

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

CLA1104(等級 A) 二硫化碳

carbon disulfide

編輯日期：03/25/2003

容許濃度

行政院勞工委員會：10 ppm

OSHA：20 ppm

NIOSH：1 ppm; 10 ppm/15 min

ACGIH：10 ppm (皮膚)

(1 ppm=3.11 mg/m³ @NTP)

基本物性：

液態，密度：1.263 g/mL @20 °C

沸點：46.5°C

熔點：-112°C

蒸氣壓：40 kPa(300 mmHg，40% v/v) @20°C

參考資料：NIOSH 1600 [1]

分子式：CS₂

分子量：76.14

別名：dithiocarbonic anhydride

CAS No.：75-15-0

RTECS No.：FF6650000

採	樣 [1]	分	析
採樣介質：活性碳管連接乾燥管(椰子殼活性碳 100 mg/50 mg 及 270 mg 硫酸鈉)		儀器：GC/MS	
流 率：10~200 mL/min		分析物：二硫化碳	
採樣體積：最小：2 L@ 10 ppm		脫 附：1 mL 甲苯，靜置 30 分鐘	
最大：25 L		注射量：2 µL	
樣本運送：冷藏		溫 度—注入口：150 °C	
樣本穩定性：1週@ 25°C；6週@ 0°C		—質譜儀離子源：240°C	
		—管 柱：20°C/分	
		45°C → 160 °C	
		(3 分) (0.5 分)	
準 確 度 [1]		載流氣體：氮氣，1 mL/min	
範 圍：46~183 mg/m ³ (6 L空氣樣本)		管柱：30 m × 0.25 mm ID, DB-5，膜厚 0.3 µm	
偏 差：-0.78%		標準樣本：二硫化碳溶於甲苯中	
總變異係數(CV _T)：0.059		檢量線範圍：0.25~2 mg/mL	
準 確 度：±12.9%		可量化最低量：0.25 mg/樣本	
		分析變異係數(CV _a)：2.4 %	

適用範圍[1]：5 L 之空氣樣品，濃度範圍為 10 至 200 mg/m³ (3~64 ppm)。調整分流比例，質譜儀可檢測至更低濃度或更高濃度，然需注意低濃度(<0.1 mg/樣本)，脫附效率不佳。本分析方法為考量脫附效率穩定性，建議檢量線範圍以 0.25~2 mg/mL 為宜。

干 擾[1]：採樣時的水氣可能引起干擾，但可由乾燥管加以去除。

安全衛生注意事項：二硫化碳會嚴重刺激眼睛、皮膚、呼吸道。會由皮膚吸收，靠近神經處吸收可能會造成神經損傷，高濃度暴露可能會造成死亡。主要症狀為：刺激感、易怒、困惑、失眠、昏睡、精神變態、憂鬱、焦慮、嘔吐、腹瀉、頭痛等症狀。二硫化碳有毒、易燃及爆炸(閃火點:-30°C)；準備樣本及標準品時，需在通風良好的煙櫃中進行。

註：本方法參考NIOSH1600方法，將原方法由GC/FPD改為GC/MS測定。

1. 試藥

- 1.1 脫附劑：甲苯，層析級。
- 1.2 分析物：二硫化碳，層析級。
- 1.3 高純度氮氣。

2. 設備

- 2.1 採集設備：活性碳管(100 mg/50 mg)，連結乾燥管(270 mg無水硫酸鈉)。乾燥管可去除之濕氣相當於溫度22°C、相對濕度100 %之6公升空氣。見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之採樣介質 [5]。
- 2.2 個人採樣泵：流率10~200 mL/min。
- 2.3 氣相層析質譜儀：備有積分器及管柱。
- 2.4 2 mL玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯(PTFE)內襯的蓋子。
- 2.5 10 μ L微量注射針筒。
- 2.6 10 mL 定量瓶。

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連接活性碳管及乾燥管，進行流率校正，見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之採樣 [5]。
- 3.2 以正確且已知的流率採集空氣。採樣泵流率是介於10~200 mL/min，應採集的空氣體積為2~25 L。

