

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

CLA2203(A級) (1)鄰-二甲基聯苯胺 (1) o-tolidine 編輯日期：10/30/2003  
(2)鄰-二甲氧基聯苯胺 (2) o-dianisidine

|                                      |                                                          |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 容許濃度                                 | 參考資料：NIOSH 5013 (5/15/1994) (1)                          |
| 行政院勞工委員會：(1)不得檢出(皮,瘤),<br>(2)不得檢出(瘤) |                                                          |
| OSHA：不得檢出                            | 分子式：(1) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ |
| NIOSH：愈低愈好，致癌物                       | (2) $(\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{OCH}_3)_2$  |
| ACGIH：(1)無(A3), (2)未訂定               | 分子量：(1) 252.40；(2) 244.29                                |
| 基本物性：                                | 別名：(1) benzopurpurine 4B                                 |
| 固態：粉末                                | (2) 3,3-dimethoxybenziline                               |
| 溶解度：水溶性                              | CAS No.：(1) 95-53-4                                      |
| 蒸氣壓：不顯著                              | (2) 119-90-4                                             |

| 採樣 [1]                                                | 分析                                                                                                      |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 採樣介質：PTFE濾紙 (直徑37 mm，孔徑<br>5 $\mu\text{m}$ )          | 儀器：HPLC/UV                                                                                              |
| 流率：1~3 L/min                                          | 分析物：(1) o-tolidine、(2) o-dianisidine                                                                    |
| 採樣體積：最小 150 L @0.1 $\text{mg}/\text{m}^3$<br>最大 500 L | 脫附：2 mL 甲醇, 超音波振盪10分鐘                                                                                   |
| 樣本運送：例行性，避免光照                                         | 反應：以 sodium hydrosulfite將分析物還原成胺基                                                                       |
| 樣本穩定性：7天@25 $^{\circ}\text{C}$ ，避免光照                  | 注射量：10 $\mu\text{L}$                                                                                    |
| 現場空白樣本：每批樣本數的10%，至少<br>需二個以上                          | 管柱：250 mm $\times$ 4 mm ID, Merck Lichrosphere<br>RP-18，管內填充物粒徑5 $\mu\text{m}$                          |
| 準確度 [1]                                               | 移動相：methanol/移動相緩衝液：60/40 (v/v) 45 $^{\circ}\text{C}$                                                   |
| 範圍：未測定                                                | 流率：0.7 mL/min                                                                                           |
| 偏差：未測定                                                | 偵檢器：UV，(1) 254 nm (2) 280 nm                                                                            |
| 總變異係數(CV <sub>T</sub> )：未評估                           | 標準樣本：分析物溶於甲醇中                                                                                           |
|                                                       | 檢量線範圍：(1)tolidine 2.5~91.04 $\mu\text{g}/\text{mL}$<br>(2)dianisidine 0.98~96.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ |
|                                                       | 可量化最低量：(1)5.0 $\mu\text{g}/\text{樣本}$ (2)1.96 $\mu\text{g}/\text{樣本}$                                   |
|                                                       | 分析變異係數(CV <sub>a</sub> )：(1) 1.6 % (2) 1.9 %                                                            |

適用範圍[1]：250 L空氣樣本，其有效分析濃度範圍是0.06~8 $\text{mg}/\text{m}^3$ 。本方法主要將 o-tolidine鹽類或 o-dianisidine鹽類等染料之胺基還原成胺基並加以分析，故同時分析時，無法區分胺基系來自不同染料上之 o-tolidine或 o-dianisidine。

干擾[1]：aniline, azobenzene, p-aminophenol, p-phenylenediamine or p-nitroaniline不會干擾測定。

安全衛生注意事項：鄰-二甲基聯苯胺及鄰-二甲氧基聯苯胺為毒性物質，吞食有害，可能造成眼睛刺激，基於動物實驗，為一疑似致癌物。其主要症狀為刺激感。

其它方法：其它替代分析方法有 OHSA IMI 2450, IMP 225-36-2和 IT 225-22。

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 分析物：(1) o-tolidine (試藥級)； (2) o-dianisidine (試藥級)。
- 1.2 移動相緩衝液：以水將 3.39 g的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 和4.30 g的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 稀釋成1 L，每日製備。
- 1.3 純水。
- 1.4 標準溶液：以甲醇將o-tolidine 或o-dianisidine稀釋成10 mL，在4 °C下可保持一個月。
- 1.5  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ (試藥級)。
- 1.6  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (試藥級)。
- 1.7 甲醇 (HPLC級)。
- 1.8 移動相緩衝液：將1.179 g的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 和4.30 g的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 用水稀釋成1 L，每日製備。
- 1.9  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (試藥級)。
- 1.10 還原溶液：將200 mg的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  以適量的移動相緩衝液稀釋成 10 mL，於使用前立即配製。

