

勞動部勞動及職業安全衛生研究所標準分析參考方法

2203

二甲氧基二氨基聯苯及其鹽類

<p>分子式：C₁₂H₁₂N₂</p> <p>分子量：244.29</p>	<p>O-Dianisidine</p> <p>參考資料：NIOSH 5013 (5/15/85)</p> <p>編輯日期：1/19/91</p>
<p>容許濃度標準(TLV)</p> <p>OSHA：無</p> <p>NIOSH：無〔1,2〕</p> <p>ACGIH：無</p> <p>勞委會：無</p>	<p>基本物性：</p> <p>粉末，水溶性，蒸氣壓不顯著</p>
<p>化合物別名：3,3-dimethoxybenzidine CAS# 92-87-5</p>	
<p>採 樣</p>	<p>分 析</p>
<p>採樣介質：濾紙(37mm，5μm PTFE 濾紙)</p> <p>流速：1~30 L/min</p> <p>採樣量：— 最小：150L @0.1 mg/m³</p> <p>— 最大：500L</p> <p>樣品運送：保持在乾冷的環境下，避免光照</p> <p>樣品穩定性：25°C,黑暗中至少可保持 7 天</p> <p>現場空白樣品：樣品數之 10%(>2 個)</p>	<p>儀器：HPLC / UV</p> <p>分析物：o-dionisidine</p> <p>脫附：2 mL 甲醇，超音波振盪</p> <p>反應：以 Sodium hydrosulfite</p> <p>將分析物還原成 free-amine</p> <p>注射量：10μL</p> <p>管柱：Merck Lichrosphere RP-18，</p>
<p>準 確 度</p>	<p>粒徑 5 μm 250mm×4mm ID</p>
<p>範圍：未測定</p> <p>偏差：未測定</p> <p>全精密度偏差(CV_T)：未評估</p>	<p>偵測器：UV，280nm</p> <p>移動相：60% methanol /40% phosphate buffer；</p> <p>45°C，(0.7mL/分)</p>

	<p>標準樣品：分解物溶於甲醇</p> <p>檢量線範圍：Dianisidine 0.98~96.4µg/樣品</p> <p>預估偵測極限：0.98µg/mL</p> <p>分析精密度偏差(CV₁)：1.9%</p>
<p>適用範圍：</p> <p>本分析法祇針對鄰二甲基對二氨基聯苯之染料 o-tolidine-base dye，別名 benzopurine 4B CAS#992-59-6，分子式 C₃₄H₂₆N₆S₂O₆Na₂]作測定分析，若要對二甲氧基聯苯(o-dianixidine)做採樣測定,最好請參考 NIOSH benzidine 之採樣及分析方法，其在濾指上和矽膠管中之脫附效率並沒有測定。本方法的實驗範圍係對 250L，0.06-8mg/m³ 的空氣樣品做測定。</p>	
<p>干 擾：Aniline,azobenzene,p-aminophenol,p-phenylenediamine or p-nitroaniline 不會干擾測定。</p>	
<p>其他方法：其它替代分析方法有 OSHA IMI 2450, IMP 225-36-2 和 IT 225-22 。</p>	

1. 試藥

1.1 分析物：o-Dianisidine 分析級。

1.2 移動相：HPLC 移動相 buffer:

