

## 行政院勞工委員會採樣分析建議方法

方法編號:CLA2334 (等級A)

3,3'-二氯-4,4'-二胺基苯化甲烷

3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenyl-methane

編輯日期：11/30/2002

容許濃度 勞委會：未訂定 [2] OSHA：致癌物 NIOSH：3 µg/m <sup>3</sup> ACGIH：0.01 ppm，疑似致癌物(皮) (1 ppm = 10.9 mg/m <sup>3</sup> ) 基本物性： 固態：密度 1.44 g/mL@24 °C 沸點：204 °C 熔點：99 ~107 °C 蒸氣壓：(3.7 × 10 <sup>-6</sup> mmHg)@20 °C	參考資料：P&CAM 236 (6/30/1976)  分子式：C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  分子量：267.2  別名：4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline); MOCA; MBOCA CAS No.：101-14-4  RTECS No.:
採 樣 [1]	分 析
採樣介質：玻璃纖維濾紙(37 mm)  流 率：1~2 L/min 採樣體積：最小 3 L 最大480 L 樣本運送：室溫避光運送 樣本穩定性：例行性 現場空白樣本：每批樣本數的10%，至少需 二個以上	儀 器：HPLC/UV 分析物：3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenyl methane(以下簡 稱MOCA) 脫附：5 ml 甲醇，超音波振盪萃取 15分鐘，離心 3000rpm 15分鐘 注射量：10 µL 管柱：250 mm × 4.6 mm ID, LC ODS-60-5 管柱內填充物粒徑5 µm 流洗液：acetonitrile/water：70/30 (v/v) 流率：1.0 mL/min 偵測波長：254 nm 標準樣本：MOCA溶於甲醇中 檢量線範圍：0.015~892 µg/mL 可量化最低量：16.74 ng 分析變異係數(CV <sub>a</sub> )：0.59%；
準 確 度 [1]	
範 圍： 偏 差：未測定 總變異係數(CV <sub>T</sub> )：未測試  準確度：未測試	

適用範圍：

安全衛生注意事項：3,3'-二氯-4,4'-二胺基苯化甲烷會引起變性血紅素症，影響血液攜氧功能，造成頭痛、昏睡、嘔吐、呼吸困難、休克，甚至死亡。ACGIH列為A2：疑似人類致癌物，可能導致膀胱癌。能經由皮膚吸收 [1,2]，使用時，需採用適當的預防方法，避免污染個人和區域，避免吸入及皮膚接觸。

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：甲醇(層析級)。

1.2 分析物：3,3'-二氯-4,4'-二氨基苯化甲烷(3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenyl-methane) (試藥級)。

1.3 流洗液：acetonitrile/water：70/30 (v/v) (UV光譜級)。

1.4 水：去離子水。

## 2. 設備

2.1 捕集設備：玻璃纖維濾紙(37 mm)

2.2 個人採樣泵：流率 1~2 L/min。

2.3 液相層析儀：備有紫外光偵檢器(UV)、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 0.5 mL定量吸管和吸球。

2.6 25  $\mu$ L之微量注射針筒。

2.7 10、100 mL量瓶。

2.8 離心機。

2.9 超音波振盪器。

2.10 分析天平。

2.11 離心管

## 3. 採樣

3.1 個人採樣泵連結濾紙匣(內含37 mm玻璃纖維濾紙Gelman type A/E)，進行流率校正，見「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」之採樣 [3]。

3.2 以正確且已知的流率，採集空氣。採樣泵流率為1~2 L/min。應採集之空氣體積約3 ~ 480 L。

3.3以塑膠蓋密封濾紙匣，並以室溫儲存避光運送即可。

## 4. 脫附效率測定與樣本脫附

4.1 脫附效率測定

- 4.1.1 見「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」之脫附效率 [3]。
- 4.1.2 以微量注射針筒取適量的分析物，分別直接注入濾紙上。添加量為 1.65~6.6  $\mu\text{g}$ 。
- 4.1.3 以塑膠蓋密封濾紙匣，並以錫箔紙包裹以避免光照，靜置於室溫過夜。
- 4.1.4 以脫附劑脫附後，進行分析。
- 4.1.5 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 打開濾紙匣，取出玻璃纖維濾紙並折疊及放入 10 ml 的有蓋離心試管中。
- 4.2.2 每一共離心管中，加入脫附劑 5 mL，立即蓋上蓋子。
- 4.2.3 用超音波振盪萃取 15 分鐘，接著以 3000 rpm 離心 15 分鐘。
- 4.2.4 取出適量之上清液，分裝至 2.0 ml 取樣瓶，直接進行 HPLC 分析。