4. 脫附效率測定與樣本脫附

4.1 脫附效率測定

- 4.1.1 見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之脫附效率 [5]。
- 4.1.2 將活性碳管一端切開，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。每樣本添加量約為 0.25~1.0 mg。
- 4.1.4 以塑膠蓋封管，並以石蠟膜(parafilm)加封，冷藏靜置過夜。
- 4.1.5 以脫附劑脫附後，進行分析。

4.1.6 以分析物回收質量除以添加質量，計算脫附效率。

4.2 樣本脫附

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 PU 泡綿，後段之活性碳倒入另一各 2 mL 的玻璃小瓶，此二樣品分開分析。

4.2.2 每一玻璃小瓶中，各加入 1 mL 甲苯，立即蓋上瓶蓋。

4.2.3 放置 30 分鐘，偶爾搖動。

4.2.4 取適量之樣本注入氣相層析質譜儀分析。

5. 檢量線製作與品管

5.1 檢量線製作

5.1.1 見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之檢量線製作與品管 [5]。

5.1.2 檢量線標準品配製：將 1 mL 脫附劑裝於 2 mL 玻璃小瓶中，封蓋，以適當微量注射針筒，取適量之標準品注入脫附劑中，所建立的檢量線濃度範圍約為 0.25~2 mg/mL。

(注意：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對分析物的濃度，繪製檢量線。

5.2 品質管制

5.2.1 見「勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇」之檢量線製作與品管 [5]。

6. 儀器分析

6.1 儀器分析條件

	條 件
儀器	GC/MS
管柱	30 mm × 0.25 mm, DB-5 , 膜厚 0.3 μm
流率 (mL/min)	
氮氣	1 mL/min , 分流比例 1 : 28 (約 3.4 %)
溫度 (°C)	
注入口	150
質譜儀離子源	240
管 柱	20°C/分 45°C —————→160°C (3 分) (0.5 分)
質譜儀	掃描範圍：50-200 amu scan (TIC mode) 延遲偵測開始時間：1.6 分鐘 積分關閉時間：從 3 分鐘至 5 分鐘

6.2 大約滯留時間

化合物	滯留時間 (分鐘)
二硫化碳	1.76
苯 (甲苯中所含不純物)	2.51

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 (%)	分析變異係 數 CV _a (%)
二硫化碳	10	8~32	0.25~1.0	91.2	2.4
		0.19~3.2	0.006~0.1	41.6	NA

*採樣介質為使用SKC型號226-01之活性碳管。

****行政院勞工委員會**民國84年6月之標準。

7. 計算

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

V：採樣體積(L)

W_f：前段活性碳所含分析物質量(mg)

W_b：後段活性碳所含分析物質量(mg)

B_f：現場空白樣本前段之算術平均質量(mg)

B_b：現場空白樣本後段之算術平均質量(mg)

