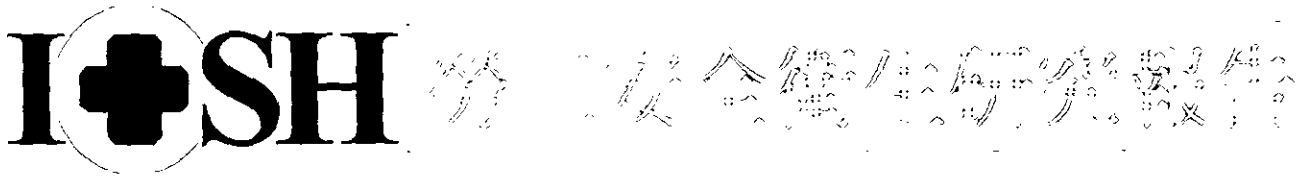




行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所委託研究報告



# 二硫化碳、1,3-丁二烯、苯乙烯及丙烯腈分析 方法驗證

Methods Validation for Compounds of Carbon Disulfide,  
1,3-Butadiene, Styrene and Acrylonitrile

行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所委託研究報告

# 二硫化碳、1,3-丁二烯、苯乙烯及丙烯腈 分析方法驗證

## Methods Validation for Compounds of Carbon Disulfide, 1,3-Butadiene, Styrene, Acrylonitrile

研究主持人：王文忻

計畫主辦單位：行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所

計畫研究單位：中國醫藥學院 職業安全與衛生學系

研究期間：中華民國八十八年九月二十七日至八十九年九月三十日

印製日期：中華民國八十九年十二月三十日

行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所  
中華民國八十九年十二月

## 摘 要

現行的 CS<sub>2</sub> 分析方法，主要是以活性碳管連接乾燥管進行採樣，分析時，以 1 mL 甲苯進行活性碳中的 CS<sub>2</sub> 脫附，使用氣相層析儀-火焰光度偵檢器(GC-FPD)進行檢測。現行 CS<sub>2</sub> 分析方法，在使用上有若干缺失，如：低濃度時之脫附效率偏低，脫附溶劑甲苯易造成分析人員之暴露與健康危害，脫附溶劑造成樣品的稀釋，檢量線線性範圍窄（約 10 倍範圍），採樣泵及連接管線配戴，會影響勞工的正常作業習慣，脫附溶劑具健康危害等。

由於被動式採樣器具有質量輕、體積小不需動力、不妨礙勞工作業習慣等優點，適合針對作業環境個人採樣，而熱脫附分析方法具有高靈敏性、無須前處理、無需使用溶劑及避免干擾、吸附劑可重複使用。因此本研究將驗證被動式採樣及熱脫附技術，以氣相層析儀/質譜儀(GC/MS)進行分析，建立分析條件，檢量線範圍(0.67 至 103.4 μg)，分析精密度測試。熱脫附方法係參考美國 EPA 之 TO-17 熱脫附方法，使用 Perkin-Elmer ATD-400 的自動熱脫附(ATD)設備。被動式採樣管中之吸附劑選擇，則參考英國 HSE(Health and Safety Executive) MDHS 80 建議之 Sphero carb 吸附劑。於動態標準氣體產生設備中測試採集效率及採樣分析方法之精密度及準確度。

ABS 製造業以丙烯腈、1,3-丁二烯、苯乙烯三種化合物為主要原料，需使用裱敷抗聚合物 TBC(4-tert-butyl catechol)之活性碳管，及 HP-FFAP 層析管柱執行此三種化合物同步分析；並特別針對注射器、偵檢器及管柱的溫度設定，做最佳化的探討。

關鍵詞：二硫化碳，熱脫附氣相層析質譜儀法，1,3-丁二烯，苯乙烯，丙烯腈

## Abstract

The current sampling and analysis method for carbon disulfide for Time Weighted Average (TWA) exposure assessment issued by both Labor of Council Affairs, Taiwan is using sampling method of charcoal tube connecting with active pump followed by solvent desorption and gas chromatography flame photometry detector analysis. There are several drawbacks in this methods, named a few, desorption efficiency decreasing at concentration below 0.25 mg/mL, sample dilution, narrow linear dynamic range, disturbing worker's operation routine, hazardous solvent consumption.

The passive sampling method is convenient to use with light weight sampler, no extra power required, and no interference on worker's operation. The passive sampling is highly accepted by worker in the workplace. The thermal desorption method is having advantage on no solvent consumption, no sample dilution, reusability of solid sorbent. The analysis method of thermal desorption interfaced with gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) analysis is desirably to validate. The USEPA TO-17 method and HSE (London) MDHS 80 are two methods employed, in that, the Perkin-Elmer ATD-400 (automatic thermal desorption) is used and Spherocharb is applied as a solid sorbent. The validation of passive sampling method is conducted in a dynamic standard gas generator system. The analytical conditions and calibration standards are established. The accuracy and precision of both sampling and analysis are evaluated.

1,3-butadiene, acrylonitrile and styrene are three major chemicals used in ABS production industry. The analysis of these coexisted compounds are a challenge to the laboratory. The TBC (4-tert-butyl catechol) coated charcoal is required for the sample collection in order to prevent polymerization of three compounds. The HP-FFAP is employed as the GC separation column. The optimum temperature condition for injector, oven and detector is studied in the separation system.

Key Words: Carbon disulfide, Thermal desorption interfaced gas chromatography mass spectrometry, 1,3-Butadiene, Styrene, Acrylonitrile.

# 目錄

摘要.....	i
Abstract .....	ii
目錄.....	iii
圖目錄.....	iv
表目錄.....	v
第一章 計畫概述.....	1
第一節 前言.....	1
第二節 目的.....	3
第三節 工作項目.....	4
第二章 方法與材料.....	5
第一節 研究設計.....	5
第二節 二硫化碳被動式採樣及熱脫附分析研究方法及步驟.....	6
第三節 二硫化碳溶劑脫附氣相層析質譜儀分析方法驗證.....	10
第四節 1,3-丁二烯分析方法驗證及 1,3-丁二烯、苯乙烯、丙烯腈同步分析 可行性探討.....	11
第三章 結果與討論.....	12
第一節 二硫化碳熱脫附及溶劑脫附氣相層析質譜儀檢量線製作.....	12
第二節 二硫化碳標準氣體產生器濃度確認測試.....	12
第三節 二硫化碳被動式採樣率及方法準確度與精密度驗證.....	13
第四節 二硫化碳溶劑脫附氣相層析質譜儀分析方法驗證結果.....	14
第五節 1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯三種化合物同步分析方法及 1,3-丁二烯脫附效率測試.....	15
第四章 結論與建議.....	17
誌謝.....	18
參考文獻.....	19
附錄一 OSHA 56 方法概要.....	39

# 圖目錄

圖一	採樣管結構圖.....	20
圖二	動態標準氣體產生裝置圖.....	21
圖三	二硫化碳熱脫附氣相層析質譜儀標準品圖譜.....	22
圖四	二硫化碳熱脫附氣相層析質譜儀檢量線圖.....	23
圖五	二硫化碳溶劑脫附氣相層析質譜儀標準品圖譜.....	24
圖六	二硫化碳溶劑脫附氣相層析質譜儀檢量線圖.....	25
圖七	1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯介質空白氣相層析圖譜.....	26
圖八	1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯標準品氣相層析圖譜.....	27
圖九	1,3-丁二烯氣相層析檢量線圖.....	28
圖十	丙烯腈氣相層析檢量線圖.....	29
圖十一	苯乙烯氣相層析檢量線圖.....	30

# 表目錄

表一	二硫化碳熱脫附及溶劑脫附之氣相層析質譜儀檢量線製作.....	31
表二	二硫化碳熱脫附分析準確度及精密度.....	31
表三	動態標準氣體產生系統主動式活性碳管採樣濃度確認.....	32
表四	不同溫度對二硫化碳被動式採樣及分析的影響.....	32
表五	不同溫、濕度之二硫化碳被動式採樣及分析結果.....	33
表六	不同採樣時數之採樣分析結果回收率.....	34
表七	溶劑脫附品管標準品分析.....	34
表八	二硫化碳溶劑脫附效率測試-氣相層析質譜儀分析方法 (濃度範圍 0.25-1.0 mg/樣品).....	35
表九	二硫化碳溶劑脫附效率測試-氣相層析質譜儀分析方法 (濃度範圍 0.0063-0.12 mg/樣品).....	36
表十	1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯檢量線製作.....	37
表十一	1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯品管樣品分析結果.....	37
表十二	1,3-丁二烯溶劑脫附效率測試.....	38

# 第一章 計畫概述

## 第一節 前言

二硫化碳 (Carbon disulfide、CS<sub>2</sub>)是許多工業需要使用的重要溶劑及原料之一，如嫘紫絲、玻璃紙、橡膠添加劑、四氯化碳製造等工業之重要原料，也是製造及使用 carbamate 農藥勞工的重要暴露有害物，人體經過長期性低濃度的暴露會導致神經系統、心臟血管系統和生殖系統病變，對人體健康具潛在危害<sup>(1)</sup>。CS<sub>2</sub>蒸氣主要由肺部進入人體，亦可經由皮膚吸收進入體內。屬於我國有機溶劑中毒預防規則中之第一種有機溶劑，對其製造、使用、管理及危害控制皆有嚴格規範。

二硫化碳是一種無色略帶甜味的液體，但是合成原料級之 CS<sub>2</sub>則是一種黃色具有臭味的液體，沸點在 760 mm Hg 下為 46.5 °C，在室溫下很容易揮發其蒸氣比空氣重 2.63 倍，因此，一旦洩漏易沉積於地面，而 CS<sub>2</sub>在空氣中之濃度為 1~50 %範圍時具有高度的燃燒和爆炸危險性，是一種危險性極高的化學物質。我國勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準中，二硫化碳的容許濃度為 10 ppm，並有皮膚吸收標示<sup>(2)</sup>。

二硫化碳之物理化學特性表

Synonym	Carbon Bisulfide, Carbon Bisulphide, Carbon Disulfide
Formula	CS <sub>2</sub>
Molecular Weight	76.13
Boiling Point	46.5 °C @760 mmHg
Melting Point	-110.8 °C
Density	1.263 g/cm <sup>3</sup> at 20 °C
Water Solubility	0.22g/100mL at 20 °C
Vapor Density	2.67 (air =1)
Flash Point	Below -30°C
Spontaneous Point	90°C
Explosive Limits	From 1 to 50 Vol. % in air
Vapor Pressure	360 mmHg at 25°C

註：空氣中濃度以 ppm 表示，1mg/L = 321ppm；1 ppm = 3.12 mg/m<sup>3</sup>



現行的 CS<sub>2</sub> 分析方法，主要是以活性碳管連接乾燥管進行採樣，如 NIOSH 1600<sup>(3)</sup> 方法，及我國勞委會標準分析參考方法<sup>(4)</sup>，皆使用 100 mg/50 mg 椰子殼活性碳管，以 20-mm 鐵氟龍管連接 250 mg 硫酸鈉乾燥管，採樣流率為 0.01-0.2 L/min，樣本運送時，以活性碳管連接乾燥管一起運送。分析時，以 1 mL 甲苯進行活性碳中的 CS<sub>2</sub> 脫附，使用氣相層析儀-火焰光度偵檢器(GC-FPD)進行檢測。NIOSH 方法之檢量線範圍為 0.05 ~ 0.5 mg/mL。現行 CS<sub>2</sub> 分析方法，經多年之現場與實驗室檢測，在使用上發現若干缺失，亟需改進：

