

勞動部勞動及職業安全衛生研究所標準分析參考方法

1238

1,1,1-三氯乙烷

<p>分子式：CH₃CCl₃</p> <p>分子量：133.42</p>	<p>Methylchloroform</p> <p>參考資料：NIOSH 1003 (8/15/87)</p> <p>編輯日期：04/15/90</p>
<p>容許濃度標準(TLV)</p> <p>OSHA：350 ppm</p> <p>NIOSH：C 350 ppm</p> <p>ACGIH：350 ppm</p> <p>勞委會：STEP 450 ppm [20,21]</p> <p>(1 ppm=5.45 mg/m³ @NTP)</p>	<p>基本物性：資料未列</p>
<p>化合物：1,1,1-trichloroethane; CAS # 71-55-6</p>	
<p>採 樣</p>	<p>分 析</p>
<p>採樣介質：活性碳管 (100 mg/50 mg)</p> <p>流速：10~200 mL/min</p> <p>採樣量：表 1</p> <p>樣品運送：例行性</p> <p>樣品穩定性：未測定</p> <p>現場空白樣品：樣品數的 10%</p>	<p>方法：GC/FID</p> <p>分析物：如上述</p> <p>脫附：1 mL CS₂，放置 30 分鐘</p> <p>注射量：3μL</p> <p>溫度—注射器：240℃</p> <p>偵測器：240℃</p>
<p>準 確 度</p>	

<p>範圍：見方法評估[1]</p> <p>偏差：不顯著 [1]</p> <p>全精密度偏差(CV_T)：見方法的評估[1]</p>	<p>管柱：</p> <p>4°C/min</p> <p>46°C ————180°C</p> <p>(7 分)</p> <p>載流氣體：氮氣，40 mL/min</p> <p>管柱：1% Alltech AT-1000 on Graphpac</p> <p>60/80, 2.4m x 2.0mm ID</p> <p>標準樣品：分析物溶於 CS₂ 中</p> <p>檢量線範圍：未測定</p> <p>預估偵測極限：未測定</p> <p>分析精密度偏差(CV₁)：見步驟 6.3</p>
<p>適用範圍：適用濃度範圍請參照表 1。藉著 GC 分析條件的設定(如 temperature program) 在高溫環境下會使有機蒸氣被活性炭吸附的能力降低，且破出體積亦會大大降低。</p>	
<p>干 擾：未研究。原則是改變 GC 管柱或分離條件以克服干擾物質對分析物所造成的干擾。</p>	
<p>其他方法：本方法是沿革 NIOSH S123，S122，S110，S328，P& CAM 127[3]及 1003(2/15/84)</p>	

1. 試藥

1.1 脫附劑：CS₂*：層析分析級,可內含合適的內標定品。

1.2 分析物：試藥級*。

1.3 正己烷。

1.4 檢量儲備液(calibration stock solution)：

1.4.1 1,1,1-三氯乙烷(1,1,1-trichloroethane)：

溶於正己烷(n-hexane)，配置成濃度 175 mg/mL 之儲備溶液。

1.5 純化的氮氣或氫氣。

1.6 預先純化的氫氣。

1.7 經過濾之空氣。

* CS₂有毒，易燃，(閃火點 = -30°C)，準備樣品及標準品時，需在通風良好的煙櫃(hood)中進行。

2. 設備

2.1 捕集設備：活性炭管 100mg/50mg, 見採樣介質通則。

- 2.2 個人採樣泵：流量約 20 ~200 mL/min。
- 2.3 氣相層析儀：備有火焰離子化偵測器(FID)、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 μ L 之注射針筒。
- 2.7 量瓶。

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結活性碳管，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，見表 2。
- 3.3 以塑膠?不可用橡膠)封管，並以石臘薄膜(parafilm)加封。

4. 樣品脫附

- 4.1 打開活性碳管塑膠蓋，將斷口切開，使開口與管徑同大，把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 PU 泡綿，後段之活性碳倒入另一個 2 mL 的玻璃小瓶。
- 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，並偶爾搖動。

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請參考步驟 6.3。注意：至少應配製 5 種不同濃度的標準溶液的測試分析，以建立檢量線。
- 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與內標定品之波峰面積之比值對分析的濃度，繪製檢量線圖。
- 5.2 脫附效率
- 5.2.1 見脫附效率通則。
- 5.2.2 將活性碳管兩端切開，倒出後段的活性碳，丟棄之。
- 5.2.3 以微量注射器取適量的分析物，直接注入前段的活性碳上。添加量可參考表 3。
- 5.2.4 以塑膠蓋封管，並以石臘膜(parafilm)加封，靜置過夜。
- 5.2.5 以脫附劑脫附後，進行分析。
- 5.2.6 以脫附效率(D.E.)對分析物回收毫克數(mg)作圖。

