

勞動部勞動及職業安全衛生研究所採樣分析參考方法

方法編號 1511 (等級 A)

審查日期: 109 年 12 月 10 日

醋酸乙烯酯	Vinyl acetate
容許濃度 勞動部: 10 ppm OSHA: — NIOSH: 4 ppm (ceiling) ACGIH: 10 ppm, STEL 15 ppm (1ppm = 3.52 mg/m ³)	參考資料: NIOSH 1453 03/15/2013[1] 分子式: CH ₃ CO ₂ CH=CH ₂ , 簡式 C ₄ H ₆ O ₂ 分子量: 86.09
基本物性 液態: 密度 0.934 g/mL@ 20 °C 沸點: 72.7 °C 熔點: — 蒸氣壓: 11.1 kPa (83 mmHg, 1.2 %v/v) @ 20 °C 爆炸範圍: 2.6 ~ 13.4 %(v/v in air)	別名: acetic acid, vinyl ester, acetic acid, ethenyl ester, vinyl A monomer, ethylene ethanoate, 1-acetoxyethylene, ethenyl acetate, vinyl acetate monomer, vinyl ethanoate CAS No.: 108-05-4 RTECS No.: AK 0875000
採樣	分析
採樣介質: 碳分子篩管(160 mg / 80 mg) 流 率: 50 ~ 200 mL/min 採樣體積: 最小 0.085 L@ 10 ppm 最大 32 L 樣本運送: 例行性 樣本穩定性: 28 天, 室溫 現場空白樣本: 每批樣本數的 10 %, 至少需 2 個以上	儀器: GC / FID 分析物: Vinyl acetate 醋酸乙烯酯 脫附: 1 mL(二氯甲烷/甲醇(95/5, v/v), 放置 30 分鐘, 偶爾輕微搖動。 注射量: 1 µL 溫度—注入口: 230 °C —偵檢器: 250 °C —管 柱: 35 °C (恆溫) 載流氣體: 氮氣, 14 mL/min 管柱: 毛細管柱, RTX-624, 30 m × 0.53 mm ID, 3 µm 標準溶液: 分析物溶於二氯甲烷/甲醇(95/5, v/v)中 檢量線範圍: 0.004 ~ 1.87 mg/mL 可量化最低量: 0.004 mg/樣本 分析變異係數(CV _a): 1.31 %
準確度[7]	
範圍: 3.7 ~ 46 mg/m ³ (24 L 空氣樣本) 偏差: -4 % 總變異係數(CV _T): 6.4 % 準確度 (Overall Accuracy): 14.1 %	
適用範圍: 本方法是以 24 L 的空氣為樣本時, 有效分析範圍在 0.02~13.1 ppm(0.07 ~ 46 mg/m ³)。本方法針對 Ceiling 值之測定有足夠的靈敏度。[1]	
干 擾: 醋酸乙烯酯會因不穩定或抑制劑的耗盡而產生聚合, 與醋酸乙烯酯同時採集到之物質會產生干擾, 例如, 酸、鹼及自由基引發劑等物質, 在採樣時或採樣後皆會與醋酸乙烯酯反應。[1]	
安全衛生注意事項: 醋酸乙烯酯會刺激眼睛、鼻子及喉嚨。二氯甲烷具刺激性, 可經由皮膚吸收, 疑似致癌物, 甲醇為有毒的易燃液體。因此, 在使用時, 必須是在排煙櫃中進行。[1]	
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：二氯甲烷(分析級)、甲醇(分析級)，二氯甲烷/甲醇(95/5，v/v)。
- 1.2 分析物：醋酸乙烯酯(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：碳分子篩管(160 mg / 80 mg)，見「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序：附件 3」之採樣介質。
- 2.2 個人採樣泵：流率約 50 ~ 200 mL/min。
- 2.3 氣相層析儀：備有火焰離子化偵檢器 (FID)、積分器，以及管柱。
- 2.4 2 mL 玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯 (PTFE) 內襯的蓋子。
- 2.5 1 mL、2.5 mL 及 5 mL 定量吸管和吸球。
- 2.6 10 μ L 到 500 μ L 之微量注射針。
- 2.7 10 mL 量瓶。