註：如W_b > W_f/10即表破出，樣本可能有損失。

8. 方法驗證

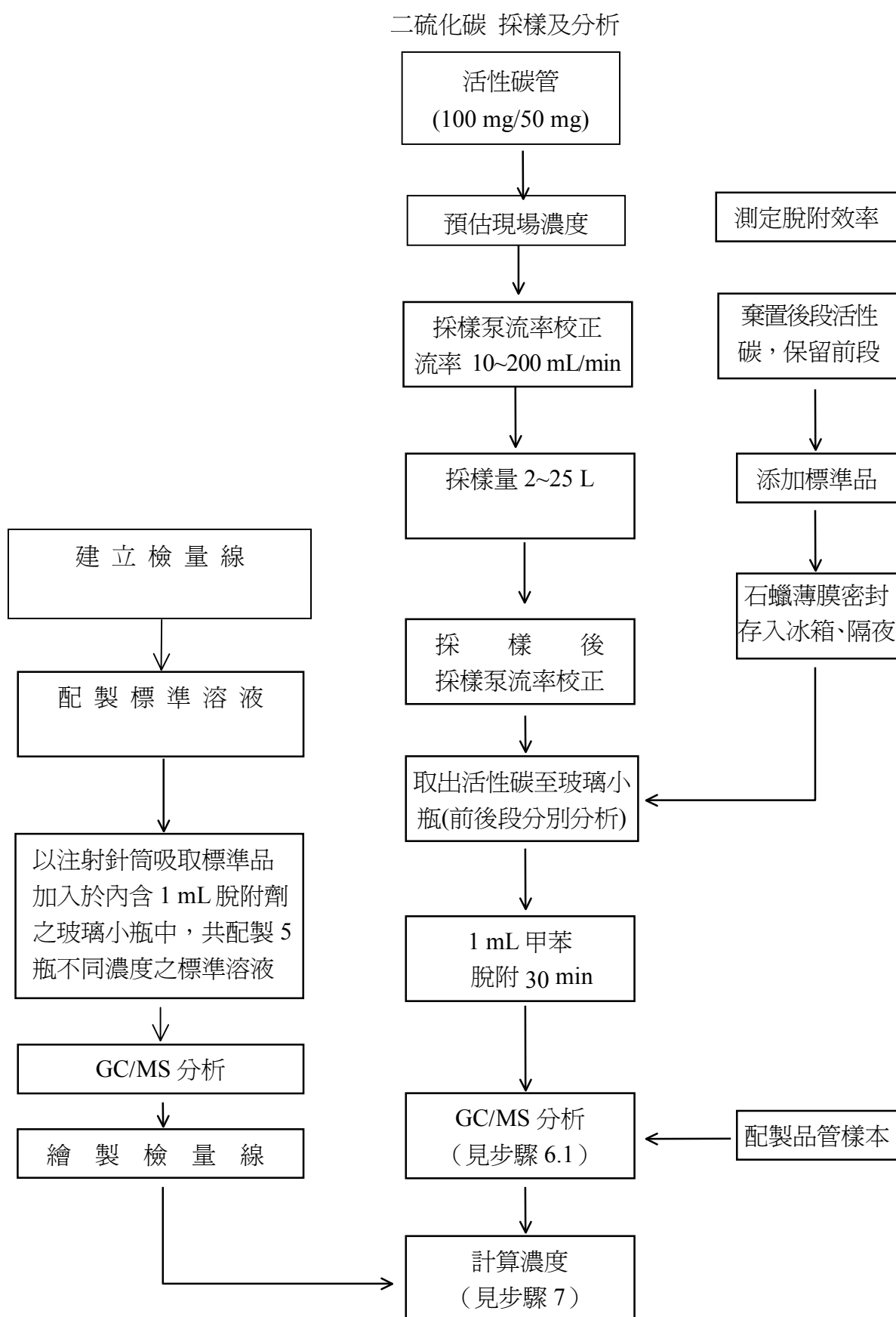
	製訂單位	覆驗單位
儀 器	GC/MS	GC/MS
分析條件		
溫度 (°C)		
注入口	150 °C	120 °C
質譜儀離子源	240 °C	200 °C
管 柱	20°C/分 45°C → 160°C	10°C/分 80°C → 120°C
流率	(3 min) (0.5 min)	(1 min) (5 min)
氮氣	1 (mL/min)	1.2 (mL/min)
分流比	1 : 28 (3.4 %)	1 : 20 (5 %)
管 柱	30 m × 0.25 mm ID, fused silica, DB-5, 管內膜厚 0.3 μm	60 m × 0.25 mm ID, fused silica, DB-1, 管內膜厚 1 μm
質譜儀	掃描範圍：50-200 amu scan (TIC mode) 延遲偵側開始時間：1.6 分鐘 積分關閉時間：從3分鐘至5分鐘	掃描範圍：45-200 amu scan (TIC mode) 延遲偵側開始時間：4.8 分鐘 積分關閉時間：從 7 分鐘至 10 分鐘
平均脫附效率 (%)	91.2	95.3
CV _a (%)	2.4	6.7

9. 高濕環境下破出測試與樣本貯存穩定性測試 未測試。

10. 參考文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th Ed. NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 1600, 1994.
- [2] 吳麗珠、石東生，1999；”利用氣相層析質譜儀檢測空氣中二硫化碳之研究”，勞工安全衛生研究季刊，第七卷第二期：157-169。
- [3] Documentation of the NIOSH Validation Tests, S248, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-185 (1977), available as GPO Stock #017-033-00231-2 from Superintendent of Documents, Washington, DC 20402.
- [4] User check, UBTL, Inc., NIOSH Sequence #3990-L (unpublished, November 9, 1983)
- [5] 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。
- [6] 勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議方法通則篇，行政院勞工委員會，民國 84 年 12 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. 本分析方法是參考NIOSH第四版分析方法1600[1]修改而成。

