

中國醫藥大學

碩士論文

編號：IEH-1705

作業環境中苯胺類之採樣分析方法研究

Study on developing workplace sampling method for
o-Dianisidine, *o*-Tolidine and MOCA



所 別：環境醫學研究所

指導教授：郭錦堂 博士

學 生：黃元宏 Huang-Tuan Hung

學 號：9465005

中 華 民 國 九 十 六 年 六 月

誌謝

回首過去兩年在環醫所度過忙碌卻又滿足的日子，彷彿昨天才剛入學，今天卻已經要踏出校園的感覺，雖然心中充滿無限的感傷，可是想到未來還有許多未知的挑戰等著我我去面對，所以我必須鼓起勇氣，繼續邁向未來的旅程。

在求學過程中，很高興承蒙許多人的教誨和協助，讓我能解決所面對的難題和困境，最感謝郭錦堂教授提供了一個讓我能棲身在環醫所裡的地方，繼續的鑽研知識領域，以求得些許的成果，不至於入寶山卻空手而歸。

知識的領域何其大，要學的知識何其多，學問就像滿天星斗一樣，多到數不完，所以我只能選擇一個方向，朝著理想的目標向前奔馳，也很高興能到達終點站。



摘要

目的：鄰-二甲氧基聯苯胺(*o*-Dianisidine)、鄰-二甲基聯苯胺(*o*-Tolidine)及二鄰氯苯胺甲烷(MOCA)，在染料及橡膠加工等傳統產業中被廣泛的運用。至於台灣對於此三種芳香胺類物質所公告的作業環境採樣方法皆不同，所以本研究將對於採樣分析方法進行研究。

方法：本研究參考本實驗室所開發的 MOCA 作業環境測定方法，採用玻璃纖維濾紙(Glass fiber filter)為採樣介質，以甲醇(methyl alcohol)和緩衝液(buffer solution)配置移動相(mobile phase)，並使用高效能液相層析儀搭配紫外光偵測器(HPLC/UV)分析系統，進行採樣分析方法的探討。

結果：研究結果顯示本實驗對於三種芳香胺能有良好的分離效果和線性關係(r^2 值皆在 0.999 以上)。儀器偵測極限(LOD)為 0.095ng 至 0.52ng。由再現性結果顯示，分析系統的變異係數(CV%)皆有小於 4.02% 的良好表現。在採樣介質的添加回收率測試，以低、中、高三種濃度進行實驗，結果顯示三種芳香胺皆符合回收率 $\geq 75\%$ 的規範，而且分析變異係數(CVa%)為 1.51%至 4.58%，皆小於 7%。在儲存穩定性方面，本研究建議 *o*-Dianisidine 和 *o*-Tolidine 在冰存下的建議儲存天數為 7 天，而 MOCA 在冰存下的建議儲存天數為 28 天。此採樣分析方法實際運用在現場作業環境中，也能得到良好的結果。

結論：本系統在良好的品保品管表現之下，將建立一個簡單的樣品採集方式且簡便和快速的分析方法。

關鍵詞：鄰-二甲氧基聯苯胺、鄰-二甲基聯苯胺、二鄰氯苯胺甲烷、高效能液相層析、玻璃纖維濾紙

Abstract

Objective: *o*-Dianisidine, *o*-Tolidine and MOCA are widely used in industries manufacturing dyes, polymers and rubbers. Varied workplace sampling methods have been used for measuring these three chemicals in Taiwan. Monitoring occupational exposures to these chemicals may thus bias in measures.

Method: The present study team adapted the workplace method for sampling MOCA by improving the sampling methods to simultaneously collect and extract *o*-Dianisidine, *o*-Tolidine and MOCA using Glass fiber filter. Methyl alcohol mixture was used as buffer solution in the mobile phase, and the chemicals were determined using HPLC/UV.

Results: The results showed that this system could obtained a satisfactory calibration curve with a relative linear correlation coefficient greater than 0.999. Limit of detection (LOD) was in the range of 0.095-0.52 ng with an average correlation variation of less than 4.02% in reproducibility. We had the recovery efficiencies of more than 75% for *o*-Dianisidine, *o*-Tolidine and MOCA spiked with low, medium and high concentrations on glass fiber filter. The coefficients variations of concentration measurements were range from 1.51% to 4.58%. The sample storage test showed that Glass fiber filter can be stored for 28 days at either ambient temperature or refrigerator at 4°C. From 0 day to 7 days, the recovery ratios of *o*-Dianisidine and *o*-Tolidine ranged from 90% to 110%. When samples were stored

longer than 28 days, we had the recovery rates ranged from 90% to 110% for MOCA. We used this method to monitor these chemicals at worksites and obtained good result.

Conclusion: This study established a simple method to collect the three chemicals simultaneously at the workplace. In addition, this analysis technique is a time saving method, with a satisfactory quality control outcome.

Keywords: *o*-Dianisidine; *o*-Tolidine; MOCA; HPLC; Glass fiber filter



| | |
|------------|-----|
| 誌謝 | i |
| 中文摘要 | ii |
| 英文摘要 | iii |
| 本文目錄 | v |
| 表目錄 | ix |
| 圖目錄 | x |

論文本文

| | |
|---------------------------------|---|
| 壹、前言 | 1 |
| 一、研究背景與研究動機 | 1 |
| 二、研究目的 | 3 |
| 貳、文獻探討 | 4 |
| 一、芳香胺的定義 | 4 |
| 二、芳香胺的製備 | 4 |
| 三、三種芳香胺的理化性質 | 4 |
| (一) <i>o</i> -Dianisidine | 5 |
| (二) <i>o</i> -Tolidine | 5 |
| (三) MOCA | 5 |
| 四、三種芳香胺的使用情形 | 6 |
| 五、三種芳香胺的毒性分類和危害試驗 | 8 |
| (一) <i>o</i> -Dianisidine | 8 |
| (二) <i>o</i> -Tolidine | 8 |

| | |
|---------------------------------------|----|
| (三) MOCA | 9 |
| 六、三種芳香胺的容許濃度 | 9 |
| (一) <i>o</i> -Dianisidine | 9 |
| (二) <i>o</i> -Tolidine..... | 10 |
| (三) MOCA | 10 |
| 七、三種芳香胺的暴露途徑..... | 10 |
| (一) <i>o</i> -Dianisidine | 10 |
| (二) <i>o</i> -Tolidine..... | 11 |
| (三) MOCA | 11 |
| 八、三種芳香胺的採樣分析方法介紹及限制 | 13 |
| (一) OSHA Method 71 | 13 |
| (二) OSHA Method 24..... | 14 |
| (三) NIOSH Method 5013 issue2 | 14 |
| (四) 行政院勞工委員會採樣分析建議方法 2203(等級 A) | 15 |
| (五) 行政院勞工委員會採樣分析建議方法 2334(等級 A) | 16 |
| 參、材料與研究方法 | 18 |
| 一、材料 | 18 |
| (一) 藥品 | 18 |
| (二) 實驗器具 | 18 |
| (三) 儀器設備 | 19 |
| 二、研究方法 | 20 |
| (一) 分析條件測試 | 20 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| (二)檢量線的建立 | 20 |
| (三)偵測極限測試 | 21 |
| (四)分析方法再現性的評估 | 21 |
| (五)酸性濾紙的準備 | 21 |
| (六)鹼性萃取液的準備 | 22 |
| (七)酸性濾紙和一般濾紙的在添加回收率的比較 | 22 |
| (八)樣品萃取步驟 | 22 |
| (九)樣品保存及品保品管 | 22 |
| (十)添加回收率評估 | 23 |
| (十一)玻璃纖維濾紙的儲存穩定性評估 | 23 |
| (十二)採樣介質附載容量測試 | 24 |
| (十三)玻璃纖維濾紙破出實驗 | 25 |
| (十四)以玻璃纖維濾紙搭配 XAD-2 之採樣組合 | 25 |
| (十五)以玻璃纖維濾紙和衝擊瓶進行現場作業環境測定比較 | 25 |
| 肆、結果 | 26 |
| 一、高效能液相層析系統的分離效果 | 26 |
| 二、檢量線的結果 | 26 |
| 三、偵測極限 | 27 |
| 四、分析方法的再現性 | 27 |
| 五、以玻璃纖維濾紙對三種芳香胺類的添加回收率結果 | 28 |
| 六、玻璃纖維濾紙的儲存穩定性結果 | 30 |
| 七、分析品質管制 | 32 |
| 八、玻璃纖維濾紙破出實驗結果 | 33 |

| | |
|-----------------------------|----|
| 九、玻璃纖維濾紙搭配 XAD-2 之採樣結果..... | 35 |
| 十、現場作業環境測定..... | 35 |
| 伍、結論..... | 37 |
| 陸、討論與建議..... | 39 |
| 柒、參考文獻..... | 41 |



表目錄

| | |
|---|----|
| 表 1 三種芳香胺的多重檢量線結果..... | 45 |
| 表 2 三種芳香胺在儲存穩定性試驗中不同天檢量線結果的平均相對誤差 | 46 |
| 表 3 三種芳香胺的偵測極限..... | 47 |
| 表 4 <i>o</i> -Dianisidine 的再現性結果..... | 48 |
| 表 5 <i>o</i> -Tolidine 的再現性結果..... | 49 |
| 第 6 MOCA 的再現性結果..... | 50 |
| 表 7 <i>o</i> -Dianisidine 在一般濾紙之添加回收率結果..... | 51 |
| 表 8 <i>o</i> -Tolidine 在一般濾紙之添加回收率結果..... | 52 |
| 表 9 MOCA 在一般濾紙之添加回收率結果..... | 53 |
| 表 10 <i>o</i> -Dianisidine 在酸性濾紙之添加回收率結果..... | 54 |
| 表 11 <i>o</i> -Tolidine 在酸性濾紙之添加回收率結果..... | 55 |
| 表 12 MOCA 在酸性濾紙之添加回收率結果..... | 56 |
| 表 13 <i>o</i> -Dianisidine 在玻璃纖維濾紙的儲存穩定性試驗..... | 57 |
| 表 14 <i>o</i> -Tolidine 在玻璃纖維濾紙的儲存穩定性試驗..... | 58 |
| 表 15 MOCA 在玻璃纖維濾紙的儲存穩定性試驗..... | 59 |
| 表 16 添加回收率 QC 結果..... | 60 |
| 表 17 儲存穩定性 QC 結果..... | 61 |
| 表 18 三種芳香胺在前段玻璃纖維濾紙的個別採集破出試驗..... | 62 |
| 表 19 三種芳香胺在前段玻璃纖維濾紙的共同採集破出試驗..... | 63 |
| 表 20 現場作業環境中 MOCA 偵測結果..... | 64 |
| 表 21 各建議方法和本研究方法的比較..... | 65 |

圖目錄

| | |
|-------------------------------|----|
| 圖 1 研究流程圖 | 66 |
| 圖 2 三種芳香胺標準品的分析圖譜 | 67 |
| 圖 3 暴露模擬圖 | 68 |
| 圖 4 MOCA 現場採樣實驗的標準品分析圖譜 | 69 |
| 圖 5 MOCA 現場採樣實驗的樣本分析圖譜 | 70 |
| 圖 6 MDA 產品的分析圖譜 | 71 |



壹、前言

一、研究背景與研究動機

以職業衛生的觀點來看，勞工在作業場所作業時，因為工作場所和工作類型的不同，而有各種不同的化學性、物理性和生物性危害因子存在於作業環境中，如果勞工身處在具有危害因子的作業環境，長期暴露在這些危害因子之下，可能會導致職業疾病的發生，為了維護勞工的健康和生命，作業環境測定的進行是必要的。化學合成在化學工業中無時無刻的都在進行，而且化學藥劑的使用量都是以噸為單位的累積中，如果不加以控管和防治，會有大量的化學物質散佈在作業環境和一般生活環境之中的可能性。

為了因應商業活動的需求，在染料及橡膠加工等相關產業中，使用了各式各樣的化學物品，進行化學合成物的合成，所以在作業場所中，會有許多化學物質逸散在作業環境之中，使勞工有暴露到化學性危害因數的機會。鄰-二甲氧基聯苯胺(*o*-Dianisidine)、鄰-二甲基聯苯胺(*o*-Tolidine)及二鄰氯苯胺甲烷(MOCA)等三種芳香胺，在染料及橡膠加工等傳統產業中被廣泛的運用。三種芳香胺類物質在常溫下為固態，且蒸氣壓(vapor pressure)極低，工業製程中受熱揮發後，應會以固態顆粒分佈於空氣中(陸, 2004)(郭, 1993)⁽¹⁾⁽²⁾。在三種芳香胺的相關製程中，要把操作中所逸散出來的懸浮微粒完全去除是不容易的，因為所有製程都必須要以密閉式的自動化操作，才能達到很好的效果，目前只有高科技產業才有這樣的能力達成。對於傳統產業來說，要達到這種程度的製程改善，是缺乏經濟上的誘因，所以大部分都是局部通風和整體換氣的通風改良方式，去降低作業環境中勞工的暴露風險。