1. 活性碳對二硫化碳之吸附力極強，導致低濃度時之脫附效率偏低。
2. 脫附溶劑甲苯係神經毒害物質，易造成分析人員之暴露與健康危害。
3. 使用溶劑脫附時，脫附溶劑造成樣品的稀釋，使得真正注入氣相層析儀進行分析之注射量僅為實際樣品量之 1/1000，對於低暴露濃度的分析，易發生靈敏度不足的情形。
4. GC-FPD 偵檢器之感應非線性關係，且檢量線線性範圍窄（約 10 倍範圍），而由現場勞工之暴露濃度差異高達數十倍的情形，對於高濃度樣品的分析則必需要大幅稀釋，不僅增加分析步驟，更易導致極大的稀釋誤差，影響分析結果的準確度。
5. 現行採樣方法，需於活性碳管前加裝乾燥管，以避免溼度之影響，導致採樣與分析成本的增加。
6. 現行個人採樣需使用採樣泵及連接管線，採樣泵具有重量及體積，組裝而成的採樣設備，會影響勞工的正常作業習慣，使得勞工配戴意願降低，對作業環境測定的執行，有時會遇到配合度不良的情形，影響測定的執行。

為改善現行之活性碳溶劑脫附方法，將採用氣相層析儀/質譜儀(GC/MS)進行分析，建立較寬廣之檢量線線性範圍，增加分析之便捷性。又鑑於被動式採樣器具有質量輕、體積小不需動力、不妨礙勞工作業習慣等優點，適合針對作業環境個人採樣，而熱脫附分析方法具有高靈敏性、無須前處理、無需使用溶劑及避免干擾、且可重複使用。因此本研究將驗證被動式採樣及熱脫附技術，並以氣相層析儀/質譜儀(GC/MS)進行分析。熱脫附方法係參考美國 EPA 之 TO-17<sup>(5)</sup> 熱脫附方法，使用 Perkin-Elmer ATD-400 的自動熱脫附(ATD)技術，將吸附在採集介質上的化合物脫附下來後，立即直接自動導入氣相層

析質譜儀進行定性及定量分析，針對空氣中的有機物檢測，為近年來普遍被使用的分析技術。可避免溶劑脫附分析時的缺點。被動式採樣管中之吸附劑選擇，則參考英國 HSE(Health and Safety Executive) MDHS 80<sup>(6)</sup>建議之吸附力較弱的 Spherocarb 吸附劑，使得 CS<sub>2</sub> 易於脫附，免除脫附時可能的不良影響。

ABS 製造業以丙烯腈、1,3-丁二烯、苯乙烯三種化合物為主要原料，作業勞工暴露於此三種化合物的機會甚高，相關分析方法中缺乏針對作業現場中共存之 ABS 三種化合物的採樣與同步分析的標準方法，由於丙烯腈、1,3-丁二烯、苯乙烯三種化合物同時存在下，極易發生聚合現象，必需使用裱敷抗聚合物 TBC(4-tert-butyl catechol)之活性碳管，本研究的另一目的就是於裱敷抗聚合物 TBC 之活性碳管，執行此三種化合物同步分析的可行性探討；並特別針對 1,3-丁二烯的分析方法，參考美國 OSHA 56 方法進行驗證，由於該方法中注射器、偵檢器及管柱的溫度設定，尚有改善的空間，故本研究將主要針對測試之各項溫度條件，做最佳化的探討。

## 第二節 目的

本研究計畫之目的分列如下：

- 一、進行二硫化碳熱脫附/氣相層析質譜儀分析條件測試：建立檢量線，評估分析精密度，檢測空白採樣管背景值。
- 二、二硫化碳被動式採樣評估：於實驗室以動態方式產生標準氣體，驗證 Spherocarb 不銹鋼採樣管加上擴散蓋後，其二硫化碳之被動式採樣率及方法準確度與精密度。評估 Spherocarb 熱脫附管之被動式採樣率。評估方法準確度與精密度。
- 三、二硫化碳溶劑脫附氣相層析質譜儀分析方法驗證：添加二硫化碳於活性碳管(100/50 mg)以 1 mL 甲苯脫附，以氣相層析質譜儀進行測試。並測試採樣管之脫附效率。
- 四、1,3-丁二烯分析方法驗證：參考美國 OSHA 56 方法。以活性碳管(100/50 mg 裱敷抗聚合物 TBC)進行 1,3-丁二烯分析方法驗證。建立最佳氣相層析分析條件、及脫附效率。並檢測 TBC 活性碳之背景值。另測試 1,3-丁二烯、苯乙烯及丙烯腈於裱敷 TBC 活性碳管同步分析之可行性。

### 第三節 工作項目

本研究工作内容分二部分進行，分述如下：

#### 一、二硫化碳熱脫附分析技術建立

(一)建立熱脫附連接氣相層析質譜儀方法，進行二硫化碳測試的分析條件，包含檢量線建立，分析精密度評估。

(二)二硫化碳被動式採樣評估，於實驗室內以動態方式產生標準氣體，進行被動式採樣，同時與主動式採樣比對。評估採樣率及方法精密度與準確度。

(三)二硫化碳溶劑脫附氣相層析質譜儀分析方法驗證，於活性碳管中添加已知量的二硫化碳，以甲苯進行脫附後，以氣相層析質譜儀進行分析，進行回收率，分析精密度及準確度評估，脫附效率評估。

#### 二、1,3-丁二烯方法驗證及 1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯三種物質同步分析可行性探討

(一)參考美國 OSHA 56 方法，進行活性碳管(100/50 mg 裱敷抗聚合物 TBC)之 1,3-丁二烯方法驗證，進行測試條件確認，及脫附效率測試。

(二)進行 1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯三種物質同步分析可行性探討。

## 第二章 方法與材料

### 第一節 研究設計

本研究將分成二部分分別進行，第一部分係針對二硫化碳進行被動式熱脫附氣相層析質譜儀採樣分析方法測試及評估，以及二硫化碳溶劑熱脫附氣相層析質譜儀分析方法驗證；第二部分則是針對 1,3-丁二烯分析方法驗證，及 1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯同步分析可行性探討。

第一部分：二硫化碳係針對被動式採樣器進行採集效率評估，並進行熱脫附氣相層析質譜儀分析方法建立，包含：1)採集介質的選擇，填充量，填充均勻度等的確定；2)組裝動態標準氣體產生裝置，以活性碳管主動式採樣，溶劑熱脫附方法確認濃度；3)建立熱脫附氣相層析質譜儀分析方法，建立檢量線及品管標準品測試；4)驗證被動式採樣率及方法準確度與精密度：利用 30 °C、80 % 相對濕度、一倍容許濃度之標準氣體，評估熱脫附管之被動式採樣率，分別測試 1、4、8 及 12 小時之採樣率，並同時探討溫、濕度對採樣分析結果的影響。本項工作係探討被動式採樣，及熱脫附氣相層析質譜儀分析方法之可行性。

另針對二硫化碳進行溶劑熱脫附氣相層析質譜儀分析方法驗證：添加二硫化碳於活性碳管(100/50 mg)以 1 mL 甲苯熱脫附，測試濃度為 0.25、0.5 及 1.0 mg/採樣管，；另測試 0.006、0.013、0.025、0.05、0.10 mg/採樣管之熱脫附效率。

第二部分：針對 1,3-丁二烯分析方法驗證及 1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯同步分析可行性探討。在 1,3-丁二烯分析方法驗證方面，係參考美國 OSHA 56 方法，以活性碳管(SKC 226-73, 100/50 mg 裱敷抗聚合物 TBC)進行 1,3-丁二烯分析方法之各項溫度及氣體流率的最佳化測試，以建立最佳氣相層析分析條件，並檢測 TBC 活性碳之背景值。另測試 1,3-丁二烯、丙烯腈及苯乙烯於裱敷 TBC 活性碳管同步分析之可行性。

## 第二節 二硫化碳被動式採樣及熱脫附分析研究方法及步驟

### 一、二硫化碳之被動式採樣管

(一)使用 Perkin-Elmer 自動熱脫附系統 ATD-400 (Automatic Thermal Desorption)之脫附管(6 mm OD, 5 mm ID, 90 mm 長之不銹鋼管)，直接作為被動式採樣管，參見圖一。參考英國 MDHS 80<sup>(6)</sup>方法所建議之 Spherocarb 作為固體吸附劑，Spherocarb 為多孔性聚合物，60-80 mesh，孔徑 13 Å。每支採樣管內填充  $200.0 \pm 0.2$  mg Spherocarb，並利用相同背壓調整固體吸附劑填充的均勻性，前端以不銹鋼網，後端以玻璃棉及不銹鋼彈簧，將固體吸附劑固定位，採樣時，於樣品進口端加一擴散蓋進行樣品採集。

(二)採樣管於使用前於 300 °C 及 50 mL/min 氮氣(99.9995 %)流通下，進行調態 4 小時後，再使用。

### 二、二硫化碳熱脫附氣相層析質譜儀分析方法建立

#### (一)儀器分析條件設定

使用 Perkin-Elmer 自動熱脫附系統(ATD-400)，及 Perkin-Elmer Auto-system, Q-Mass 910 氣相層析質譜儀，進行分析。使用之分離管柱為 J&W DB-1 Capillary column，60 m × 0.25 mm，膜厚 1.0 μm。熱脫附係使用二段式分流程式，分別於冷凝前及冷凝後執行二次分流，分流比為 1 : 65。樣本進量比計算公式為：

熱脫附樣本進量比 =

$$\frac{\left( \text{column flow} \times \text{desorb flow} \right)}{\left( \text{outlet} + \text{column flow} \right) \times \left( \text{desorb} + \text{inlet flow} \right)} \dots\dots\dots(1)$$

熱脫附設備條件設定如下：

條 件	參 數	條 件	參 數
Carrier gas	99.9995 % He	Purge gas	Air
Oven Temp	300 °C	Column Flow	1.20 mL/min
Desorb Temp	300 °C	In Split	Yes
Desorb Flow	20 mL/min	In Split Flow	20 mL/min
Desorb Time	5 min	Outlet split	Yes
Valve Temp	185 °C	Out Split Flow	30mL/min
Trap Fast	Yes	Recycle	No
Cycle Time	20 min	Min PSI	25 PSI
Trap Low	5 °C	Line Temp	190 °C
Trap High	300 °C	Split ratio	65 : 1
Trap Hold	5 min		

氣相層析質譜儀分析條件設定如下：

條 件	參 數
Injector temp	185 °C
Carrier gas	99.9995 % He
Carrier gas flow rate	1.196 mL/min
Oven temp	120 °C ( hold 3 min ) 35 °C/min 120 °C → 200 °C 200 °C ( hold 4 min )
Ion source temp	200 °C
Ionization voltage	70 eV
Electron multiplier voltage	1180
Scan range	45-200 amu
Scan period	10 point/amu
Threshold limit	13
Filament delay (sec)	290

## (二)檢量線建立

1. 於採樣袋中配製檢量線標準品，先將採樣帶清洗乾淨，並採取氣體於層析質譜儀中分析，確認無待測物。
2. 將適當體積之零級空氣灌入採樣袋中，以注射針注入適當量之 CS<sub>2</sub> 標準品，置入 40 °C 烘箱中 20 分鐘，使其徹底蒸發，取出於室溫中

平衡。

- 3.以經校正之採樣泵，抽取定體積的  $\text{CS}_2$  標準氣體於熱脫附管中，配製濃度範圍涵括 0.1PEL 至 2PEL 採樣六小時之樣本量，至少六個不同濃度之檢量線，其中三個濃度進行三重複，評估分析精密度，並檢測空白採樣管背景值。

### (三)標準品配製

- 1.被動式採樣評估之各項測試環境條件，於標準氣體產生裝置上，依所設定的條件測試。

### (四)品管標準品測試

- 1.於執行各項檢測過程中，每分析十個樣本，即分析一個品管標準品，誤差應在 $\pm 15\%$ 以內。對  $1\ \mu\text{g}$  以下的量，誤差不得超過 $\pm 20\%$ 。

