

勞動部採樣分析建議方法

方法編號 TOSHA11166r0 (等級     )

1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	審查日期：
容許濃度	參考資料：NIOSH 1019	8/15/1994 [1]
勞動部：1 ppm	分子式：Cl <sub>2</sub> CHCHCl <sub>2</sub>	
OSHA：5 ppm (皮膚)	分子量：167.85	
NIOSH：1 ppm；致癌物，第一類殺蟲劑	別名：acetylenetetrachloride；bonoform；	
ACGIH：1 ppm (皮膚)	1,1-dichloro-2,2-dichloroethane	
(1 ppm = 6.86 mg/m <sup>3</sup> @ NTP)	CAS No.：79-34-5	
基本物性：	RTECS No.：KI8575000	
液態，密度 1.587 g/mL		
沸點：146.5 °C，熔點：-44 °C		
蒸氣壓：0.8 kPa (6 mmHg；0.8% v/v) @ 25 °C		
爆炸界限：1.52~11.1% (v/v)		

採樣	分析
採樣介質：石油醚 (petroleum) 活性碳管 (100 mg/50 mg)	儀器：GC/FID
流 率：10~200 mL/min	分析物：1,1,2,2-tetrachloroethane
採樣體積：最小 1.2 L @ 1 ppm	脫附：1 mL 二硫化碳，放置 30 分，偶爾輕 微搖動
最大 32 L	注射量：1 µL
樣本運送：例行性	溫度—注入口：230 °C
樣本穩定性：28 天，冷藏	—偵檢器：250 °C
現場空白樣本：每批樣本數的 10%，至少需 2 個以上	—管 柱：  50°C(3分) $\xrightarrow{30^\circ C/分}$ 160°C(4分)
準確度[1]	載流氣體：氮氣，13 mL/min
範圍：18~74 mg/m <sup>3</sup> (10 L)	管柱：ZB-WAX
偏差：6.6%	60 m × 0.53 mm ID，1 µm 毛細管柱
總變異係數 (CV <sub>T</sub> )：5.7%	標準樣本：分析物溶於二硫化碳中
準確度 (overall accuracy)：±16.7%	檢量線範圍：0.008~1.59 mg/mL
	可量化最低量：0.008 mg/樣本
	分析變異係數 (CV <sub>a</sub> )：0.59%

適用範圍[1]：本方法是以 10 L 的空氣為樣本時，有效分析範圍 1.5~15 ppm(10~100 mg/m<sup>3</sup>)。

干 擾[1]：未確認。

安全衛生注意事項：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，必須在排煙櫃中進行。詳閱物質安全資料表。

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：1,1,2,2-四氯乙烷 (分析級)。
- 1.3 氮氣。
- 1.4 氫氣。
- 1.5 經過濾之空氣。

## 2. 設備

- 2.1 捕集設備：石油醚活性碳管 (100 mg/50 mg)，見「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」[3]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)。
- 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 mL 及 5 mL 定量吸管和吸球。
- 2.6 10  $\mu$ L 到 500  $\mu$ L 微量注射針。
- 2.7 10 mL 量瓶。

## 3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結石油醚活性碳管，進行流率校正，見「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」[3]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，應採集的空氣體積約 1.2~32 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「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」[3]之脫附效率。
- 4.1.2 將石油醚活性碳管兩端切開，倒出後段的石油醚活性碳，丟棄之。
- 4.1.3 以微量注射針取適量的分析物，直接注入前段的石油醚活性碳上。添加量為 0.079~0.317 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 打開石油醚活性碳管塑膠蓋，將管口切開，使開口與管徑同大，取出前端之玻璃綿丟棄，前段之石油醚活性碳倒入 1.8 mL 的玻璃小瓶中。取出分隔前後段之分隔綿，後段之石油醚活性碳倒入另一個 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「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」[3]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 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 0.008~1.59 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同批一起分析。

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「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」[3]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	ZB-WAX 60 m × 0.53 mm ID, 1 μm
流率 (mL / min)	
空氣	400
氫氣	40
氮氣	13
溫度 (°C)	
注入口	230
偵檢器	250
管 柱	50°C (3 分) $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{分}}$ 160°C (4 分)

註：以 SHIMADZU GC2010 plus 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	1.88
1,1,2,2-四氯乙烷	8.60

### 6.3 脫附效率\*

化合物	容許濃度 (ppm)	相當採樣體積 (L)	添加量 (mg/樣本)	平均脫附效率 (%)	變異係數 CV <sub>a</sub> (%)
1,1,2,2-四氯乙烷	1	11.6~46.3	0.079~0.317	90.7	0.59