三種芳香胺在國際癌症研究組織(International Agency for Research on Cancer, IARC)最新分類為：*o*-Dianisidine Group 2B；*o*-Tolidine 為 Group 2B；MOCA 為 Group 2A。三種芳香胺類物質對人類都有致癌的風險存在，而且有文獻指出 2002 年在台灣因工人受 MOCA 的暴露，疑似造成職業性膀胱癌的案例(Chen et., 2005)⁽³⁾，因為國外和本國的勞工安全衛生研究所對於此三種芳香胺所公告的作業環境採樣方法皆不同，如果要同時進行採樣需要準備多種器材多種方式進行，相當的耗時耗力及增加成本，而且無法同時用單一方法進行作業環境的偵測，很不方便。有鑑於此，適當的單一作業環境測定方法的開發，有其必要性。



二、研究目的

本研究參考本實驗室所開發的 MOCA 作業環境採樣方法(陸, 2004)⁽¹⁾, 以玻璃纖維濾紙為採樣介質, 對 *o*-Dianisidine、*o*-Tolidine 和 MOCA 等三種芳香胺類物質進行探討, 以建立一個樣品採集簡單、簡便且快速的前處理方法和分析方法。MOCA 的作業環境採樣方法研究(郭等人, 2006)⁽⁴⁾, 已刊登在勞工安全衛生研究季刊。



貳、文獻探討

一、芳香胺的定義

芳香胺化合物通常以苯胺(aniline)之衍生物命名，常用於化學工業上作為原料，主要是用於合成其他化學物質，所得到的產物可做為成品或是半成品，而半成品可繼續使用在其他化學製程或是再加工所需的原料。本研究的三種芳香胺屬於胺類的化學合成物質，是經由胺基(-NH₂)與芳香環的化學反應合成而來，其分子量會因為芳香環數量的多寡而不同，也會因苯環上的官能基所鍵結位置和方式的不同，而衍伸出許多不同種類和特性的化合物。而胺基(-NH₂)的活性也會因為苯環的數量、鍵結方式和是否有其他關能基的鍵結，而影響到胺基(-NH₂)上的電子密度，而讓芳香胺有不同的活性(方等人, 1995)⁽⁵⁾。

二、芳香胺的製備

關於芳香胺的製備，實驗室的化學反應法經常先由芳香族化合物做硝化反應，使硝基(-NO₂)取代氫原子(H)，生成硝基化合物，再由還原劑把硝基還原而成胺基，來進行芳香胺的製備，而錫(Sn)與氫氯酸(HCl)為常用的還原劑，反應完成後可以加入鹼(OH⁻)而釋出自由態胺。例如：對硝基甲苯(*p*-nitrotoluene)在加入錫(Sn)與氫氯酸(HCl)，並且在加熱狀態下進行反應，生成對硝基甲苯(*p*-nitrotoluene)的離子化合物，反應完成後加入鹼(OH⁻)而釋出自由態的對甲苯胺(*p*-methylaniline) (方等人, 1995)⁽⁵⁾。

三、三種芳香胺的理化性質

胺類是常見和使用的有機鹼，它的鹼性是稍微比氨(NH₃, pK_b=4.7)較

強的鹼，但是芳香胺類物質則屬於更弱的鹼，因為苯環的共振效應拉走了電子，所以導致電子密度增大而穩定了胺基，使芳香胺類物質不易溶解在水中，比較能溶解於有機溶劑中。大部分的胺類有相當強烈的味道，會讓人感到不愉快，但是其鹽類卻無味道，而且是可溶於水的固體，胺類的鹽很容易因加入強鹼而再變回胺。有些芳香胺具有生理活性，例如 amphetamine 和 methedrine，兩者屬於刺激性的藥物。腎上腺素亦具備相似的結構，在恐懼和緊張的情況下，腎上腺會分泌腎上腺素(方等人, 1995)⁽⁵⁾。 *o*-Dianisidine、 *o*-Tolidine 和 MOCA 的理化性質如下：

(一) 鄰-二甲氧基聯苯胺又名 3,3'-二甲氧基聯苯胺，英文名稱為 3,3'-Dimethoxybenzidine，化學文摘社編號 (CAS No.) 為 119-90-4，化學式為 $C_{14}H_{16}O_4N_2$ ，分子量為 244.3，中文同義名有聯甲氧苯胺，英文同義名有 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxybiphenyl; *o*-Dianisidine; Dianisidine; 3,3'-Dianisidine。*o*-Dianisidine 在室溫下為淡紫色晶體的安定物質，熔點為 137-138°C，閃火點為 206°C，蒸氣壓極低而且難溶於水，可以溶在有機溶劑中(勞研所)⁽⁶⁾。

(二) 鄰-二甲基聯苯胺又名鄰-聯甲苯胺，英文名稱為 3,3'-Dimethylbenzidine，化學文摘社編號 (CAS No.) 為 119-93-7，化學式為 $C_{14}H_{16}N_2$ ，分子量為 212.3，英文同義名有 3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4'-biphenyldiamine; 3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4'-diamine; 4,4'-Diamino-3,3'-dimethylbiphenyl。*o*-Tolidine 在室溫下為白色至紅色結晶或粉末的安定物質，熔點為 129-131°C，沸點為 300°C，蒸氣壓極低而且難溶於水，可以溶在有機溶劑中(勞研所)⁽⁷⁾。

(三) 二鄰氯苯胺甲烷，法令名稱為 3,3'-二氯-4,4'-二胺基苯化甲烷，

英文名稱 3,3'-Dichloro-4,4'-diamino-diphenylmethane，化學文摘社編號 (CAS No.) 為 101-14-4，化學式為 $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ ，分子量為 267.17，英文同義名有 4,4'-methylenebis (2-chlorobenzamine) MOCAM 及 DACPM，在工業和商業上俗稱為 MOCA 或 MBOCA (4,4'-Methylene bis (ortho-chloroaniline))。MOCA 在室溫下為鵝黃色的安定物質，外觀可為半球粒或片狀，文獻指出在不同的溫度下會有不同的蒸氣壓，可由 20°C 時的 1×10^{-5} torr 至 60°C 時的 1.3×10^{-5} torr (ACGIH, 1991)⁽⁸⁾，熔點為 99 至 107°C，沸點為 204°C，在水中溶解性極差，但易溶於醇、醚及酮類(勞研所)⁽⁹⁾。

四、三種芳香胺的使用情形

芳香一級胺能與冷的亞硝酸水溶液反應形成水溶性，且形成十分不穩定的偶氮鹽(diazonium salts, $ArN_2^+X^-$)。早期研究有機化合物的動機，是希望能合成染料，重要的染料是偶氮染料，由偶氮鹽和酚或芳香族的胺反應產生。*o*-Dianisidine 和 *o*-Tolidine 以及兩者的鹽類，被廣泛的運用染料業中(芳等人, 1995)⁽⁵⁾，有文獻指出兩種芳香胺類物質還會被使用在墨水、橡膠、成衣、金屬巨纜和香菸製造(郭, 1993)⁽²⁾。1978 年約有 1,329,000 磅的含 *o*-Dianisidine 的染料被生產出來，而含 *o*-Tolidine 的染料約有 800,000 磅被生產出來。因為在單一工廠中，許多染料會被同時使用，而且數以千計的勞工在相關產業中工作，所以受到含有 *o*-Dianisidine 和 *o*-Tolidine 染料的暴露族群，其污染源的種類和暴露族群的人數，是很難界定的(NIOSH, 1980)⁽¹⁰⁾。其中有 9 種含 *o*-Dianisidine 和 8 種含 *o*-Tolidine 的染料市在美國生產(E.P.A., 1979)⁽¹¹⁾。1984 年美國對於 *o*-Tolidine 的進口

量約為 34,000 公斤(USITC, 1984)⁽¹²⁾，由 NIOSH 評估美國境內約有 9,640 個勞工是潛在暴露族群(NIOSH, 1984)⁽¹³⁾。至於目前 *o*-Dianisidine 和 *o*-Tolidine 的使用情形，因為資料的缺乏，所以無法再進一步的描述。

在其他的研究領域中，則把 *o*-Dianisidine 和 *o*-Tolidine 當作實驗藥劑，在相關研究中進行使用。在 Catala' Icardo 學者等人的研究中，則把 *o*-Dianisidine 當作加色的試劑，進行水中餘氯檢測的研究(Catala' Icardo e.t., 2001)⁽¹⁴⁾。在化學分析過程中，也使用 *o*-Tolidine 和氯的反應，對於灰水(greywater)中的水中餘氯(residual chlorine)的含量進行測定(March e.t., 2002)⁽¹⁵⁾。

二鄰氯苯胺甲烷(MOCA)在工業中主要是當做硬化劑 (curing agent)，添加於聚氨酯(polyurethane, PU)和環氧化物(epoxy)合成樹脂，使用在分子化工業時，可改變聚合物的物性，增加聚合物的硬度及強度，並降低聚合物的流動性，以利工業製程及產品特性的需求，99%以上主要是添加於聚氨酯(ACGIH, 1991)⁽⁸⁾。在 1978 年美國進口了 400,000 磅的 MOCA，因為在 1982 年美國境內已經停止生產，所以進口量從 1983 年的 1,510,000 磅，增加到 1991 年的 2,000,000 磅(HSDB, 1991)⁽¹⁶⁾。而且美國所進口的 MOCA 大部分是由台灣生產，而且台灣的產量高達 5,000 噸到 10,000 噸之間(Chen et., 2005)⁽³⁾。

由文獻的資料可以知道，三種芳香胺的使用是很驚人的，尤其是 MOCA，從 1950 年的中期開始被使用以來，全世界每年的使用量都是數以千噸的在累積(IARC, 1993)⁽¹⁷⁾。而 *o*-Dianisidine 和 *o*-Tolidine 在染料和顏料大量生產的時後，也都是不可取代的原料。所以不只是台灣境內的勞工有機會暴露到，全世界應該有很多勞工都有暴露到的機會。在 Pielesz

學者等人對於 7 種含偶氮基染料的研究中指出，使用在紡織品上的含偶氮基染料，可能會因為發生降解現象而產生芳香胺類，而這些芳香胺類物質，可能會藉由人體皮膚的接觸而受到暴露。雖然研究中沒有發現 *o*-Dianisidine 和 *o*-Tolidine 的產生，卻有偵測到會產生 benzidine、aniline，顯示使用在紡織品上的含偶氮基染料，對人體是有一定程度的風險存在。所以在歐盟 2002/61/EC 的指令上已經將 *o*-Dianisidine 和 *o*-Tolidine 等 22 種芳香胺類，列為禁止使用在染料中的原料，並要求歐盟的會員國對於含有這些芳香胺類的偶氮染料，也要列為禁用產品(Pielesz e.t, 2002)⁽¹⁸⁾。由於在作業環境中，這些物質對於勞工的影響，主要是透過皮膚暴露和呼吸的涉入而造成。有鑑於此，在作業環境中從事和這三種芳香胺類物質相關作業的勞工，實施作業環境測定是有其必要性的。

五、三種芳香胺的毒性分類和危害試驗

(一) *o*-Dianisidine 在 IARC 最新分類為 Group 2B(IARC, 1987)⁽¹⁹⁾，因為在對人類致癌性的評估，在實驗(Clayson, 1976)⁽²⁰⁾和有實際暴露的工人中(Genin, 1974)⁽²¹⁾，未明顯造成膀胱癌的案例，而且在動物的評估實驗中，未明顯造成膀胱癌，但是會造成大鼠於膀胱、腸、皮膚和淋巴結等部位產生腫瘤，如果勞工有暴露到 *o*-Dianisidine 時，經過代謝之後依然可以在尿中發現(IARC, 1974)⁽²²⁾，也因為沒有實際造成基因損傷或其他相關病變的資料(IARC, 1987)⁽²³⁾，所以被歸類為疑似對人類會造成癌症。

(二) *o*-Tolidine 在 IARC 最新分類為 Group 2B，把純的 *o*-Tolidine 注入老鼠的皮下組織時，會引起全身性的癌症，但是在口服實驗中，卻較少會造成癌症，而把市面上所販賣含有 *o*-Tolidine 的商品，以餵食方式進

