

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

2301

丙烯腈

Acrylonitrile

<p>容許濃度 勞委會： 2 ppm (皮、瘤) OSHA： 2 ppm NIOSH： 1 ppm (皮、致癌物) ACGIH： 2 ppm (皮、致癌物) (1 ppm=2.17mg/M<sup>3</sup>)</p> <p>基本物性： 液態：密度0.8004g/mL @25°C 沸點：77.2°C 蒸氣壓：11kPa(83mmHg, 11%v/v)@20°C 爆炸範圍： 3~17%(v/v in air)</p>	<p>參考資料：NIOSH 1604 8/15/94 分子式：CH<sub>2</sub>=CHCN, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N 分子量： 53.06 別名：2-propenenitrile, vinyl cyanide CAS No.：107-13-1 RTECS No.：AT5250000</p>
---	--

採	樣	分	析
<p>採樣介質：活性碳管 (100mg/50mg) 流 率：10-200mL/min 採樣體積：最小 3.5L @2ppm           最大 20 L 樣品運送：例行性 樣品穩定性： 7 天 @ 25 °C 現場空白樣品：每批樣品數的10%，至少需                   二個以上</p>	<p>方法：GC/FID 分析物：丙烯腈 脫附：1 mL 二硫化碳CS<sub>2</sub>〔含2%丙酮助脫附劑及可含0.1%甲苯內標定物〕放置 30 分鐘以上 注射量：2 μL 溫度 - 注入口：200°C - 偵檢器：200°C - 管 柱：          8°C / 分                   50°C —————&gt;80°C                   (5分)                  (1分)</p>	<p>載流氣體：氮氣，30 mL/min 管 柱：玻璃管柱，10% SP-1000           Chromosorb W-AW 3m× 3.2mmID 標準樣品：分析物溶於正己烷中 檢量線範圍：4.8~160.0 μg/mL 可量化最低濃度：4.8 μg/mL 分析變異係數 (CVa)：4.3%</p>	
<p>準 確 度 [1]</p>			
<p>範 圍：1~100mg/M<sup>3</sup>(20 L空氣樣品) 偏 差： 4.8% 總變異係數(CVT)：6.0% 準確度：14.1%</p>			

適用範圍：10 L 空氣樣品，本分析的有效分析範圍為 0.7~46 ppm (1.5~100 mg/M<sup>3</sup>)  
本方法可用於最高容許濃度的量測。

干 擾：未研究。

安全衛生注意事項：二硫化碳 (CS<sub>2</sub>)和丙烯腈有毒，易燃及易爆炸，且丙烯腈為可疑  
致癌物。操作這些化合物時需在通風良好的氣櫃 (hood) 中進行。

註：本方法是沿用 NIOSH S156[2,3]，和1604(05/15/89) 兩方法。P & CAM 202[4]方  
法不被採用因為低靈敏度 (偵測極限 0.1mg/樣品) [4]。Marano 等人[5]報告利用  
nitrogen selective detector (NPD) 可增加分析的靈敏度和準確度。其他可適用的  
管柱是 fused silica capillary column, 30m× 0.32mm ID, coated with 0.5  
μm DB-WAX or 1 μm DB-5

1. 試藥

- 1.1 脫附劑：二硫化碳 (CS<sub>2</sub>) 層析級，含2% (v/v) 丙酮助脫附劑及可用 0.1% (v/v) 甲苯 (toluene) 或其他合適之內標物品。
- 1.2 丙 酮：層析級
- 1.3 正己烷：試藥級