以水將 3.39 g 的 KH₂PO₄和 4.30 g 的 Na₂HPO₄稀釋成 1L。每日製備。

1.3 純水。

1.4 標準溶液：以甲醇將 o-Dianisidine 稀釋成 10mL，在 4°C 下可保持一個月。

1.5 KH₂PO₄

1.6 Na₂HPO₄

1.7 甲醇 HPLC 級

1.8 Reduction buffer:

將 1.179 g 的 KH₂PO₄和 4.30 g 的 Na₂HPO₄用水稀釋成 1L。每日製備。

1.9 Na₂S₂O₄

1.10 Reducing solution :

將 200mg 的 Na₂S₂O₄以適量的 Reduction buffer 稀釋成 10mL，於使用前立即配製。

* o-Dianisidine 有致癌性之虞，應小心處置。

2. 設備

2.1 捕集設備：PTFE 薄膜濾紙，5 µm，37mm 及運送濾紙之濾紙匣。

2.2 個人採樣泵：流速約 1 ~ 3 L/min。

2.3 HPLC;280-nm UV detector; 含積分儀及管柱。

- 2.4 1 mL 的定量吸管。
- 2.5 鑷子。
- 2.6 有栓的試管 (10mm ϕ ×120mm)。
- 2.8 10, 25, 50 μ L 之注射針筒或備有自動注射器。
- 2.9 10;100 mL 及 1 L 的量瓶。
- 2.10 超音波振盪水槽。

3. 採樣

- 3.1 個人採樣泵連結濾紙。進行流量校正,
- 3.2 以正確且已知的流量,採集空氣。採樣泵流量是介 1~3L/min, 總採集空氣量約為 150~500L。

4. 樣品準備

- 4.1 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 加入 1 mL 的甲醇使濾紙濕潤。
- 4.3 再加入 1mL 的甲醇, 並搖動試管。
- 4.4 以超音波振盪萃取法將試管振盪 5 分鐘後, 去除管內氣泡再度振盪 5 分鐘。
- 4.5 取 1.0mL 的萃取物入 10mL 的試管中。
- 4.6 加入 1mL 的 reducing solution 。
- 4.7 將反應後的試管離心(3000 回轉速度,5 分鐘)。
- 4.8 取 1.0mL 的上清液入 5mL 的小瓶中。
- 4.9 蓋上瓶蓋進行分析。

5. 檢量與品管

- 5.1 檢量線制定
 - 5.1.1 見檢量與品管通則
 - 5.1.2 加已知量的標準品於盛有甲醇(脫附劑)的 10 mL 量瓶中, 再稀釋至其刻度。濃度範圍 o-Dianisidine 約為 1.61~53.55 μ g/mL: , 應配製 5 種不同濃度之標準溶液測定分析, 以建立檢量線。
 - 5.1.3 將樣品與空白樣品一起分析。
 - 5.1.4 以分析物的波峰面積對分析物的濃度, 繪製檢量圖。
- 5.2 脫附效率
 - 5.2.1 以微量注射器取適量的分析物, 直接滴於濾紙上。
 - 5.2.2 濾紙匣加蓋後, 靜置過夜。
 - 5.2.3 以脫附劑脫附後, 進行分析。
 - 5.2.4 以脫附效率(DE)相對於分析物回收毫克數繪置圖形。
- 5.3 品質管制

5.3.1 見檢量與品管通則。

6. 儀器分析

6.1 儀器分析條件

條件

儀器 HPLC /UV
管柱 Merck LiChrosphere , RP-18
250mm*4mmID,5 μ m.
移動相 60%甲醇及 40% Phosphate Buffer
流速 (mL/min) 0.7 mL/min
溫度 (°C) 45°C
偵測器 280nm

6.2 大約滯留時間 (retention time)

化合物 滯留時間

(A)	(B)		
methanol	3.33	2.82	
o-tolidine	5.83	5.66	

* 以上述分析條件進行測試時無法將 o-Toilidine 及 o-Dianisidine 完全分離，若將移動相改以 Methanol:phosphate buffer=1:1，以 0.7mL/min，在 45°C 下以 Merck RP-18 管柱分離，則在 280nm UV 偵測下 o-Toilidine 及 o-Dianisidine 可以得到較好之分離，其 R_f 為 1.138，此時之滯留時間 o-Toilidine 為 9.18，o-Dianisidine 為 10.45，注意此時之 phosphatebuffer 之配法為將 3.39g KH_2PO_4 及 4.3g K_2HPO_4 ，以去離子水稀釋至 1L。

6.3 脫附效率*

化合物	相當採樣量 (L)	脫附濃度 (ug/mL)	脫附效率 (%)	CV ₁ (%)
-----	--------------	-----------------	-------------	------------------------

O-dianisidine	150-500	11.72-48.60	92.00	1.94
---------------	---------	-------------	-------	------