行實驗，也是沒有癌症現象的發生，所以被歸類為疑似會對人類造成癌症(IARC, 1972)⁽²⁴⁾。

(三) MOCA 在 IARC 最新分類為 Group 2A，文獻指出在 552 個在 MOCA 製造工廠的工人中，有三個工人發生膀胱癌的案例，其中兩人年齡超過 30 歲，而且都是在製造 MOCA 環境中工作的工人。在動物實驗中，把 MOCA 以正常飲食或是低蛋白質的飲食方式，給雄性鼠和雌性鼠服用，在雄鼠和雌鼠都會引發肝細胞腫瘤和惡性肺腫瘤，也會產生肝細胞腫瘤、肺腫瘤、乳腺癌、肝癌、淋巴腺癌和肝癌，並在雌性犬隻身上轉變成膀胱和尿道的癌症。以皮下注射進行實驗時，會在大小鼠身上造成肝癌和惡性肺腫瘤，所以所以被歸類為可能會對人類造成癌症(IARC, 1993)⁽¹⁷⁾。在台灣本土的案例中，有文獻指出 2002 年因 MOCA 的暴露，造成一位工人發生疑似職業性膀胱癌的案例(Chen et., 2005)⁽³⁾。

六、三種芳香胺的容許濃度

(一) *o*-Dianisidine 的半數死亡劑量 (lethal dose fifty, LD₅₀) 為 1,920mg/kg，是以大鼠為實驗對象，經由口服的方式進行測試(勞研所)⁽⁶⁾。由資料顯示，美國職業安全衛生署 (Occupational Safety and Health Administration, OSHA) 對於含有 *o*-Dianisidine 染料的容許濃度 (permissible exposure limit, PEL) 並沒有規範。而美國勞工安全衛生研究所 (National Institute of Occupational Safety and Health NIOSH) 對於 *o*-Dianisidine 的建議暴露濃度 (Recommended Exposure Limits, RELs) 為愈低愈好，有致癌性註記 (NIOSH, 1994)⁽²⁵⁾。在本國的勞工安全衛生研究所對於 *o*-Dianisidine 的 PEL 為不得檢出，有瘤的註記 (勞研所, 2003)⁽²⁶⁾。

(二)*o*-Tolidine 的 LD₅₀ 為 404mg/kg，是以大鼠為實驗對象，經由口服的方式進行測試(勞研所)⁽⁷⁾。由資料顯示，OSHA 對於 *o*-Tolidine 的 PEL 並沒有規範。而 NIOSH 對於 *o*-Tolidine 的 RELs 為愈低愈好，有致癌性註記(NIOSH, 1994)⁽²⁵⁾，對於 *o*-Tolidine 的 RELs 在 60 分鐘內為 0.02mg/m³，有疑似造成癌症和皮膚的註記(NIOSH, 2005)⁽²⁷⁾。在本國的勞工安全衛生研究所對於 *o*-Tolidine 的 PEL 為不得檢出，有皮和瘤的註記(勞研所, 2003)⁽²⁶⁾。

(三)MOCA 的 LD₅₀ 為 1,140mg/kg，是以大鼠為實驗對象，經由口服的方式進行測試(勞研所)⁽⁹⁾。由資料顯示，OSHA 對於 MOCA 的 PEL 並沒有規範。而 NIOSH 對於 MOCA 的 RELs 在八小時日量平均容許濃度(8-hour total weight average, TWA)為 0.003mg/m³，有皮膚註記(NIOSH, 2005)⁽²⁷⁾。在本國的勞工安全衛生研究所對於 MOCA 的 PEL 並沒有制定(勞研所, 2002)⁽²⁸⁾。

七、三種芳香胺的暴露途徑

(一)使用 *o*-Dianisidine 時應避免和強氧化劑接觸，並使用局部通風設備達到個人保護的效果，人體暴露的主要途徑為吸入(inhalation)和皮膚吸收(skin absorption)。在健康危害效應上，急性暴露會造成上呼吸道刺激感及中毒症狀，並且會刺激皮膚和造成眼睛刺激感，長時間的慢性暴露會引起皮膚過敏。有暴露到 *o*-Dianisidine 的症狀為感覺到刺激感，不同暴露途徑其緊急處理和急救措施：(1)暴露途徑為吸入時，先將患者移到新鮮空氣處並緊急送醫；(2)暴露途徑為皮膚接觸時，要立刻以大量的清水沖洗被污染的部位 15 分鐘以上，並脫掉被污染的衣服；(3)暴露途徑為

眼睛接觸時，應立即用大量清水沖洗 15 分鐘以上並立即就醫(勞研所)⁽⁶⁾

(二)使用 *o*-Tolidine 時應避免和強氧化劑及強酸接觸，會有激烈反應，並使用局部通風設備達到個人保護的效果，人體暴露的主要途徑為吃入、吸入和皮膚吸收。在健康危害效應上，急性暴露會造成上鼻子和眼睛的刺激感，並且會由皮膚迅速吸收，短期接觸不至於影響到健康，長時間的慢性暴露可能會引起膀胱癌的發生和腎臟傷害。有暴露到 *o*-Tolidine 的症狀為感覺到刺激感，不同暴露途徑其緊急處理和急救措施：(1)暴露途徑為吸入時，先確保自己的安全，再立即移除污染源，或將患者移至新鮮空氣處，並立即就醫；(2)暴露途徑為皮膚接觸時，應避免直接觸及此化學物，必要時戴防滲的防護手套。立即脫除污染之衣物、鞋子、皮革製品(例如錶帶、皮帶)。再以溫水緩和沖洗污染部位 20 分鐘，並立即就醫。最後須將污染的衣物、鞋子及皮製品完全除汙後，再使用或丟棄；(3)暴露途徑為眼睛接觸時，避免直接觸及此化學物，必要時戴防滲手套。立即撐開眼皮，以溫水沖洗 5 分鐘以上或直到顆粒/粉塵除去。如仍有刺激感，應儘速就醫；(4)暴露途徑為食入時，若患者即將或已失去意識、或痙攣，勿餵食。用水清洗患者口腔後，給喝 240 至 300ml 之水，切勿催吐。若患者自然嘔吐，則反覆給水。若呼吸停止，施予人工呼吸並儘速就醫(勞研所)⁽⁷⁾

(三)使用 MOCA 時應避免和無水氨及鋁、錳等金屬接觸，人體暴露的主要途徑為吃入、吸入和皮膚吸收。在健康危害效應上，急性暴露會引起發疔及變性血紅素尿，這種症狀為受到芳香胺暴露的特性，而且會刺激腎臟和眼睛，造成血尿和影響血液的帶氧功能，慢性暴露方面，在動物實驗方面有膀胱癌及肝癌、肝腫大、纖維變性、膽管增殖等慢性效

應。

有暴露到 MOCA 的症狀為感覺到頭痛、嘔吐、發疳、昏睡及呼吸困難，不同暴露途徑其緊急處理和急救措施：(1)暴露途徑為吸入時，先確保自己的安全，再立即移除污染源，或將患者移至新鮮空氣處，並立即就醫；(2)暴露途徑為皮膚接觸時，應避免直接觸及此化學物，必要時戴防滲的防護手套。立即脫除污染之衣物、鞋子、皮革製品(例如錶帶、皮帶)。再以溫水緩和沖洗污染部位 20 分鐘，並立即就醫。最後須將污染的衣物、鞋子及皮製品完全除汙後，再使用或丟棄；(3)暴露途徑為眼睛接觸時，避免直接觸及此化學物，必要時戴防滲手套。立即撐開眼皮，以溫水沖洗 5 分鐘以上或直到顆粒/粉塵除去。如仍有刺激感，應儘速就醫；(4)暴露途徑為食入時，若患者即將或已失去意識、或痙攣，勿餵食。用水清洗患者口腔後，給喝 240 至 300mL 之水，切勿催吐。若患者自然嘔吐，則反覆給水。若呼吸停止，施予人工呼吸並儘速就醫(勞研所)⁽⁹⁾。

o-Dianisidine、*o*-Tolidine 和 MOCA 等三種芳香胺類物質，在作業場所勞工的安全衛生防護上，除了通風換氣和個人防護具的使用之外，主要的就是清洗設備的使用。而 Hewitt 學者等人的研究中指出，利用新鮮的人皮和老鼠皮膚，觀察 MOCA 對於清洗液種類的使用及清洗時間間隔的相關性研究中，結果發現清洗液的種類對於 MOCA 的去除並沒有很高的相關性，反而是暴露之後能再多久時間內清洗比較重要。研究指出在暴露到 MOCA 的 30 分鐘內，如果能馬上清洗，能有很高的去除效果，所以作業環境中應該設有清洗設備，以便勞工人員的使用(Hewitt et, 1995)⁽²⁹⁾。

八、三種芳香胺的採樣分析方法介紹及限制

(一)OSHA Method 71

OSHA 所建議的 Method 71 作業環境測定方式，是使用兩片經硫酸處理玻璃纖維濾紙(Glass fiber filter)為採樣介質，並以三片式濾紙匣(three-piece cassettes)將兩片濾紙隔開，結合個人採樣 pump 的方式，進行作業環境中的 *o*-Dianisidine、*o*-Tolidine 和 MOCA 的採集，所使用的流速為 1L/min，建議採氣量最少要 100L。酸性濾紙對於三種芳香胺類的回收率測試都有大於 75% 的表現，採集樣本在密閉保存盒的保存之下：

(1)*o*-Dianisidine 要保存在 0°C 或冰冷的環境下，而且採樣完後要盡可能趕快分析；(2)*o*-Tolidine 在 0°C 或冰冷的環境下，可以存放 15 天；(3)MOCA 在冰冷或室溫的環境下，皆可存放 15 天。採集樣本在加入 2mL 的去離子水後，將樣品靜置 10 小時脫附，再加入 HeptaFluorobutyric Acid Anhydride (HFAA)，和 *o*-Dianisidine、*o*-Tolidine 和 MOCA 形成穩定型態的錯合物，再用甲苯(toluene)做溶液置換，把錯合物溶在 toluene 中，最後進入氣相層析儀搭配電子捕獲偵測器(GC-ECD)分析系統進行錯合物的分析。

檢量線的配製是把三種芳香胺的標準品，加入 2mL 的 toluene 中作為標準溶液，加入 25 μ l 的 HFAA 形成錯合物，以 1mL 的 buffer 溶液將過量的 HFAA 去除，再取所需要的量加入 2mL 的 toluene 中配製所需要的濃度，配製範圍並沒有數據說明。三種芳香胺的偵測極限(Limit of Detection, LOD)為：(1)*o*-Dianisidine 為 1.2ng；(2)*o*-Tolidine 為 1.09ng；(3)MOCA 為 43.8ng(OSHA, 1989)⁽³⁰⁾。

(二)OSHA Method 24

OSHA 所建議的 Method 24 作業環境測定方式，是利用衝擊瓶為採樣器，內裝 15mL 的 0.1N 氫氯酸(HCl)當作吸收液，並結合個人採樣 pump 的方式，來採集作業環境中 MOCA 的空氣樣本，所使用的流速為 1L/min，建議採氣量最少要 100L，15mL 的 0.1N HCl 吸收液最少可以採五小時。0.1N HCl 吸收液對於 MOCA 的回收率測試都有大於 75% 的表現，樣本存放在冷藏或是室溫環境下可存放 21 天。採樣完畢後，要先用少許的新鮮吸收液沖洗衝擊瓶管口和瓶壁，再以飽合的 NaOH 將吸收液調整至中性，並且用量筒量取總量和紀錄總量，所有萃取液要保存在可以避光的容器中，最後進入高效能液相層析儀搭配紫外光偵測器(HPLC-UV)分析系統進行分析，使用波長為 254nm 或 280nm。

檢量線的配製是把經由繁瑣的純化作用的 MOCA 作為標準品，溶在 methyl alcohol 中，在把所需要的樣品量添加到層析級(HPLC Grade)的水中配置而成，配製範圍為 0.02~10 μ g/mL，LOD 為 0.48ng，以這樣的配製方法，有時會有裂解的情形被觀察到(OSHA, 1981)⁽³¹⁾。

(三)NIOSH Method 5013 issue2

NIOSH 所建議的 Method 5013 issue2 作業環境測定方式，為使用 5 μ m 鐵氟龍薄膜(PTFE membrane)濾紙為採樣介質，並結合個人採樣 pump 的方式，來採集作業環境中含有 Benzidine、*o*-Dianisidine- 和 *o*-Tolidine- 基染料鹽類的空氣樣本，所使用的流速為 1~3L/min，最小採氣量為 150L 而且空氣中的濃度最少要高於 0.1mg/m³，而最大採氣量 500L。回收率測試都有大於 75% 的表現。採集樣本的建議保存方式為在乾燥和低溫的環境下避光保存，在 25 $^{\circ}$ C 環境下最少可以存放 7 天。採集樣本在加入 2mL