5.3 品質管制

5.3.1 見檢量與品管通則。

6. 儀器分析

6.1 本項之方法曾用于汽油揮發物和印刷工廠作業環境空氣之分析[5]。

6.2 本方法可參考 NIOSH 1500, 1501 和 1550 使用。

6.3 主要分析物：如第 N1500-1 頁;此外，絕大部份汽油中所含之化合物皆適用本方法。

6.4 儀器分析條件

條件

儀器	GC/FID
管柱	1% Alltech AT-1000 on Graphpac 60/80, 2.4m×2.0 mm ID
流速 (mL/min)	
空氣	400
氫氣	40
氮氣	40
溫度 (°C)	
注射器	240
偵測器	240
管柱	4°C/分 46°C——180°C (7分)

6.5 大約滯留時間 (retention time)

滯留時間

化合物	(A)	(B)	(C)
二硫化碳	16.50	20.57	
正己烷*		8.53	
甲苯#		19.05	
鄰二甲苯			5.21
1,1,1-三氯乙烷		31.66	

(A) *正己烷為稀釋溶液，內標定品為苯 (Benzene)# 是以 fused silica WCOT DB-1,

30m×0.53mm ID 為分離管柱，在氮氣流速 5.6 mL/min 下，以 40°C(9 分)——140°C(0.5 分)條件分析所得之滯留時間甲苯在此為內標定品。

(B) 是以 1% Alltech AT-1000 on Graplac 60/802.4m×2.0mm ID 為分離管柱，在氮氣流速 40mL/min 下 4°C/分，以 46°C(7 分)——180°C 條件分析所得之滯留時間。

(C) 以 fused silica WCOT, DB-1, 30m×0.53mm ID 為分離管柱，在氮氣流速 7.8 mL/min 下，以 75°C 持續 6 分鐘所得之滯留時間。

6.6 脫附效率*

化合物	TLV (ppm)	相當採樣量 (L)	脫附濃度 (mg/mL)	脫附效率 (%)	CV ₁ (%)
1,1,1 三氯乙烷	400	0.1~0.3	0.2~0.8	101.0	0.90

* SKC 226-01 活性碳管，批號 120。

6.7 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 之注射器先以溶劑 (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，檢視注射針之針管樣品佔 1.9~2.1 μL。

6.8 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_f：前段活性碳管所含分析物濃度(mg/mL)

W_b：後段活性碳管所含分析物濃度(mg/mL)

B_f：現場空白樣品前段之算術平均濃度(mg/mL)

Bb：現場空白樣品後段之算術平均濃度(mg/mL)

註：如 $W_b > W_f / 10$ 即表破出，樣品可能有損失。

8. NIOSH 1500 分析方法

8.1 本分析方法綜合下列諸方法而成，P&CAM 127[3], S10[4], S122[6], S123[7], S328[8], S133[9], S351[11], S314[10]和 NIOSH 方法。1003 (2/15/84 版)。

8.2 儀器分析條件

方法：GC/FID

脫附：1 mL CS₂, 放置 30 分鐘

注射量：5 μ L

溫度：見表 3

管柱：見表 3

標準樣品：分析物溶於 CS₂中

範圍：見表 3

預估偵測極限：0.01 mg/樣品[3]

分析精密度偏差(CV₁)：見表 2

8.3 NIOSH 1003 分析方法評估

以下的結果是 NIOSH 1003 方法使用添加樣品(spiked sample)和標準氣體所得，採集介質是 SKC 批號 105 椰子殼活性碳。方法評估之數據見表 3。實驗室內測試是利用氣體產生器添加標準氣體樣品，於 SKC 批號 105 椰子殼活性碳上[1]。分析之結果列表 3：

8.4 其他驗證分析方法

8.4.1 分析條件

	測試 1	測試 2
儀器	GC/FID	GC/FID
溫度	225 °C	200 °C
注射器	250 °C	250 °C
偵測器	10°C/分	5°C/分
管柱	35 °C—— 60 °C (3 分) (6分)	60 °C—— 115 °C (1 分)

速度(mL/min)		
空氣	400	300
氫氣	33	35
氮氣	20	20
管柱	fused silica WCOT, DB-1 30 m × 0.53 mm ID	玻璃管柱 10% Carbowax 20 m 4 m×0.2 mm ID
平均脫附效率	100%	95%
平均 CV ₁ 值	1.6%	3.4%