\*採樣介質為 SKC 226-81A 石油醚活性碳管 (Lot 7599)。

6.4 注射樣本進入氣相層析儀。

6.5 以波峰面積 (或高度)，自檢量線求出濃度乘以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 / m<sup>3</sup>)

V：採樣氣體體積 (L)

W<sub>f</sub>：前段石油醚活性碳管所含之分析物質量 (mg)

W<sub>b</sub>：後段石油醚活性碳管所含之分析物質量 (mg)

B<sub>f</sub>：現場空白樣本前段的算術平均質量 (mg)

B<sub>b</sub>：現場空白樣本後段的算術平均質量 (mg)

註：如 (W<sub>b</sub>) > (W<sub>f</sub> / 10) 即表破出，樣本可能有損失，應於報告中註明。

## 8.方法覆驗

儀器	測試 1	測試 2*
	GC/FID (SHIMADZU 2010 plus)	GC/FID (Agilent GC-6890)
分析條件		
溫度 (°C)		
注入口	230	230
偵檢器	250	250
管柱	50°C $\xrightarrow{30^\circ C/分}$ 160°C (3分)                      (4分)	80 $\xrightarrow{20^\circ C/分}$ 200 (3分)                      (2分)
流率 (mL/min)		
空氣	400	450
氫氣	40	34
氮氣	13	8(分流比 5:1)
平均脫附效率 (%)	90.7	103.2
分析變異係數 CV <sub>a</sub> (%)	0.59	2.29
滯留時間 (分)	8.60	8.49

\*測試 2 之管柱為 DB-WAX，60 m × 0.53 mm ID，1 μm

## 9.高濕環境下破出測試與樣本儲存穩定性測試

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；1,1,2,2-四氯乙烷測試濃度為 2 ppm，採樣流率為 200 mL/min，經 240 分鐘後無破出現象產生，故建議最大採樣體積為 32 L。

於高濕環境採集 30 個樣本，進行 28 天樣本儲存穩定性測試，室溫貯存樣本 7 天之相對回收率為 83.4%，14 天相對回收率為 84.7%，21 天相對回收率為 79.3%，28 天相對回收率為 74.6%；於冷藏 (<5 °C) 樣本下貯存 7 天之相對回收率為 95.8%，14 天相對回收率為 101.5%，21 天相對回收率為 93.8%，28 天相對回收率為 98.0%，表示樣本可於冷藏下穩定貯存 28 天，詳見表 3。

