

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

5018

環氧乙烷

Ethylene Oxide

容許濃度
勞委會：1 ppm
OSHA：1 ppm
NIOSH：0.1 ppm；5ppm/10min
ACGIH：1 ppm；疑似致癌
(1ppm = 1.801mg/m³)
基本物性：
氣態：密度0.8694g/mL @20°C
沸點：10.7°C
熔點：-111°C
蒸氣壓：146 kPa(1095 mmHg)@20°C
爆炸範圍：3~100%(v/v in air)

參考資料：NIOSH 1614 (8/15/94)[1]
分子式：C₂H₄O CH₂(O)CH₂
分子量：44.05
別名：1,2-epoxyethane；oxirane
CAS No.：75-21-8
RTECS No.：KX2450000

採	樣	分	析
採樣介質：以HBr覆蓋之活性碳管(100mg/50mg) 流率：50-150 mL/min 採樣體積：最小 1 L @5ppm 最大 24 L 樣品運送：例行性 樣品穩定性：17 天 25°C 現場空白樣品：每批樣品數的10%，至少需 200°C 二個以上 分)		方 法：GC/ECD 分析物：2-bromoethylheptafluorobutyrate 脫 附：1 mL dimethyl formamide，靜置5分鐘 注射量：1 μL 溫度：— 注入口：200°C — 偵檢器：320°C — 管 柱：83°C $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{分}}$ 98°C $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{分}}$ (1分) (1分) (2分)	
準 確 度 [1]		載流氣體：Ar/5% CH ₄ ，2mL/min 管柱：fused silica WCOT, DB-WAX; 30m× 0.53mm ID, 1.0 μm 標準樣品：將2-bromoethanol溶於dimethyl formamide中。 檢量線範圍：0.473~78.8 μg/樣品 可量化最低濃度：2.3 μg/mL 分析變異係數(CVa)：3.0% (CVT)	
範圍：0.04 ~ 0.98 mg/m ³ (24L樣品) 偏差：-6.9% 總變異係數(CVT)：6.2% 準確度：1.9%			

適用範圍：24 L的空氣樣品，本方法之有效分析濃度範圍是0.05~4.6 ppm (0.08~8.3 mg/m³) 這方法適用於10分鐘瞬間之樣品採集。

干 擾：如果樣品中存有2-bromoethanol時，將造成干擾；沒有其它顯著之干擾物被發現。

安全衛生注意事項：

1. 危害性分類為2,3及2,1 (毒性氣體及易燃氣體)。
2. 環氧乙烷和苯是具毒性且有易燃易爆的危險；亦是疑似致癌物，[3,4]。HBr、HCl對對眼睛，皮膚及呼吸系統產生危害；當操作這些有害物時需在排煙櫃中進行，並配戴手套。

