

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

5004(等級 A) 1,3 丁二烯

1,3-butadiene

編輯日期：07/30/2003

容許濃度

行政院勞工委員會：10 ppm [瘤]
 OSHA：1 ppm
 NIOSH：濃度盡可能低，可疑致癌物
 ACGIH：2 ppm；A2 可疑致癌物
 (1 ppm=2.21 mg/m³ @NTP)
 基本物性：
 氣態：蒸氣密度 1.9 (空氣=1)
 沸點：-4.41 °C
 熔點：未標示
 蒸氣壓：280 kPa (26 psi) @25 °C

參考資料：OSHA 56 (1985) [1]

分子式：CH₂=CHCH=CH₂
 分子量：54.09
 別名：biethylene; bivinyl; butadiene; divinyl; erythrene;
 buta-1,3-diene; alpha-gama-butadiene
 ; NCI-C50602; pyrrolylene;vinylethylene
 CAS No.：106-99-0
 RTECS No.：EI9275000

採	樣 [1]	分	析
採樣介質：活性碳管(100 mg/50 mg)活性碳裱敷 聚合抑制劑 TBC (4-tert-butylcatechol)	儀器：GC/FID 分析物：1,3-丁二烯 脫附：1 mL 二硫化碳，脫附 30 分鐘，並於 4 小時內進行分析 注射量：4 μL 溫度—注入口：180 °C —偵檢器：180 °C —管柱：10°C/分 35°C/分 35°C——→ 40°C——→150°C (1 min) (1 min) (3 min)		
流率：10~50 mL/min 採樣體積：最小 0.75 L @2 ppm 最大 3 L 樣本運送：冷藏 樣本穩定性：18天 @ 4 °C [2] 現場空白樣本：每批樣本數的 10%，至少需 二個以上。	載流氣體：氮氣，0.8 mL/min；分流比 35:1 管柱：50 m × 0.22 mm ID, fused silica WCOT， HP-FFAP,管內膜厚 0.33 μm, 標準樣本：分析物溶於二硫化碳中 檢量線範圍：3.3~91.4 μg/mL 可量化最低量：3.3 μg/樣本 [1] 分析變異係數(CVa)：5.3 %		
準確度 [1]			
範圍：8.3~166.7 mg/m ³ 偏差：不顯著 總變異係數(CV _T)：1.95 % 準確度：未測試			

適用範圍：本方法可應用於 10-15 分鐘濃度測量。本方法可同時採樣分析 1,3-丁二烯、丙烯腈與 苯乙烯。

干擾：採樣管活性碳裱敷 TBC 有一不純物質，為 TBC 與活性碳反應的產物，分析時於某些管柱會與 1,3-丁二烯同一滯留時間，造成干擾，需特別注意空白樣本之背景值。

安全衛生注意事項：1,3-丁二烯危害分類為 2.1 易燃氣體，其健康危害效應為刺激眼睛鼻子、抑制中樞神經，且為疑似致癌物。暴露主要症狀為刺激感、麻醉、凍瘡等。二硫化碳有毒，易燃及爆炸(閃火點：-30°C)，操作時需在通風良好的煙櫃中進行。

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：二硫化碳(CS_2)，層析級。
- 1.2 分析物：1,3-丁二烯氣體鋼瓶，純度99.99 %。
- 1.3 氮氣。
- 1.4 氫氣。
- 1.5 經過濾之空氣。

2. 設備

- 2.1 採集設備：活性碳管(100 mg/50 mg)，活性碳袞敷聚合抑制劑 TBC (4-tert-butylcatechol, SKC型號226-73)。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：流率約10~50 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 10 mL量瓶
- 2.6 10 μL 氣密注射器，刻度至0.1 μL 。
- 2.7 Tedlar採樣袋及PTFE管。
- 2.8 玻璃滴管。

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結活性碳管，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。採樣泵流率為10~50 mL/min，應採集的空氣體積約3 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 將活性碳管兩端切開，倒出後段的活性碳採樣介質，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管上。添加量為 22~88 µg。
- 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。
- 4.1.6 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（活性碳裱敷TBC）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之，前段之活性碳採集介質倒入2 mL的玻璃小瓶中。取出分隔前後段之聚甲醯胺甲酯(PU)泡綿，後段之活性碳採集介質倒入另一個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，偶爾搖動。
註：已脫附之樣本，若無法於4小時內分析完畢，需將活性碳與二硫化碳分開，即使用玻璃滴管將二硫化碳移入另一玻璃小瓶中。