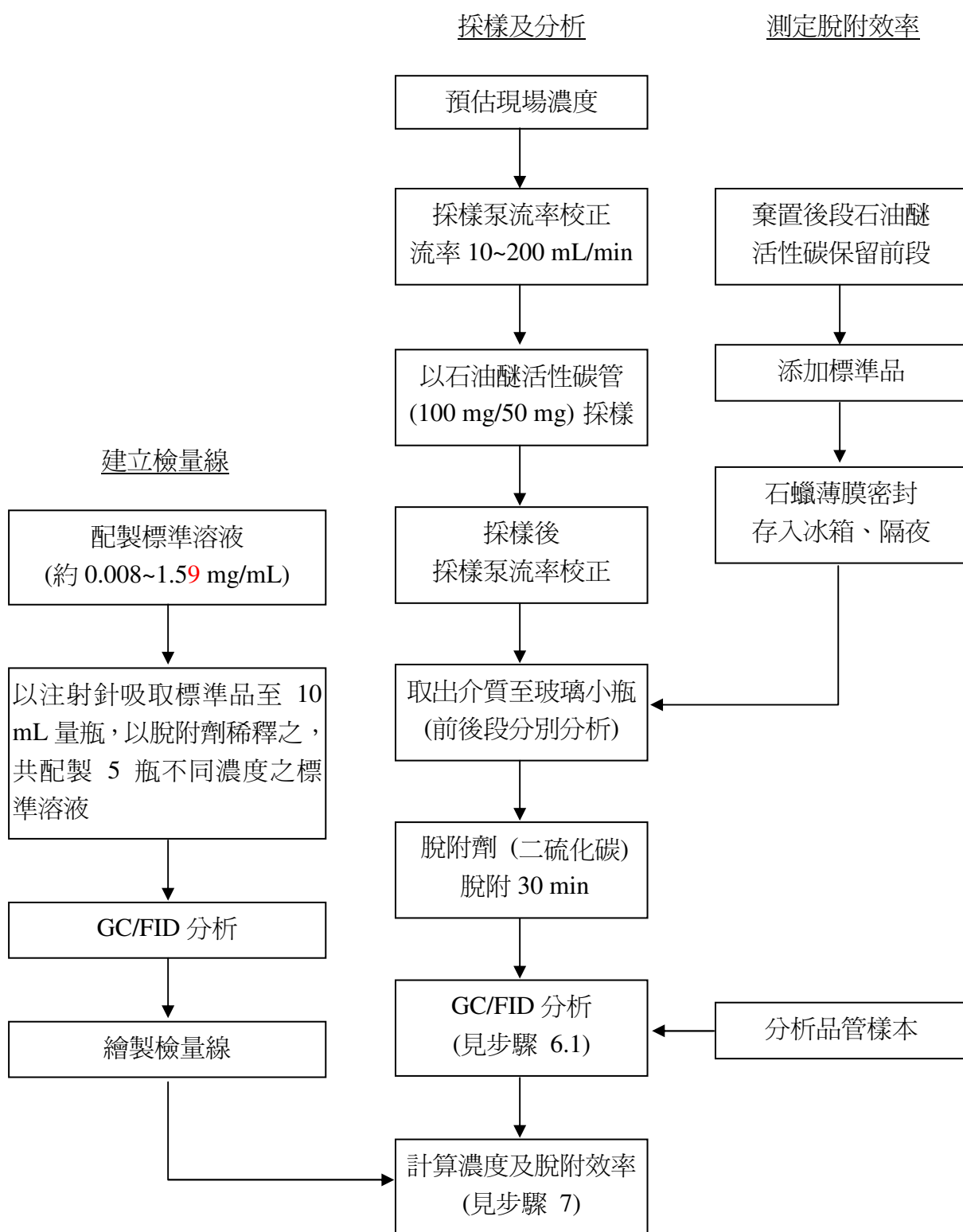
## 10.文獻

[1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th Ed. NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 1019,

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 99 年 1 月。
- [3] 「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」，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 所參考分析方法之主要數據

1.本分析方法是參照 NIOSH 1019 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：5  $\mu$ L

溫度—注入口：175  $^{\circ}$ C

—偵檢器：250  $^{\circ}$ C

—管 柱：160  $^{\circ}$ C

管柱：不鏽鋼管柱， 3 m  $\times$  3-mm OD， 10% FFAP 填充 80/100 mesh Chromosorb WHP

載流氣體：氮氣， 25 mL/min

標準樣本：1,1,2,2-四氯乙烷溶於二硫化碳

測試範圍：0.1~1 mg/樣本

估計偵測極限：0.01 mg/樣本

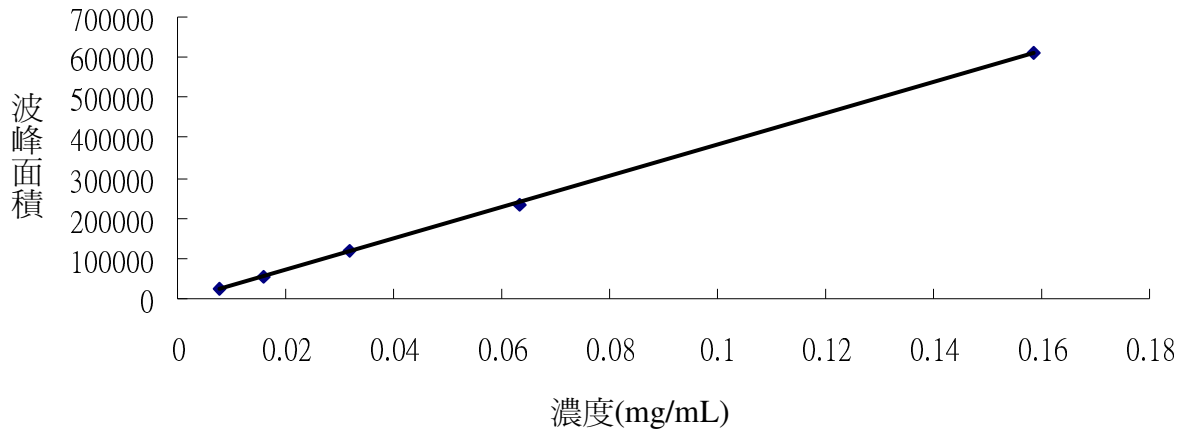
分析變異係數 (CV<sub>a</sub>)：1.6% (0.16~0.64 mg/樣本)