*PTFE, 5 μ m 37mm ID, (LOT 807808) 濾紙 (Gelman Sci.)。

6.4 注射樣品 10 μ L 進入 HPLC, 使用自動注射器或採用溶劑沖刷注射技術(solvent flush injection technique)- 10 μ L 之注射器先以溶劑沖刷數次濕洗針管與活塞, 取 3 μ L 溶劑後, 吸入 0.2 μ L 空氣, 以分開溶劑與樣品, 針頭再浸入樣品中吸入 2 μ L 樣品後, 在空氣中後退 1.2 μ L, 以減少針頭樣品蒸發之機會, 檢視注射針之針管樣品佔 1.9~2. μ L。

6.5 面積計算: 以電子積分器或其他適當之面積計算方法, 分析結果自檢量線上求出。

7. 計算

7.1

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

C=計算濃度(mg/m³)

V=採集氣體量(L)

W=分析物濃度(ug/mL)

B=現場空白樣品(ug/mL)

8. NIOSH 5013 分析方法評估

8.1 本分析方法是總合下列諸方法而成:OSHA 2450,IMP 225-36-2 和 IT225-22。

8.2 儀器分析條件

方法: HPLC/UV

脫附: 2mL H₂O, 超音波振盪

反應: 以 sodium hydrosulfite 將分析物還原成 free-amine

注射量: 10 μ L

管柱: 10cm \times 8mmID;water Radial-pak C18,10 μ m particles,with Radial compression

Module or equivalent.

偵測器: UV ,280nm.

移動相: 60%甲醇/40% phosphate buffer;任何溫度

標準樣品: 分析物溶於甲醇

範圍 15~250ug/mL.

預估: 偵測極限: 3ug/樣品

分析精密度偏差(CV_i): 4%~8%

8.3 NIOSH 5013 方法評估

NIOSH 5013 方法是以 16.7~334ug/樣品之樣品做評估，經還原後的 dye 之殘留量約圍 0~6%，可以用分光光度計測得。至於 reduced free amine 可以用 GC/MS 區分。

8.4 其它驗證分析方法

8.4.1 Dianisidine 驗證測試

	測試 1
儀器	HPLC
管柱	Merck Lichrosphere · RP18 250mm×4mm ID 5µm
移動相	60% Methanol 40% Phosphate buffer PH 值 3.6
流速	0.7 mL/min
偵測器	UV, 280 nm
平均脫附效率	92.04%
平均 CV ₁ 值	4.28%

9. 文獻

- [1] Special Occupational Hazard Review for benzidine-based Dyes,U.S.Department of Health,Education, and Welfare , Publ.(NIOSH) 80- 109 (1979)。
- [2] Preventing Health Hazards from Exposure to Benzidine CorgenerDyes, U.S.Department of Health and Human Services.,Publ.(NIOSH)83-105 (1983).
- [3] User check ,Wisconsin Occupational Health Laboratory (NIOSH,unpublished, September 27 ,1984).
- [4] 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).
- [5] Kennedy ,Eugene R.and Martha J.Seymour.Development of ananalytical Method for Benzidine-Based Dyes,Chemical Harzardsin the Workplace Measurement and Preventing Health Hazardsfrom Exposure to Benzidine Dyes,U.S.Department of Control,ACS Symposium Series 149 ,American Chemical Society ,Washington,Dc Health and Human Services.,publ.(NIOSH) 83-105 (1983).21-35(1981).

[6] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., Vol. 1, P&CAM 234, User check, Wisconsin Occupational Health Laboratory (NIOSH, unpublished, U.S. Department of Health Education and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-A (1977).

[7] NIOSH/NCI Current Intelligence Bulletin 24, Benzidine-Derived Dyes, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 78-148 (1978)

[8] 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 77 年 6 月。

方法定參考:

Eugene R. Kennedy, PH.D., Martha J. Seymour and Charles E. Neumeister, NIOSH/DPSE

測試撰寫人：郭錦堂、陳以新、姜曉芳、廖芳足

驗證人：張火炎、歐芬芳、張恆諄、郭今玄

二甲氧基二氨基聯苯及其鹽類
採樣及分析流程圖