* internal standard 為 Benzene

** 未用 internal standard

9. 高濕環境破出與樣品貯放穩定性測試

以注射針驅動法(syringe drive method)產生標準氣體，並於 30°C,80% RH 高濕環境進行採樣測試，carbon tetrachloride 於 20ppm, chloro-benzene 於 149 ppm, chloroform 於 100 ppm, o-dichlorobenzene 於 100 ppm,1,1-dichloroethane 於 406 ppm, 1,2-dichloroethane 於 400 ppm tetra-chloroethylene 於 190 ppm，採樣流速 200 mL/min 下採集，則其採集時間分別於 240 分, 240 分, 150 分, 175 分, 60 分, 80 分及 240 分時有 5%破出(break through)，其建議破出體積分別為 32L, 32L, 20L, 23.3L, 8L,10.6L 及 32L，由實驗結果顯示，在高濕環境下採集後，將樣品冷藏貯存，則於貯放 15 天後樣品之回收率均可達 90%以上，其中 carbontetra chloride 及 chlorofomn，於 15 天後之回收率較低僅達 75%及 79%，故 CHCl₄, CHCl₃於採樣後應儘速分析。

10. 文獻

- [1] Documentation of the NIOSH Validation Tests, S101, S110,S113, S114, S115, S122, S123, S126, S133, S134, S135, S281,S314, S328, S335, S351, U. S. Department of Health, Education,and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-185 (1977), available as StockNo. PB 274-248 from NTIS, Springfield, VA 22161.
- [2] User check, UBTL, NIOSH Sequences #3990-T, 3990-U and 3990-W(NIOSH, unpublished, November 3, 1983) and 4304-J (NIOSH,unpublished, April 3, 1984).
- [3] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., V. 1., P&CAM127, U. S. Department of Health, Education, and Welfare,Publ. (NIOSH) 77-157-A (1977).
- [4] Ibid., V. 2., S101, U. S. Department of Health, Education,and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-B (1977).

- [5] Ibid., S110.
- [6] Ibid., S113.
- [7] Ibid., S114.
- [8] Ibid., S115.
- [9] Ibid., S122.
- [10] Ibid., S123.
- [11] Ibid., S126.
- [12] Ibid., S133.
- [13] Ibid., S134.
- [14] Ibid., V. 3, S136, U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-C (1977).
- [15] Ibid., S281.
- [16] Ibid., S314.
- [17] Ibid., S328.
- [18] Ibid., S335.
- [19] Ibid., S351.
- [20] 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.
- [21] NIOSH Current Intelligence Bulletin 27, Chloroethanes: Review of Toxicity, U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 78-181 (1978).
- [22] NIOSH Current Intelligence Bulletin 20, Tetrachloroethylene (Perchloroethylene), U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 78-112 (1978).
- [23] Criteria for a Recommended Standard... Occupational Exposure to Benzyl Chloride, U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 78-182 (1978).
- [24] Criteria for a Recommended Standard... Occupational Exposure to Carbon Tetrachloride, U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 76-133 (1976).
- [25] Criteria for a Recommended Standard... Occupational Exposure to Chloroform, U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 75-114 (1975).
- [26] Criteria for a Recommended Standard... Occupational Exposure to Ethylene Dichloride, U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 76-139 (1976).
- [27] Criteria for a Recommended Standard... Occupational Exposure to 1,1,1-Trichloroethane, U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 76-184 (1976).
- [28] Criteria for a Recommended Standard... Occupational Exposure to Tetrachloroethylene (Perchloroethylene), U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 76-185 (1976).
- [29] 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。
- METHOD REVISED BY: G. D. Foley; Y. T. Gagnon; and K. J. Williams, NIOSH/DPSE;

methods originally validated under NIOSH Contract CDC-99-74-45.