表 1 分析方法覆驗

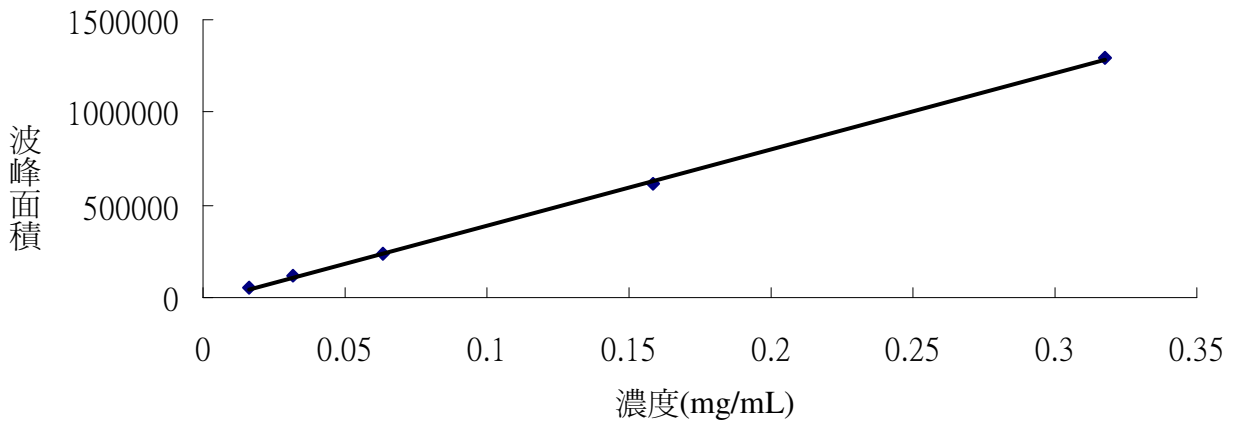
執行單位	制訂單位	覆驗單位一
分析儀器	GC/FID (SHIMADZU 2010 plus)	GC/FID (Agilent GC-6890)
分析條件		
溫度 ( $^{\circ}$ C)		
注入口	230	230
偵檢器	250	250
管 柱	50 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{30^{\circ}C/分}$ 160 $^{\circ}$ C (3 分)                      (4 分)	80 $\xrightarrow{20^{\circ}C/分}$ 200 (3 分)                      (2 分)
流率 (mL/min)		
空氣	400	450
氫氣	40	34
氮氣	13	8(分流比 5:1)
檢量線範圍 (mg/mL)	0.008~1.59	0.01~1.587
線性相關係數	0.999	0.9997
平均脫附效率 (%)	90.7	103.2
分析變異係數 (%)	0.59	2.29

檢量線及層析圖譜

檢量線

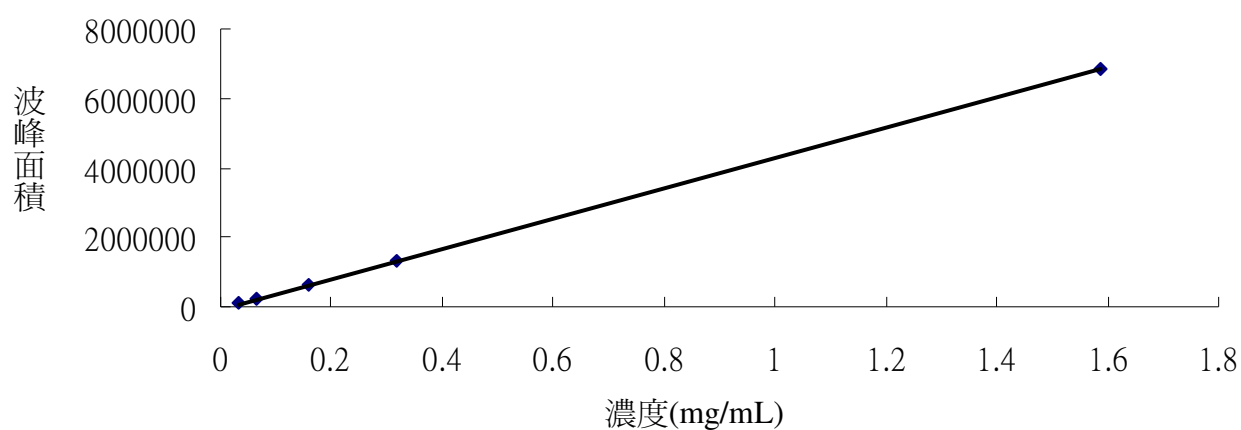


編號	配製濃度 (mg)	計算濃度 (mg)	RPD%	r 值
STD1	0.008	0.009	9.98	0.99992
STD2	0.016	0.016	0.59	
STD3	0.032	0.032	0.40	
STD4	0.063	0.062	2.02	
STD5	0.159	0.159	0.29	