- 1.4 脫附：2% 丙酮 (v/v) 溶於二硫化碳CS<sub>2</sub>中。  
註：內標物如0.1% (v/v) 甲苯或苯。
- 1.5 丙烯腈溶於正己烷中，在4°C時安定期為30天。
- 1.6 丙烯腈：新蒸餾（以微量蒸餾儀器作真空蒸餾）
- 1.7 檢量儲備溶液：8 mg/mL。加100 μL剛蒸出丙烯腈至 10mL量瓶中，並以正己烷稀釋至其刻度。
- 1.8 氮氣
- 1.9 氫氣
- 1.10經過濾之空氣
2. 設備
  - 2.1 捕集設備：活性碳管( 100 mg/50 mg)，見通則之採樣。
  - 2.2 個人採樣泵：流率約 10~ 200 mL/min。
  - 2.3 氣相層析儀：備有火焰離子化偵測器 (FID)、積分器以及管柱。
  - 2.4 可供真空蒸餾丙烯腈的微量蒸餾儀器。
  - 2.5 2 mL玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯 (PTFE) 內襯的蓋子。
  - 2.6 10 μL或是其他適合的注射器，刻度至0.1 μL。
  - 2.7 10 mL的量瓶和 25、50、100 μL之微量吸管。
  - 2.8 1mL的吸管和吸球。
  - 2.9 10mL量瓶。
3. 採樣
  - 3.1 個人採樣泵連結活性碳管，進行流量校正，見採樣通則。
  - 3.2 以正確且已知的流量，採集空氣。採樣泵流率是介於 10~ 200 mL/min，應採集的空氣體積約 3.5~20 L。
  - 3.3 以塑膠蓋封管，並以石蠟薄膜 (parafilm) 加封。
4. 脫附效率測定與樣品脫附
  - 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 以微量注射針筒取適量的分析物，直接注入前段的活性碳上。添加量為 0.0096~0.040 mg。
    - 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。取出分隔之聚甲醯胺甲酯(PU)泡綿，後段之活性碳倒入另一個 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 以超音波振盪器振盪 30 分後測定。
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 以注射針筒直接注入含有 1 mL脫附劑的玻璃小瓶中。所建立之檢量線濃度範圍約為0.0048~0.1600mg/mL。  
(註：至少應配製5種不同濃度，以建立檢量線。)
    - 5.1.3 將標準溶液與試藥空白樣品一起分析。
    - 5.1.4 以波峰面積 (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/FID	
管柱	玻璃管柱，10% SP-1000 Chromosorb W-AW, 3m×3.2mm ID。	
流率		
空氣	20 psi	
氫氣	20 psi	
氮氣	30 mL/min	
溫度 (°C)		
注入口	200°C	
偵檢器	200°C	
管柱	8°C/分	
	50°C (5分)	80°C (1分)

註：以Perkin Elmer 8410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)
正己烷 (hexane)	0.8
二硫化碳 (CS <sub>2</sub> )	1.2 (CS <sub>2</sub> )
丙酮 (acetone)	2.0
丙烯腈 (acrylonitrile)	5.6
甲苯 (toluene)	8

\*內標定物為甲苯，丙酮為助脫附劑。

### 6.3 脫附效率 \*

化合物	容許濃度 (ppm)	相當採樣體積 (L)	脫附濃度 (μg/mL)	平均脫附效率 (%)	分析變異係數 CVa (%)
丙烯腈	2	2.2-9.2	9.6-40	88.5	4.3

\* 採樣介質為SKC批號120活性碳管。

### 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) — 利用10 μL之注射針筒先以溶

劑 (CS<sub>2</sub>) 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

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

C：空氣中有害物濃度(mg/M<sup>3</sup>)

V：採集氣體體積(L)

W<sub>f</sub>：前段活性碳管所含之分析物質量(mg)

W<sub>b</sub>：後段活性碳管所含之分析物質量(mg)

B<sub>f</sub>：現場空白樣品前段的算術平均質量(mg)

B<sub>b</sub>：現場空白樣品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，樣品可能有損失。

## 8. 方法驗證

	測 試 1 *	測 試 2 **
儀 器	GC/FID (Shimadzu-14A)	GC/FID (HP5890)
溫度 注入口 偵檢器 管 柱	200°C 200°C 70°C 持續 11 分鐘	225°C 250°C 40°C 持續 11 分鐘
速率 空氣 氫氣 氮氣	0.65kg/cm <sup>3</sup> 0.55kg/cm <sup>3</sup> 30 mL/min	400mL/min 33mL/min 6.5mL/min
管柱	玻璃管柱，20% SP-1000 on 80/100 Supelcoport, 3 m × 3.2mm ID	fused silica WCOT DB-WAX, 30 m × 0.53mm ID
平均脫附效率	89.6%	84.2%
CVa	6.8%	6.5%