## 5. 檢量線製作與品管

### 5.1 檢量線製作

- 5.1.1 見「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」之檢量線製作與品管 [3]。
- 5.1.2 加已知量的標準品於含有脫附劑的 10 mL 量瓶中，再稀釋至其刻度。所建立之檢量線濃度範圍約為 0.015~892  $\mu\text{g/mL}$ 。  
(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 將標準溶液與試藥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「行政院勞工委員會採樣分析方法通則篇」之檢量線製作與品管 [3]。

## 6. 儀器分析

### 6.1 儀器分析條件

	條 件
儀器	HPLC/UV
管柱	250 mm × 4.6 mm ID, LC ODS-60-5 管內填充物粒徑5 μm
移動相	acetonitrile/water : 70/30(v/v)
流率	1.0 mL/min
偵測波長	254 nm
注射體積	10 μL

### 6.2 滯留時間(retention time)

化合物	滯留時間 (分鐘)
methanol	2.10
3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenyl-methane (MOCA)	5.21

### 6.3 脫附效率\*

化 合 物	** 容許濃度 (mg/m <sup>3</sup> )	相當採樣 體 積 (L)	*** 添加量 (μg)	平均脫附 效 率 (%)	分析變異 係數CV <sub>a</sub> (%)
MOCA	未訂定	-	1.65~6.6	濾紙 100.8	0.59

註\* 採樣介質為：玻璃纖維濾紙 37 mm Gelman type A-E。

\*\* 勞委會民國84年6月之標準。

\*\*\*添加量是參照美國OSHA所定訂之PEL-TLV為0.22 mg/m<sup>3</sup> 乘以最小採樣體積再乘以5而得。

6.4 注射樣本進入液相層析儀。

6.5 以電子積分器或其他適當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

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

式中：

C：空氣中有毒物濃度(mg/m<sup>3</sup>)

V：採集氣體體積(L)

W<sub>f</sub>：濾紙所含之分析物質量(mg)

B<sub>f</sub>：濾紙現場空白樣本的算術平均質量(mg)

## 8. 方法驗證

	製訂單位	覆驗單位
儀器	HPLC/UV	HPLC/UV
分析條件		
偵測波長：	254 nm	254 nm
注射體積：	10 μL	10 μL
移動相		
組成：	acetonitrile/water：70/30(v/v)	acetonitrile/water：70/30(v/v)
流率：	1.0 mL/min (isocratic)	1.0 mL/min (isocratic for 8 min)
管柱	250 mm × 4.6 mm ID, LC ODS-60-5, 管內填充物粒徑5 μm	250 mm × 4.6 mm ID, 80 TM, 管內填充物粒徑5 μm
MOCA 滯留時間	5.21 (min)	6.74 (min)
檢量線範圍	0.015~892 μg/mL	0.0153~900 μg/mL
線性相關係數	R=0.9995	R=0.9985
平均脫附效率(%)	100.8 @ 1.65 ~ 6.6 μg/sample	94.4 @ 1.62 ~ 6.48 μg/sample
分析變異係數(%)	0.59	2.10