的去離子水後，將樣品放入超音波震盪器震 15 分鐘脫附，取 1mL 的萃取液加入亞硫酸鈉(sodium hydrosulfite)的還原液，把 *o*-Dianisidine- 和 *o*-Tolidine- 基還原成分子狀(free amine)，最後進入 HPLC-UV 分析系統進行分析，使用波長為 280nm。

因為此方法同時用來評估染料中 benzidine 的濃度，所以檢量線的配置是以 Benzidine、*o*-Dianisidine 和 *o*-Tolidine，溶在 methyl alcohol 中配置而成。檢量線範圍為(1) benzidine：0.38~16 μ g/mL；(2) *o*-Dianisidine：0.56~11.7 μ g/mL；(3) *o*-Tolidine：0.77~15.3 μ g/mL。LOD 為(1) benzidine：3 μ g；(2) *o*-Dianisidine：4.5 μ g，並沒有 *o*-Tolidine 的數據 (NIOSH, 1994)⁽²⁵⁾。

(四)行政院勞工委員會採樣分析建議方法 2203(等級 A)

行政院勞工委員會採樣分析建議方法 2203(等級 A)，是參考 NIOSH Method 5013 作業環境測定方式訂定而成，為使用 37mm 的 5 μ m PTFE membrane 濾紙為採樣介質，並結合個人採樣 pump 的方式，來採集作業環境中含有 *o*-Dianisidine- 和 *o*-Tolidine- 基染料鹽類的空氣樣本，所使用的流速為 1~3L/min，最小採氣量為 150L 而且空氣中的濃度最少要高於 0.1mg/m³，而最大採氣量 500L。回收率測試都有大於 75% 的表現，採集樣本在 25 $^{\circ}$ C 避光保存環境下可以存放 7 天。採集樣本在加入 2mL 的 methyl alcohol 後，將樣品放入超音波震盪器震 10 分鐘進行脫附，再加入 sodium hydrosulfite 的還原液，把 *o*-Dianisidine- 和 *o*-Tolidine- 基還原成分子狀(free amine)，最後進入 HPLC-UV 分析系統進行分析，使用波長：(1) *o*-Dianisidine 為 280nm；(2) *o*-Tolidine 為 254nm。

檢量線範圍為(1)*o*-Dianisidine：0.98~96.4 μ g/mL；(2)*o*-Tolidine：2.5~91.04 μ g/mL。LOD 為(1)*o*-Dianisidine：1.96 μ g；(2)*o*-Tolidine：5.0 μ g (勞

研所, 2003)⁽²⁶⁾。

(五)行政院勞工委員會採樣分析建議方法 CLA2334(等級 A)

行政院勞工委員會採樣分析建議方法 CLA2334(等級 A)，是參考 P&CAM 236 採樣分析建議方法訂定而成，為使用 37mm 的 Glass fiber filter 為採樣介質，並結合個人採樣 pump 的方式，來採集作業環境中 MOCA 的空氣樣本，所使用的流速為 1~2L/min，最小採氣量為 3L，而最大採氣量 480L。回收率測試都有大於 75% 的表現，採集樣本以例行性保存方式保存。採集樣本在加入 5mL 的 methyl alcohol 後，將樣品放入超音波震盪器震 15 分鐘進行脫附，並使用離心機以 3000rpm 的轉速離心 15 分鐘，最後進入 HPLC-UV 分析系統進行分析，使用波長為 254nm。檢量線範圍為 0.015~892 μ g/ml，LOD 為 16.74ng (勞研所, 2002)⁽²⁸⁾。

以上數個方法各有各的缺點，而且使用的採樣介質和分析儀器不盡相同，無法同時進行比較。各方法的優缺點如下：

(1)使用 OSHA Method 71 時，必須要自行製作酸性濾紙，增加採樣前準備的工作量，而且要確實讓濾紙乾燥，不然會影響到濾紙的採集能力。至於標準品配製和樣本萃取的過程過於繁瑣，而且必須經由溶液置換，會有分析物減損的風險存在，而 HFAA 是價格昂貴的藥劑，如果樣本數量龐大時，整體實驗就會耗費大量的時間和金錢。

(2)使用 OSHA Method 24 時，因為衝擊瓶內裝有強酸吸收液，而且會有吸收液外漏的風險，所以背負在作業勞工身上有相當危險。樣品在吸收液中會被稀釋，所以偵測極限不易壓低。在調整樣品酸鹼值時要很小心，每個樣本鹼性液的添加量不一定會一樣，容易有添加過量的風險，而且相同濃度會有再現性變化大的情況發生，所以在實際運用時會因為

操作方式過於複雜，而很不方便。

(3)使用 NIOSH Method 5013 和行政院勞工委員會採樣分析建議方法 2203 時，可以對於染料中所含的芳香胺類進行偵測，但是無法區別是來自於哪一種染料，而且對於 *o*-Dianisidine 和 *o*-Tolidine 分子態的採集，並無進行研究，所以不確定是否能對製造這兩種芳香胺的作業環境進行偵測。

(4)使用行政院勞工委員會採樣分析建議方法 CLA2334 時，對於 MOCA 有良好的表現，操作方式也很簡便，是否能對於結構相似的 *o*-Dianisidine 和 *o*-Tolidine 進行採集，也有待研究。



參、材料與研究方法

一、材料

(一)試藥

1. 鄰-二甲氧基聯苯胺(*o*-Dianisidine) (Lancaster, England, 98+%)
2. 鄰-二甲基聯苯胺(*o*-Tolidine) (SIGMA, USA, Practical Grade)
3. 二鄰氯苯胺甲烷(MOCA) (Aldrich, USA, 98+%)
4. 甲醇(methyl alcohol) (ECHO, HPLC Grade)
5. 磷酸(phosphoric acid) (HPLC Grade 85%, Fisher ChemAlert Guide)
6. 氨水(ammonia solution) (28%, SHOWA, Japan)
7. 磷酸氫二鈉(Na_2HPO_4) (TEDIA, USA, ACS Grade)
8. 磷酸二氫鉀(KH_2PO_4) (SHOWA, Japan, 99%)
9. 氫氯酸(hydrochloric acid)(藥理純藥, Japan, 35%)
10. 氫氧化鈉(sodium hydroxide)(和光純藥, Japan, 96%)
11. 去離子水(D.I. Water) (電阻直達 18.2M Ω /cm 以上)

(二)實驗器具

1. 共栓試管： 15 * 110mm，PYREX
2. 微量吸管： 1 ml、2 ml、5 ml、10 ml，SIBATA，Japan
3. 定量瓶： 50ml、100ml、200 ml、500 ml、1000ml，PYREX
4. 微量注射針： 25 μ l、250 μ l、1000 μ l，Hamilton
5. 螺蓋矽膠墊片玻璃瓶：褐色，40 ml
6. 分析用樣品瓶：CLR screw thread vial 12*32 mm，NSC
7. 磁石
8. SKC Glass Midget Impinger，25 ml，standard nozzle，SKC，USA

9.溫度計

10.玻璃乳頭滴管

11.GelmanSciences Type A/E 玻璃纖維濾紙

(三)儀器設備

1.空氣採樣泵：SKC Airchek sampler model 224-52

2.精密電子天平：AND，ER-182A，electronic balance

3.酸鹼測定儀：HANNA，Hi 9017 Microprocessor pH meter

4.震盪器：VORTEX- GENIE，Scientific industries

5.磁石攪拌器：CORNING，PC-320，stirrer/hotplate

6.超音波震盪器：Ultrasonic cleaner，BRANSON，8200

7.紅外線流量校正器：Gilian，P/N D800286

8.高效率液相層析儀

a.幫浦：Shimadzu LC-6A

b.系統控制：Shimadzu SCL-10A System Controller

c.樣品自動注射器：Shimadzu SIL-10A Auto Injector

d.分離管柱恆溫箱：Shimadzu CTO-6A Column Oven

e.紫外光-可見光偵測器：Shimadzu SPD-10AV_{vp} UV-VIS Detector

f.數據處理系統：SISC-LAB (32)，訊華，Taiwan, Ver. 3.1

9.分離管柱：TOSHO LC ODS-80TMs 4.6*150 mm

10.離心機：HITACHI 05-21

11.氮氣製造機：NITROXTM nitrogen gas generator XG450-1

12.卓銳微電腦防潮箱：室溫 RH 50%

13.加熱包：Newlab Instraments Co. MN 500 300W

二、研究方法

(一)分析條件測試

在參考文獻及條件測試後，移動相(mobile phase)配製是以甲醇為溶劑，再和鹽類所配置的緩衝溶液(buffer solution)混合，最佳條件為甲醇:緩衝溶液=6:4 的比例配置移動相溶液，緩衝溶液為使用 Na_2HPO_4 和 KH_2PO_4 兩種鹽類，以固定的 N 值比例溶於去離子水(D.I Water)中配置而成，配置好的移動相溶液放置在超音波震盪器中隔水震盪 30 分鐘，分析流速(flow rate)為 0.7ml/min，分析溫度為 30°C，單一樣本的分析時間為 20 分鐘，注射量為 10 μl 。

(二)檢量線的建立

(1)在實際樣品分析部分：

有關檢量線的線性範圍，其最低濃度和最高濃度，我們分別取：最小採樣體積 \times 容許濃度(permissible exposure limit, PEL) \times 1/10 及最大採樣體積 \times 容許濃度 \times 2，若前述的濃度超過儀器的偵測的線性範圍，則將以儀器的偵測能力來決定檢量線的範圍。檢量線的線性相關係數(r)應 \geq 0.995。

(2)在儲存穩定性部分：

此部分我們將採用 2 組不同的檢量線做進行比照。第一組的檢量線是來自於第 0 天所配置的標準溶液中所做出來的檢量線，也就是這一組的檢量線都是來自於同一標準溶液所繪製出來的檢量線。第二組檢量線是每次於測試樣品穩定度分析時，配置檢量線所使用的標準溶液(每次都經由重新配置而得)所得。如此一來我們將獲得兩條檢量線，可以在每次做樣品儲存穩定性分析時，互相做比對，可用於避免標準溶液本身變質的問題。

(三)偵測極限測試

不同的儀器和不同型號的偵測器，對於相同物質進行分析時，會因為靈敏度的不同而得到不同的偵測極限。本研究選用美國材料測試學會 (American Society of Testing Material, ASTM)對偵測極限所下的定義，選定所建置的檢量線中具有穩定性的最低濃度點做 7 次重複分析，將分析結果的圖譜波峰高度或波峰面積進行平均值(mean)和標準差(standard deviation,S.D)計算，取 3 倍之 S.D/mean (peak height) 值再乘以分析濃度，最後乘上每次分析的注射量，所得之結果即為本實驗的偵測極限(limit of detection, LOD)。其公式如下：

$$\text{LOD}=(3\times\text{SD}/\text{Mean}(\text{peak height}))\times\text{concentration}\times\text{injection volume}$$

(四)分析方法再現性的評估

選取檢量線範圍內的低、中、高三種不同濃度作為分析對象，在同一時間內做重複分析 7 次，並且觀察同時間多次分析時波峰滯留時間和波峰面積的變異性，是否差異性很大。實驗後將 7 次的分析結果的圖譜滯留時間、波峰高度或波峰面積，進行平均值和標準差的計算，並求出變異係數(coefficient of variation, CV)，做系統再現性的評估。

(五)酸性濾紙的準備

因為國內外的採樣分析建議方法中，把含有酸性的溶液添加到玻璃纖維濾紙上，讓濾紙形成酸性環境，所以本實驗在參考文獻之後，使用 10% 的 H_3PO_4 的去離子水溶液，作為添加在濾紙上的酸性溶液。配置方式為每次要添加前以微量吸管量取所需的 H_3PO_4 ，加入定量瓶中定量到固定體積，放入磁石後，放置在磁石攪拌器上攪拌 1 小時，最後取 0.4ml 添加到單一玻璃纖維濾紙上。添加好的濾紙以氮氣吹氣方式加速乾燥，

時間為 3 小時，而吹氮完成的玻璃纖維濾紙最後保存在乾燥箱中，要使用時才會從乾燥箱中取出。

(六)鹼性萃取液的準備

本實驗在參考文獻之後，使用 ammonia solution 溶於 methyl alcohol 中作為萃取液，配置方式為每次要操作樣品萃取時，以微量吸管量取所需的 ammonia solution 放入定量瓶中，定量到固定體積配成 0.1N ammonia solution 的 methyl alcohol 萃取液，再放入磁石後，放置在磁石攪拌器上攪拌 20 分鐘，每次實驗使用前才進行配置。