1. 試藥

1.1 脫附劑：N,N-二甲基甲醯胺 (N,N-dimethylformamide DMF)，高純度

1.2 溶劑：異辛烷；2,2,4-三甲基戊烷 (isooctane；2,2,4-trimethylpentane)，試藥級。

- 1.3 溶劑：苯 (benzene)，試藥級。
 - 1.4 試劑：N-heptafluorobutyrylimidazole (HFBI;N-heptafluorobutanoylimidazole; Alfa Chemical#132214, Alfa Products, Danvers, MA 01923或東京化成)。
 - 1.5 試劑：2-溴乙醇 (2-bromoethanol; 2-BrEt)，95-98%。
 - 1.6 試劑：氫氧化鈉 (sodium hydroxide; NaOH)，試藥級。
 - 1.7 試劑：鄰苯二甲酸氫鉀 (potassium hydrogen phthalate; KHP)，試藥級，在90°C下乾燥之。
 - 1.8 試劑：鹽酸 (HCl, conc.) 試藥級。
 - 1.9 試劑：吡啶 (pyridine) 試藥級。
 - 1.10 試劑：環氧乙烷；(ethylene oxide; EtO; 99.7%純度)；液體或氣體。
 - 1.11 試劑：酚酞—酒精溶液；(phenolphthalein, 1% w/v in ethanol or methanol)。
 - 1.12 水：高純度；去離子蒸餾水。
 - 1.13 0.5N 氫氧化鈉：以蒸水溶解20g NaOH並稀釋到1L，此溶液用KHP標定到酚酞指示終點。(見附錄A)。
 - 1.14 0.2N 鹽酸—吡啶溶液：以吡啶稀釋8.5mL conc. HCl到500mL。以0.5N NaOH溶液標定之。(見附錄B)。
 - 1.15 環氧乙烷儲備溶液：
約40 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 的EtO氣體泡(或吸取4mL EtO液體)溶進含有 85 mL苯溶液的有刻度之量筒直到溶液量增加到約4 mL。以石蠟密封並儲存在冷凍庫中；每週標定。(見附錄C)。
 - 1.16 2%HFBI-異辛烷溶液：以異辛烷溶解 2mL HFBI並稀釋到 100mL，儲存在冷藏室。
 - 1.17 含 5%甲烷之氫氣。
2. 設備
 - 2.1 採集設備：經 HBr處理之活性碳管 (100 mg/50mg)，見通則之採樣介質及見附錄D。
 - 2.2 個人採樣泵：流率約 50~150 mL/min，以軟管接連活性碳管。
 - 2.3 氣相層析儀：備有電子捕集偵檢器 (ECD)、積分器，以及管柱。
 - 2.4 100 mL 圓底燒瓶，附有磨砂玻璃。
 - 2.5 迴流冷凝，附有磨砂玻璃接於圓底燒瓶。
 - 2.6 加熱板，以控溫器接於圓底燒瓶。
 - 2.7 100 mL 量筒，附有塞子。
 - 2.8 5 mL玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯 (PTFE) 內襯的蓋子。
 - 2.9 10,25 mL量瓶。
 - 2.10 2 mL玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯 (PTFE) 內襯的蓋子。
 - 2.11 50 mL滴管，刻度至0.1 mL。
 - 2.12 2-500 μL ，1,2,4，和40 mL的吸管。
 - 2.13 注射針筒。
 - 2.14 125 mL三角錐瓶。
 - 2.15 旋轉蒸發器。
 3. 採樣
 - 3.1 個人採樣泵連結採樣設備，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50~ 150 mL/min。應採集的空氣體積約 1~24 L。
 - 3.3 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜 (parafilm) 加封。
 4. 脫附效率測定及樣品脫附

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 以微量注射器取適量的測試分析液 (EtO之儲備標準溶液 2-15 μ L) 或其稀釋液直接注入前段的活性碳上。

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 PU泡綿，後段之活性碳倒入另一個 2 mL 的玻璃小瓶。此二樣品應分開分析。

4.2.2 每一玻璃小瓶中，加入1 mL DMF，立即蓋上瓶蓋。

4.2.3 振搖10秒以上，並允許靜置至少 5分鐘。

4.2.4 定量吸取 20 μ L的 DMF到其它含有 2.0 mL 2% HFBI (v/v) 異辛烷之5 mL小玻璃瓶中。

註：在作檢量線時，同樣將定量吸取 20 μ L 的標準液 (步驟5.1.1) 進入含 2% HFBI的異辛烷小玻璃瓶中。

4.2.5 蓋上蓋子並振搖1分鐘，同時放置在室溫下至少5分鐘。

4.2.6 加2.0 mL高純度水，混合1分鐘以確保完全水解多餘之 HFBI。

4.2.7 吸取至少 1.0 mL的異辛烷層 (上層液) 之溶液到 2 mL小玻璃瓶中。
(註：如果分析樣品濃度是比標準品高時，重復 4.2.4-4.2.7 步驟，並應以稀釋因子計算之，脫附樣品 (在DMF) 需保存在冷凍庫中[5]。)