## 9. 高濕環境下破出測試與樣本貯存穩定性測試

### 9.1 高濕環境下破出測試：未測試。

## 9.2 樣本貯存穩定性測試：

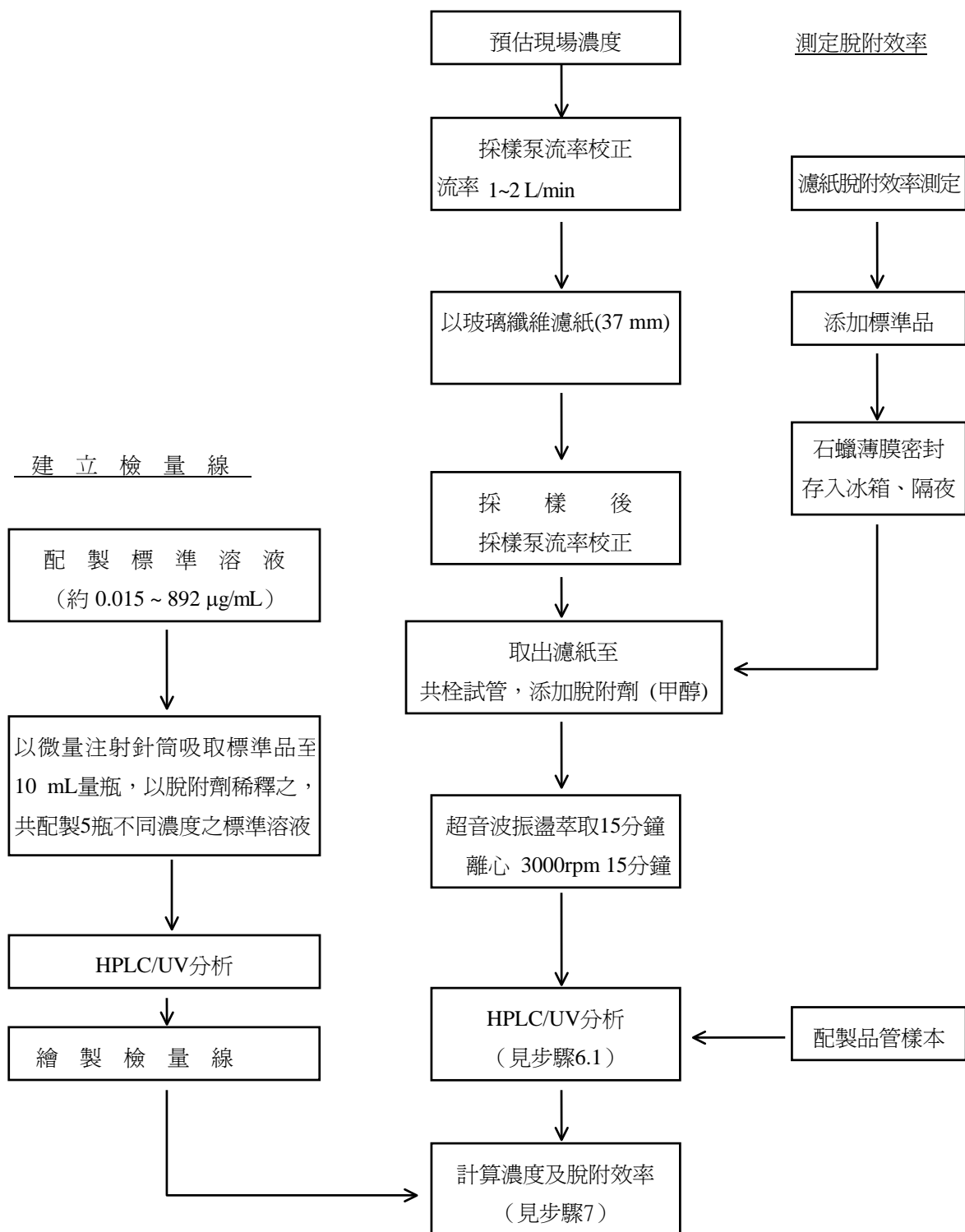
玻璃纖維濾紙進行儲存穩定性的測試。在於玻璃纖維濾紙上所添加的絕對量，是以OSHA的MOCA PEL值 $0.22 \text{ mg/ m}^3$ ，乘以最大採樣體積 $0.48 \text{ m}^3$ ，用微量注射針添加至玻璃纖維濾紙上。於實驗進行時皆分成兩組，一組放置在 $4^\circ\text{C}$ 下，另一組放置於室溫下，每隔一星期分析一次，一個月後評估其儲存穩定性。MOCA在玻璃纖維濾紙中儲存，其穩定性在一個月內皆可在 $\pm 2\%$ 以內

## 10. 文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Method, Cincinnati, Ohio, P & CAM 236, 1976.
- [2] 特定化學物質危害預防標準，行政院勞工委員會，民國90年12月。
- [3] 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

3,3'-二氯-4,4'-二胺基苯化甲烷 採樣及分析



## 附註二 所參考分析方法之主要數據

1. 本分析方法係參照NIOSH P&CAM 236分析方法而成 [1]。

2. 儀器分析條件：

方法：HPLC/UV

脫附：0.5 mL methanol/triethylamine：99.83/0.17 (v/v)；震盪60分鐘之後，  
以離心機離心10分鐘。

注射量：10  $\mu$ L

管柱：30 cm  $\times$  0.63 cm ID,  $\mu$ -Bondapak C-18，管內填充物粒徑10  $\mu$ m

流洗液：acetonitrile/H<sub>2</sub>O：80/20 (v/v)

流率：1.3 mL/min；22  $^{\circ}$ C

偵測波長：UV, 280nm

標準樣本：分析物溶於添加內標定品之脫附劑

測試範圍：10  $\sim$  50  $\mu$ g/m<sup>3</sup>

預估偵測極限：5  $\mu$ g/樣本

分析變異係數(CVa)：2.82 %

3. 方法評估

在200  $\mu$ g/m<sup>3</sup>濃度下，50升空氣樣本其分析偵測極限為10  $\mu$ g/mL，此方法若要增加其採樣量至100  $\mu$ g，可藉增加萃取溶液體積之方式來進行，以玻璃纖維濾紙(13 mm Gelman Type A)採集，在200 $\sim$ 1000 mL/min之流率下採集，其採集效率可達99.95 %，標準偏差為2.0 %。