## 2. 設備

- 2.1 捕集設備：PTFE薄膜濾紙(直徑37 mm，孔徑5  $\mu\text{m}$ )及濾紙匣，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[4]。
- 2.2 個人採樣泵：流率約 1 ~ 3 L/min。
- 2.3 液相層析儀：備有紫外光(UV)偵檢器、積分儀及管柱(附適當的保護管柱)。
- 2.4 1 mL 定量吸管。
- 2.5 鑷子。
- 2.6 10 mL有栓的試管 (10 mm $\phi$  × 120 mm)。
- 2.7 10  $\mu\text{L}$ 、 25  $\mu\text{L}$ 及 50  $\mu\text{L}$  之微量注射針筒或備有自動注射器。
- 2.8 10 mL、100 mL 及 1 L 量瓶。
- 2.9 2 mL玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯(PTFE)內襯的蓋子。
- 2.10 超音波振盪器。

### 3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結濾紙匣(內含濾紙)，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[4]。
- 3.2 以正確且已知的流率，採集空氣。採樣泵流率為1～3 L/min，應採集的空氣體積約150～500 L。
- 3.3 以塑膠塞封濾紙匣，並以石蠟薄膜（parafilm）加封。
- 3.4 在避免光照及低溫下運送及儲藏。

### 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[4]。
- 4.1.2 以微量注射針筒取適量的分析物，直接滴於濾紙上，添加量  
o-tolidine 約為21.8～87.4 µg，o-dianisidine 約為23.4～97.2 µg。
- 4.1.3 以塑膠塞封濾紙匣，並以石蠟薄膜（parafilm）加封，冷藏靜置過夜。
- 4.1.4 用脫附劑脫附，靜置過夜後分析。
- 4.1.5 以檢量線求出之分析物質質量相對於添加量，求出脫附效率。

#### 4.2 樣本脫附

- 4.2.1 用乾淨的鑷子將濾紙從濾紙匣中取出，並將濾紙面朝內摺疊後，置入10 mL的試管中。
- 4.2.2 加入1 mL 的甲醇使濾紙濕潤。
- 4.2.3 再加入1 mL 的甲醇，並搖動試管。  
註：濃度已被稀釋一半。
- 4.2.4 以超音波振盪器將試管振盪10分鐘。
- 4.2.5 取1.0 mL的萃取物，放入10 mL的試管中。
- 4.2.6 加入1 mL的還原溶液，進行反應，時間約需1小時，並適度搖動試管。  
註：濃度已被稀釋為原來之1/4。
- 4.2.7 將反應後的試管離心(以3000迴轉速度，進行5分鐘)。

4.2.8 取1.0 mL的上清液，放入2 mL的小瓶中。

4.2.9 蓋上瓶蓋進行分析。

## 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[4]。

5.1.2 加已知量的標準品於盛有甲醇的10 mL量瓶中，再稀釋至其刻度。  
濃度範圍o-tolidine 約為2.5～91.04 µg/ml，o-dianisidine約為 0.98～96.4 µg/mL。

(註：至少應配製5種不同濃度之標準溶液，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[4]。

## 6. 儀器分析

### 6.1 儀器分析條件

|      | 條 件                                                       |
|------|-----------------------------------------------------------|
| 儀器   | HPLC/UV                                                   |
| 管柱   | 250 mm ×4 mm ID，Merck Lichrosphere，粒徑5 µm<br>RP-18.(或同級品) |
| 移動相  | 甲醇/移動相緩衝液：60/40 (v/v)                                     |
| 流率   | 0.7 mL/min                                                |
| 偵測波長 | (1)254 nm <sup>1</sup> ；(2)280 nm <sup>2</sup>            |
| 溫度   | 45 °C                                                     |

