

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

編輯日期：10/30/2003

2203(A級)	(1)鄰-二甲基聯苯胺 (2)鄰-二甲氧基聯苯胺	(1) o-tolidine (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), (2)不得檢出(瘤)	
OSHA	：不得檢出	
NIOSH	：愈低愈好，致癌物	
ACGIH	：(1)無(A3), (2)未訂定	
基本物性：	分子式：(1) (CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂) ₂ (2) (C ₆ H ₃ (NH ₂)OCH ₃) ₂	
固態：粉末	分子量：(1) 252.40； (2) 244.29	
溶解度：水溶性	別名：(1) benzopurpurine 4B (2) 3,3-dimethoxybenziline	
蒸氣壓：不顯著	CAS No.：(1) 95-53-4 (2) 119-90-4	

採 樣 [1]	分 析
採樣介質：PTFE濾紙 (直徑37 mm，孔徑 5 μm)	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 mg/m ³ 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 °C，避免光照	注射量：10 μL
現場空白樣本：每批樣本數的10%，至少 需二個以上	管 柱：250 mm × 4 mm ID, Merck Lichrosphere RP-18，管內填充物粒徑5 μm
準 確 度 [1]	移動相：methanol/移動相緩衝液：60/40 (v/v) 45 °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 _T)：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 μg/mL (2)dianisidine 0.98~96.4 μg/mL
	可量化最低量：(1)5.0 μg/樣本 (2)1.96 μg/樣本
	分析變異係數(CV _a)：(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0.06~8mg/m³。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 KH_2PO_4 和4.30 g的 Na_2HPO_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 KH_2PO_4 (試藥級)。
- 1.6 Na_2HPO_4 (試藥級)。
- 1.7 甲醇 (HPLC級)。
- 1.8 移動相緩衝液：將1.179 g的 KH_2PO_4 和4.30 g的 Na_2HPO_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 μm)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 ϕ × 120 mm)。
- 2.7 10 μL 、25 μL 及 50 μL 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 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 ¹ ；(2)280 nm ²
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 (L)	添加量(μg)	平均脫附效率 (%)	分析變異係數 (%)
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：空氣中有毒物濃度(mg/m³)

V：採集氣體體積 (L)

W：濾紙所含之分析物質量(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

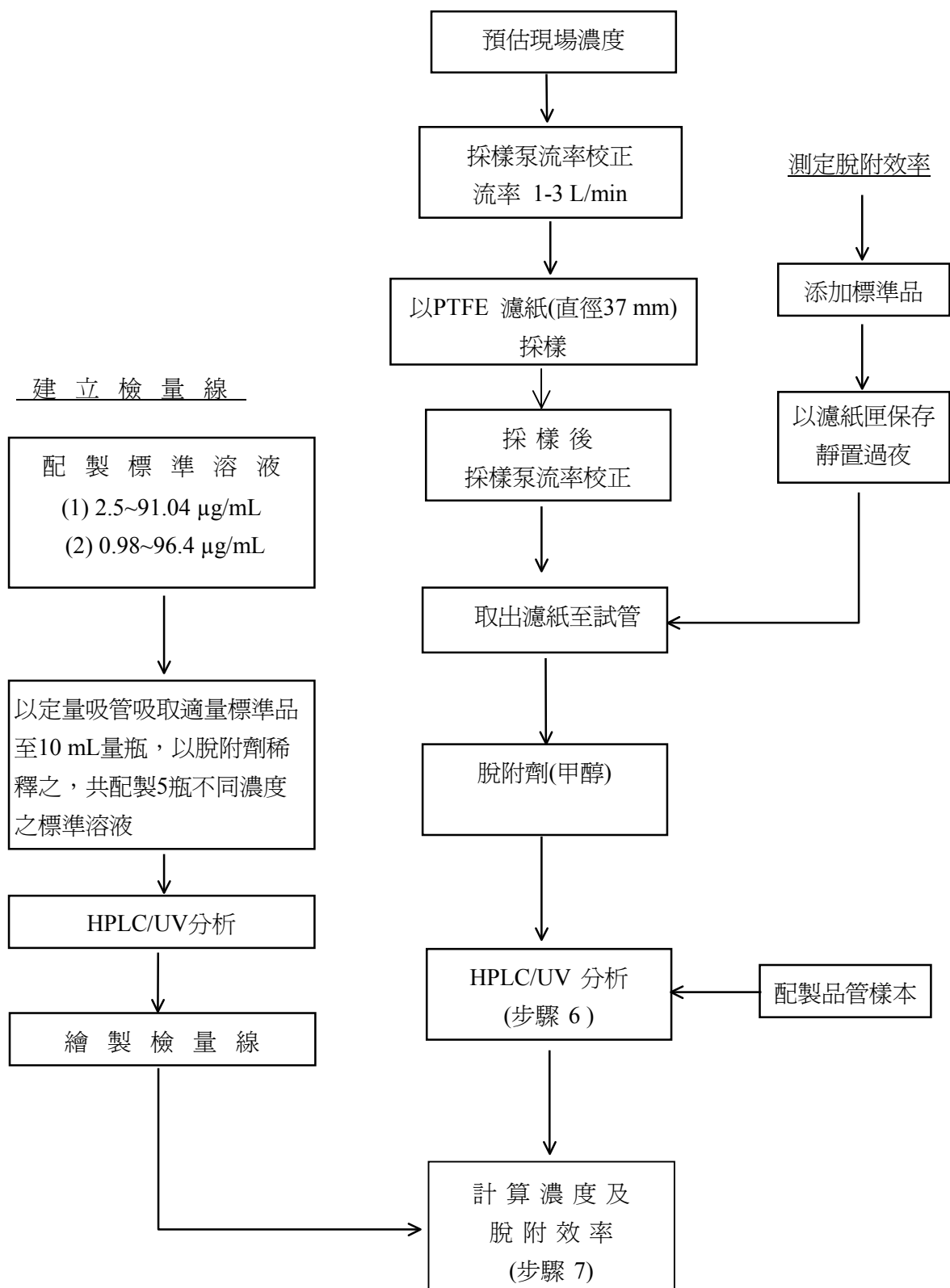
未測定。

10.文獻

- [1] NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th 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 H₂O，超音波振盪

反應：以sodium hydrosulfite將分析物還原成胺基

注射量： 10 μ 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 μ 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 μ g/mL

預估偵測極限：3 μ g/樣本

分析變異係數 (CVa)：4%~8%