## 三、二硫化碳動態標準氣體產生裝置

### (一)動態標準氣體產生裝置組裝

動態標準氣體組裝之各單元選擇以不與分析污染物產生反應之材質，管線以惰性軟管 (Tygon tube) 及鐵氟龍管，暴露腔空間為玻璃材質所製，如圖二，以零級空氣接上標準氣體產生器流通後，以肥皂液檢視管線迴路系統間是否有漏氣現象。動態標準氣體產生器於正式進行採樣前，以直讀式儀器測試污染物 ( $\text{CS}_2$ ) 於暴露腔中電子伏特訊號。正式採樣必須從開始注射  $\text{CS}_2$  後 30min 至達穩定平衡態，才開始進行採樣。

### (二)動態標準氣體裝置校正及濃度確認

- 1.於動態標準氣體產生系統，分別於溫度為  $30^\circ\text{C}$  及  $40^\circ\text{C}$ ，相對濕度為 30 % 及 60 %，標準氣體理論值為  $61.45\ \text{mg}/\text{m}^3$  環境中，進行主動式活性炭管未加裝乾燥管之採樣，並進行溶劑脫附氣相層析質譜儀分析，確認其濃度。本項濃度確認過程，實際上包含採樣及分析二種步驟之精密度及準確度。
2. 於實驗室動態標準氣體產生裝置，將標準氣體導入暴露腔，驗證 Spherocarb 不銹鋼採樣管加上擴散蓋後，其二硫化碳之被動式採樣之方法準確度與精密度。測試三種不同溫度分別為  $25^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ 、相對濕度於  $20 \pm 2\%$ 、濃度為相當 2 倍作業環境空氣中有害物容許

濃度(62.82 mg/m<sup>3</sup>)之標準氣體，評估 Spherocarb 熱脫附管之被動式採樣及分析之準確度與精密度，以被動式之測試值與理論值比對之回收率評估準確度，以標準偏差評估精密度。本研究的重點為探討溫度對被動式採樣的影響。

3.於動態標準氣體產生系統，分別於溫度為 30℃及 40℃，相對濕度為 30%、60% 及 80%，相當於二倍容許濃度之標準氣體環境中，進行被動式採樣，採樣時間為四小時，以評估不同溫度及濕度環境中，對二硫化碳之被動式採樣及分析的影響。

#### 四、被動式採樣率及方法準確度與精密度驗證

##### (一)被動式採樣率

參考 HSE 之 MDSH 80<sup>(6)</sup>方法中，說明若風速為 0.01m/秒以上，其採樣率為 2.6 ng ppm<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>。其計算公式：

$$CS_2, \mu g = [2.6 \text{ ng ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \times \text{空氣中濃度 (ppm)} \times \text{時間(分)}] / 1000 \dots (2)$$

本研究中，風速達 0.01m/秒以上者，採樣率即依 2.6 ng ppm<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> 計算，方法準確度及精密度的計算，則將測試值與理論值比較計算之。

1.以溫度 30℃、相對濕度 80%、空氣中濃度相當於 1 倍容許濃度，分別採樣 1、4、8、12 小時之數據來評估方法準確度與精密度，各次測試樣本數為 5。本項測試之暴露腔中氣體流動速率依計算而得，為  $1.47 \times 10^{-2}$  m/sec，符合 HSE 之 MDHS 80<sup>(6)</sup>方法中二硫化碳採集率 = 2.6 ng ppm<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> 之空氣流率至少為 0.01m/sec 規範。本測試結果之準確度計算，係以採樣分析後之結果以採樣率 = 2.6 ng ppm<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> 計算後之測試濃度，與理論值比對，亦即準確度 = (測試值/理論值) × 100%；精密度則以變異數表示，精密度 = (標準偏差/平均準確度) × 100%。採樣率則依下列公式計算：

$$\text{採樣率 (ng ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}) = [\text{分析所得 } CS_2 \text{ 之量}(\mu g) \times 1000] \div [\text{暴露腔中濃度 (ppm)} \times \text{採樣時間 (min)}]$$

2.於溫度為 30℃及 40℃，相對濕度為 30%、60% 及 80%，相當於二倍容許濃度之標準氣體環境中，進行被動式採樣，採樣時間為四小時，以評估採樣分析結果之精密度與準確度。



### 第三節 二硫化碳溶劑脫附氣相層析質譜儀分析方法驗證

#### 一、二硫化碳溶劑脫附氣相層析質譜儀分析條件建立

##### (一)儀器分析條件設定

使用 Perkin-Elmer Autosystem, Q-Mass 910 氣相層析質譜儀，進行分析。使用分離管柱為 J&W DB-1 Capillary column 60 m × 0.25 mm，膜厚 1.0 μm。分析條件列如下：

氣相層析質譜儀溶劑脫附分析條件設定：

儀器分析條件	參數
Injection amount	1 μL
Injector temp	120 °C
Detector temp	200 °C
Carrier gas	99.9995 % He
Carrier gas flow rate	1.20 mL/min
Oven temp	80 °C (hold 1 min) 10 °C/min 80 °C → 120 °C 120 °C (hold 5 min)
Split vent	20 mL/min
Split ratio	20 : 1
Ion source temp	200 °C
Ionization voltage	70 eV
Electron multiplier voltage	1100
Scan range	45-200 amu
Scan period	10 point/amu
Threshold limit	13

(二)溶劑脫附品管標準品分析，分別添加 0.574、1.14、1.70 mg/樣品之標準品於活性碳管中，以 1 mL 甲苯為脫附劑，進行品管標準品之分析，每一濃度樣品數為 18。

(三)溶劑脫附效率測試，分別添加 0.253、0.505、1.263 mg/樣品之標準品於活性碳管中，以 1 mL 甲苯為脫附劑，進行脫附效率測試，每一濃度之樣品數為 6。

(四)較低濃度樣品之溶劑脫附效率測試，分別添加 0.006315、0.01263、0.02526、0.05052、0.1263 mg 之標準品於活性碳管中，以 1 mL 甲苯為脫附劑，進行脫附效率測試，每一濃度之樣品數為 3。

#### 第四節 1,3-丁二烯分析方法驗證及 1,3-丁二烯、苯乙烯、丙烯腈同步分析可行性探討

##### 一、1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯氣相層析火燄離子偵檢器分析條件建立

使用儀器為 Perkin-Elmer AutoSystem XL 氣相層析儀，分離管柱為 50 m × 0.22 mm ID HP-FFAP crosslinked 0.33 μm 膜厚。層析管柱升溫程式：起始溫度為 35 °C 維持 1min，以升溫速率 10°C/min，升溫至 40 °C 維持 1 min，再以升溫速率 35°C/min，至 150°C 維持 3min。偵測器溫度 180°C，注射器溫度 180°C，載流氣體為氮氣，氮氣流量為 0.8 mL/min，空氣流量 450 mL/min，氫氣流量 45 mL/min；樣本注入量為 4.0 μL，分流比為 35:1。此分析條件可同時分離 1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯等三種化合物，並可與背景基質干擾物完全分離，介質空白分析圖譜見圖七；三種標準品分析圖譜見圖八。

二、使用裱敷 TBC 之活性碳管為採集介質(SKC 226-73, Lot No. 1039)，以 1 mL 二硫化碳為脫附溶劑。

三、進行 1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯同步分析之標準品測試，計算準確度，及標準偏差。

五、測試 1,3-丁二烯於 TBC 活性碳管之脫附效率，添加之脫附效率測試濃度為 22.13、44.20、及 88.54 μg/樣品，各樣品數為 6。將三種濃度之標準品，分別添加於裱敷 TBC 之活性碳管中，同時製備 3 支介質空白，密封之，置入 4 °C 冰箱中保存，第二天進行脫附效率測試。

## 第三章 結果與討論

### 第一節 二硫化碳熱脫附及溶劑脫附氣相層析質譜儀檢量線製作

- 一、二硫化碳熱脫附氣相層析質譜儀檢量線濃度範圍為 0.69 ~103.4  $\mu\text{g}$ ，標準品層析質譜圖如圖三，檢量線圖如圖四，檢量線測試結果如表一，線性相關係數  $r = 0.999$ ，RPD 範圍為 2 ~ 16 %；溶劑脫附氣相層析質譜儀濃度範圍為 0.115 ~ 1.92  $\text{mg/mL}$ ，標準品層析質譜圖如圖五，檢量線圖如圖六，檢量線測試結果如表一，線性相關係數  $r = 0.998$ ，RPD 範圍為 2 ~ 8 %。
- 二、熱脫附分析準確度及精密度，分別添加 8.85、8.73、26.2、26.6、43.6、44.2  $\mu\text{g}$  之內部查核標準品於熱脫附管中，進行分析精密度評估，每一濃度樣品數為 3。空白採樣管之背景值低於儀器設定閾值。結果如表二二硫化碳熱脫附分析準確度及精密度。本結果顯示在檢量線濃度範圍內，準確度範圍在 90 至 102 % 之間，總平均準確度為  $96.0 \pm 3.9\%$ 。顯示熱脫附分析技術的精密度與準確度可達分析的要求。

### 第二節 二硫化碳標準氣體產生器濃度確認測試

- 一、於動態標準氣體產生系統，進行主動式活性碳管採樣，以溶劑脫附氣相層析質譜分析，確認系統中之濃度。總平均濃度為  $59.0 \pm 7.6 \text{ mg/m}^3$ ，總平均準確度為 96 %。顯示實際標準氣體產生環境中濃度，與理論計算濃度誤差在 10 % 內，表示系統校正、及穩定性誤差在容許範圍內。結果如表三 動態標準氣體產生系統主動式活性碳管採樣濃度確認。於本項濃度確認過程，實際上包含採樣及分析二種步驟之精密度及準確度，由表三之結果顯示實際標準氣體產生環境中濃度，與理論計算濃度誤差在 10 % 內，表示系統校正、及穩定性誤差在容許範圍內。以 30 及 40  $^{\circ}\text{C}$  二種溫度環境之結果顯示，40  $^{\circ}\text{C}$  的確認值較佳，此因二硫化碳的沸點為 46  $^{\circ}\text{C}$ ，可能在 30  $^{\circ}\text{C}$  時，二硫化碳揮發不完全之故。

由表三之主動式採樣結果顯示，不同溫、濕度之濃度確認結果間，於 95% 可信度 ( $\alpha = 0.05$ )，經 t-test 之 p 值皆小於 0.05，具有統計上之差異，亦即濃度確認步驟中已摻有誤差在內。濕度對採樣分析結果有影響，以相