\*內標定物 (internal standard) 為苯

\*\*內標定物為甲苯

## 9. 文獻

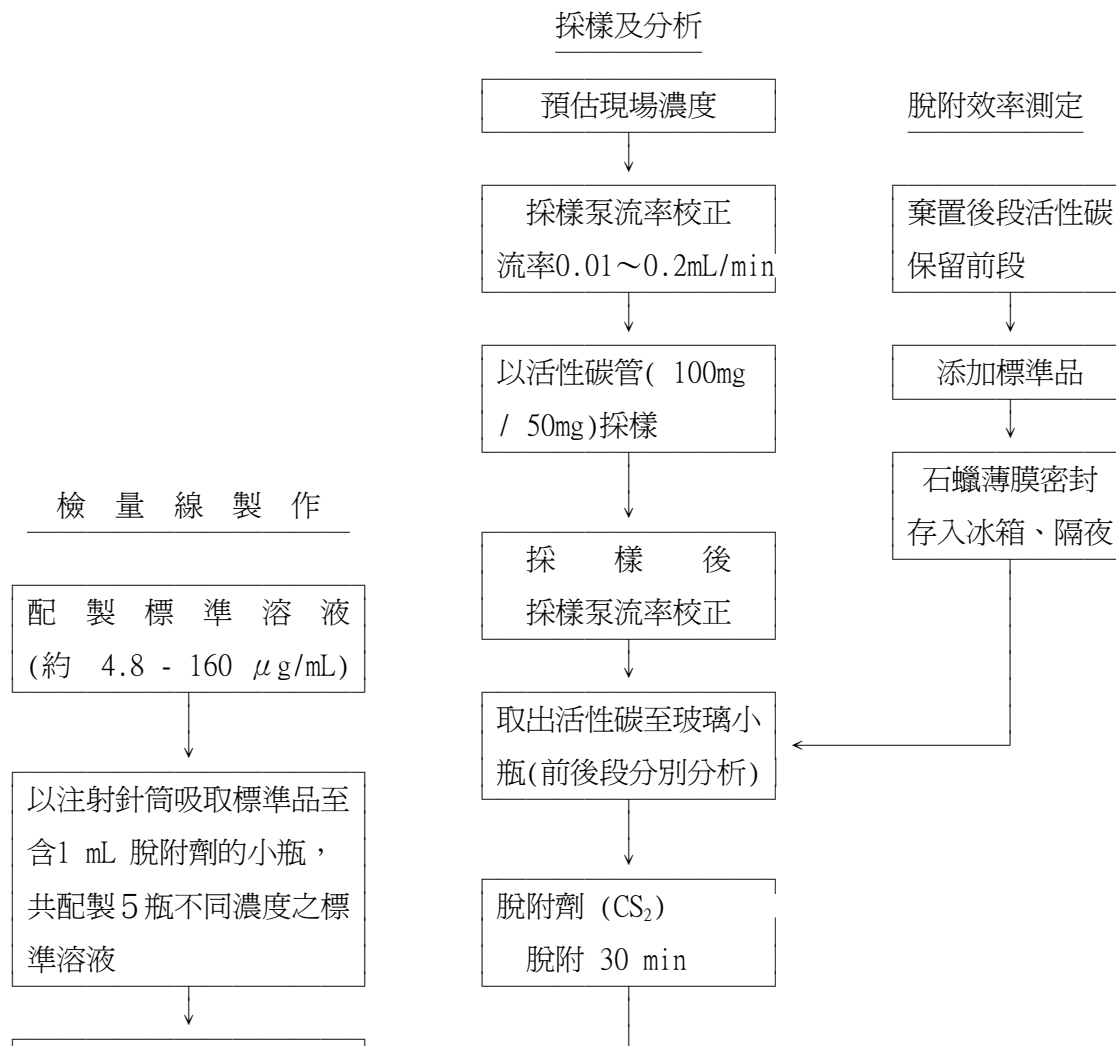
[1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th ed. NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 1604, 1994.

