行政院勞工委員會採樣分析建議方法

CLA5003

聯胺　　Hydrazine

容許濃度
勞委會： 0.1 ppm (皮，瘤)
OSHA　： 1 ppm (皮)
NIOSH　： 0.03 ppm (疑似致癌物)
ACGIH　： 0.1 ppm (皮，疑似致癌物)
(1 ppm = 1.31 mg/M^3)

參考資料：NIOSH 3503 8/15/94[1]
分子式：H_2NNH_2，簡式 N_2H_4
分子量：32.05

別名：diamide, diamine

基本物性：
液態：密度1.004g/mL @25℃
沸點：2℃
蒸氣壓：1.92kPa (14.4mmHg, 18900 ppm) @ 25℃

CAS No.：302-01-2
RTECS No.：MU 7175000

採樣

採樣介質：0.01N HCl 10mL於標準小型衝擊瓶
流　　率：200～1000 mL/min
採樣體積：最小 7 L @1.3mg/M^3
　　最大 100 L
樣品運送：例行性
樣品穩定性：6天 @25℃
現場空白樣品：每批樣品數的10% ，至少需二個以上

分析

方　法：UV/Vis
分析物：聯胺
錯合物：p-dimethylaminobenzaldehyde 靜置 30 分鐘再加冰醋酸所形成之　型衍生物
最終溶液：25 mL
波　長：480 nm
標準樣品：聯胺溶於甲醇中

準確度 [29]

檢量線範圍：1～400 μg/樣品

範　　圍：0.59～3.4mg/M^3 (91L樣品)
偏　　差：未測定
總變異係數 (CV_T)：9.4%
準 確 度：17.1%

可量化最低濃度：1 μg/樣品
分析變異係數(CVa)：0.6%

適用範圍：100L 的空氣樣品，本方法的有效分析範圍是0.09～4.0mg/M^3，而15L的空氣樣品則爲0.6～27mg/M^3。本方法僅適用於聯胺蒸氣之分析，但並不適於其錯合物如鹽酸胺及硫酸胺等氣溶膠之分析。

干　　擾：甲胺及其他胺類存在時，易干擾聯胺之定量。

安全衛生注意事項：聯胺，冰醋酸及甲醇均爲可燃性化學品。聯胺具毒性，且爲可疑致癌物，能經由皮膚吸收[3]，操作時宜配帶手套避免吸入其蒸氣，準備樣品及標準品時，需在通風效果良好之氣櫃中進行。

1.試藥

1.1 鹽酸 (0.1M)：精確量取 8.6 mL 之濃鹽酸並以去離子水稀釋至１升。

1.2 甲醇：試藥級。

1.3 檢量儲備溶液：1.0mg N_2H_4 /mL；精確量取 0.10 mL 之聯胺溶解於甲醇中，並以甲醇稀釋至 100 mL；或精秤 0.328克之 N2H4. 2HCl溶於 50 mL 之去離子水中，加入1 mL濃鹽酸，以去離子水稀釋至100 mL。

1.4 p-dimethylaminobenzaldehyde 溶液 (0.168 M)：精秤 12.5 克之 p-dimethylaminobenzaldehyde 溶於甲醇中，並以甲醇稀釋至500 mL。

1.5 冰醋酸：試藥級。

1.6 氫氧化鈉溶液 (1.8 M)：精秤 7.2 克之氫氧化鈉溶於去離子水中並稀釋至 100 mL。

2.設備

2.1 捕集設備：內置 0.1M 鹽酸 15mL 之標準小型採樣瓶，見通則之採樣介質。

2.2 5 cm× 6 mm 內徑之玻璃管，管內充填玻璃棉層。

2.3 個人採集泵：流率約 200～1000 mL/min。

2.4 20 mL 玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯（PTFE）內襯的蓋子。
2.5 分光光度計：在波長 480nm使用，備有1cm寬度之石英樣品槽。
2.6 25, 50, 100, 500 及 1000 mL 量瓶。
2.7 1, 2, 10 及 15 mL 吸管。
2.8 5～500μL 微量吸管。
2.9 pH試紙。
※所有玻璃器皿皆經 1：1 硝酸浸泡 24 小時後，以蒸餾水或去離子水清洗晾乾後備用。