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 所建立之檢量線濃度範圍約為 0.4~78 μ g EtO/樣品，至少應配製六種不同濃度的標準溶液的測試分析，例如：

定量吸取 4.0 μ L 2-BrEt (密度1.763g/mL @20°C) 注入5.0 mL 的量瓶，以 DMF 稀釋到 5 mL為儲備母液。

再以 DMF 稀釋成數個不同濃度。

各不同濃度的 DMF 液以定量吸取 20 μ L的溶液，加入含有2 mL 2% HFBI(v/v)的異辛烷溶液中，蓋上蓋子並振搖一分鐘，同時放置在室溫下至少6分鐘。

咋再加 2.0 mL高純度水，混合一分鐘以確保完全水解多餘之HFBI。

吸取至少1.0 mL的異辛烷 (上層液) 之溶液到 2 mL 小玻璃瓶中。

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/ECD	

管柱	fused silica WCOT, DB-WAX 30m× 0.53mm ID, film 1.0 μm		
流率(mL/min)			
Anode purge	(Ar/5% CH4) 4.1		
Aux gas	(Ar/5% CH4) 38		
Carrier gas	(Ar/5% CH4) 2 (分流比率=1:20)		
溫度(°C)			
注入口	200°C		
	320°C		
偵檢器			
	20°C /分	30°C /分	
管 柱	83°C (1分)	98°C (1分)	200°C (2分)

註：以HP 5890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)
2-bromoethyl-heptafluorobutyrate	7.2

6.3 脫附效率 *

化 合 物	容許濃度		脫附濃度 (mg/mL)	平均脫附 效 率 (%)	分析變異 係數 CVa (%)
	(ppm)	相當採樣 體 積 (L)			
ethylene oxide	10	0.49-1.96	8.8-35.2	107.9	3.0

* 採樣介質為SKC ST226-38-03活性碳管。

** 參考勞委會民國74年4月原修正之標準

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) 10 μL 之注射針先以溶劑 (DMF) 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

$$(W_f - B_f + W_b - B_b) \times 10^3$$

$$C = \frac{Wf - Wb}{V(Bf - Bb)}$$

- C : 空氣中有害物濃度(mg/m³)
 V : 採集氣體體積(L)
 Wf : 前段活性碳管所含分析物之質量(mg)
 Wb : 後段活性碳管所含分析物之質量(mg)
 Bf : 現場空白樣品前段的算術平均質量(mg)
 Bb : 現場空白樣品後段的算術平均質量(mg)
 註：如(Wb)(Wf/10)即表破出，樣品可能有損失。

8. 方法驗證

測 試 1	
儀 器	GC-FPD (Perkin-ELmer SIGM 2000)
溫度 注入口 偵檢器	200°C 320°C
管 柱	83°C (2分) — 20°C/分 — 98°C (3分) — 30°C/分 — 200°C (2分)
流率(mL/min) Anode purge Aux gas 氮氣	(Ar/5% CH ₄) 4.0 (Ar/5% CH ₄) 38 2.7 split ratio=1:31
管 註	fused silica WCOT, DB-Wax, 30m× 0.53mm ID
平均脫附效率	103%
CVa	3.8%