(七)酸性濾紙和一般濾紙在添加回收率的比較

比較酸性玻璃纖維濾紙和一般未經酸化處理的玻璃纖維濾紙，在添加回收率的效果，經由結果的比較後，再選擇使用哪種形式的濾紙，繼續後續的實驗。

(八)樣品萃取步驟

實驗所得到的玻璃纖維濾紙樣品，皆以折疊方式放入玻璃試管中，進行萃取。一般未經加工處理的玻璃纖維濾紙，加入 5ml 的 methyl alcohol 進行脫附，並以超音波震盪器震盪 15 分鐘，再以離心機離心 15 分鐘，最後取上清液進入儀器中分析。酸性玻璃纖維濾紙，加入 5ml 的 0.1N ammonia solution 的 methyl alcohol 萃取液進行脫附，並以超音波震盪器震盪 15 分鐘，再以離心機離心 15 分鐘，最後取上清液進入儀器中分析。

(九)樣品保存及品保品管

所有配置的標準品和實驗所得到的樣品，不論是存放在室溫下的樣本，或是存放在冷藏溫度下的樣本，皆以避光方式保存，等到要配置檢

量線和樣本萃取前才會取出，存放在冷藏溫度下的樣本，在室溫中放置一小時，再進行實驗步驟。

為確保長時間分析的穩定性，在樣品分析時，用一個已知濃度的標準品為標的，每 4 小時或 12 個樣品分析一次，由此觀察分析系統在實際樣本分析時的穩定性。

(十) 添加回收率評估

為瞭解樣品被採樣介質採集後，能有多少比例的樣本可以在萃取步驟中被脫附出來，所以進行添加回收率的測定，瞭解樣品和介質之間的脫附情形。在本研究中使用不同濃度的樣品進行添加，來評估回收率。在可量化最低量及建議方法所列出的採樣體積範圍內，將 0.1 倍、1 倍及 2 倍的 PEL 乘上最大採樣體積所得之量，用來當做添加在採樣介質上的量。添加後的樣品於室溫下放置 24 小時之後再進行樣品萃取和分析，進行回收率的量測。每種添加量至少分析 6 個樣品及一個空白樣品，另外做 3 個空白樣品平均值；添加回收率的值在扣除該 3 個空白樣品的平均值之後不得小於 75%。其公式如下：

$$\text{添加回收率} = (\text{樣品分析濃度} / \text{實際添加濃度}) \times 100\%$$

另外須注意 3 種添加濃度之分析變異係數(analysis coefficient of variation, CVa)不得大於 7%，才能夠減少不同添加濃度間的差異。當添加回收率低於 75%時,就必須考慮其他種脫附溶液來進行樣品脫附。其公式如下：

$$CVa = \sqrt{(n_1-1)CV_{0.5PEL}^2 + (n_2-1)CV_{1PEL}^2 + (n_3-1)CV_{2PEL}^2} / n_1 + n_2 + n_3 - 3$$

(十一) 玻璃纖維濾紙的儲存穩定性評估

本研究依據勞工安全衛生研究所所提供的「破出測試與樣品儲放穩

定性測試」方法中的方式，執行樣品儲存穩定性的測試，可以瞭解樣品在儲存期間是否會變質、是否會由前端擴散到後端或是其他不良的儲存狀況。分別以兩種方式進行，一種是常溫保存樣品，另一種是冷藏保存，我們以添加法做為樣品穩定性測試的方式，配製時所添加的化合物之量以 1 倍的 PEL 乘以最大採樣體積為準，共配製 36 個樣品，配置當天馬上分析 6 個樣品，並以其分析值設為 100%。

剩下的 30 個樣品分成室溫遮光跟冷藏兩組，個別 15 個，往後每 3 天由各組取 3 個來分析，每次分析前需分析 3 個品管溶液樣品；而平均測試值和品管配置值的值誤差不可以大於 7%，才可以進行分析，將每次測試得到的平均值和第一天的測試值比較，並取其相對值。若測試值開始偏離 90%或 110%時所對應的天數，就是樣品可儲存的天數。

(十二)採樣介質附載容量測試

作業環境採樣主要是利用特定的採樣介質來採集待測物，而該採樣介質的吸附能力為何，在本研究中我們將以破出體積來描述之。在使用破出體積檢測時，需考慮台灣的海島型氣候，終年高濕度，在此情況下會影響採樣介質的吸附能力，破出體積亦隨之降低，這點將特別被考慮。

由於購買類似的設備昂貴,故本研究特自製一功能相同的裝置(暴露腔)來進行研究。採樣捕集效率之評估裝置如下：

(1)模擬暴露腔構成為：

1. 氮氣鋼瓶(做為載流氣體和稀釋氣體)
2. 洩壓閥及浮子流量計(控制流量用)
3. 加溫爐、燒瓶、溫度計等(加溫標準品,使成為蒸氣用)
4. 暴露腔本體(在其內模擬暴露用)

5.纖維濾紙等採樣介質、pump(採集暴露腔內物質用)

(2)流程如下：

標準品置於燒瓶，經考慮過各物質的物化特性後，以加溫爐分別以適當的溫度加熱成為蒸氣，經由氮氣鋼瓶釋出適當壓力的氣體來推動標準品蒸氣進入暴露腔。另一方面，氮氣也做為暴露腔中氣體濃度稀釋用。在暴露腔中模擬作業環境的蒸氣暴露情形，擋板及風散為使氣體充分混合分佈用，暴露腔另一功用是使實驗能在侷限的空間中安全的進行，最後再由 pump 吸取暴露腔中的物質經由採樣介質加以採集。

(十三)玻璃纖維濾紙破出實驗

在本實驗中，利用前後段的玻璃纖維濾紙採樣組，進行破出結果的評估，前段玻璃纖維濾紙主要用於芳香胺類的半揮發性物質採集，而後段濾紙則對於破出的芳香胺類半揮發性物質進行採集。

(十四)以玻璃纖維濾紙搭配 XAD-2 之採樣組合

由於考量作業環境中芳香胺類的半揮發性物質可能會以蒸氣和氣膠的型態存在，因此本研究利用此方式來確認是否有芳香胺類的蒸氣和氣膠的型態，被 XAD-2 採集到。

(十五)以玻璃纖維濾紙和衝擊瓶進行現場作業環境測定比較

本研究以玻璃纖維濾紙和和裝有 0.1N HCl 吸收液的衝擊瓶，進行現場作業環境測定可行性的評估。

本研究之研究流程如圖 1 所示。

肆、結果

一、高效能液相層析系統的分離效果

由三種芳香胺標準品的分析圖譜(圖 2)，顯示本系統對 *o*-Dianisidine、*o*-Tolidine 及 MOCA 等三種芳香胺有良好的分離分析效果。分析圖譜的第一個滯留波峰為 Aniline (CAS No:62-53-3)，在 NIOSH 5013 建議方法和行政院勞工委員會 2203(A 級)採樣分析建議方法中，提到 Aniline 不會干擾分析結果，所以本研究也加入 Aniline 的標準品同時分析，顯示本分析系統不會受到 Aniline 的影響。

二、檢量線的結果

為了能有效的對分析樣本進行定量，並能在圖譜中觀察到相同波峰 (peak) 高度的變化，本實驗在配製檢量線時所選擇的濃度上下限，是以儀器最低可偵測的範圍為準，並具有良好的線性關係，作為本實驗配置檢量線的範圍，所使用的溶劑為 methyl alcohol，而檢量線的線性範圍為：
(1) *o*-Dianisidine 為 0.182 ~133 μ g/mL；(2) *o*-Tolidine 為 0.131 ~95 μ g/mL；
(3) MOCA 為 0.224 ~163 μ g/mL。三種芳香胺的檢量線均由五點所構成，其檢量線的相關係數皆能達到 0.999 以上的良好線性關係。

在儲存穩定性試驗中，每隔 7 天會分析一次樣本，並使用第 0 天三種芳香胺類所配製原始溶液各取 1mL 混合成的混合溶液，進行檢量線的配置，觀察標準品儲存在 methyl alcohol 中的穩定性，操作者檢量線的配製手法和儀器當次實驗的狀態。本實驗三種芳香胺的多重檢量線結果，從不同天的檢量線結果來看，在斜率上的表現都是一樣的，而截距的部份有所不同(表 1)。所以本研究再將三次儲存穩定性實驗中不同次配的檢

量線，其低點濃度的理論濃度和實測濃度進行平均相對誤差(relative error)的比較。在第一次穩定性實驗的結果中，三種芳香胺的 relative error(%), 除了 *o*-Dianisidine 為 12%，*o*-Tolidine 和 MOCA 都在 10%之內，推測原因可能是儀器老舊所導致的偶發狀況；在第二次實驗結果中，三種芳香胺的 relative error(%)都在 10%之內；在第三次實驗結果中，三種芳香胺的 relative error(%)都在 10%之內(表 2)。顯示本系統在三種芳香胺的分析上可達到良好的穩定性和準確性。

三、偵測極限

本研究使用檢量線線性範圍中的最低點濃度連續分析七次，偵測極限的可量化最低量計算是採用 ASTM 之定義。公式如下：

$$\text{LOD}=(3\times\text{SD}/\text{Mean}(\text{peak height}))\times\text{concentration}\times\text{injection volume}$$

結果如下(表 3)：(1) *o*-Dianisidine 的線性最低點濃度為 0.25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，滯留時間的 CV(%)為 0.24，波峰面積的 CV(%)為 4.58，因此以波峰面積的變異性代入公式算出的可量化最低量為 0.34ng；(2) *o*-Tolidine 的線性最低點濃度為 0.131 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，滯留時間的 CV(%)為 0.27，波峰面積的 CV(%)為 2.43，因此以波峰面積的變異性代入公式算出的可量化最低量為 0.095ng；(3) MOCA 的線性最低點濃度為 0.224 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，滯留時間的 CV(%)為 0.71，波峰面積的 CV(%)為 0.77，因此以波峰面積的變異性代入公式算出的可量化最低量為 0.52ng。

四、分析方法的再現性

本研究利用檢量線線性範圍中的低、中、高三種濃度進行研究，分

析濃度如下：(1) *o*-Dianisidine 為 0.55 μ g/mL、4.92 μ g/mL 及 132.75 μ g/mL；(2) *o*-Tolidine 為 0.39 μ g/mL、3.53 μ g/mL 及 95.72 μ g/mL；(3) MOCA 為 0.67 μ g/mL、6.05 μ g/mL 及 163.42 μ g/mL，結果顯示除 MOCA 在中濃度的 CV(%)為 4.02 外，其餘的 CV(%)皆有小於 3.29 的表現(表 4 至表 6)，顯示本實驗所使用的分析系統有良好的再現性。

五、以玻璃纖維濾紙對三種芳香胺的添加回收率結果

本實驗以三種芳香胺對玻璃纖維濾紙，進行添加回收率實驗，並以酸性濾紙和一般濾紙做回收率的比較。在一般未加工的玻璃纖維濾紙添加回收率結果，第一次實驗在濾紙上所添加的低、中、高三種濃度和結果如下：(1) *o*-Dianisidine 為 0.42 μ g/mL、0.83 μ g/mL 及 1.66 μ g/mL，結果顯示添加回收率介於 89%至 98%之間，三者濃度的 CV(%)均在 3.1 以下，分析變異係數(CVa%)為 2.57；(2) *o*-Tolidine 為 0.28 μ g/mL、0.57 μ g/mL 及 1.14 μ g/mL，結果顯示添加回收率介於 103%至 112%之間，三者濃度的 CV(%)均在 5.74 以下，CVa(%)為 4.58；(3) MOCA 為 0.46 μ g/mL、0.92 μ g/mL 及 1.83 μ g/mL，結果顯示的添加回收率介於 109%至 112%之間，三者濃度的 CV(%)均在 1.72 以下，CVa(%)為 1.51。

第二次實驗在濾紙上所添加的低、中、高三種濃度和結果如下：(1) *o*-Dianisidine 為 0.42 μ g/mL、0.83 μ g/mL 及 1.67 μ g/mL，結果顯示添加回收率介於 88%至 100%之間，三者濃度的 CV(%)均在 8 以下，CVa(%)為 5.77；(2)*o*-Tolidine 為 0.29 μ g/mL、0.57 μ g/mL 及 1.15 μ g/mL，結果顯示添加回收率皆為 99%，三者濃度的 CV(%)均在 4.70 以下，CVa(%)為 3.60；(3)MOCA 為 0.46 μ g/mL、0.91 μ g/mL 及 1.83 μ g/mL，結果顯示添加回收率介於 96%