2. 原NIOSH1600方法儀器分析條件：

方 法：GC/Sulfur FPD

分析物：硫

脫 附：1 mL 甲苯，放置30分鐘。

注射量：5 μ L

溫度 — 注入口：150°C

— 偵檢器：145°C

— 管 柱：30°C

載流氣體：氮氣或氦氣，20 mL/min

管 柱：2 m $\times$ 6 mm OD,玻璃管，5 % OV-17 on 80/100 mesh Gas Chrom
Q or equivalent

標準樣本：二硫化碳溶於甲苯。

測試範圍：0.05 ~ 0.5 mg/樣本

分析變異係數(CV_a)：5.2 % @ 0.28 ~ 1.1 mg/樣本

預估偵測極限：0.02 mg/sample

3. 方法評估

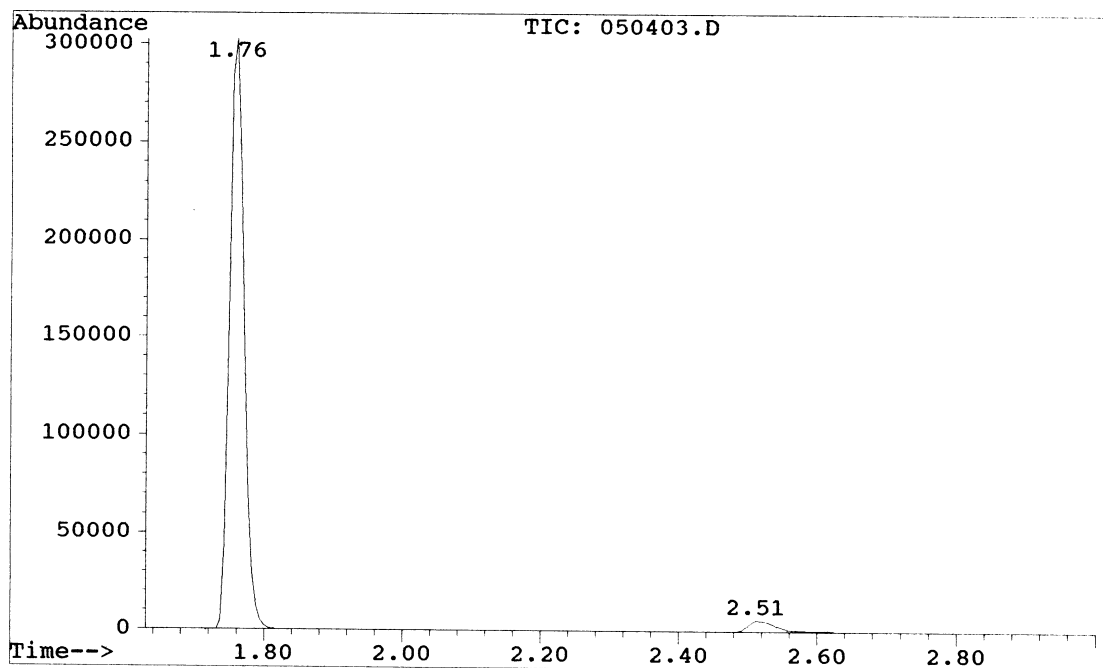
本方法參考NIOSH1600方法，將原方法由GC/FPD改為GC/MS測定。原NIOSH 1600方法是修改S248而來，此方法使用1 mL甲苯取代10 mL苯作為脫附劑，在低濃度時有較好的脫附效率，且對分析人員的健康較有保障。方法248於1976年1月30日發表，對於6公升空氣樣本，其有效分析濃度範圍為15至59 mg/m³。全精密度CV_T為0.059，18個測試樣本低於真值濃度0.8%，未達統計顯著差異。100%相對濕度，40 ppm 二硫化碳，於採樣流率200 mL/min，162分鐘發生破出，破出體積為32.4 L。樣本濃度為0.28至1.12 mg/樣本，平均脫附效率為0.86。樣本穩定性測試，0.56 mg/樣本於25 °C保存一週後，回收率為85%。於100 mg/m³濃度下，採樣流率1 L/min，破出體積為19 L。本方法之偵測下限為0.02 mg/樣本。