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結碳分子篩管，進行流率校準，見「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序：附件 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 50 ~ 200 mL/min，應採集的空氣體積約 0.085 ~ 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「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序：附件 3」之脫附效率。
- 4.1.2 將固體吸附管兩端切開，倒出後段的碳分子篩，丟棄之。
- 4.1.3 以微量注射針取適量的分析物，直接注入前段的碳分子篩上。添加量為 0.187 ~ 0.747 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 打開固體吸附管塑膠蓋，將管口切開，使開口與管徑同大，取出前端之玻璃綿丟棄，前段之碳分子篩倒入 2 mL 的玻璃小瓶中。取出分隔前後段之分隔綿，後段之碳分子篩倒入另一個 2 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 分鐘，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「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序：附件 3」之檢量線製作與品管。

5.1.2 加已知量的標準品於盛有 1 mL 脫附劑的玻璃小瓶中。所建立之檢量線濃度範圍約為 0.004 ~ 1.87 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「作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序：附件 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	RTX-624 , 30 m × 0.53 mm ID , 1 μm
流率(mL / min)	
空氣	410
氫氣	38
氮氣	14
溫度(°C)	
注入口	230
偵檢器	250
管 柱	35 (恆溫)

註：以 SHIMADZU GC-14B 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 滯留時間 (retention time)

化合物	滯留時間 (分鐘)
甲醇	1.12
二氯甲烷	2.08
醋酸乙酯	2.85

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 (%)
醋酸乙酯	10	5.3 ~ 21.2	0.187~0.747	104.8	1.31

*採樣介質為 Supelco ORBO-92 (160 mg / 80 mg) 固體吸附管(Lot SU00144)。

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 / m³)

V：採樣氣體體積 (L)

W_f：前段碳分子篩所含之分析物質量 (mg)

W_b：後段碳分子篩所含之分析物質量 (mg)

B_f：現場空白樣本前段的算術平均質量 (mg)

B_b：現場空白樣本後段的算術平均質量 (mg)

註：如 W_b > (W_f / 10) 即表破出，樣本可能有損失，應於報告中註明。

8. 方法覆驗

	測試 1	測試 2
儀器	GC / FID (SHIMADZU 14B)	GC / FID (Agilent GC-6890)
分析條件		
管柱	RTX-624 , 30 m × 0.53 mm ID , 1 μm	RTX-424 , 30 m × 0.53 mm ID , 3 μm
溫度(°C)		
注入口	230	280
偵檢器	250	270
管 柱	35 (恆溫)	35 (恆溫)
流率(mL/min)		
空氣	410	450
氫氣	38	34
氮氣	14	10
平均脫附效率(%)	104.8	96.9
分析變異係數 CV _a (%)	1.31	3.03
滯留時間 (分鐘)	2.85	3.46

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；醋酸乙酯測試濃度為 20.3 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。

採集 30 個樣本，進行 28 天樣本儲存穩定性測試。於室溫貯存 7 天樣本之回收率為 97.2%，14 天回收率為 94.8%，21 天回收率為 95.7%，28 天回收率為 92.0%；於冷藏(4°C)下貯存 7 天樣本之回收率為 102.1%，14 天回收率為 96.9%，21 天回收率為 98.9%，28 天回收率為 97.4%；表示樣本可穩定儲存於室溫及冷藏(4°C)下 28 天。