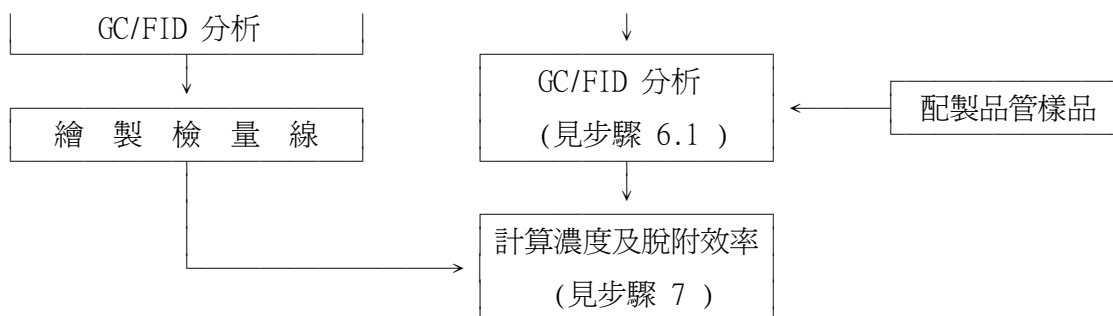
[2] Criteria for a Recommended Standard... Occupational Exposure to Acrylonitrile, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 78-116 (1978): revised March, 1978 as part of NIOSH testimony at OSHA hearing.

[3] Gagnon, Y.T. and J.C. Posner, Recovery of Acrylonitrile from

- Charcoal Tubes at Low levels, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 40, 923925, 1979.
- [4]NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd.ed., V. 3, S156, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-C, 1977.
- [5]Ibid, V. 1, P&CAM 202, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-A, 1977.
- [6]Marano, R. S., Levine, S.P.. and T.M. Harvey. Trace Determination of Subnanogram Amounts of Acrylonitrile in Complex Matrices by Gas Chromatography with a Nitrogen Selective Detector, Anal. Chem., 50, 1948 (1978).
- [7]Documentation of the NIOSH Validation Tests. S156, U.S.Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-185, 1977.
- [8]OSHA Report, Acrylonitrile Method 37, Organic Methods Evaluation Branch, OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City, UT( May, 1982).
- [9] “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，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 1604分析方法而成。

2. 儀器分析條件：

方法：GC/FID

脫附：1 mL 2% (v/v) 丙酮溶於二硫化碳中；放置30分鐘。

注射量：2  $\mu$ L

溫度—注入口：200°C

—偵測器：200°C

—管柱：85°C

載流氣體：氧氣或氮氣，25 mL/min

管柱：不銹鋼管，3m $\times$  3mm，20% SP-1000 on 80/100

Chromosorb WHP

標準樣品：蒸出的分析物溶於正己烷

範圍：0.015~1mg/樣品[3]

可量化最低濃度：0.001mg/樣品[3]

分析變異係數 (CVa)：6% @ 0.016mg/樣品[3]

3. 方法評估

方法S156[4]曾以0.48, 0.95和 1.91 mg/樣品 三種不同濃度進行驗證，驗證方式以校正過的注射針，推動產生標準氣體，然後分別以標準氣體產生法及將分析物溶於正己烷的標準溶液添加於活性碳的添加法進行驗證[7]。當OSHA把丙烯腈的標準降至2ppm後，此方法曾被NIOSH用二種不同濃度8.6和16.6  $\mu$ g/樣品（以2%丙酮溶於二硫化碳為脫附劑）評估過，主要是以採樣袋配製標準氣體（gas bag atmospheres）的採樣袋法和用丙烯腈溶於正己烷的標準溶液注入活性碳的添加法[3]進行評估。在高濃度（大於16  $\mu$ g）時，丙烯腈的平均回收率94%。而分析變異係數是 0.6%。在低濃度（8.6  $\mu$ g）時，兩組由標準氣體法所配製的樣品，平均回收率是79%。而分析變異係數量14%。而以添加法所配製的樣品，其回收率是94%。由於此兩種方法在低濃度時所產生回收率的差異，表示在低濃度時精確度可能會有問題[2]。樣品在室溫貯存時穩定性至少可保持7天[3,7]。多次的破出研究報告指出，在相對溼度80%時，以0.2L/min的流率，採8mg/M<sup>3</sup>樣品，經過184分鐘（36.7L）時，產生破出現象[8]。當以0.2L/min的流率，經過4小時採集乾燥空氣樣品 92mg/M<sup>3</sup>時不會產生破出現象[7]。