同溫度，不同濕度結果顯示，相對濕度為 60 % 之結果皆較 30 % 為低，顯示濕度對於二硫化碳以活性碳採樣分析結果，會有偏低的現象。

- 二、探討溫度對被動式採樣及分析的影響：於相對濕度為  $20 \pm 2\%$ 、濃度為  $62.82 \text{ mg/m}^3$  (相當於 2 PEL) 之標準氣體環境中，探討 25、30、40 °C 三種溫度之被動式採樣及分析之準確度與精密度，以被動式之測試值與理論值比對。結果如表四不同溫度對二硫化碳被動式採樣及分析的影響，於溫度為 25 °C 時，測試回收率為 84.8 %，平均採樣率為  $2.20 \pm 0.20 \text{ ng ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ；而於 30 及 40 °C 時，回收率達 91.4 至 100.4 % 之間，其平均採樣率分別為  $2.40 \pm 0.25 \text{ ng ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  及  $2.60 \pm 0.04 \text{ ng ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ，本項只針對溫度對被動式採樣分析的影響，其結果顯示於 25 °C 時，由於暴露腔內風速未達本方法的最低風速，影響擴散吸附效率，造成吸附效率降低，因而導致回收率偏低，本結果與表三之主動式濃度確認有一致的趨勢。因此，本研究之後續被動式採樣分析之測試條件皆以 30 °C 以上之溫度為測試環境，此與二硫化碳現場環境之溫度較接近，以使結果應用方面較具實用性。
- 三、探討溫濕度對動式採樣及分析的影響：於 30 °C、40 °C 時，及相對濕度為 30 %、60 %、80 % 時，不同溫濕度的組合情況時，對二硫化碳的被動式採樣分析結果的影響。結果如表五不同溫、濕度之二硫化碳被動式採樣及分析結果，於 30 °C、30 % RH 時之回收率較低，為 88.5%，其餘之溫濕度不同組合之採樣分析結果，皆高達 104 %，顯示 30 ~ 40 °C 之溫度，及 60 ~ 80 % 之相對濕度，對被動式採樣及熱脫附分析，有極佳的回收率。此溫濕度環境狀況，與二硫化碳作業現場狀況極相近，可預見本研究之針對二硫化碳之被動式採樣配合熱脫附分析，對現場作業環境的測定必具有良好的實用性。

### 第三節 二硫化碳被動式採樣率及方法準確度與精密度驗證

- 一、以溫度 30°C、相對濕度 80%、濃度為  $30.57 \text{ mg/m}^3$ ，分別採樣 1、4、8、12 小時，採樣環境中風速達 HSE 之 MDHS 80<sup>(6)</sup> 建議之最低風速  $1.47 \times 10^{-2} \text{ m/sec}$ ，各次測試樣本數為 5。測試結果如表六不同採樣時數之採樣分析結果回收率。由結果顯示，採樣時間為 1 至 8 小時之間時，採樣分析之平

均準確度為 90.7 至 115.7 % 之間；而於採樣 12 小時之結果，則分析之平均準確度只有 62.5 %，可能是因採樣時間過長，二硫化碳自行脫附現象，導致吸附劑的吸附效率降低，此與 HSE 之 MDHS 80<sup>(6)</sup> 方法中最佳的採樣時間為 4 至 8 小時的建議相符。於採樣時間為 1、4、8、12 小時之平均採樣率，分別為  $2.36 \pm 10.8$ 、 $3.01 \pm 0.48$ 、 $2.89 \pm 0.39$ 、 $1.62 \pm 0.33$   $\text{ng ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ ，總平均採樣率為  $2.47 \text{ ng ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ 。

- 二、於溫度為 30 °C 及 40 °C，相對濕度為 30 %、60 % 及 80 %，相當於二倍容許濃度之標準氣體環境中，進行被動式採樣，採樣時間為四小時，重覆測試樣本數為 6，以評估採樣分析結果之精密度與準確度。以回收率表示準確度，以變異數表示精密度，變異數的計算係以各重覆測試之標準偏差除以測試平均值之百分比而得，由表五之結果顯示除 30 °C、30 % 相對濕度時之回收率為 88.5 %，相對較低外，其餘的溫、濕度組合條件下，回收率為 104 % 左右，變異數在 10 % 以下。

#### 第四節 二硫化碳溶劑脫附氣相層析質譜儀分析方法驗證結果

- 一、溶劑脫附品管標準品分析，分別添加 0.574、1.14、1.70 mg 之內部稽核標準品於活性碳管中，進行準確度分析，每一濃度樣品數為 9。結果如表七溶劑脫附品管標準品分析。本項分析之準確度在 97 至 102 % 之間，符合品保規範。
- 二、添加二硫化碳於活性碳管以 1 mL 甲苯脫附，測試濃度為 0.253、0.505 及 1.263 mg/採樣管，樣品數各為 6。三種濃度之脫附效率分別為  $92.8 \pm 9.0$ 、 $98.1 \pm 4.3$ 、 $95.1 \pm 4.2$ ，總平均脫附效率為  $95.3 \pm 2.7$  (SD) %，測試結果參見表八。NIOSH 1600 方法中所提供的評估數據，於 0.28 至 1.12 mg/樣品之平均脫附效率為 0.86，本研究結果的平均脫附效率比 NIOSH 1600 方法高約 9%。

另測試 0.0063、0.01263、0.02526、0.05052、0.1263 mg/採樣管之脫附效率，樣品數各為 3。本項脫附效率顯示，變異性較大，各濃度的脫附效率最高為 51.2 %，總平均脫附效率為  $29.9 \pm 13.5$  (SD) %，可能因濃度較低，活性碳稍許的吸附所致，測試結果參見表九。

## 第五節 1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯三種化合物同步分析方法及 1,3-丁二烯脫附效率測試

- 一、1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯氣相層析火燄離子偵檢器檢量線製作，三種分析對象物標準溶液共配製 8 種濃度，配製檢量線濃度範圍分別為 1,3-丁二烯 0.0332 mg/mL 至 0.0914 mg/mL，線性相關係數  $r = 0.9975$ ，檢量線圖如圖九；丙烯腈 0.00322 mg/mL 至 0.0742 mg/mL，線性相關係數  $r = 0.9989$ ，檢量線圖如圖十；苯乙烯 0.3624 mg/mL 至 8.236 mg/mL，線性相關係數  $r = 0.9994$ ，檢量線圖如圖十一。檢量線範圍、線性迴歸式、相關係數  $r$  等，列如表十，1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯檢量線製作。
- 二、三種混存物質之介質空白氣相層析圖譜如圖七，於 1,3-丁二烯之前有一極接近之小坡峰，但仍可分離，不致干擾待測物的定量；三種混存物質之標準品氣相層析圖譜如圖八。
- 三、以二硫化碳為脫附溶劑，進行 1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯等三種分析對象物的同步分離，並進行 1,3-丁二烯之 3 點濃度脫附效率測試，結果顯示，三種對象物質於設定之分條件下，可完全分離，不受來自背景的干擾，層析圖譜參見圖八。品管樣本分析結果，參見表十一 1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯品管樣本分析結果。由內部稽核標準品測試結果顯示，1,3-丁二烯平均準確度為  $107 \pm 5$ ；丙烯腈平均準確度為  $98.0 \pm 4.2$ ；苯乙烯平均準確度為  $95.4 \pm 2.0$ 。都可達品管標準。於所設定的分析條件下，針對 1,3-丁二烯、丙烯腈、與苯乙烯三種在 ABS 作業現場中常用的的化合物，只需使用裱敷 TBC 之活性碳採集介質，在本研究中未發現有聚合的現象，在所設定的分析條件下，可同時分離三種物質，且不受背景基質的影響。
- 四、1,3-丁二烯溶劑脫附效率測試結果  
1,3-丁二烯之脫附效率測試所添加之濃度分別為 22.13、44.20、及 88.54  $\mu\text{g}/\text{樣品}$ ，各樣品數為 6。三種濃度的脫附效率分別為  $101.0 \pm 6.6$ 、 $98.5 \pm 6.1$ 、 $98.4 \pm 1.9$ ，三種濃度之平均脫附效率為  $99.3 \pm 1.5\%$ ，變異數(CV)為 0.015，如表十二 1,3-丁二烯溶劑脫附效率測試。裱敷 TBC 活性碳之背景值介質空白，樣品數為 3，測定結果顯示，背景值不影響三種物質的測定。

本研究分析條件的設定，可避免背景值的干擾，但是標準品配製過程必須極謹慎，由於 1,3-丁二烯是氣體，配製溶於液體之二硫化碳中，極易漏失，所以使用的配製器皿需注意冷凍及密封。

又自行測試經 4 °C 冷藏儲存 21 天後之平均脫附效率為  $56.8 \pm 3.1\%$ ，變異數(CV)為 0.054 %。顯示有效保存期限無法持續至 21 天。

## 第四章 結論與建議

- 一、以被動式方式採樣並以熱脫附氣相層析質譜儀進行作業環境空氣中二硫化碳的採樣及分析，具有實際可行性，不僅具經濟效益，且可免除有機溶劑的使用，使用被動式採樣方法，具輕便性，勞工及採樣人員的接受度都會提高，而且對低濃度時，執行長時間的監測，所得樣品於分析時，不會有脫附效率降低的情形，但先決條件是作業現場的空氣流動表面風速需大於 0.01 m/sec，於足夠的表面風速下，二硫化碳的擴散效率較佳，被動式採樣管的吸附效率可達理論值，使測定結果數據能正確表示現場濃度狀況，亦與現行公告方法使用主動式採樣及溶劑脫附分析方法之結果間具有可比較性。
- 二、由本研究結果顯示，二硫化碳作業現場溫度在 30~40 °C、相對濕度在 60 ~ 80%之間，不影響被動式採樣及熱脫附分析結果的精密度及準確度。此項優點，更可考慮以被動式採樣取代主動式採樣的可行性，不僅採樣分析步驟可簡化，亦更具經濟效益，可免除乾燥管的使用。而熱脫附管所使用的吸附劑，具有重覆使用的優點，對於採樣分析的成本可實質降低。
- 三、二硫化碳溶劑脫附法，於濃度低於 0.25 mg/樣品時，脫附效率大幅降低，於執行現場採樣時，應注意採集之樣品量應足夠。本研究中於濃度為之 0.253、0.505、1.263 mg/樣品之平均脫附效率為 95.3 %；相較於 NIOSH 方法所提供之評估數據於 0.28 至 1.12 mg/樣品之平均脫附效率為 86 %。本研究之脫附效率比 NIOSH 方法中之脫附效率高約 9 %。但對於低於 0.253 mg/樣品的樣本濃度時，脫附效率則大幅降低，且變異性極大。對於低濃度樣品的脫附效率，缺乏相關參考文獻。
- 四、1,3-丁二烯的分析條件試驗，顯示溫度條件注射器與偵測器皆為 180 °C，管柱最高溫度為 150 °C，皆在合理的情況。同時，在此相同條件下，可同時分析 1,3-丁二烯、丙烯腈、與苯乙烯三種在 ABS 作業現場中常用的的化合物，介質背景在本研究之條件，不會干擾待測物的分析，主要重點是在於管柱起始溫度的設定、維持定溫的時間、及升溫程式的設定等條件需適當。採樣後應儘速完成分析，三種混存物的樣品保存有效期限，本研究於 5 日內完成分析者，皆可符合品保規範。較長時間的保存期限未探討，但由保存 21 日的樣品分析結果顯示，回收率降至 56 %左右。

