL)	(L/min)	最小	最大	(L)	(ppm)	(mg/mL)	係數(CVa)
環己烷 0.1	≤0.20	2.5	6.2	9.3	590	0.1-17	0.9%
正己烷 0.1	≤0.20	4	10.0	15.8	932	0.1-17	2.2%
正辛烷 0.1	≤0.20	4	27.5	41.2	148	0.1-17	1.2%

* 見步驟9
見步驟6.3

表4 採樣分析準確度[1]

化 合 物	測試氣體範圍 (mg/M ³)	偏 差 (%)	總變異係數 (CV _T)(%)	準確度 (%)
環己烷	510-2010	1.1	6.0	11.5
正己烷	877-3679	1.8	6.2	12.5
正辛烷	1050-4403	2.0	6.0	12.1

表5 NIOSH 1500 和 1501 分析方法管柱溫度

化 合 物	Approximate Retention Time (min), at Indicated Colucated Column Temperature			
	40°C	70°C	100°C	^a Programmed
溶劑(CS ₂)	3.0	1.6		2.4
正己烷	5.1	2.2		3.5
環己烷	8.4	3.4		4.7
正辛烷	19	8.7	3.2	7.1

Temperature program : 50°C for 2 min, then 15°C/min to 150°C, 2-min final hold.

表6 NIOSH 1500 分析範圍、精密度偏差和 GC 條件

柱 參 數	分 析	載 流 氣 體	管
a			

b			範圍 (mg)	變異係數 (CVa)	氣體	流 率 (mL/min)	溫度 (°C)	長 (m)
化 合 物 度 直徑 (mm)	物 填充物							
環己烷 1.2 6.4	B		1.3-5.3 ^c	0.024	N2	50	210	
正己烷 6.1 3.2	D		3.56-14.5	0.014	He	30	52	
正辛烷 6.1 3.2	D		4.75-18.9	0.009	He	30	52	

a 所有管柱都是不銹鋼管，直徑為管外徑

b B為 50/80 篩目 Porapak Q；D為10% FFAP 於80/100篩目 chromosorb WAW-DMCS.

c 由文獻[15]計算而得