編號	配製濃度 (mg)	計算濃度 (mg)	RPD%	r 值
STD2	0.016	0.017	8.37	0.999664
STD3	0.032	0.033	5.21	
STD4	0.063	0.062	2.27	
STD5	0.159	0.154	3.21	
STD6	0.317	0.320	0.80	





編號	配製濃度 (mg)	計算濃度 (mg)	RPD%	r 值
STD3	0.032	0.034	8.44	0.99989
STD4	0.063	0.067	4.80	
STD5	0.159	0.153	3.49	
STD6	0.317	0.310	2.15	
STD7	1.59	1.59	0.10	

註：本檢量線為多段迴歸，共有 3 條檢量線

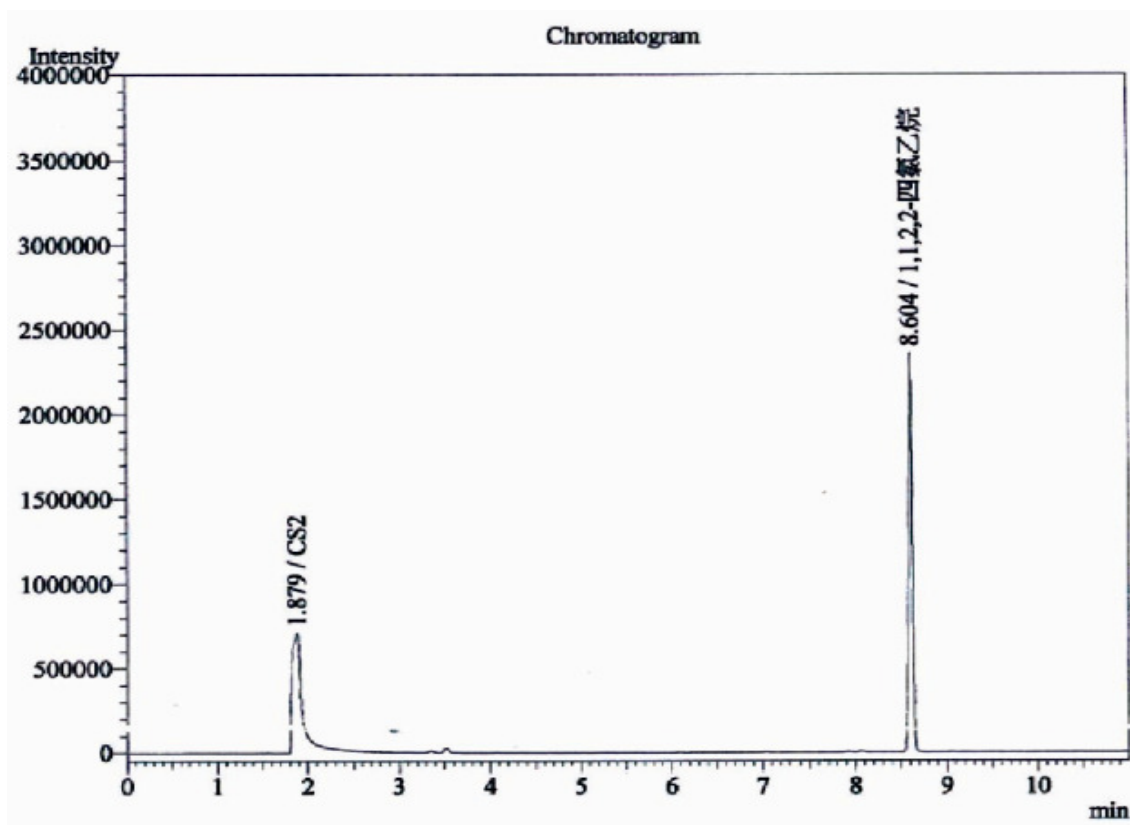


表 2 回收率 (或脫附效率)