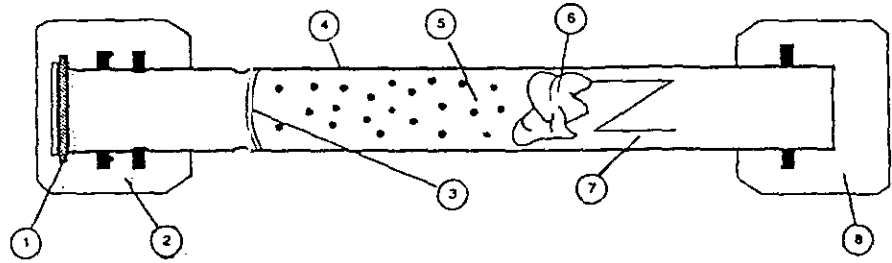


## 誌謝

本研究計畫係委託中國醫藥學院王文忻副教授研究，謹此敬表謝忱。

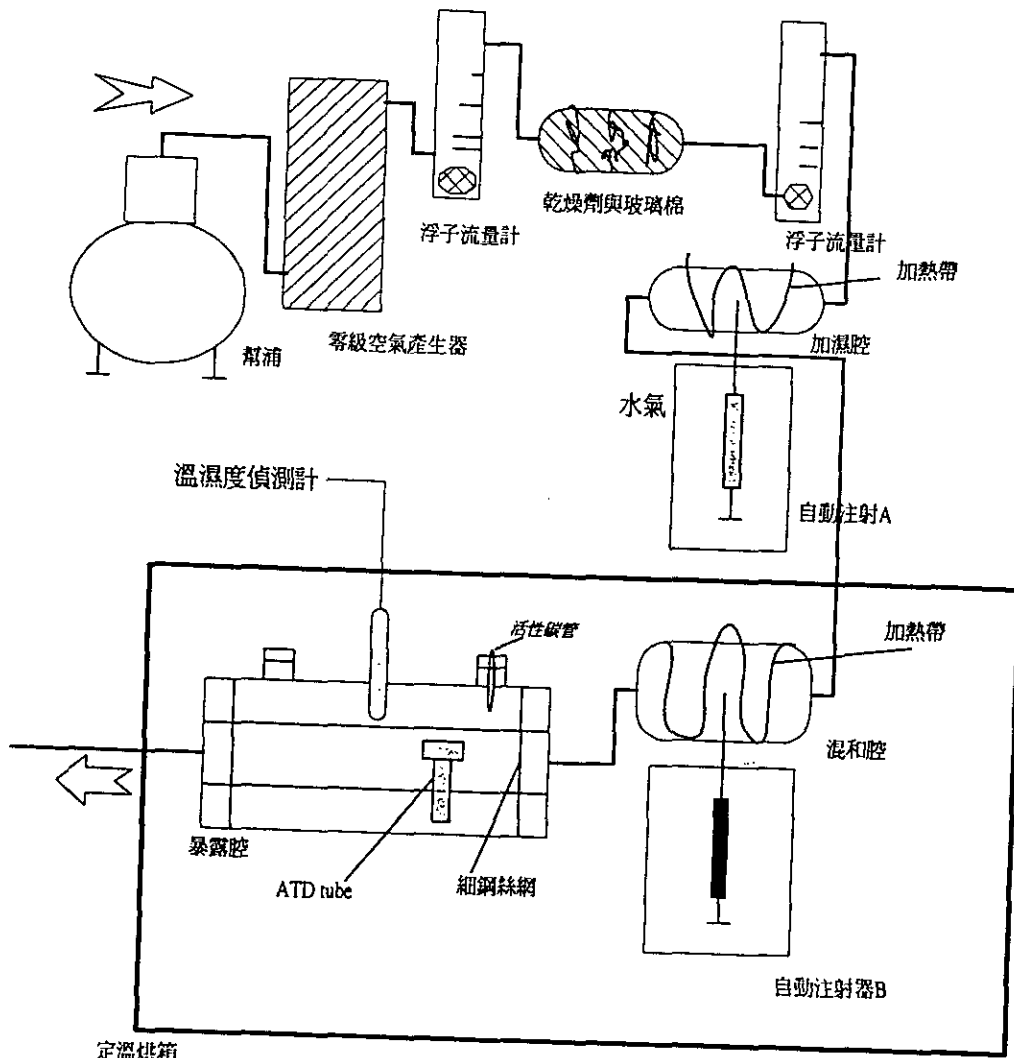
## 參考文獻

- [1] Documentation of the NIOSH Validation Tests, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ.(NIOSH)77-185(1977).
- [2] 勞工作業環境空氣中有毒物容許濃度標準，行政院勞工委員會，民國 84 年 6 月。
- [3] Carbon Disulfide: Method 1600, Issue 2. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, U.S. NIOSH. 15 August 1994.
- [4] 行政院勞工委員會，1996，標準分析參考方法，“作業環境空氣中二硫化碳採樣分析建議方法”， 1102。
- [5] U.S.Environmental Protection Agency, 1997, USA : “Compendium Methods Determination Toxic Organic Compounds Ambient Air”. 2nd Edition., Compendium Method TO-17, “Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes”. EPA/625/R-96/010b.
- [6] MDHS 80 Volatile organic compounds in air. Laboratory method using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography. Health and Safety Executive, Stationary Office. London. 1995, pp 1-12.

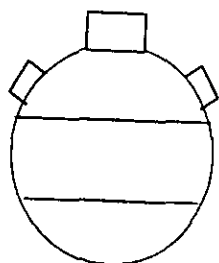


- |        |       |
|--------|-------|
| ① 不銹鋼網 | ② 擴散蓋 |
| ③ 不銹鋼網 | ④ 採樣管 |
| ⑤ 吸附劑  | ⑥ 玻璃棉 |
| ⑦ 固定夾  | ⑧ 密封蓋 |