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 1,3-丁二烯鋼瓶，使用壓力調節閥及 PTFE 管，將鋼瓶氣體導 Tedlar 採樣袋中。以氣密注射針抽取採樣袋內氣體，注入已加蓋且內盛 1 mL 二硫化碳的玻璃小瓶之頂空(head space)，待注射針抽離墊片後，搖動玻璃小瓶。至少配製五種不同濃度的標準溶液，以建立檢量線。檢量線濃度範圍約為 3.3~91.4 µg/mL。
(註：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 1,3-丁二烯氣體質量計算方式如下

$$MV=(22.4)(760/P)(273+T)/(273)$$

MV:氣體莫耳體積(L)；P:氣壓(mmHg)；T:氣溫(°C)

1,3-丁二烯氣體密度($\mu\text{g}/\mu\text{L}$)=54.09/MV

氣體添加量(μg)=添加體積(μL) \times 氣體密度($\mu\text{g}/\mu\text{L}$) \times 鋼瓶氣體純度

5.1.4 將樣本、標準溶液與空白樣本同批一起分析。

5.1.5 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「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。

6. 儀器分析

6.1 儀器分析條件

	條 件
儀器	GC/FID
管柱	50 m × 0.22 mm ID, fused silica WCOT, HP-FFAP, 膜厚 0.33 μm,
流率 (mL/min)	
空氣	450
氫氣	45
氮氣	0.8
溫度 (°C)	
注入口	180
偵檢器	180
管 柱	10 °C/分 35 °C/分 35 °C → 40 °C → 150 °C (1 min) (1 min) (3 min)

6.2 大約滯留時間

化合物	滯留時間 (分鐘)
1,3-丁二烯	3.6
二硫化碳	4.1

6.3 脫附效率*

化合物	** 容許濃度 (ppm)	相當採樣 體 積 (L)	添加量 (μg/樣本)	平均脫附 效 率 (%)	分析變異 係數CVa (%)
1,3-丁二烯	10	1~4	22~88	99.3	5.3

*採樣介質為SKC型號226-73活性碳管，裱敷聚合抑制劑 TBC(4-tert-butylcatechol)。

**行政院勞工委員會民國84年6月之標準。

7. 計算

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

式中：

C：空氣中有害物濃度 (mg/m³)

V：採集氣體體積 (L)

W_f：活性碳管採集介質前段所含分析物之質量 (mg)

W_b：活性碳管採集介質後段所含分析物之質量 (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。

8. 方法驗證

	測 試 一	測 試 二
儀 器	GC/FID	GC/ FID
分析條件		
溫度 (°C)		
注入口	180 °C	180 °C
偵檢器	275 °C	180 °C
管 柱	95 °C	10 °C/分 35 °C/分
		35 °C → 40 °C → 150 °C
		(1 min) (1 min) (3 min)
流率		
空氣	400 mL/min	450 mL/min
氫氣	400 mL/min	45 mL/min
氮氣	30 mL/min	0.8 mL/min
分流比		35:1
管 柱	20 ft × 1/8-in. OD不銹鋼管柱，管內填充20 % FFAP on Chromosorb W-AW-DMCS, 80/100 mesh	50 m × 0.22 mm ID, fused silica WCOT, HP-FFAP，膜厚 0.33 μm
平均脫附效率 (%)	100.1	99.3
CV _a (%)	1.7	5.3
滯留時間	3.5 min	3.6 min

9. 高濕環境下破出測試與樣本貯存穩定性測試

OSHA 56 方法破出測試，以潮濕空氣稀釋來自鋼瓶之 100 ppm 1,3-丁二烯氣體；測試氣體濃度 2 ppm、溫度 23 °C、相對濕度 80 %。採樣管以流率 50 mL/min 採集測試氣體，於 90 分鐘後，產生 5 %破出；破出體積為 4.5 L，前段活性碳管採集 1,3-丁二烯 20.1 μg。