註 1：o-tolidine 測定波長為254 nm。

2：o-dianisidine 測定波長為280 nm。

3：因o-tolidine、o-dianisidine 製訂方法非同時執行，製訂當時選用不同之波長。

## 6.2 滯留時間

| 化 合 物            | 滯留時間(分鐘) |      |
|------------------|----------|------|
|                  | (1)      | (2)  |
| methanol         | 3.33     | 2.82 |
| o-tolidine(1)    | 5.83     |      |
| o-dianisidine(2) |          | 5.66 |

## 6.3 脫附效率\*

| 化 合 物         | 相當採樣體積<br>(L) | 添加量(μg)   | 平均脫附效率<br>(%) | 分析變異係數<br>(%) |
|---------------|---------------|-----------|---------------|---------------|
| o-tolidine    | 150-500       | 21.8~87.4 | 87.7          | 1.6           |
| o-dianisidine | 150-500       | 23.4~97.2 | 92.0          | 1.9           |

\* 採樣介質為 Gelman Sci. LOT 807808之 PTFE 濾紙(直徑37 mm ID，孔徑 5 μm)。

6.4 注射樣本進入液相層析儀，使用自動注射器或手動方式，將10 μL樣本注射進入液相層析儀。

6.5 以電子積分器或其他適當之面積計算方法計算分析物的波峰面積（或高度），分析結果自檢量線上求出。

## 7.計算

$$C = \frac{(W - B) \times 1000}{V} \quad (\text{mg/m}^3)$$

C：空氣中有害物濃度(mg/m<sup>3</sup>)

V：採集氣體體積 (L)

W：濾紙所含之分析物質質量(mg)

B：現場空白樣本的算術平均質量(mg)

## 8. 方法驗證

### 8.1 o-tolidine

|            | 測試 1                                                | 測試 2                                                |
|------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 儀器         | HPLC/UV                                             | HPLC/UV                                             |
| 管柱*        | 250 mm × 4 mm, Merck Lichrosphere RP-18，管內填充物粒徑5 µm | 250 mm × 4 mm, Merck Lichrosphere RP-18，管內填充物粒徑5 µm |
| 移動相        | methanol/移動相緩衝液：60/40 (v/v)                         | methanol/移動相緩衝液：60/40 (v/v)                         |
| 流率(mL/min) | 0.7                                                 | 0.8                                                 |
| 偵檢器        | UV (254 nm)                                         | UV (254 nm)                                         |
| 平均脫附效率 (%) | 87.2                                                | 94.6                                                |
| CVa (%)    | 4.6                                                 | 4.2                                                 |

\*可使用本方法驗證管柱之同級品。

### 8.2 o-dianisidine

|            | 測試 1                                                |
|------------|-----------------------------------------------------|
| 儀器         | HPLC/UV                                             |
| 管柱*        | 250 mm × 4 mm, Merck Lichrosphere，RP-18，管內填充物粒徑5 µm |
| 移動相        | methanol/移動相緩衝液：60/40 (v/v)，pH 3.6                  |
| 流率(mL/min) | 0.7                                                 |
| 偵檢器        | UV (280 nm)                                         |
| 平均脫附效率 (%) | 92.0                                                |
| CVa (%)    | 4.3                                                 |