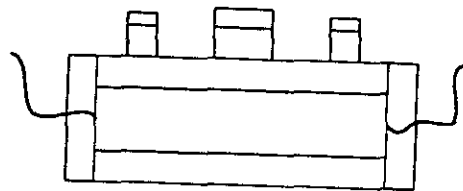
圖一 採樣管結構圖



標準氣體產生器架設圖

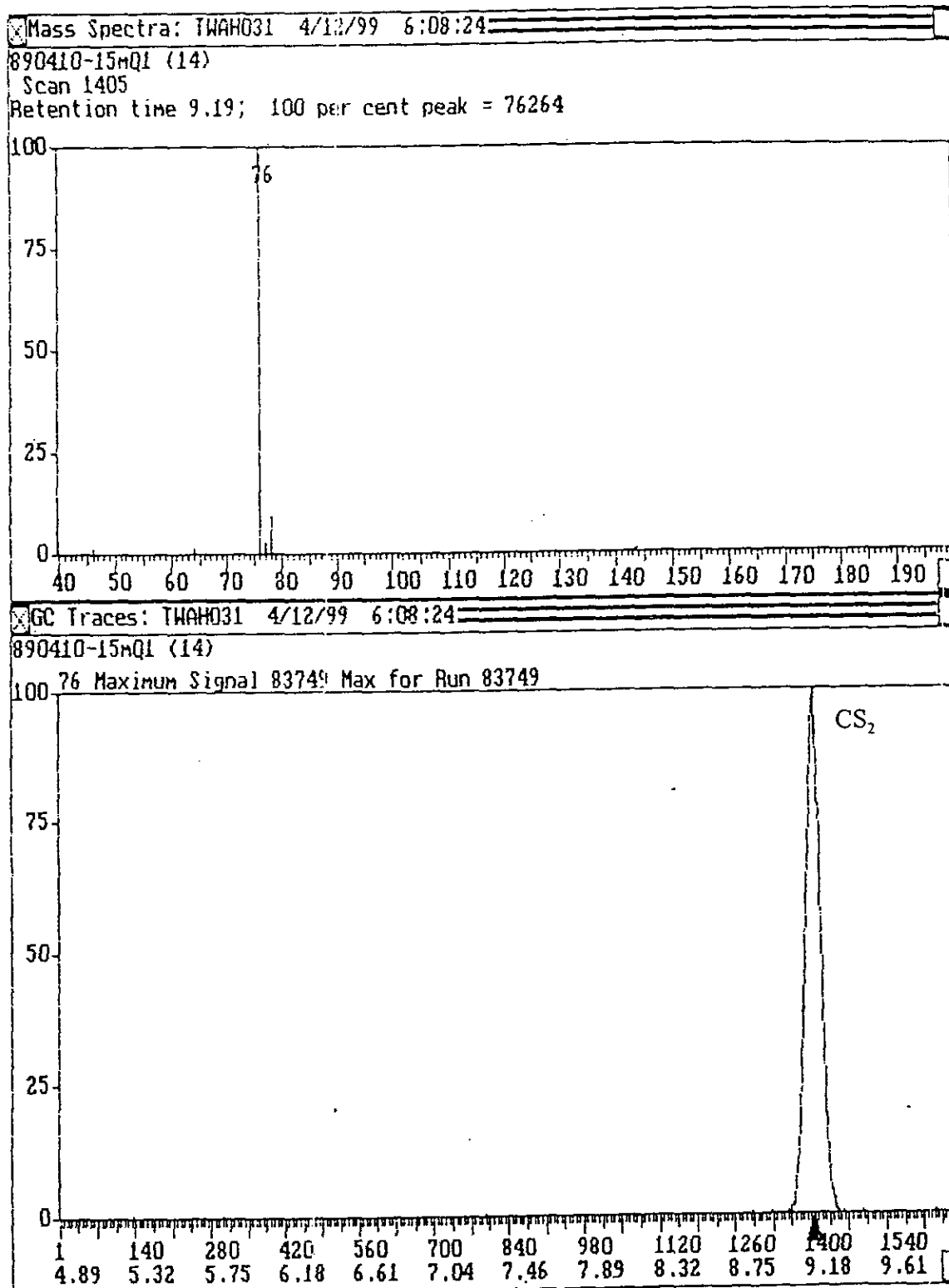


暴露腔剖面圖  
直徑: 12 cm

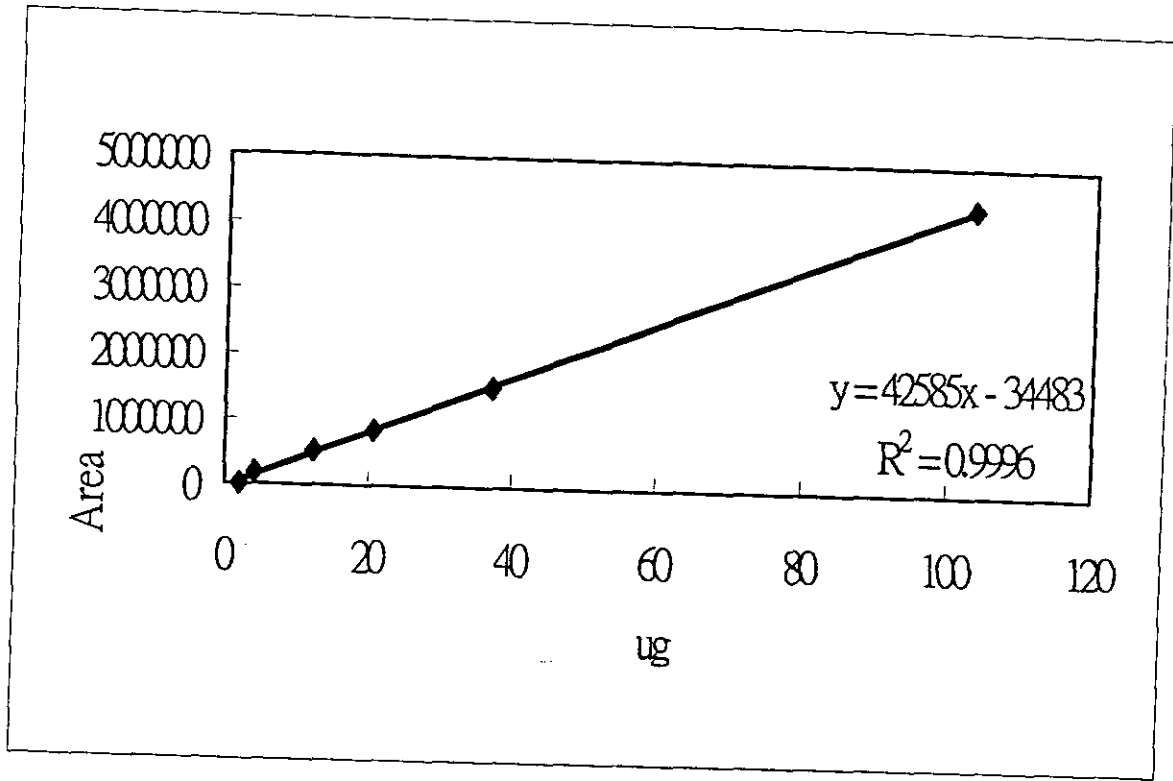


暴露腔橫面圖  
總長: 45 cm

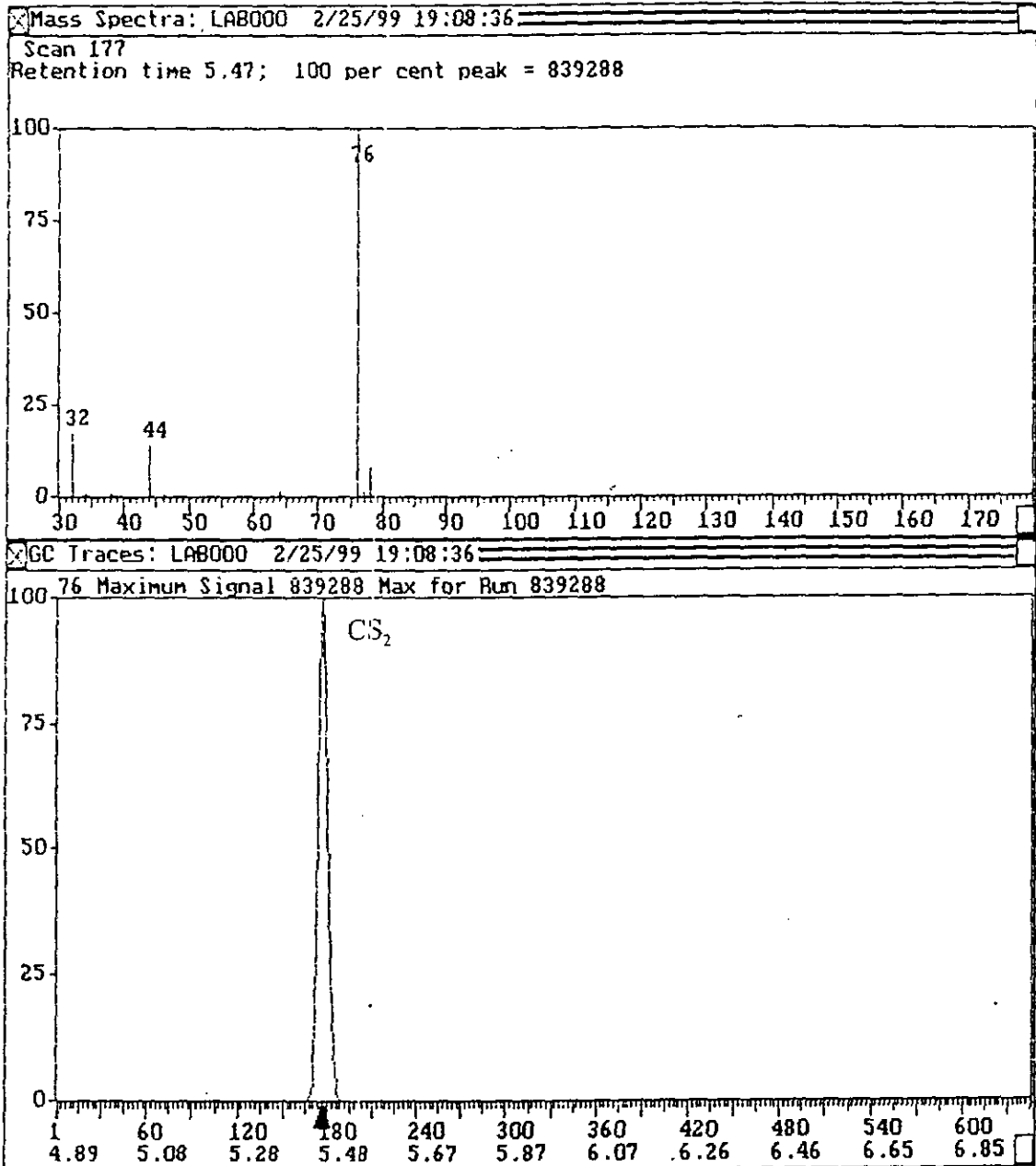
圖二 動態標準氣體產生裝置圖



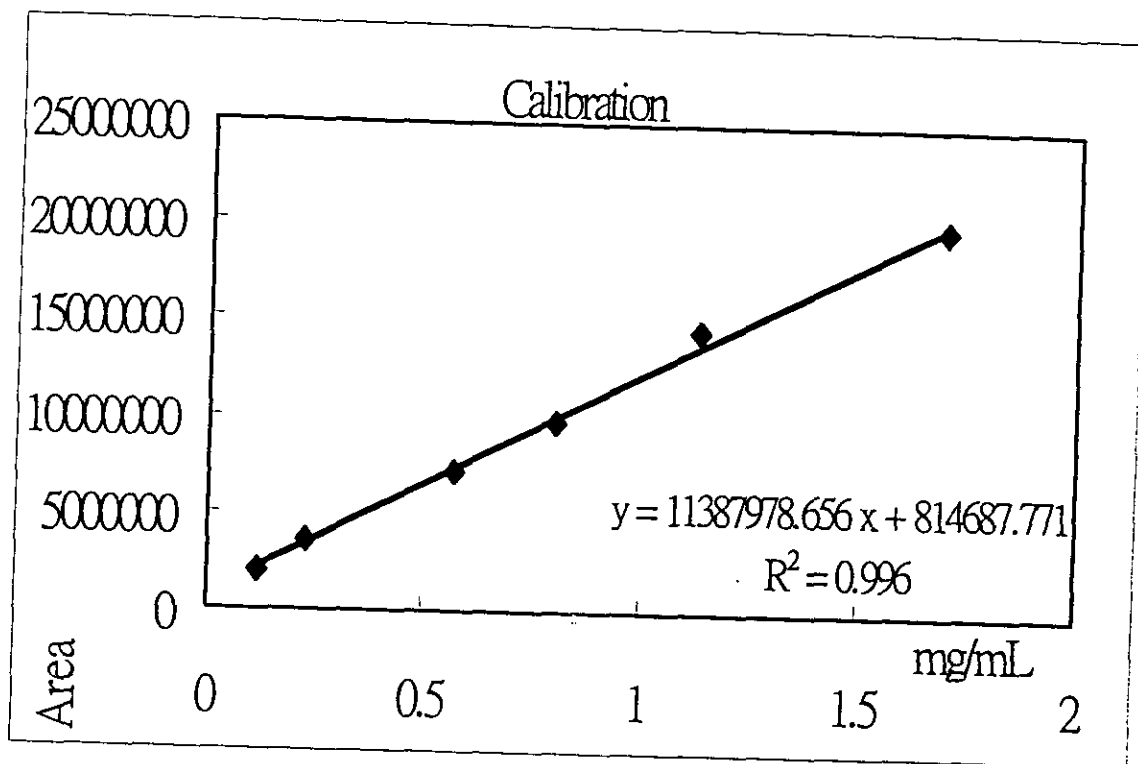
圖三 二硫化碳熱脫附氣相層析質譜儀標準品圖譜



圖四 二硫化碳熱脫附氣相層析質譜儀檢量線圖

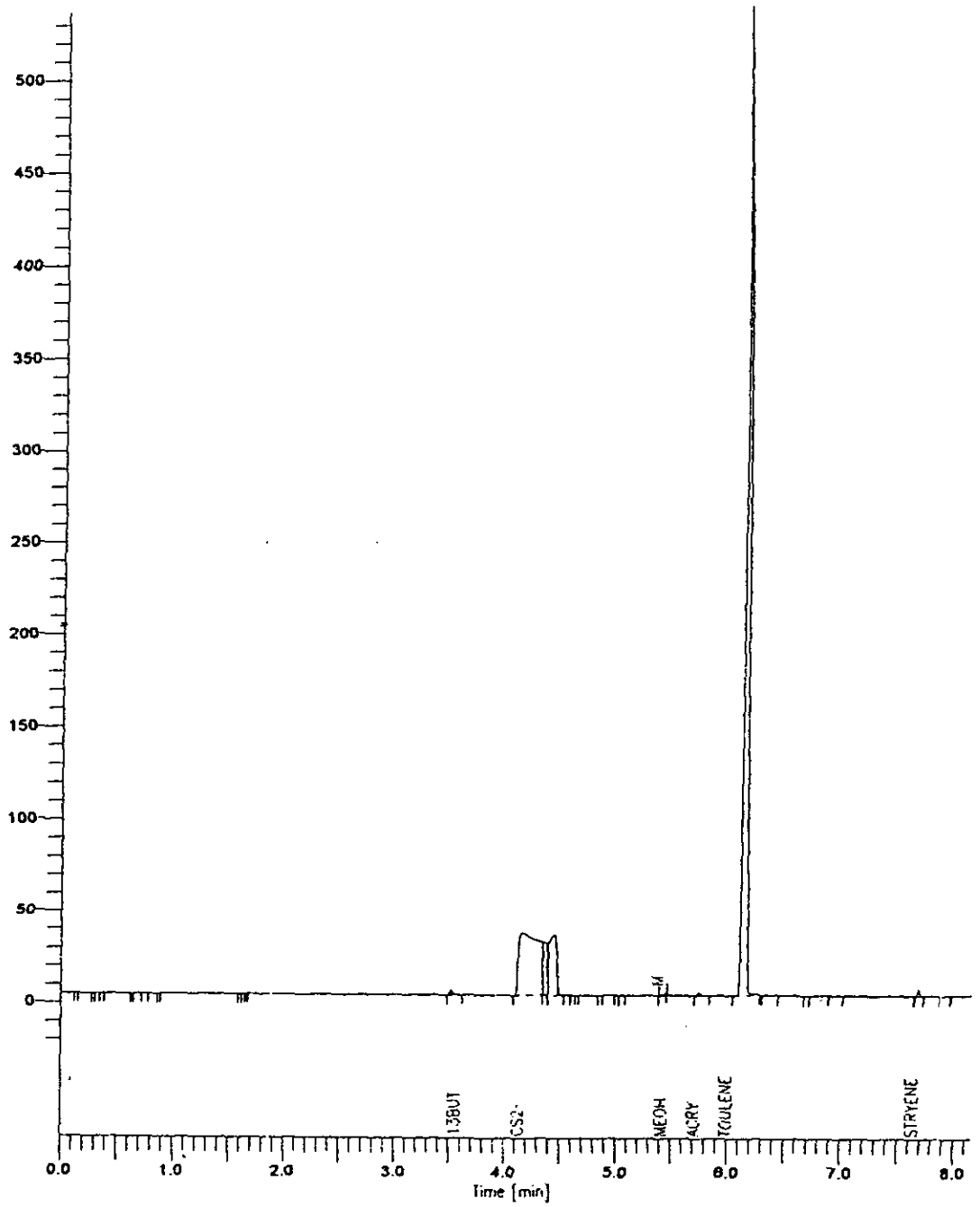