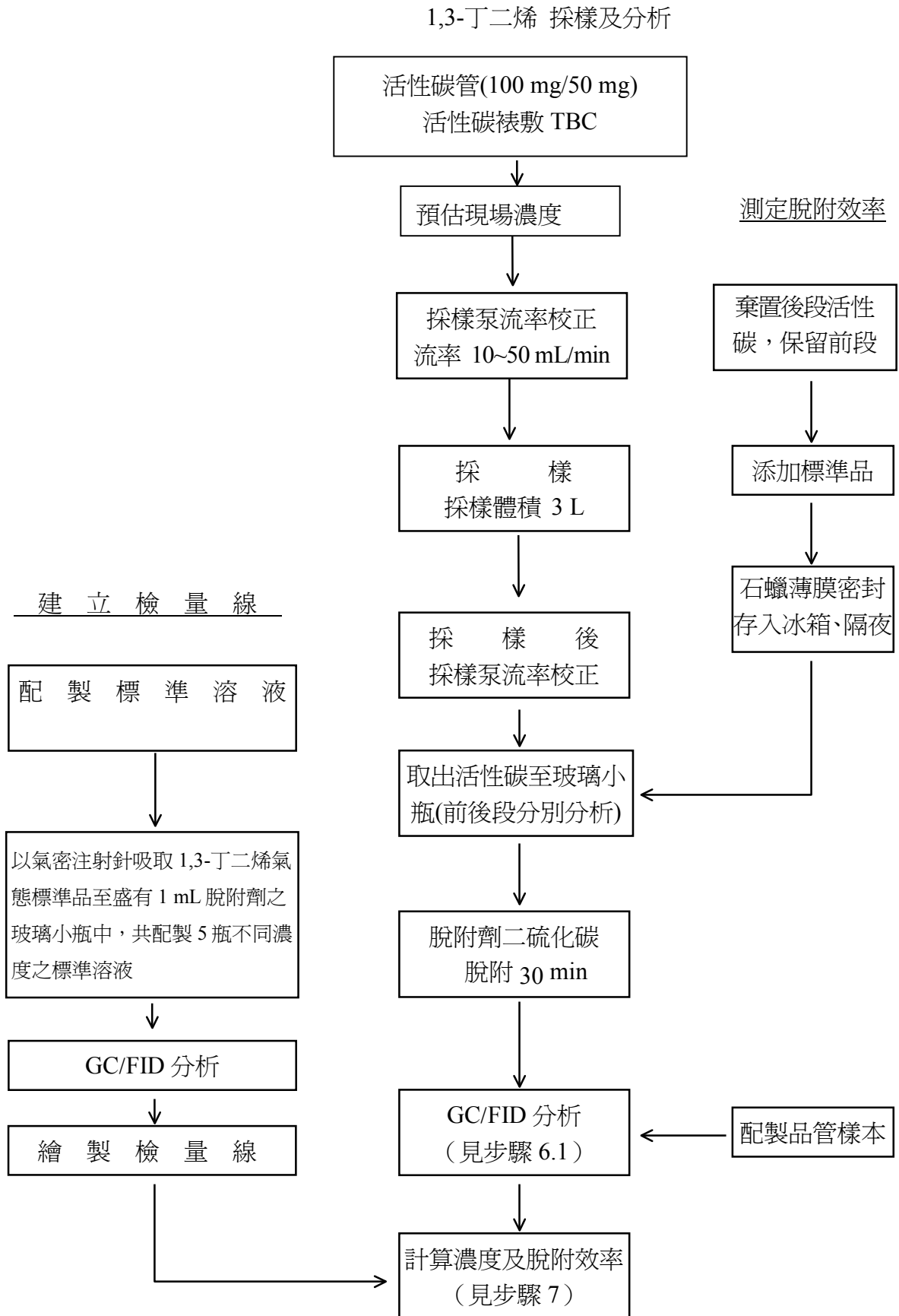
10. 參考文獻

[1] OSHA Analytical Laboratory: Method 56, 1985.

[2] 作業環境空氣中丙烯腈與其他共存物之採樣分析方法研發，行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所85年度子項研究計畫。

- [3] 化學工業勞工1,3-丁二烯暴露調查研究(一)，行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所84年度研究計畫。
- [4] 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。
- [5] 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. 本分析方法是參照美國 OSHA 56 分析方法而成。
2. 儀器分析條件

方 法：GC/FID

分析物：1,3-丁二烯

脫 附：1 mL 二硫化碳，放置 60 分鐘，偶而搖動。

注射量：0.80 μ L

溫 度：— 注入口：180 $^{\circ}$ C

— 偵檢器：275 $^{\circ}$ C

— 管 柱：95 $^{\circ}$ C

載流氣體：氦氣：30 mL/min

氫氣：30 mL/min

空氣：370 mL/min

管 柱：20-ft \times 1/8-in OD 不銹鋼管柱，管內填充 20 % FFAP 於 Chromosorb
W-AW-DMCS，80/100 mesh

標準樣品：分析物溶於二硫化碳（以二硫化碳所含微量苯作為內標）

脫附效率：96.4 % (樣本濃度範圍：3.86~13.5 μ g/樣本)

預估偵測極限：0.60 μ g/樣本

可量化最低量：1.03 μ g/樣本

分析變異係數(CV_a)：1.1 %