3.採樣
3.1 個人採樣泵連結玻璃管及標準小型採樣瓶，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。採樣泵流率約 0.2～1.0 L/min，總採樣體積爲 7～100 L 。
3.3 採樣後衝擊瓶內溶液移入 20 mL 玻璃小瓶；並以 1mL之 0.1M HCl沖洗採樣瓶壁，洗液一併移入玻璃小瓶中，立即蓋上瓶蓋旋緊，並以錫箔紙及石蠟薄膜加封後運送。
* 模擬採樣：本方法建立之初爲評估方法的可行性，所使用樣品爲模擬採樣之樣品，其配製法是以添加各不同已知量之聯胺儲備液於內置 15 mL 之 0.1M HCl起泡瓶內再移入玻璃小瓶中，加蓋密封後備用。

4.樣品前處理
4.1 打開 20 mL 玻璃小瓶旋蓋，將溶液移入 50 mL量瓶內。
4.2 加入 1 mL 之 0.1M HCl 洗滌玻璃小瓶，並將洗液一併移入量瓶內。
4.3 加入約 1mL 之 1.8M 氫氧化鈉溶液，以使最後溶液呈中性或微鹼性，並以pH試紙測試之。
4.4 立即加入 10 mL 之 0.168 M p-dimethylaminobenzaldehyde溶液，混合攪拌後靜置 30 分鐘。
4.5 加入冰醋酸稀釋至標線 (50 mL)。
4.6 精確量取上述溶液 2 mL移入 25mL量瓶內並以冰醋酸稀釋至標線。

5.檢量線製作與品管
5.1 準備一系列聯胺標準溶液，濃度範圍是 1～400μg 聯胺／樣品。
5.2 聯胺標準溶液配製：精確量取1, 15, 50, 200, 400μL之聯胺儲備溶液，依次分別加入內置 18 mL之 0.1M HCl 之 50mL 量瓶內，再依據上述 4.3～4.6 步驟配製之。
5.3 將樣品、標準溶液及空白樣品一起分析。
5.4 建立檢量線，以吸光度 (absorbance) 對溶液濃度作圖。
5.5 每隔10個樣品，測試一次標準品，以檢查儀器的狀況是否穩定。
5.6 每10個樣品，至少測試一次空白添加試驗測試，以此檢查回收率。
5.7 必要時可使用標準添加法，以爲背景校正。

6.儀器分析
6.1 儀器分析條件

	條　　件
儀器	分光光度儀
波長	480nm
cell	1cm 寬度之石英樣品槽

註：以Shimadzu UV-240爲例

6.2 測定標準溶液、樣品及空白樣品之吸光度，並加以記錄。
註：如果樣品的吸光度，大於儀器測定的線性範圍，需以冰醋稀釋之並重新測定，計算濃度時需乘以稀釋倍數。

6.3 回收率

化　合　物	容許濃度*（ppm）	相當採樣體　積 (L)	添 加 量（μg）	平均回收率 (%)	CVa (%)
hydrazine	1	32～128	42～168	95.2	0.6