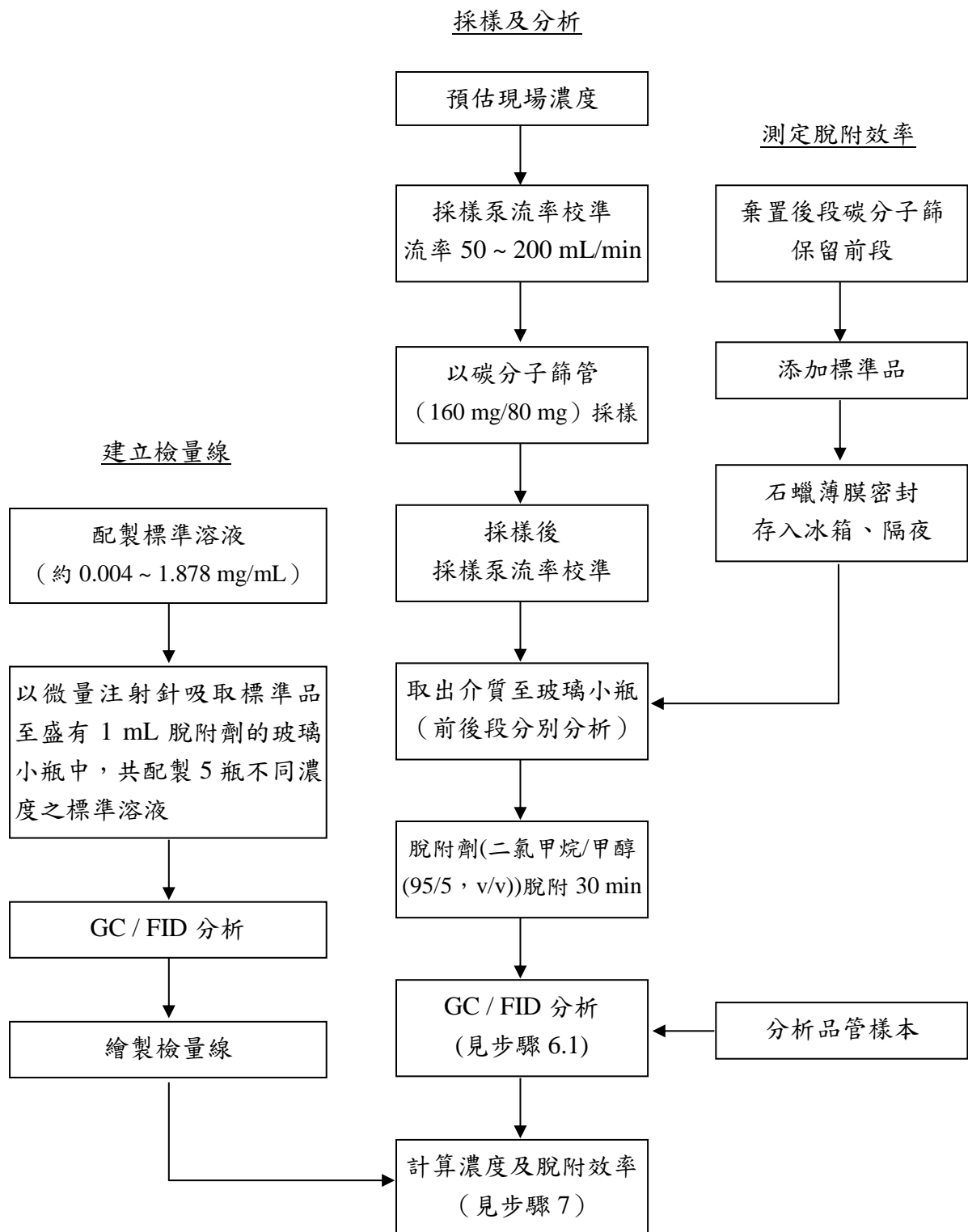
10. 文獻

[1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th Ed., NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 1453, 2013。

[2] 勞工作業場所容許暴露標準，勞動部，民國 107 年 3 月。

- [3] 作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序第四版：附件 3：採樣分析方法通用原則，勞動部勞動及職業安全衛生研究所，民國 108 年 7 月。
- [4] 作業環境有害物採樣分析參考方法驗證程序第四版，勞動部勞動及職業安全衛生研究所，民國 108 年 7 月。
- [5] SCOEL [2005]. Recommendation from the scientific committee on occupational exposure limits for vinyl acetate. Brussel, Belgium: Scientific Committee on Occupational Exposure Limits. October 2005.
- [6] ACGIH [2014]. TLVs® and BEIs® based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
- [7] NIOSH [2013]. Backup data report for vinyl acetate. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health (unpublished).
- [8] NIOSH [1994]. Vinyl acetate: Method 1453. In: Eller PM, Cassinelli ME, eds. NIOSH manual of analytical methods, 4th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 94-113.
- [9] OSHA [1985]. Vinyl acetate: OSHA Method ORG-51. Salt Lake City, Utah: U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration. Date accessed October 2012.
- [10] NIOSH [1978]. Vinyl acetate: P & CAM 278. In: Taylor DG, ed. NIOSH manual of analytical methods, 2nd ed., Vol 4. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) Publication No. 78-175.
- [11] NIOSH [2005]. NIOSH pocket guide to chemical hazards. Barsan ME, ed. Cincinnati OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2005-149.
- [12] Gustin J-L [2005]. Understanding vinyl acetate polymerization accidents. Chem Health Saf 12(6):36-46.
- [13] Yoon YH, Perkins JB [1998]. Vinyl acetate by GC-FID sample analysis backup data report. Salt Lake City, UT: DataChem Laboratories. Developed under NIOSH contract CDC-200-2001-08000(unpublished).