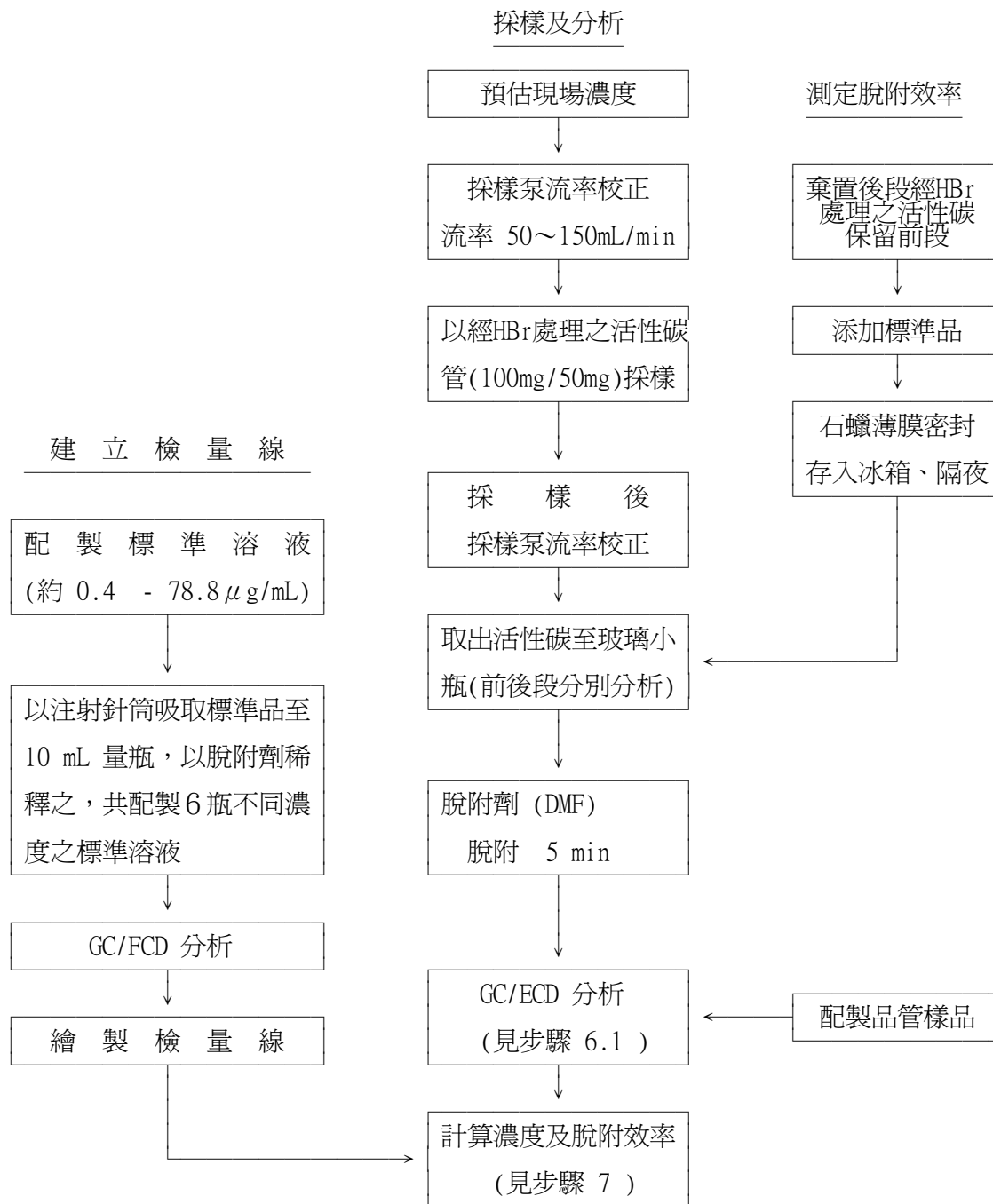
9. 文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th ed. NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 1614, 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] NIOSH Testimony to USDOL at OSHA rulemaking hearing for ethylene oxide (July 20, 1983) ; also see Current intelligence Bulletin 35, "Ethylene Oxide," U.S. Department of Health and Human Service, Publ. (NIOSH) 81-130 (May 22, 1981).
- [4] Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1985-86, ACGIH, Cincinnati, OH (1985).
- [5] Cummins, K.J. OSHA Method No. 50., "Ethylene Oxide," OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City, UT (unpublished, January, 1985).
- [6] User check, Datachem, Inc., NIOSH Seq # 5860-J (unpublished, May 15, 1987).
- [7] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., Vol. 3, S286, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-C (1977); also cited in NIOSH Special occupational Hazard Review with Control Recommendations-Use of

Ethylene Oxide as a Sterilant in Medical Facilities, U.S.
 Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH)
 77-200 (1977).