圖五 二硫化碳溶劑脫附氣相層析質譜儀標準品圖譜

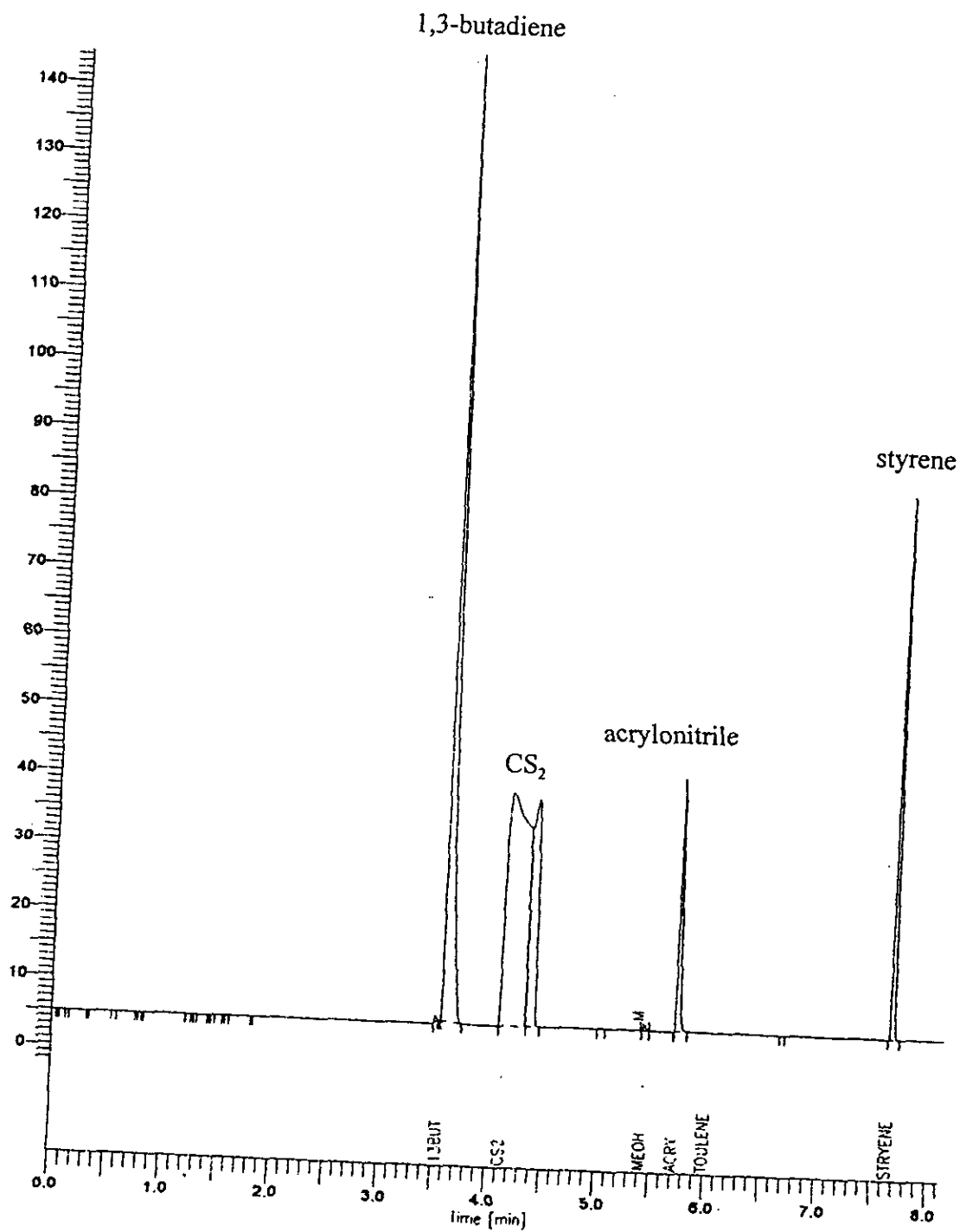


圖六 二硫化碳溶劑脫附氣相層析質譜儀檢量線圖

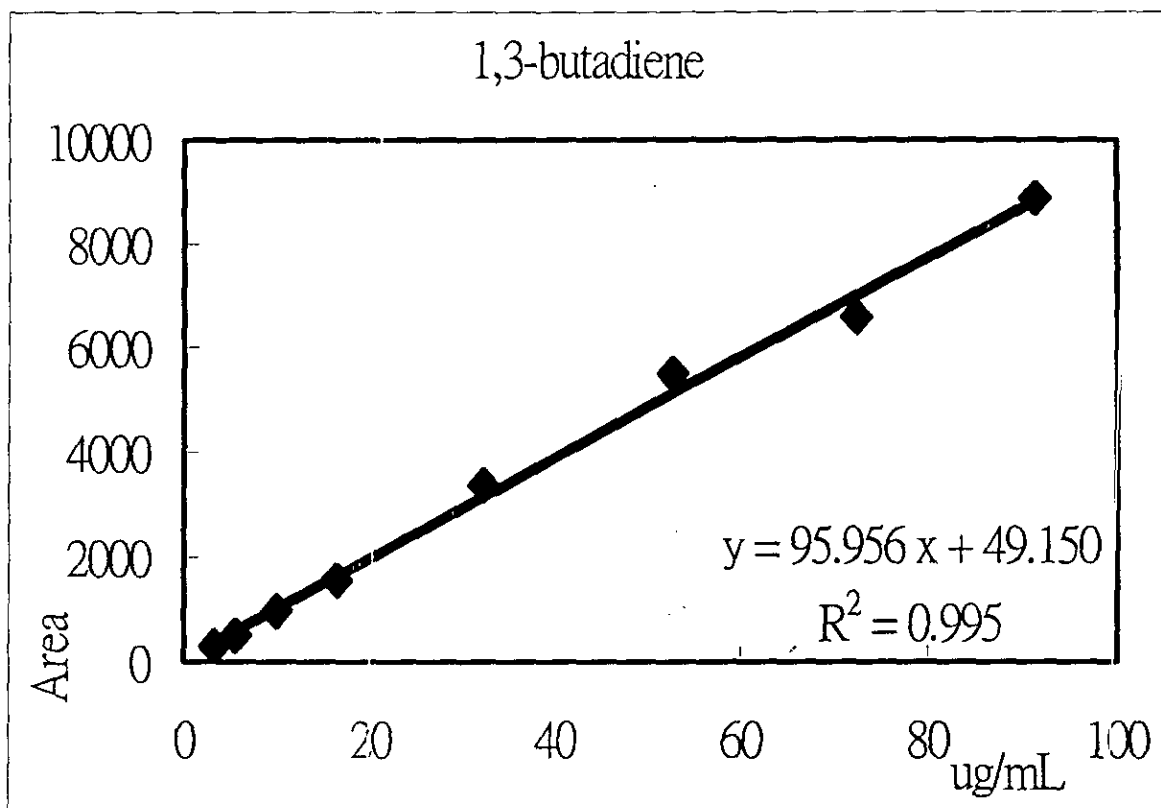




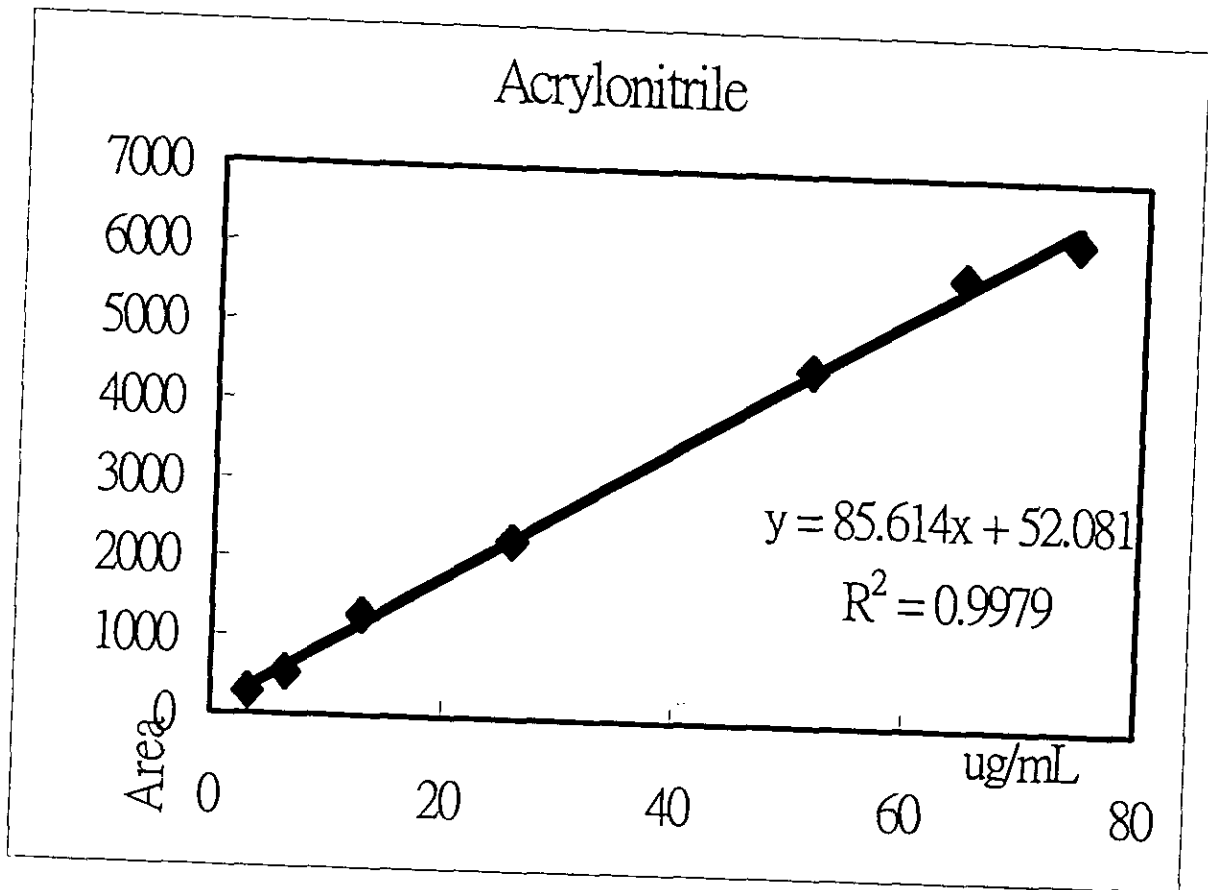
圖七 1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯介質空白氣相層析圖譜



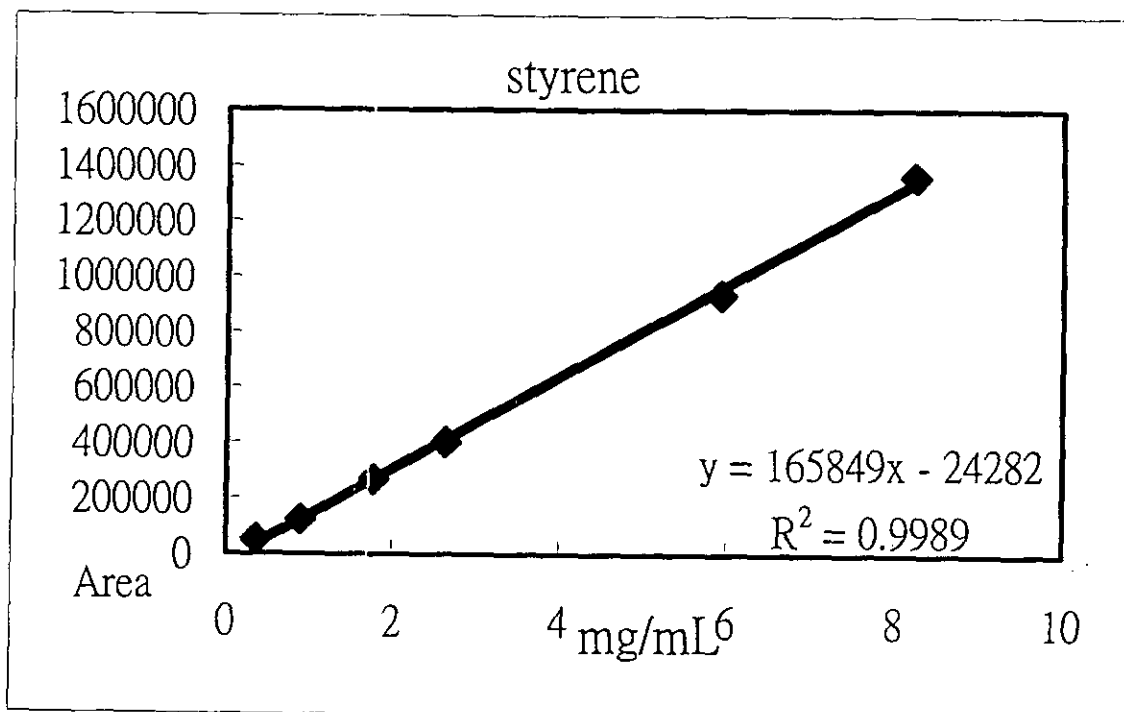
圖八 1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯標準品氣相層析圖譜