測試撰寫人：葉錦芬、李美貴、林維炤、陳銘田、郭慶輝、林榮安、黃瑞梅、王文忻

驗證人：蘇城、彭慧玲、陳宏德、施慧中、謝素桂、林維炤

1,1,1-三氯乙烷
採樣及分析流程圖

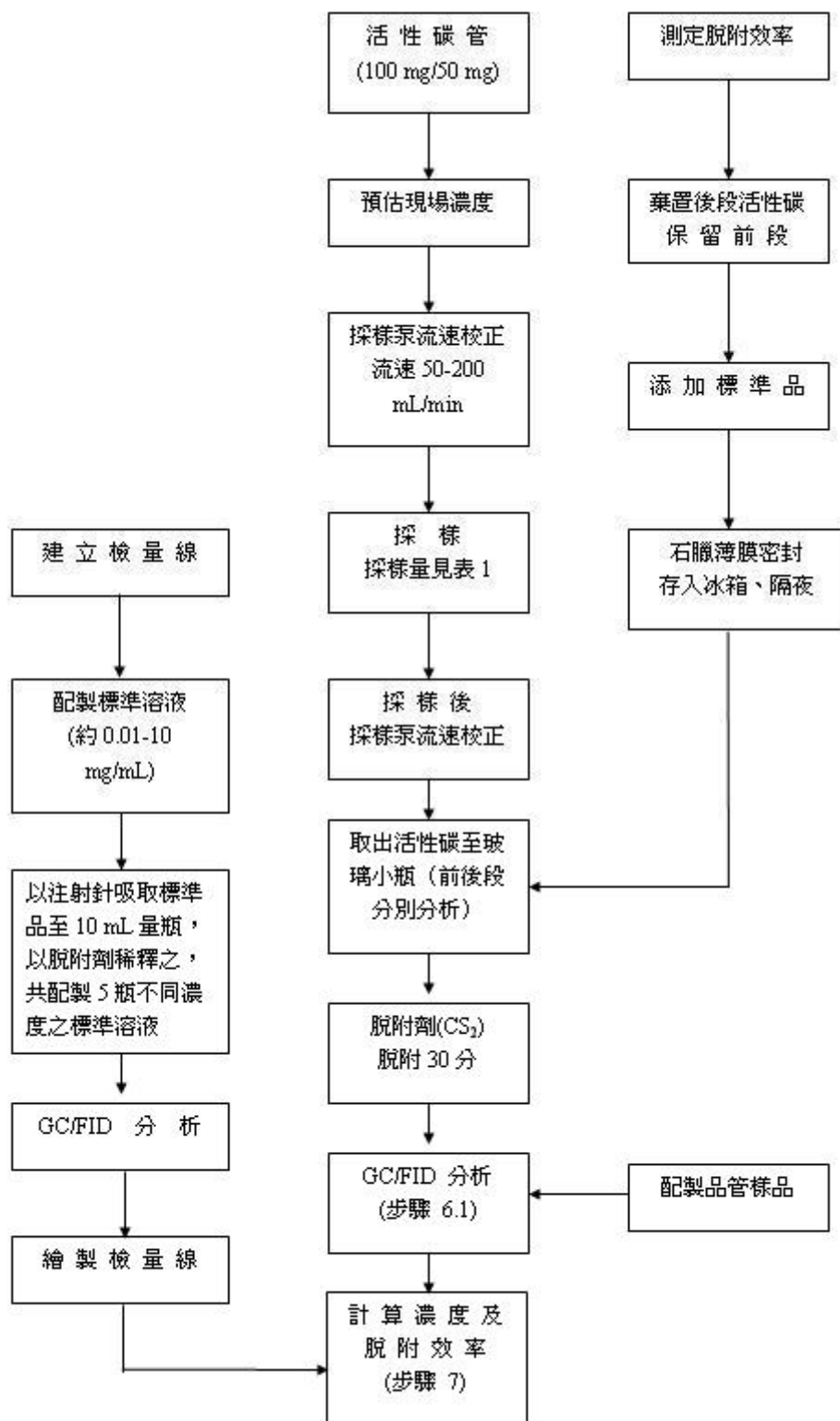


表 1 採樣資料

化合物	氣體採樣體積(L)			實用濃度範圍(ppm) 於最大採樣體積下
	最小	最大	目標量	
1,1,1-三氯乙烷 (methylchloroform)	0.1@ 350ppm	8	3	18~1450

表 2 測量參數

化合物	管柱*	溫度(°C)			範圍(mg/樣品)
		管柱	注射器	偵測器	
Methyl chloroform	C	70	225	250	0.6 to 17

A：3m×3mm OD, 不銹鋼管，10% SP-1000 on 80/100 篩目 Chromosorb WHP。

B：6m×3mm OD, 其餘如 A。

C：3m×3mm OD, 不銹鋼管，10% OV-101 on 100/120 篩目 chromosorb WHP。

表 3 NIOSH 1003 方法評估之數據

化合物	範圍 mg/m3	採樣量 L	精密度偏差		脫附效率 (%)	文獻
			全部 (CV _T)	分析 (CV _T)		
Methyl chloroform	904-3790	3	0.054	1.8%	99% @ 2.9-11 mg	[7]

* 使用異構物的混合物 (cis 和 trans)