[8] Siggia, S. and J.G. Hanna. Quantitative Organic Analysis via
 Functional Groups, 4th ed., Chapter 5, John Wiley & Sons,
 Inc., New York, NY (1979).

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 1614；1607；S 286分析方法而成。
2. 儀器分析條件：
 方法：GC/ECD

分析物：2-bromoethylheptafluorobutyrate

脫附：1 mL DMF，放置 5 分鐘

注射量：1 μ L

溫度—注入口：200°C

—偵檢器：300°C

—管柱：100°C

載流氣體：5% CH₄ 在Ar中；25 mL/min

管柱：玻璃管，3m \times 4mm，10% SP-1000 on 80/100 mesh Chromosorb WHP

標準樣品：2-bromoethanol的標準液在 dimethylformamide

測試範圍：2-42 μ g/樣品

分析變異係數 (CVa)：2.8@18-71 μ g EtO/樣品

預估偵測極限：1 μ g/樣品

溶方法評估

OSHA方法是以HBr-coated charcoal去吸收EtO並迅速轉換它形成2-bromoethanol。[5]

本法對 5ppm 的驗試大氣中（80%相對濕度，室溫下）以 0.1 L/min 的採樣流率下採 15 分鐘和 30 分鐘，其回收率為80-100。

對 0.3-7 ppm EtO 以 50mL/min 採集4-7.5小時，計採30個樣品，並經OSHA方法和Qazi-Katcham方法各作 15 個樣品分析比對，結果顯示無統計性差異。

對0.1,0.5,1.0和 16ppm的測試氣體在 70-80 % 相對濕度和室溫下，採樣 4小時以 0.1L/min流率採樣，其都沒有破出。在16 ppm 濕度下，以 0.15 L/min採集EtO，則5% 破出體積為 39L。在 0.1~16 ppm濃度下採樣，進行高濕與室溫下之樣品貯放穩定性測試，在二週內，兩者之樣品貯存並無太大差異。

標準檢量的範圍為 18-71 μ g EtO/樣品其層析結果的精確度 (CVa) 為 2.8%[5]，在NIOSH實驗以添加EtO的方法其平均回收率為 75%（在11,22,33 和44 μ g EtO/樣品）。

4.NIOSH 建議配製六種不同濃度之標準溶液測試分析，例如：

定量吸取1.0mL 2-BrEt（密度 1.763g/mL @20°C）進入 10 mL的
量瓶，以 DMF 稀釋到10mL。這就是儲備溶液"A"取3mL的"A"儲備
溶液以DMF 稀釋到 25 mL這就是儲備溶液"B"。再取1mL的"B"儲
備溶液以 DMF稀釋到 10 mL 這就是"C"儲備溶液。

註：以 95% 純的2-BrEt(M.W.=124.98)計算樣品表示其相當於
EtO的質量 (M.W. =44.05) 計算式：

儲備標準溶液"A"

$$\frac{1.763\text{g}(2\text{-BrEt})}{10\text{mL}} \times 0.95 \times \frac{44.05}{124.98} \times 1000 = 59030 \mu\text{gEtO/mL}$$

儲備標準溶液"B":

$$3 \text{ mL} \times 59030 / 25 \text{ mL} = 7084 \mu\text{gEtO} / \text{mL}$$

儲備標準溶液"C":

$$1 \text{ mL} \times 7084 / 10 \text{ mL} = 708.4 \mu\text{gEtO} / \text{mL}$$

以10 μ L 注射針筒吸取定量"B"和"C"溶液溶於1.0mL DMF配製各
檢量標準溶液。

檢量 標準	被加到1.0mL的DMF 中的溶液量	最 後 $\mu\text{gEtO/mL}$
D	2.5 μL "C"	1.77
E	5.0 μL "C"	3.52
F	10.0 μL "C"	7.01
G	2.5 μL "B"	17.10
H	3.5 μL "B"	24.70
I	5.0 μL "B"	35.20
J	6.0 μL "B"	42.20