\*可使用本方法驗證管柱之同級品。

## 9. 高溫環境下破出測試與樣本貯存穩定性測試

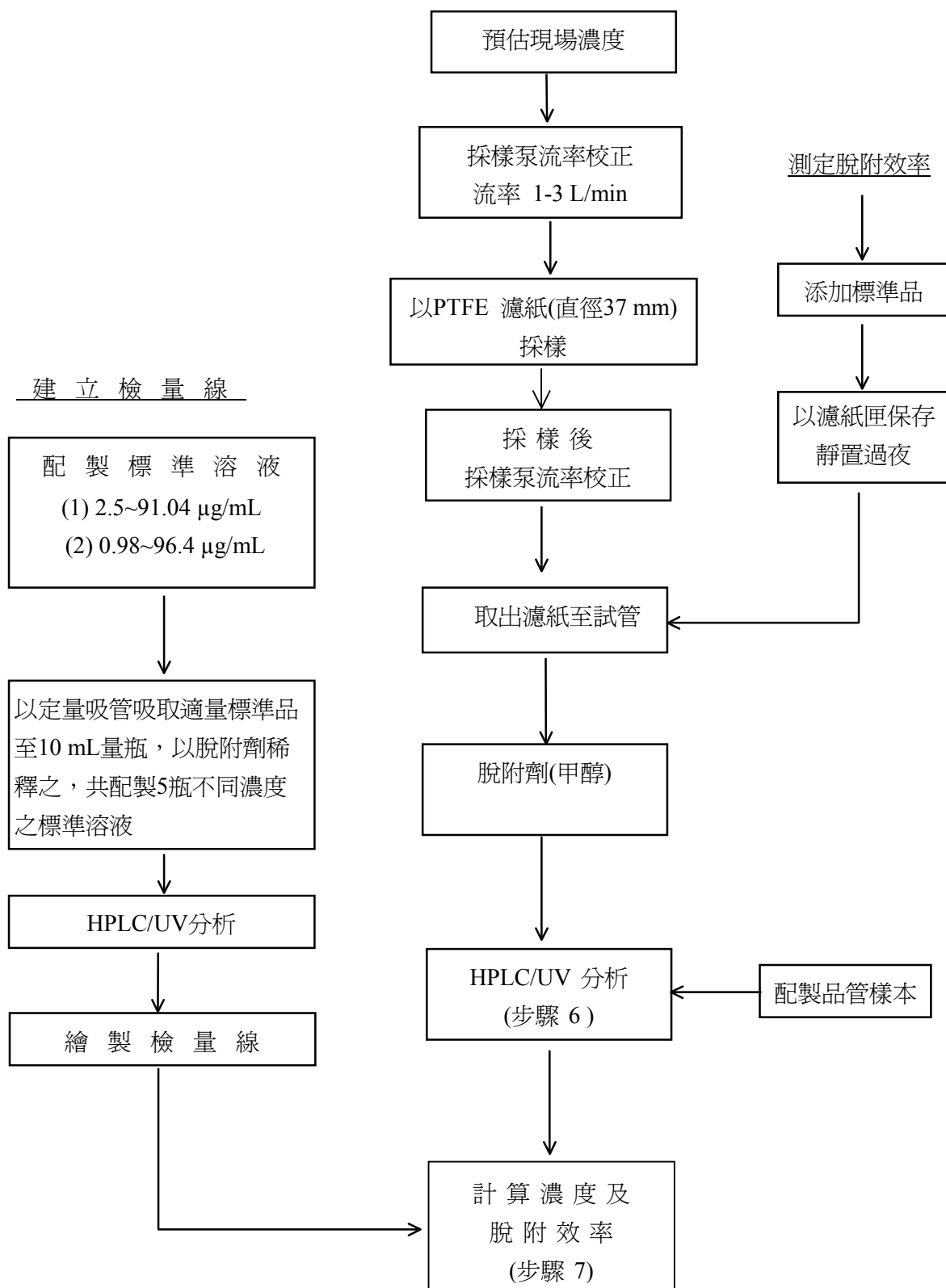
未測定。

## 10.文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Methods, 4<sup>th</sup> ed., NIOSH Method 5013, U.S. Department of Health Education and Welfare, Publ., 1994.
- [2] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., Vol .6, P&CAM 325, U.S. Department of Health and Human Services, Publ., NIOSH 80-125, 1980.
- [3]勞工作業環境空氣中有害物質容許濃度標準，行政院勞工委員會，民國84年6月。
- [4]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

鄰-二甲基對二氨基聯苯、二甲氧基二氨基聯苯及其鹽類 採樣及分析



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 5013方法而成。

2. 儀器分析條件：

方 法：HPLC/UV

脫 附：2 mL H<sub>2</sub>O，超音波振盪

反應：以sodium hydrosulfite將分析物還原成胺基

注射量： 10  $\mu$  L

管柱：10 cm  $\times$  8mm ID, Waters Radial-Pak C-18 with radial

compression module or equivalent，管內填充物粒徑10  $\mu$ m

移動相：甲醇/移動相緩衝液：60/40 (v/v)，室溫

偵測波長：280 nm

標準樣本：分析物溶於甲醇

測試範圍：15~250  $\mu$ g/mL

預估偵測極限：3  $\mu$ g/樣本

分析變異係數（CVa）：4 %~8 %