圖九 1,3-丁二烯氣相層析檢量線圖



圖十 丙烯腈氣相層析檢量線圖



圖十一 苯乙烯氣相層析檢量線圖

表一 二硫化碳熱脫附及溶劑脫附之氣相層析質譜儀檢量線製作

分析方法	檢量線範圍	線性迴歸式	相關係數 r	RPD 範圍
熱脫附 GC/MS	0.69 ~103.4 $\mu\text{g}$	$y = 42585 x - 34483$	0.999	0 - 16 %
溶劑脫附 GC/MS	0.115 ~ 1.92 mg/mL	$y = 11387979 x + 814688$	0.998	2 - 8 %

表二 二硫化碳熱脫附分析準確度及精密度

添加量, $\mu\text{g}$	平均測試值 $\mu\text{g} \pm \text{SD}^*$	平均準確度 $\pm \text{SD} \%$	總平均準確度 $\pm \text{SD} \%$
8.85	$8.70 \pm 0.05$	$98.3 \pm 0.6$	$96.0 \pm 3.9$
8.73	$7.88 \pm 0.15$	$90.3 \pm 1.7$	
26.2	$25.2 \pm 0.28$	$96.2 \pm 1.1$	
26.6	$27.1 \pm 0.75$	$101.9 \pm 2.8$	
43.6	$41.8 \pm 0.78$	$95.9 \pm 1.8$	
44.2	$41.4 \pm 7.4$	$93.5 \pm 16.8$	

註：\*SD 為標準偏差。每一濃度樣品數為 3。

表三 動態標準氣體產生系統主動式活性炭管採樣濃度確認

測試條件		理論值 (mg/m <sup>3</sup> )	測試平均值 ± 標準偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) (n=3)	總平均值 ± 標準偏差 (mg/m <sup>3</sup> )
溫度°C	濕度 %RH			
30 ± 2	30 ± 5	61.45	55.12 ± 2.83 (cv*= 5.1%)	59.0 ± 7.6
40 ± 2	30 ± 5		67.99 ± 4.68 (cv*= 6.9%)	
30 ± 2	60 ± 5		50.75 ± 2.98 (cv*= 5.9%)	
40 ± 2	60 ± 5		62.08 ± 5.39 (cv*= 8.7%)	

註：\*cv 為變異數。

表四 不同溫度對二硫化碳被動式採樣及分析的影響

溫度 °C	理論值 (mg/m <sup>3</sup> )	測試平均值 ± 標準偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) (n=3)	回收率 ± 標準偏差 %	平均採樣率* ± SD
25	62.8	53.2 ± 4.8	91.4 ± 9.7	2.2 ± 0.2
30		57.4 ± 6.1	91.4 ± 9.7	2.4 ± 0.2
40		63.0 ± 0.9	100.4 ± 1.4	2.6 ± 0.1

註：\* 採樣率單位：ng ppm<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>

表五 不同溫、濕度之二硫化碳被動式採樣及分析結果

溫度 (°C)	濕度 (RH %)	理論值 (mg / m <sup>3</sup> )	測試平均值 ± 標準偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) (n=6)	回收率 ± cv * %
30	30 ± 3	61.8	54.7 ± 5.4	88.5 ± 9.8
30	60 ± 3	61.8	64.0 ± 3.2	103.7 ± 4.9
30	80 ± 3	61.8	64.6 ± 3.7	104.6 ± 5.7
40	30 ± 3	59.8	62.5 ± 4.1	104.5 ± 6.5
40	60 ± 3	59.8	61.4 ± 3.3	102.7 ± 5.4
40	80 ± 3	59.8	61.7 ± 2.3	103.2 ± 5.4

註：\*cv 為變異數。



表六 不同採樣時數之採樣分析結果回收率

採樣時間 小時	平均測試值 $\text{mg}/\text{m}^3$ $\pm \text{SD}$	平均準確度 $\pm \text{SD} \%$	平均精密度* CV %	平均採樣率† $\pm \text{SD}$
1	$27.7 \pm 12.6$	$90.7 \pm 41.4$	45.6	$2.36 \pm 1.08$
4	$35.4 \pm 5.7$	$115.7 \pm 16.6$	14.3	$3.01 \pm 0.48$
8	$34.0 \pm 4.6$	$111.2 \pm 15.1$	13.6	$2.89 \pm 0.39$
12	$19.1 \pm 3.9$	$62.5 \pm 12.7$	20.3	$1.62 \pm 0.33$

註：\*精密度以變異數(CV %)表示。

† 採樣率單位： $\text{ng ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$

表七 溶劑脫附品管標準品分析

添加量 $\text{mg}/\text{樣品}$	平均測試值 $\pm \text{SD}$ $\text{mg}/\text{樣品}$	平均準確度% $\pm \text{SD}$	總平均準確度% $\pm \text{SD}$
0.57	0.58	$102.0 \pm 1.6$	$100.0 \pm 2.6$
1.14	1.10	$97.0 \pm 3.8$	
1.70	1.71	$101.0 \pm 0.9$	

表八 二硫化碳溶劑脫附效率測試-氣相層析質譜儀分析方法  
(濃度範圍 0.25-1.0 mg/樣品)

添加量 mg/樣品	測試值 mg/樣品	測試平均值 mg/樣品 ± SD	脫附效率%	平均脫附效率 %± SD
0.253	0.238	0.235 ± 0.023	94.1	92.8 ± 9.0
	0.277		109.5	
	0.230		90.9	
	0.234		92.5	
	0.216		85.4	
	0.214		84.6	
0.505	0.498	0.496 ± 0.022	98.6	98.1 ± 4.3
	0.460		91.1	
	0.524		103.7	
	0.485		96.0	
	0.497		98.4	
	0.509		100.8	
1.263	1.152	1.202 ± 0.053	91.2	95.1 ± 4.2
	1.153		91.3	
	1.231		97.5	
	1.291		102.2	
	1.182		93.6	
	1.200		95.0	

註：1. 測試樣本數 n=6。

2. 總平均脫附效率為 95.3 ± 2.7 (SD) %。

表九 二硫化碳溶劑脫附效率測試-氣相層析質譜儀分析方法結果  
(濃度範圍 0.0063-0.12 mg/樣本)

添加量 mg/樣本	測試值 mg/樣本	測試平均值 ± SD	脫附效率 %	平均脫附效率 % ± SD
0.006315	0.003308	0.0019 ± 0.0013	52.4	30.2 ± 20.3
	0.001624		25.7	
	0.000784		12.4	
0.01263	0.004875	0.0035 ± 0.0022	38.6	27.7 ± 17.4
	0.004640		36.7	
	0.000966		7.6	
0.02526	0.01604	0.0129 ± 0.0052	63.5	51.2 ± 20.7
	0.006906		27.3	
	0.01587		62.8	
0.05052	0.01352	0.0133 ± 0.0035	26.8	26.3 ± 7.0
	0.01667		33.0	
	0.00963		19.1	
0.1263	0.01805	0.0175 ± 0.0044	14.3	13.9 ± 3.47
	0.01287		10.2	
	0.02158		17.1	

註：1. 測試樣本數 n=3。

2. 總平均脫附效率為 29.9 ± 13.5 (SD) %。

表十 1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯檢量線製作

分析物質	檢量線範圍 (mg/mL)	線性迴歸式	相關係數 r	RPD 範圍 %
1,3-丁二烯	0.00332-0.0914	$y = 95.96 x + 49.15$	0.9975	1 ~ 20
丙烯腈	0.00322-0.0742	$y = 85.61 x + 52.08$	0.9989	1 ~ 14
苯乙烯	0.3624-8.236	$y = 165849 x - 24282$	0.9994	1 ~ 15

表十一 1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯品管樣本分析結果

分析物質	標準品濃度 mg/mL	測試值 mg/mL	準確度 %	平均準確度 % ± SD
1,3-丁二烯	0.0111	0.0126	113.0	107 ± 5
	0.0332	0.0342	103.0	
	0.0527	0.0558	106.0	
丙烯腈	0.0129	0.0129	99.9	98.0 ± 4.2
	0.0322	0.0325	101.0	
	0.0516	0.0481	93.2	
苯乙烯	1.45	1.40	96.6	95.4 ± 2.0
	2.90	2.70	93.1	
	5.80	5.60	96.6	

表十二 1,3-丁二烯溶劑脫附效率測試

添加量 μg / 樣本	測試值 μg / 樣本	測試平均值 ± SD	脫附效率 %	平均脫附效率 ± SD %
22.13	20.53	22.35 ± 1.47	92.8	101.0 ± 6.6
	23.34		105.5	
	21.68		98.0	
	21.03		95.0	
	24.17		109.2	
	23.37		105.6	
44.20	44.92	43.55 ± 2.69	101.6	98.5 ± 6.1
	45.50		102.9	
	45.72		103.4	
	42.09		95.2	
	39.50		89.4	
	42.17		95.4	
88.54	88.75	87.1 ± 1.7	100.2	98.4 ± 1.9
	88.08		99.5	
	86.86		98.1	
	87.39		98.7	
	84.41		95.3	
	86.19		97.3	

註：總平均脫附效率為 99.3 ± 1.5 (SD) % ; CV = 0.015。

## 附錄一 OSHA 56 方法概要

### 一、採樣方法

- 1.採樣介質：裱敷 4-tert-butylcatechol 之活性碳
- 2.採樣流量：0.05 L/min
- 3.採樣體積：3 L
- 4.樣品儲存穩定性：於室溫下儲存 17 天之回收率為 78.1 %；於-25 °C 下儲存 18 天之回收率為 91.8%。

### 二、分析方法

- 1.分析儀器：GC/FID
- 2.脫附方法：1 mL 二硫化碳。
- 3.注入體積：0.80  $\mu$ L
- 4.溫度：注入口：180 °C  
偵測器：275 °C  
管柱：95 °C
- 5.氣體：30 mL/min
- 6.分析管柱：20 ft  $\times$  1/8-in. o.d.不銹鋼管柱；內充填 20 % FFAP 於 80/100 mesh 之 Chromosorb W-AW-DCMS。
- 7.檢量線製備：以二硫化碳為溶劑
- 8.檢量線範圍：3.86~13.5  $\mu$ g/樣品
- 9.定量極限：1.03  $\mu$ g/樣品
- 10.分析精密度：於檢量線範圍內為 0.011

二硫化碳、1,3-丁二烯、苯乙烯及丙烯腈分析方法驗證

著者：王文忻

出版機關：行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所  
105 台北市松山區民生東路三段 132 號 3 樓  
電話：02-87701550 <http://www.iosh.cla.gov.tw/>

出版年月：中華民國八十九年十二月

版（刷）次：初版一刷

定價：100 元

展售處：

三民書局

<http://www.sanmin.com.tw/>

台北市中正區重慶南路一段 61 號

電話：02-23617511

台北市中山區復興北路 386 號

電話：02-25006600

正中書局

台北市中正區衡陽路 20 號

電話：02-23821394

五南文化廣場

台中市中區中山路 2 號

電話：04-2260330

新進圖書廣場

彰化市光復路 177 號

電話：04-7252792

青年書局

高雄市苓雅區青年一路 141 號

電話：07-3324910

- 本書保留所有權利，欲利用本書全部或部分內容者，須徵求行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所同意或書面授權。

【版權所有，翻印必究】

GPN: 033144890410