至 100%之間，三者濃度的 CV(%)均在 4.11 以下，CVa(%)為 3.87。

第三次實驗在濾紙上所添加的低、中、高三種濃度和結果如下：(1) *o*-Dianisidine 為 0.42 μ g/mL、0.83 μ g/mL 及 1.67 μ g/mL，結果顯示添加回收率介於 84%至 96%之間，三者濃度的 CV(%)均在 5.18 以下，CVa(%)為 4.82；(2) *o*-Tolidine 為 0.29 μ g/mL、0.57 μ g/mL 及 1.15 μ g/mL，結果顯示添加回收率介於 91%至 93%之間，三者濃度的 CV(%)均在 4.25 以下，CVa(%)為 3.33；(3) MOCA 為 0.46 μ g/mL、0.91 μ g/mL 及 1.83 μ g/mL，結果顯示添加回收率介於 93%至 97%之間，三者濃度的 CV(%)均在 3.52 以下，CVa(%)為 3.02(表 7 至表 9)。

在經酸處理的玻璃纖維濾紙添加回收率結果，第一次實驗在濾紙上所添加的低、中、高三種濃度和結果如下：(1) *o*-Dianisidine 為 0.42 μ g/mL、0.83 μ g/mL 及 1.66 μ g/mL，結果顯示添加回收率介於 60%至 86%之間，三者濃度的 CV(%)均在 24.53 以下，CVa(%)為 24.27；(2) *o*-Tolidine 為 0.29 μ g/mL、0.57 μ g/mL 及 1.14 μ g/mL，結果顯示添加回收率介於 54%至 73%之間，三者濃度的 CV(%)均在 27.04 以下，CVa(%)為 25.70；(3) MOCA 為 0.46 μ g/mL、0.91 μ g/mL 及 1.82 μ g/mL，結果顯示添加回收率介於 58%至 76%之間，三者濃度的 CV(%)均在 25.76 以下，CVa(%)為 25.40。

第二次實驗在濾紙上所添加的低、中、高三種濃度和結果如下：(1) *o*-Dianisidine 為 0.42 μ g/mL、0.83 μ g/mL 及 1.67 μ g/mL，結果顯示添加回收率介於 89%至 103%之間，三者濃度的 CV(%)均在 19.45 以下，CVa(%)為 12.88；(2) *o*-Tolidine 為 0.29 μ g/mL、0.57 μ g/mL 及 1.15 μ g/mL，結果顯示添加回收率介於 87%至 97%之間，三者濃度的 CV(%)均在 19.08 以下，CVa(%)為 13.00；(3) MOCA 為 0.46 μ g/mL、0.91 μ g/mL 及 1.83 μ g/mL，結

果顯示添加回收率介於 88%至 96%之間，三者濃度的 CV(%)均在 15.97 以下，CVa(%)為 11.23。

第三次實驗在濾紙上所添加的低、中、高三種濃度和結果如下：(1) *o*-Dianisidine 為 0.42 μ g/mL、0.83 μ g/mL 及 1.67 μ g/mL，結果顯示添加回收率介於 48%至 69%之間，三者濃度的 CV(%)均在 73.81 至下，CVa(%)為 55.5；(2) *o*-Tolidine 為 0.29 μ g/mL、0.57 μ g/mL 及 1.15 μ g/mL，結果顯示添加回收率介於 46%至 69%之間，三者濃度的 CV(%)均在 73.12 以下，CVa(%)為 54.14；(3) MOCA 為 0.46 μ g/mL、0.91 μ g/mL 及 1.83 μ g/mL，結果顯示添加回收率介於 50%至 74%之間，三者濃度的 CV(%)均在 60.19 以下，CVa(%)為 45.38(表 10 至表 12)。

經由比較三種芳香胺對酸性濾紙和一般濾紙的添加回收率實驗，在一般未加工的玻璃纖維濾紙的添加回收率結果比酸性濾紙的結果要穩定許多，所以在後續實驗將以一般濾紙為主要測試對象。

六、玻璃纖維濾紙的儲存穩定性結果

本實驗在三種芳香胺對玻璃纖維濾紙的儲存穩定性實驗，第一次實驗結果中，對於 *o*-Dianisidine 在玻璃纖維濾紙上的儲存穩定性結果，不論是在室溫或是冷藏，從第 0 天至第 7 天皆有 90~110%以內的表現，在第 14 天時室溫下的儲存穩定性結果已低於 90%，在第 21 天時冷藏之下的儲存穩定性結果已低於 90%；對於 *o*-Tolidine 在玻璃纖維濾紙上的儲存穩定性結果，不論是在室溫或是冷藏，從第 0 天至第 7 天皆有 90~110%以內的表現，在第 14 天時，不論是在室溫或是冷藏，儲存穩定性結果皆已低於 90%；對於 MOCA 在玻璃纖維濾紙上的儲存穩定性結果，不論是

在室溫或是冷藏，從第 0 天至第 21 天皆有 90~110%以內的表現，在第 28 天時室溫下的儲存穩定性結果已低於 90%，在第 28 天時冷藏之下的儲存穩定性結果還有 90~110%以內的表現。

第二次實驗結果中，對於 *o*-Dianisidine 在玻璃纖維濾紙上的儲存穩定性結果，在室溫下存放 7 天的結果已經小於 90%，而在冷藏存放 7 天的結果有 90~110%以內的表現，在第 14 天時冷藏之下的儲存穩定性結果已低於 90%；對於 *o*-Tolidine 在玻璃纖維濾紙上的儲存穩定性結果，不論是在室溫或是冷藏，從第 0 天至第 7 天皆有 90~110%以內的表現，在第 14 天時室溫下的儲存穩定性結果已低於 90%，而在冷藏有 90%以上的表現，在第 21 天不論是在室溫或是冷藏，皆已低於 90%；對於 MOCA 在玻璃纖維濾紙上的儲存穩定性結果，不論是在室溫或是冷藏，從第 0 天至第 7 天皆有 90~110%以內的表現，在第 14 天時室溫下的儲存穩定性結果已低於 90%，在第 28 天時冷藏之下的儲存穩定性結果還有 90~110%以內的表現。

第三次實驗結果中，對於 *o*-Dianisidine 在玻璃纖維濾紙上的儲存穩定性結果，在室溫下存放 7 天的結果已經小於 90%，而在冷藏存放 7 天的結果有 90~110%以內的表現，在第 14 天時冷藏之下的儲存穩定性結果已低於 90%；對於 *o*-Tolidine 在玻璃纖維濾紙上的儲存穩定性結果，不論是在室溫或是冷藏，第 7 天的結果已經小於 90%；對於 MOCA 在玻璃纖維濾紙上的儲存穩定性結果，在冷藏下存放，從第 0 天至第 28 天皆有 90~110%以內的表現，在室溫下存放，第 7 天的儲存穩定性結果為 89%，在第 14 天的儲存穩定性結果為 93%，第 21 天的儲存穩定性結果為 89%，第 28 天的儲存穩定性結果 85% (表 13 至表 15)。

結果顯示 *o*-Dianisidine 和 *o*-Tolidine 在冷藏的環境下，建議存放天數為 7 天，至於 MOCA 在冷藏的環境下，建議存放天數為 28 天。

七、分析品質管制

在長時間分析時，為確保儀器的穩定性及分析數據的可信度，本研究在分析樣品時，每隔 4 小時即做一次 QC(Quality Control)樣本，分析樣本是選擇用固定濃度的標準品作為分析樣本，安插在樣品分析的順序中，在所有樣品分析結束後，計算 QC 樣本的滯留時間和波峰面積的變異係數(CV%)。

在整體實驗結果中，第一次添加回收率 *o*-Dianisidine 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%)為 1.06，而波峰面積的 CV(%)為 1.76；*o*-Tolidine 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%)為 1.21，而波峰面積的 CV(%)為 2.48；MOCA 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%)為 2.55，而波峰面積的 CV(%)為 0.76。

第二次添加回收率 *o*-Dianisidine 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%)為 0.97，而波峰面積的 CV(%)為 2.41；*o*-Tolidine 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%)為 0.97，而波峰面積的 CV(%)為 1.31；MOCA 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%)為 1.30，而波峰面積的 CV(%)為 1.87。

第三次添加回收率 *o*-Dianisidine 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%)為 0.26，而波峰面積的 CV(%)為 2.18；*o*-Tolidine 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%)為 0.25，而波峰面積的 CV(%)為 1.78；MOCA 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%)為 0.28，而波峰面積的 CV(%)為 2.10(表 16)。

在儲存穩定性整體實驗結果，第一次儲存穩定性 *o*-Dianisidine 的 QC

結果中，滯留時間的 CV(%) 為 1.38，而波峰面積的 CV(%) 為 3.93；*o*-Tolidine 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%) 為 1.48，而波峰面積的 CV(%) 為 2.67；MOCA 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%) 為 3.28，而波峰面積的 CV(%) 為 4.68。

在第二次穩定性 *o*-Dianisidine 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%) 為 2.52，而波峰面積的 CV(%) 為 2.80；*o*-Tolidine 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%) 為 2.52，而波峰面積的 CV(%) 為 2.75；MOCA 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%) 為 2.63，而波峰面積的 CV(%) 為 6.44。

第三次穩定性 *o*-Dianisidine 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%) 為 2.26，而波峰面積的 CV(%) 為 3.87；*o*-Tolidine 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%) 為 2.32，而波峰面積的 CV(%) 為 3.94；MOCA 的 QC 結果中，滯留時間的 CV(%) 為 3.85，而波峰面積的 CV(%) 為 2.99(表 17)。

本實驗在不同天和不同批次的分析實驗中，不論是添加回收率試驗，還是儲存穩定性試驗，三種芳香胺在滯留時間和波峰面積的 CV(%) 均有小於 7% 的良好的表現，顯示本系統有良好的穩定性和再現性。

八、玻璃纖維濾紙破出試驗結果

由於本研究所使用的暴露模擬槽(圖 3)，無法確定待測物所暴露出來的濃度為多少，所以在濾紙的破出試驗中，是利用前段玻璃纖維濾紙採集前後的秤重，並將所採的後段濾紙以 methyl alcohol 進行萃取和上機分析，用 HPLC-UV 系統進行分析，以前段濾紙的重量和利用檢量線所推估出後段濾紙的校正濃度進行比較，用以觀察玻璃纖維濾紙對三種芳香胺是否有破出現象的發生。

在個別試驗中，結果顯示 o-Dianisidine(熔點:137-138°C;蒸氣壓:極低)以 154°C 加熱後，以 1 L/min 的採氣流速，用個人採樣器進行採樣，所採集到的重量為 6.49~12.25µg，破出率為 0%。因為 o-Dianisidine 的蒸氣壓極低，所以能揮發出來的量很少，而且容易焦化，所以採集到的量較少。在 o-Tolidine(熔點:129-131°C;蒸氣壓:極低)以 154°C 加熱後，以 1 L/min 的採氣流速，用個人採樣器進行採樣，所採集到的重量為 68.62~158.56µg，破出率為 0~2.9%。至於 MOCA(熔點:110°C;1x10⁻⁵ torr at 25°C)的實驗，以 180°C 加熱後，以 1 L/min 的採氣流速，用個人採樣器進行採樣，所採集到的重量為 0.2~0.5mg，破出率為 0~3%(表 18)。

三種芳香胺由加熱腔揮發出來後，就會附著在管壁和玻璃擋板上，有明顯的結晶狀產生，顯示三種芳香胺皆能被玻璃纖維濾紙所採集，而且都沒有破出現象。在前段濾紙以重量較輕的樣本，經由萃取和離心之後，用 HPLC-UV 系統分析，結果發現圖譜中三種芳香胺的滯留時間皆和標準品的滯留時間吻合，顯示經由加熱腔加熱後，並未破壞三種芳香胺的結構，而是以顆粒(particle)型態被採集到。

在 o-Dianisidine、o-Tolidine 和 MOCA 都確定能被玻璃纖維濾紙採集，並且不會有破出現象產生後，本實驗嘗試把三種芳香胺分別裝在樣品瓶中，同時放入加熱腔中加熱氣化，進行八小時的採集試驗，看是否能同時被玻璃纖維濾紙採集。結果顯示三種芳香胺以 175°C 加熱後，以 1 L/min 的採氣流速，用個人採樣器進行採樣，依採樣時間的不同，所採集到的重量為 0.5~3.1mg，破出率為 0~4%(表 19)。顯示三種芳香胺在同一環境中，皆能被玻璃纖維濾紙所採集，而且都沒有發現破出現象的產生。

九、玻璃纖維濾紙搭配矽膠管之採樣結果

本實驗於前後段玻璃纖維濾紙組合的後面，再接上一隻矽膠管 (XAD2:50/100) 進行採集，用來確定 o-Dianisidine、o-Tolidine 和 MOCA 是否會以蒸氣的型態通過玻璃纖維濾紙，而被矽膠管所採集到。在暴露實驗中，個別暴露和同時時間暴露，玻璃纖維濾紙之後都有接上矽膠管，把矽膠管的前段顆粒經萃取後，用 HPLC-UV 系統分析，結果發現矽膠管並未採集到三種芳香胺，顯示沒有蒸氣現象的問題產生。