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 Manual of Analytical Methods 4th ed Method 1453 分析方法而成。

2.儀器分析條件：

方法：GC / FID

脫附：1 mL 二氯甲烷/甲醇(95/5, v/v)，放置 30 分鐘

注射量：1 μ L

溫度—注入口：210 $^{\circ}$ C

—偵檢器：260 $^{\circ}$ C

—管 柱：35 $^{\circ}$ C(5 分) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C/分}}$ 50 $^{\circ}$ C(1 分)

管柱：Capillary, fused silica, 30 m x 0.32 mm,

coated internally with 1 μ m film (5% phenyl) methylpolysiloxane

標準溶液：分析物溶於 二氯甲烷/甲醇 中

測試範圍：0.003 ~ 1.12 mg/樣本

估計偵測極限：0.001 mg/樣本

分析變異係數 (CV_a)：4.0 %

3.方法評估

NIOSH 1453 方法以碳分子篩管(160 mg / 80 mg)，在濃度 $150 \text{ mg} / \text{m}^3$ 下以流率 $0.19 \text{ L} / \text{min}$ 採樣，平均脫附效率 98.5 % ，添加 $187 \sim 747 \text{ } \mu\text{g}$ /樣品在介質管中，進行樣品穩定性測試，樣品可在 5°C 條件下保存 30 天。

表一 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)
1	0	0.187	0.205	109.6	0.374	0.395	105.9	0.747	0.770	103.1
2	0	0.187	0.202	108.1	0.374	0.392	104.8	0.747	0.772	103.3
3	0	0.187	0.196	105.0	0.374	0.384	102.8	0.747	0.767	102.6
4	0	0.187	0.196	105.1	0.374	0.385	102.9	0.747	0.779	104.3
5	0	0.187	0.202	108.2	0.374	0.393	105.1	0.747	0.765	102.4
6	0	0.187	0.202	108.2	0.374	0.388	103.8	0.747	0.762	102.0
平均值			0.201	107.4		0.389	104.2		0.769	103.0
標準偏差			0.0035	1.88		0.0047	1.25		0.0060	0.81
變異係數			1.78	1.78%		1.20	1.20%		0.78	0.78%

相當採樣體積 5.3 ~ 21.2 L

三種添加量之平均回收率 (或平均脫附效率) = 104.8 %

分析變異係數 (CV_a) = 1.31 %

表二 儲存穩定性

樣本 測試日	冷藏 (4°C)						室溫 (°C)						備註
	X_1 (mg)	X_2 (mg)	X_3 (mg)	\bar{X} (mg)	相對回收率 (%)	SD (mg)	X_1 (mg)	X_2 (mg)	X_3 (mg)	\bar{X} (mg)	相對回收率 (%)	SD (mg)	
第 0 天	0.365	0.370	0.371	0.369	100	0.003	0.362	0.369	0.370	0.367	100	0.004	
第 7 天	0.368	0.372	0.390	0.377	102.1	0.012	0.355	0.357	0.358	0.357	97.2	0.002	
第 14 天	0.369	0.351	0.354	0.358	96.9	0.010	0.351	0.352	0.341	0.348	94.8	0.006	
第 21 天	0.359	0.368	0.368	0.365	98.9	0.005	0.347	0.356	0.350	0.351	95.7	0.004	
第 28 天	0.357	0.356	0.365	0.359	97.4	0.005	0.339	0.342	0.331	0.337	92.0	0.006	

1. 樣本添加量 $X_0 = 0.374$ mg, 第 0 天測試回收率 $(\bar{X}/X_0) = 100$ %, 須 ≥ 75 %。
2. 第 7 天以後測試結果的平均值應在第 0 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室溫或冷藏(4°C)。

圖一 分析圖譜