表一 分析方法驗證

	製訂單位			覆驗單位		
分析儀器	GC/MS			GC/MS		
分析條件	30 m × 0.53 mm ID, fused silica WCOT, DB-5, 膜厚0.3 μm 溫度°C 注入口 150 質譜儀離子源 240 管 柱 20°C/分 45°C —————→ 160°C (3分) (0.5分) 流率 mL/min 1 氮氣 1:28 (3.4%) 分流比 質譜儀 掃描範圍：50-200 amu scan (TIC mode) 延遲偵側開始時間：1.6 分鐘 積分關閉時間：從3分鐘至5分鐘			60 m × 0.25 mm ID, fused silica WCOT, DB-1, 膜厚1 μm 120 200 10°C/分 80°C —————→ 120°C (1分) (5分) 1.2 1:20 (5%) 掃描範圍：45-200 amu scan (TIC mode) 延遲偵側開始時間：4.8 分鐘 積分關閉時間：從7分鐘至10分鐘		
管柱						
溫度°C						
注入口						
質譜儀離子源						
管 柱						
流率 mL/min						
氮氣						
分流比						
質譜儀						
檢量線範圍	0.125 ~ 1.98 mg/mL 0.0063 ~ 0.10 mg/mL 0.0013 ~ 0.005 mg/mL			0.115 ~ 1.92 mg/mL		
線性相關係數	0.9993 0.9997 0.9999			0.998		
平均脫附效率(%)	91.2 @ 0.25 ~ 1.0 mg/sample			95.3 @ 0.25 ~ 1.26 mg/sample		
分析變異係數(%)	2.4			6.7		
盲樣測試	配製值 (mg/樣本)	測定值 (mg/樣本)	偏差 (%)	配製值 (mg/樣本)	測定值 (mg/樣本)	偏差 (%)
樣本一	未測			0.57	0.58	1.6
樣本二	未測			1.14	1.10	-3.8
樣本三	未測			1.70	1.71	0.9

二、分析圖譜及分析條件

1. 圖譜



註：二硫化碳滯留時間 1.76 分鐘，苯滯留時間 2.51 分鐘。

分析儀器		GC/MS
分析條件		
管柱	30 m × 0.53 mm ID, fused silica WCOT, DB-5, 管內膜厚0.3 μ m	
溫度 $^{\circ}$ C		
注入口	150	
質譜儀離子源	240	
管 柱	20 $^{\circ}$ C/分 45 $^{\circ}$ C $\longrightarrow$ 160 $^{\circ}$ C (3分) (0.5分)	
流率 mL/min		
氮氣	1	
分流比	1:28 (3.4%)	
質譜儀	掃描範圍：50-200 amu scan (TIC Mode) 延遲偵側開始時間：1.6 分鐘 積分關閉時間：從3分鐘至5分鐘	

表二 二硫化碳脫附效率

		添加量：0.25 mg		添加量：0.50 mg		添加量：1.0 mg	
介質空白		分析量	脫附效率	分析量	脫附效率	分析量	脫附效率
(mg/sample)		(mg/sample)	(%)	(mg/sample)	(%)	(mg/sample)	(%)
1	0	0.206	82.3	0.472	94.4	0.964	96.4
2	0	0.213	85.0	0.471	94.2	0.990	99.0
3	0	0.210	84.0	0.483	96.6	0.984	98.4
4	0	0.212	84.8	0.460	92.1	0.911	91.1
5	0	0.208	83.0	0.480	96.1	0.917	91.7
6	0	0.211	84.2	0.462	92.3	0.953	95.3
平均脫附效率(%)			83.9			94.3	95.3
變異係數(%)			1.3			2.0	3.5

三個濃度的平均脫附效率： 91.2 %

分析變異係數： 2.4 %