十、現場作業環境測定

本實驗在方法的可行性確定後，嘗試在製造 MOCA 的工廠中進行作業環境測定，並利用玻璃纖維濾紙和衝擊瓶的方法同時進行作業環境採樣，評估不同採樣方法的採集效果。對於勞工本身的採樣監測，因為衝擊瓶的採樣方法並不適合勞工佩帶，所以只有進行玻璃纖維濾紙的採樣方法。

個人採樣部分，本研究對於 MOCA 工廠中的五位勞工做採樣器的佩帶，進行個人呼吸帶的採樣，結果顯示 A 勞工($11.65\mu\text{g}/\text{m}^3$)和 E 勞工($25.11\mu\text{g}/\text{m}^3$)所採集到的濃度較高，高於 NIOSH 和 ACGIH 的建議濃度，而另外三位勞工卻沒有偵測到。經由採樣結果和現場觀察的結果的推測，因為未偵測到 MOCA 的三位勞工主要是在自動控制室的操作，而這個區域是密閉式的環境，所以和生產 MOCA 的區域形成區隔，而兩位有偵測到 MOCA 的勞工，主要是在生產 MOCA 的區域活動，而且當天有清掃 MOCA 秤重區的動作，因此推測是造成採樣濃度高過建議值的情形發生，不過現場中的作業勞工都有配戴口罩等防護具，所以個人身體的

暴露量必須由生物偵測等其他方式，才能進行評估。

在作業環境測定部分，對於三個不同區域同時進行玻璃纖維濾紙和衝擊瓶的採樣，對於玻璃纖維濾紙的採集結果中，濃度最高為 MOCA 收集槽的 $24.02\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，濃度最低為 MOCA 秤重區的 $1.91\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，至於衝擊瓶卻偵測不到 MOCA(表 20)。對於這樣的結果，推測是因為玻璃纖維濾紙是對於顆粒(particle)型態進行採集，而衝擊瓶是對於氣態(gas)和蒸氣(vapor)，因此 MOCA 在作業環境中，應該是以 particle 型態存在於作業環境中。由以上結果顯示本研究的採樣分析方法能有良好的效果，而且操作方式簡便和方便分析。

至於在玻璃纖維濾紙的樣本分析圖譜中，有發現其他的物質存在，以三種芳香胺的標準品分析圖譜(圖 4)，和玻璃纖維濾紙的樣本分析圖譜(圖 5)進行比對，確認 MOCA 的位置後，再把工廠所生產的另一種產品進行圖譜分析(圖 6)，結果發現玻璃纖維濾紙能採集到此種產品，在詢問工廠是何種物質後，得知是一種 MDA 的胺類物質，所以這部分必須要進一步確認其理化性質，才能對此種物質進行探討。

伍、結論

本研究利用 HPLC/UV，進行 *o*-Dianisidine、*o*-Tolidine 和 MOCA 的採樣分析方法研究，在本系統的分析條件下，能達到良好的感度和分離分析效果，在偵測極限方面，和其他採樣分析建議方法的比較起來，本研究能有效的壓低偵測極限。從不同天的檢量線結果來看，在斜率上的表現都是一樣的，而截距的部份稍有不同，所以本研究將檢量線低點濃度的理論濃度和校正濃度進行比較，在第一次實驗的結果中，*o*-Dianisidine、*o*-Tolidine 和 MOCA 的 CV(%) 在 10% 之內的表現；在第二次實驗結果中，除了 *o*-Dianisidine 的 CV(%) 為 12% 之外，*o*-Tolidine 和 MOCA 的 CV(%) 在 10% 之內的表現；在第三次實驗結果中，*o*-Dianisidine、*o*-Tolidine 和 MOCA 的 CV(%) 在 10% 之內的表現。由實驗結果得知本系統在 QC 結果有良好的表現，顯示本系統有良好的準確性和穩定性。

由酸性濾紙和一般濾紙在添加回收率上的比較，結果顯示酸性濾紙的脫附效率要比一般濾紙還要不穩定，所以一般濾紙比較適合本系統，而且都有大於 75% 以上的表現。由三次的儲存穩定性試驗的結果得知，第 0 天至第 7 天在冷藏的狀態下，*o*-Dianisidine 和 *o*-Tolidine，穩定性結果有 90% 至 100% 之間的表現，而 MOCA 在第 28 天時，穩定性結果還有 90% 至 100% 之間的表現，所以本研究建議 *o*-Dianisidine 和 *o*-Tolidine 在冰存下的建議儲存天數為 7 天，而 MOCA 在冰存下的建議儲存天數為 28 天。

在暴露腔的個別試驗中，對於三種芳香胺類皆有良好的採集能力，而在同時對於三種芳香胺類的暴露採集試驗中，也能得到良好的結果。

而且將本方法實際運用在 MOCA 生產工廠的環境測定中，也得到良好的結果。

表 21 為以上現行方法和本研究方法的比較表，希望能以這種方式的呈現，將各方法之間的差異性呈現出來，以利不同方法間的比較。經由不同方法之間的比較，本方法有以下優點：1.萃取簡單；2.快速分析；3.方法單一化。所以本研究所發展的方法，對現行的採樣分析可作為改良的參考依據，對於工作場所的作業環境檢測能提供一簡單、快速及方便的採樣分析方法。



陸、討論與建議

因為本研究所使用的芳香胺分子有兩個-NH₂基，所以它能跟兩個一元酸進行結合，而磷酸雖然有三個氫原子，但是因為屬於弱酸性，只能解離出一個帶正電的氫離子，所以理論上一個芳香胺分子能和兩個磷酸分子結合。而氨水(ammonia solution)溶液能產生出氫氧化銨(NH₄OH)而帶鹼性，是屬於弱鹼性，經由實際測定，反應後之萃取液的 pH 值界於 7~8 之間。關於酸性濾紙在添加回收率的表現較差，推測可能的原因是 0.1N ammonia solution 的 methyl alcohol 萃取液，與芳香胺鹽的酸鹼中和作用不完全有關。當 ammonia solution 的 methyl alcohol 萃取液添加到酸性濾紙上時，可以聞到 ammonia solution 的味道逸散出來，而且會有白色沉澱物產生，所以也有可能會有競爭現象的發生，讓芳香胺鹽類無法和鹼性溶液作用而還原成分子態的芳香胺。本研究嘗試將 ammonia solution 的量提高，可是所得到的結果是 pH 值馬上跳高到 10 左右，顯示酸鹼中和已經接近當量點的平衡，如果再提高鹼性就不適合本分析系統。

在 OSHA Method 24 建議方法中，是使用 15mL 的 0.1N HCl 水溶液，再以飽和的 NaOH 水溶液調整到中性，所以經由實驗步驟所得到的樣本為水溶液，不一定適合每個系統，而且使用衝擊瓶進行採樣，在採樣過程中可能會有吸收液減損的情形發生，加上操作方法中有提到需要用新鮮的吸收液沖洗管口，所以每一個採樣樣本最後所得到的體積並不一致，雖然可以用量筒定量測體積，可是在操作過程中，會溶液減損的問題產生。在 NIOSH Method 5013 建議方法和行政院勞工委員會採樣分析建議方法 2203 中，主要是對於 *o*-Dianisidine 和 *o*-Tolidine 的鹽類進行採集，對於分子型態的偵測，卻沒有進行探討，如果能對於 *o*-Dianisidine

和 *o*-Tolidine 的分子態進行偵測，更能瞭解危害因子的來源和可能存在的風險。

至於在製作 MOCA 生產工廠，經由實地勘查的結果，發現會有明顯的顆粒懸浮在空氣中，也會凝固在牆壁和作業環境四周。在 OSHA Method 24 建議方法所使用的暴露腔，加熱區和採集區之間，並沒有另外區隔開來，所以整個空腔是維持在 120°C，而依照現場環境的觀察，只有部分作業區是維持在高溫，其他區域只有比室溫高一點，所以並不是整個環境都是為在高溫的狀態，經由本研究的觀察，氣狀 MOCA 在環境溫度下降後，會再形成結晶狀固體，因此 OSHA Method 24 建議方法所使用的暴露腔環境和現場環境並不相同。而本研究利用擴散腔和玻璃檔板的擾流，讓採集區的環境接近現場情況，所以和實際的作業環境比較相似。用玻璃纖維濾紙作為採樣介質，能以最直接的方式對於 MOCA 進行採集，也可以避免附著在採樣器管壁上的不確定因數，對於工作場所的作業環境檢測能提供一簡單、快速及方便的採樣分析方法。

柒、參考文獻

1. 陸瑞璽: 二鄰氯苯胺甲烷之採樣分析研究。中國醫藥大學碩士論文 2004;編號:IEH-1208
2. 郭錦堂: 作業環境中有害物質 *o*-Tolidine, *o*-Dianisidine 之分析探討。勞工安全衛生研究所期刊 1993 : 21-30
3. Chen H.I., Liou S.H., Loh C.H., Uang S.N., Yu Y.C., Shih T.S.. Bladder cancer screening and monitoring of 4,4','-methylenebis(2-chloroaniline) exposure among workers in Taiwan. Elsevier Urology 2005; 66 : 305-310.
4. 郭錦堂.汪禧年.陸瑞璽.許惠棕: 二鄰氯苯胺甲烷之採樣分析研究。勞工安全衛生研究季刊 2007;第 14 卷 第三期:186-194
5. 方俊民.河東英.徐希白.曾國輝:有機化學。藝軒圖書出版 1995 : 191-202
6. 勞研所: 3,3,-二甲氧基聯苯胺,物質安全資料表(MSDS),勞工安全衛生研究所資料庫
7. 勞研所: 鄰-聯甲苯胺 V86,物質安全資料表(MSDS),序號: 675。勞工安全衛生研究所資料庫
8. ACGIH. 4,4'-Methylenebis (2-chloroaniline) . Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices. American Conference of Governmental Industrial Hygienists 1991-; v1: 988-995
9. 勞研所: 1,3-二氯-4,4'-二胺基苯化甲烷 V86 ,物質安全資料表(MSDS) , 序號: 1011。勞工安全衛生研究所資料庫
- 10.NIOSH. Benzidine-, *o*-Tolidine-, and *o*-Dianisidine- based dyes. Health hazard alert. National Institute for Occupational Safety and Health. DHHS Publication 1980; No. 81-106.

11. Powell R., Murray M., Chen C., and Lee A. Survey of the Manufacture, Import, and Uses for Benzidine, Related Substances and Pigments. E.P.A. report 1979; 560/13-79-005.
12. USITC. Imports of Benzenoid Chemicals and Products. U.S. International trade commission, Washington DC, 1984 ; Pub. No.1548.
13. NIOSH. Preventing health hazards from exposure to benzidine congener dyes. National Institute for Occupational Safety and Health. Pub. No.83-105; NTIS Pub. No. PB-83-195-305 U.S. Dept. Health and Human Services, Cincinnati, OH, 1984.
14. Catala' I. M., Garcia M. J.V., Martinez C. J. Selective chlorine determination by gas diffusion in a tandem flow assembly and spectrophotometric detection with *o*-dianisidine. *Analytica Chimica Acta* 2001 443: 153-163.
15. March J.G., Gual M., Simonet B.M.. Determination of residual chlorine in greywater using *o*-Tolidine. *Talanta* 2002; 58: 995-1001.
16. 4,4'-Methylenebis(2-chloraniline). Hazardous substances data bank. National Library of Medicine. National Toxicology Information Program. Bethesda, Maryland 1991.
17. IARC. 4,4'- Methylenebis(2-chloraniline) (MOCA). International Agency for Research on Cancer 1993; VOL 57: 271.
18. Pielesz A., Baranowska I., Rybak A., Wtochowicz A. Detection and determination of aromatic amines as products of reductive splitting from

- selected azodyes. Environmental Research, Section B. Ecotoxicology and Environmental Safety 2002; 53: 42-47.
19. IARC. 3,3'-Dimethoxybenzidine. International Agency for Research on Cancer 1987; Supplement 7: 198.
20. Clayson D.B. Occupational bladder cancer, Prev. Med. 1976; 5: 228-244.
21. Genin V.A. Hygienic assessment of diarsidine-sulphate production from standpoint of carcinogenous hazard for workers, Gig. Tr. prof. Zabol 1974; 6: 18-22.
22. IARC. International Agency for Research on Cancer Monographs 1974; 4: 41-47.
23. IARC. International Agency for Research on Cancer Monographs 1987; Suppl 6: 262-263.
24. NIOSH. *o*-Tolidine. International Agency for Research on Cancer 1972; VOL:1, 87.
25. NIOSH. Dyes, benzidine-, *o*-Tolidine, *o*-Dianisidine. National Institute of Occupational Safety and Health 1994; Method 5013, issue2.
26. 勞研所：鄰-二甲基聯苯胺和鄰-二甲氧基聯苯胺。行政院勞工委員會採樣分析建議方法 2203 等級 A。勞工安全衛生研究所 2003。
27. NIOSH. Pocket Guide to Chemical Hazards. National Institute of Occupational Safety and Health 2005; publication No.2005-149.
28. 勞研所：4,4'-Methylenebis(2-chloraniline) (MOCA)。行政院勞工委員會採樣分析建議方法 CLA 2334 等級 A。勞工安全衛生研究所 2002。

29. Hewitt P.G., Hotchkiss S.A.M., Caldwell J. Decontamination procedures after in vitro topical exposure of human and rat skin to 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) and 4,4'-methylenedianiline. *Fundamental and Applied Toxicology* 1995; 26: 91-98.
30. OSHA. *o*-Dianisiidne, 4,4'- methylenebis(2-chloraniline) (MOCA), *o*-Tolidine, method 71. Occupational Safety and Health Administration 1989.
31. OSHA. 4,4'- Methylenebis(2-chloraniline) (MOCA) method 24. Occupational Safety and Health Administration 1981.