	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	0.0793	0.0727	91.6	0.159	0.143	90.1	0.317	0.285	90.0
2	0	0.0793	0.0723	91.2	0.159	0.142	89.6	0.317	0.288	90.9
3	0	0.0793	0.0729	91.9	0.159	0.141	89.0	0.317	0.290	91.4
4		0.0793	0.0723	91.1	0.159	0.144	90.6	0.317	0.287	90.5
5		0.0793	0.0722	91.1	0.159	0.143	90.2	0.317	0.289	91.1
6		0.0793	0.0731	92.1	0.159	0.142	89.4	0.317	0.290	91.3
平均值			0.0726	91.5		0.142	89.8		0.288	90.9
標準偏差			0.00035			0.00095			0.00175	
變異係數			0.48%			0.67%			0.61%	

相當採樣體積 20 L

三種添加量之平均回收率 (或平均脫附效率) = 90.7%

分析變異係數 (CV<sub>a</sub>) = 0.59%

表 3 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 <sub>1</sub> (mg)	X <sub>2</sub> (mg)	X <sub>3</sub> (mg)	$\bar{X}$ (mg)	相對回收率(%)	SD (mg)	X <sub>1</sub> (mg)	X <sub>2</sub> (mg)	X <sub>3</sub> (mg)	$\bar{X}$ (mg)	相對回收率(%)	SD (mg)	
第 1 天	0.156	0.156	0.157	0.157	100	0.0007	0.157	0.157	0.156	0.157	100	0.0005	
第 7 天	0.149	0.150	0.151	0.150	95.8	0.0010	0.127	0.136	0.130	0.131	83.4	0.0042	
第 14 天	0.158	0.162	0.156	0.159	101.5	0.0031	0.131	0.134	0.134	0.132	84.7	0.0019	
第 21 天	0.146	0.145	0.150	0.147	93.9	0.0029	0.124	0.122	0.128	0.125	79.3	0.0032	
第 28 天	0.153	0.155	0.153	0.153	98.0	0.0010	0.119	0.110	0.122	0.117	74.6	0.0065	

1. 樣本添加量 ( $X_0$ ) = 0.159 mg，第 1 天測試回收率 ( $\bar{X}/X_0$ ) = 99.0%， $\geq 75\%$ 。

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本穩定儲存天數，若 28 天仍穩定，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。

表 4 分析方法可量化最低量測試

1. 預估可量化最低量

a. 容許濃度 (PEL)  $1 \text{ ppm} = 6.86 \text{ mg/m}^3$  ( $\text{mg/m}^3 = \text{ppm} \times \text{MW}/24.45$ )，其中 MW 為分析物的分子量。

b. 預估可量化最低量  $0.010 \text{ mg}$ ，以此預估可量化最低量為下表第 1 次測試量。

2. 確認分析方法可量化最低量

測試	測試量 (mg)	$X_1$ (mg)	$X_2$ (mg)	$X_3$ (mg)	$\bar{X}$ (mg)	SD (mg)	CV (%)	$ \bar{X} - X_0  / X_0$ (%)
1	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.000129	1.26	7.12

a. 樣本前處理最終溶液體積  $1 \text{ mL}$ 。

b. 測試樣本變異係數 (CV) 須  $\leq 7\%$ ，且測試平均值與添加量的差異 ( $|\bar{X} - X_0| / X_0$ ) 應  $\leq 20\%$ 。

c. 若測定結果變異係數  $\leq 7\%$ ，與配製值之差異  $\leq 20\%$ ，則以該檢量線最低濃度與溶劑體積之乘積為本方法之可量化最低量。

圖 1 採樣介質破出測試

1. 實驗條件

- a. 測試濃度  $2 \text{ ppm} = 13.7 \text{ mg/m}^3$  ( $\text{mg/m}^3 = \text{ppm} \times \text{MW}/24.45$ )，其中 MW 為分析物的分子量
- b. 最大採樣流率  $0.2 \text{ L/min}$
- c. 測試溫度  $30 \pm 3^\circ\text{C}$ ，相對濕度  $80 \pm 5\% \text{ RH}$ 。

2. 實驗結果

- a.  $C_{\text{in}}$ ：流入採樣介質樣品氣體或蒸氣濃度。
- b.  $C_{\text{out}}$ ：流出採樣介質樣品氣體或蒸氣濃度。
- c. 將  $C_{\text{out}}/C_{\text{in}}$  的比值對時間作圖。
- d. 當  $C_{\text{out}}/C_{\text{in}} = 0.05$  時，即為破出時間，而破出體積  $48 \text{ L} = \text{最大採樣流率 } 0.2 \text{ L/min} \times \text{破出時間 } 240 \text{ min}$ 。
- e. 最大採樣體積  $32 \text{ L} = 0.67 \times \text{破出體積 } 48.0 \text{ L}$ 。