* 參考勞委會民國74年４月之標準。

6.4 測量所得的吸光度，以檢量線計算出樣品中聯胺的濃度。

7.計算

$$C = \frac{W - B}{V}$$

C：空氣中有害物濃度（mg/M^3）
V：採集氣體體積（L）
W：樣品中聯胺之質量（μg）
B：空白樣品中聯胺之平均質量（μg）

8.方法驗證

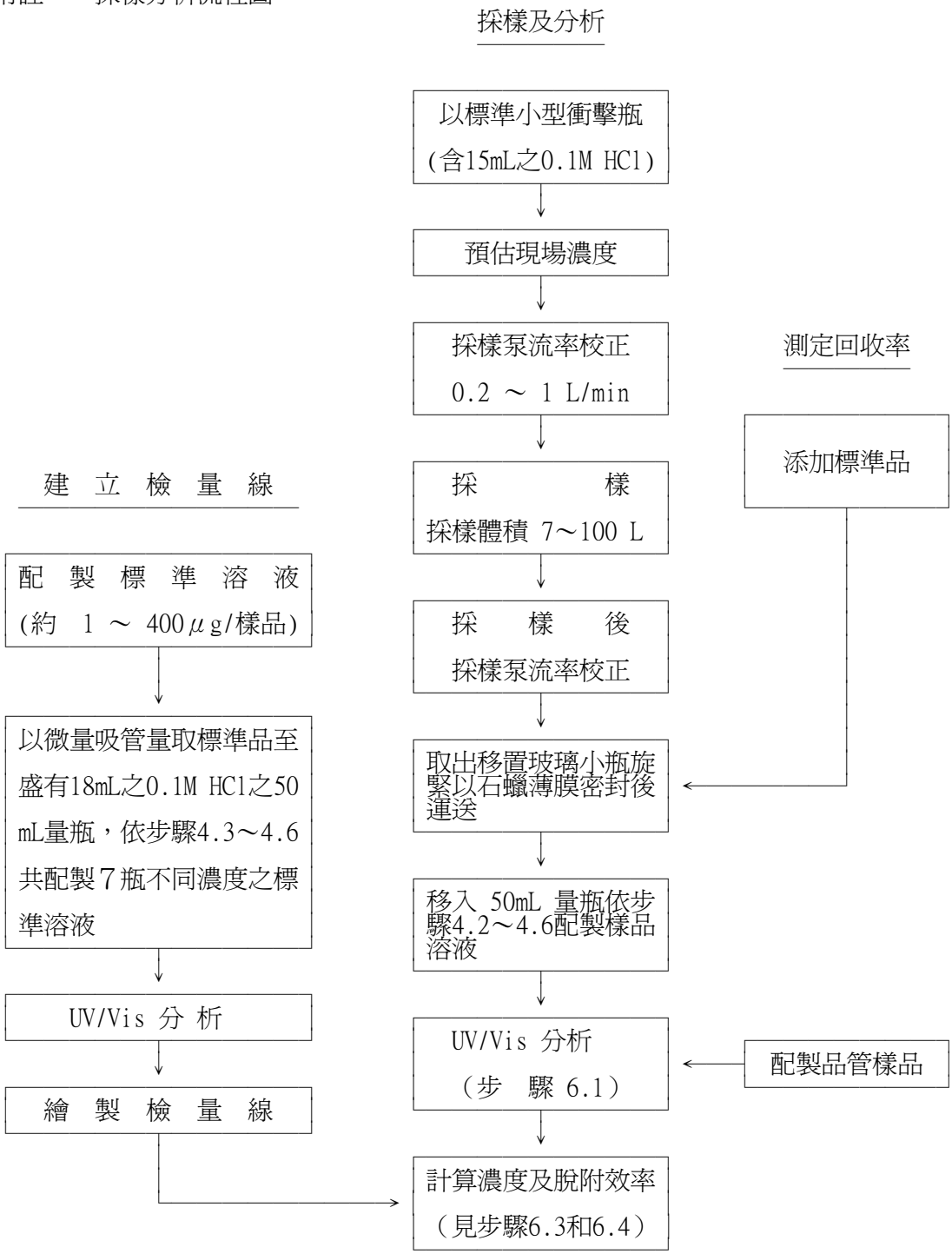
	測　　試　　1	測　　試　　2
儀器	UV (PE6A)	UV (PE6A)
波長	480 nm	480 nm
分析物	聯胺與p-dimethylaminobenz-aldehyde之醌型衍生物	聯胺與p-dimethylaminobenz-aldehyde之醌型衍生物
平均回收率	93.8%	97.0%
CVa	1.3%	0.8%

9.文獻

[1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th ed. NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 3503, 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] Criteria for a Recommended Standard-Occupational Exposure to Hydroquinone, U.S. Department of Health, Education, and Welfare , Publ. (NIOSH) 78-155, 1978.
[4] Documentation of the NIOSH Validation Tests. S237, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-185, 1977.
[5] Dambrauskas, T. and H.H. Cornish, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 23 151-156, 1962.

[6] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., V. 2, S57, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, publ. (NIOSH) 77-157-C, 1977.
[7] Ibid, V, 1, P & CAM 248, U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-A, 1977.
[8] Ibid, V. 3, S143, S149, S160.

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

本分析方法是沿用 NIOSH 3503[1] 及 S237 [6] 分析方法而成。

1.儀器分析條件：

方　法：分光光度法 (vis)

分析物：聯胺與p-dimethylaminobenzaldehyde之醌型衍生物
最終溶液：25 mL
波　長：480 nm
標準樣品：聯胺溶於甲醇中
範　圍：9～400μg/樣品
預估偵測極限：0.9μg/樣品
分析變異係數（CVa）：3.1%[4]

2.方法評估

NIOSH S237分析方法發佈於1977年。方法驗證是對濃度範圍 0.59～3.4 mg/M^3的氣體，計採集91L，其採樣及測定之分析總變異係數 (CV_T) 爲 9.4%（18個樣品）。當採集濃度爲3.4 mg/M^3，採樣流率爲0.9 L/min時之平均捕集效率爲99.7%（6個樣品），添加 60.7, 121,及 243μg的聯胺於鹽酸溶液內之平均回收率分別爲 103% , 98% 及101% 。其測定之分析變異係數(CVa)爲3.3%（18個樣品），由實驗顯示，採樣後之樣品保存於 25 ℃時，其穩定性可達6天。

–