1. 將樣品與空白樣品一起分析。
2. 將波峰面積對分析的濃度，繪製檢量線。

附錄如下：

附錄 A：

1. 重複精稱約 1.5g 的 KHP (W,mg)，分別倒入 125 mL 的三角錐瓶中，以 20-30 mL 蒸餾水溶解，如果需要可以溫水助溶。
 2. 加一滴酚酞溶液在每一個燒瓶中。
- 溶以 0.5 N NaOH 注滿滴定管，以其滴定並在每一瓶中滴定室粉紅終點，讀出所用 0.5 N NaOH 的體積 (V, mL)。
- 計算 Nb NaOH 溶液的當量數。
- $$N_b = W / (204.22 \times V)$$

附錄 B：HCl 在吡啶中的標定

1. 以精確吸量 40.0 mL，0.2 N HCl-吡啶溶液在 100 mL 圓底瓶中。
 2. 加 4.0 mL 苯。
- 溶接上迴流冷凝和加熱包加熱此圓底瓶至沸騰，並迴流 20 min。
- 冷卻至室溫，加 5 mL 蒸餾水至冷凝室並收集至圓底瓶中。
- 移去冷凝管和加一滴酚酞溶液在此圓底瓶中。
- 以 0.5 N NaOH 至滴定管中滴定，至此圓底瓶中並滴定室粉紅終點，讀取被用的 0.5 N NaOH 體積 V_b (mL)。
- 註：在此滴定溶液此酚酞終點較不明顯。
- 重複步驟 1~7，並平均這些數據，計算 HCl-吡啶的當數量， N_b 是自附錄 A 求得之數據：
- $$N_o = N_b \times V_b / 40$$

附錄 C：環氧乙烷的儲備溶液之標定 [8]

1. 精取 20.0 mL 標定的 HCl 吡啶溶液進到 100 mL 圓底瓶中。
 2. 加入 2.0 mL EtO 儲備溶液。
- 溶在燒瓶上接上回流冷凝管，迴流 20 min。
- 註：適反應是 $\text{EtO} + \text{HCl} (x_s) \rightarrow \text{C}_1\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 其多餘的 HCl 以反滴定定量之（在步驟 6）。
- 冷卻至室溫，加 5 mL 蒸餾水經冷凝管中，收集洗液至燒瓶中。
- 移去冷凝管，並加一滴酚酞至燒瓶中。
- 以 0.5 N NaOH 滴定至粉紅終點，讀出所用的 NaOH 使用量 V_c (mL)。
- 計算 EtO 之當量 (N_s)，再由附錄 A 得 HCl-吡啶 之當量 N_b 計算：
- $$N_s = N_b \times V_c / 20$$
- 重複步驟 1~7 平均這些數據，結果之偏差必需在 1% 內。
- 計算 EtO 儲備溶液的濃度：

$$\frac{\text{mg EtO}}{\text{mL EtO儲備溶液}} = (\text{No-Ns}) \times \frac{20 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \times \frac{44.05\text{g}}{\text{當量}} \times \frac{1}{2 \text{ mL}} \times \frac{10\text{mg}}{1\text{g}}$$

$$= (\text{No-Ns}) \times 440.5$$

附錄D：固體吸附劑的製配

在500mL的圓底瓶中 75 g石油精—活性碳 (SKC Inc, Lot 208) 緩慢的加入 25 mL 48% HBr 和125 mL acetonitrile 混合溶液並允許這混合泥漿冷卻到室溫。以旋轉蒸發器去乾燥活性炭，並保持在室溫下以緩熱和抽氣一整夜，當儲存在緊密封的玻璃容器中保持在室溫下其可保四個月[5]。當樣品貯放過期時回收率將有減低之現象；目前已有市售產品。

-