表 1 三種芳香胺的多重檢量線結果

| o-Dianisidine 以甲醇為基質的多重檢量線結果 | | |
|------------------------------|-----------------|----------------|
| 儲存天數 | 面積濃度檢量線 | r ² |
| 0 天 | y=4E-05x-0.0734 | 0.999 |
| 7 天 | y=4E-05x+0.0126 | 0.999 |
| 14 天 | y=4E-05x+0.1003 | 0.999 |
| 21 天 | y=4E-05x+0.0576 | 0.999 |
| 28 天 | y=4E-05x+0.0377 | 0.999 |
| o-Tolidine 以甲醇為基質的多重檢量線結果 | | |
| 儲存天數 | 面積濃度檢量線 | r ² |
| 0 天 | y=3E-05x-0.0085 | 1 |
| 7 天 | y=3E-05x-0.0306 | 1 |
| 14 天 | y=3E-05x+0.0594 | 0.999 |
| 21 天 | y=3E-05x+0.0144 | 1 |
| 28 天 | y=3E-05x+0.0017 | 1 |
| MOCA 以甲醇為基質的多重檢量線結果 | | |
| 儲存天數 | 面積濃度檢量線 | r ² |
| 0 天 | y=3E-05x+0.0402 | 1 |
| 7 天 | y=3E-05x+0.083 | 0.999 |
| 14 天 | y=3E-05x+0.0387 | 0.999 |
| 21 天 | y=3E-05x-0.0284 | 1 |
| 28 天 | y=3E-05x+0.0007 | 1 |

表 2 三種芳香胺在儲存穩定性試驗中不同天檢量線結果的平均相對誤差

| | <i>o</i> -Dianisidine | | | <i>o</i> -Tolidine | | | MOCA | | |
|----------------|-----------------------|------|------|--------------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 理論濃度 | 0.57 | 0.57 | 0.57 | 0.39 | 0.39 | 0.39 | 0.63 | 0.62 | 0.63 |
| 實測濃度 (mean) | 0.56 | 0.62 | 0.58 | 0.40 | 0.41 | 0.42 | 0.66 | 0.59 | 0.63 |
| 平均相對誤差 | 3 | 12 | 4 | 6 | 6 | 9 | 6 | 8 | 6 |

- 1.理論濃度和實測濃度的單位為 $\mu\text{g/mL}$
- 2.平均相對誤差為百分比(%)
- 3.總共做三次實驗，每次實驗為五次不同天的分析，分析樣品數(n)=5



表 3 三種芳香胺的偵測極限

o-Dianisidine 的偵測極限

| | 滯留時間 | 波峰面積 |
|-------|--------|------|
| mean | 4.93 | 3151 |
| S.D | 0.012 | 144 |
| CV(%) | 0.24 | 4.58 |
| LOD | 0.34ng | |

o-Tolidine 的偵測極限

| | 滯留時間 | 波峰面積 |
|-------|---------|------|
| mean | 5.46 | 5500 |
| S.D | 0.015 | 133 |
| CV(%) | 0.27 | 2.43 |
| LOD | 0.095ng | |

MOCA 的偵測極限

| | 滯留時間 | 波峰面積 |
|-------|--------|------|
| mean | 15.05 | 6798 |
| S.D | 0.11 | 52 |
| CV(%) | 0.71 | 0.77 |
| LOD | 0.52ng | |

分析樣品數(n)=7

表 4 *o*-Dianisidine 的再現性結果

| | 低點濃度 | | 中點濃度 | | 高點濃度 | |
|-------|--------|------|-------|-------|--------|---------|
| | 滯留時間 | 面積 | 滯留時間 | 面積 | 滯留時間 | 面積 |
| mean | 4.94 | 9346 | 4.92 | 85250 | 5.03 | 2369124 |
| S.D | 0.0099 | 158 | 0.021 | 613 | 0.0076 | 12252 |
| CV(%) | 0.20 | 1.69 | 0.44 | 0.72 | 0.15 | 0.52 |

分析樣品數(n)=7



表 5 *o*-Tolidine 的再現性結果

| | 低點濃度 | | 中點濃度 | | 高點濃度 | |
|-------|------|-------|-------|--------|------|---------|
| | 滯留時間 | 面積 | 滯留時間 | 面積 | 滯留時間 | 面積 |
| mean | 5.48 | 17420 | 5.48 | 164191 | 5.59 | 4424548 |
| S.D | 0.01 | 249 | 0.053 | 5403 | 0.01 | 22678 |
| CV(%) | 0.18 | 1.43 | 0.96 | 3.29 | 0.18 | 0.51 |

分析樣品數(n)=7



表 6 MOCA 的再現性結果

| | 低點濃度 | | 中點濃度 | | 高點濃度 | |
|-------|-------|-------|-------|--------|-------|---------|
| | 滯留時間 | 面積 | 滯留時間 | 面積 | 滯留時間 | 面積 |
| mean | 15.12 | 21121 | 14.74 | 170471 | 15.61 | 5195874 |
| S.D | 0.061 | 424 | 0.11 | 6858 | 0.067 | 34280 |
| CV(%) | 0.41 | 2.01 | 0.78 | 4.02 | 0.43 | 0.66 |

分析樣品數(n)=7

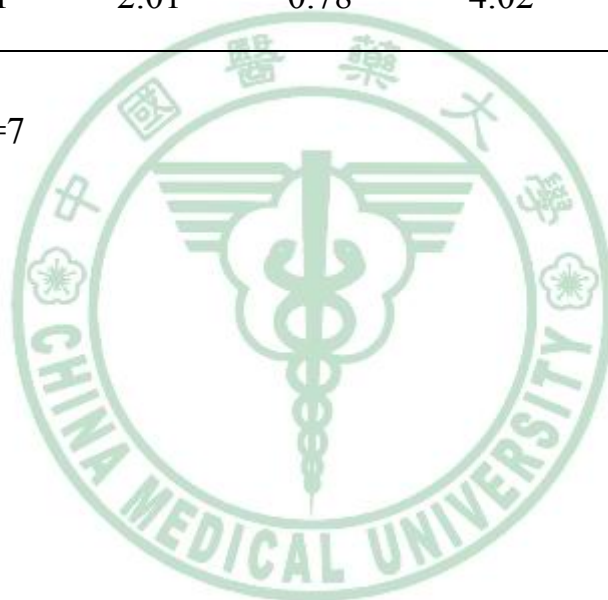


表 7 *o*-Dianisidine 在一般濾紙之添加回收率結果

| | 低點濃度(0.42 μ g/ml) | | | 中點濃度(0.83 μ g/ml) | | | 高點濃度(1.66 μ g/ml) | | |
|----------|-----------------------|------|------|-----------------------|------|------|-----------------------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| mean | 0.37 | 0.37 | 0.35 | 0.79 | 0.76 | 0.75 | 1.63 | 1.67 | 1.59 |
| S.D | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.06 | 0.04 | 0.05 | 0.07 | 0.07 |
| CV | 3.10 | 4.45 | 5.18 | 0.91 | 8.00 | 4.93 | 3.06 | 4.01 | 4.30 |
| recovery | 89 | 88 | 84 | 95 | 91 | 90 | 98 | 100 | 96 |
| Cva | 2.57 | 5.77 | 4.82 | | | | | | |

CVa 為低、中、高三種濃度的分析變異係數



表 8 *o*-Tolidine 在一般濾紙之添加回收率結果

| | 低點濃度(0.28 μ g/ml) | | | 中點濃度(0.57 μ g/ml) | | | 高點濃度(1.14 μ g/ml) | | |
|----------|-----------------------|------|------|-----------------------|------|------|-----------------------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| mean | 0.30 | 0.28 | 0.26 | 0.59 | 0.75 | 0.53 | 1.27 | 1.59 | 1.05 |
| S.D | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.01 | 0.07 | 0.07 | 0.04 |
| CV | 3.53 | 3.70 | 3.03 | 4.17 | 4.93 | 2.47 | 5.74 | 4.30 | 4.25 |
| recovery | 106 | 99 | 91 | 103 | 90 | 93 | 112 | 96 | 92 |
| Cva | 4.58 | 3.60 | 3.33 | | | | | | |

CVa 為低、中、高三種濃度的分析變異係數



表 9 MOCA 在一般濾紙之添加回收率結果

| | 低點濃度(0.46 μ g/ml) | | | 中點濃度(0.92 μ g/ml) | | | 高點濃度(1.83 μ g/ml) | | |
|----------|-----------------------|------|------|-----------------------|------|------|-----------------------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| mean | 0.50 | 0.46 | 0.44 | 1.00 | 0.91 | 0.86 | 2.05 | 1.75 | 1.70 |
| S.D | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.07 | 0.05 |
| CV | 1.72 | 3.91 | 3.52 | 1.03 | 3.60 | 2.38 | 1.68 | 4.11 | 3.05 |
| recovery | 109 | 100 | 97 | 110 | 100 | 95 | 112 | 96 | 93 |
| Cva | 1.51 | 3.87 | 3.02 | | | | | | |

CVa 為低、中、高三種濃度的分析變異係數



表 10 *o*-Dianisidine 在酸性濾紙之添加回收率結果

| | 低點濃度(0.42 μ g/ml) | | | 中點濃度(0.83 μ g/ml) | | | 高點濃度(1.67 μ g/ml) | | |
|----------|-----------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|-----------------------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| mean | 0.36 | 0.38 | 0.28 | 0.50 | 0.74 | 0.40 | 1.24 | 1.72 | 1.15 |
| S.D | 0.09 | 0.04 | 0.12 | 0.12 | 0.14 | 0.30 | 0.30 | 0.07 | 0.53 |
| CV | 24.30 | 9.97 | 41.20 | 23.98 | 19.45 | 73.81 | 24.53 | 4.10 | 45.77 |
| recovery | 86 | 92 | 68 | 60 | 89 | 48 | 74 | 103 | 69 |
| Cva | 24.27 | 12.88 | 55.50 | | | | | | |

CVa 為低、中、高三種濃度的分析變異係數



表 11 *o*-Tolidine 在酸性濾紙之添加回收率結果

| | 低點濃度(0.29 μ g/ml) | | | 中點濃度(0.57 μ g/ml) | | | 高點濃度(1.14 μ g/ml) | | |
|----------|-----------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|-----------------------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| mean | 0.21 | 0.27 | 0.20 | 0.31 | 0.50 | 0.27 | 0.81 | 1.12 | 0.73 |
| S.D | 0.05 | 0.03 | 0.07 | 0.08 | 0.10 | 0.19 | 0.21 | 0.06 | 0.33 |
| CV | 24.53 | 10.67 | 37.57 | 27.04 | 19.08 | 73.12 | 25.48 | 5.44 | 45.15 |
| recovery | 73 | 95 | 69 | 54 | 87 | 46 | 71 | 97 | 64 |
| Cva | 25.70 | 13 | 54.14 | | | | | | |

CVa 為低、中、高三種濃度的分析變異係數



表 12 MOCA 在酸性濾紙之添加回收率結果

| | 低點濃度(0.46 μ g/ml) | | | 中點濃度(0.91 μ g/ml) | | | 高點濃度(1.82 μ g/ml) | | |
|----------|-----------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|-----------------------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| mean | 0.35 | 0.43 | 0.34 | 0.53 | 0.80 | 0.46 | 1.26 | 1.76 | 1.22 |
| S.D | 0.09 | 0.04 | 0.11 | 0.13 | 0.13 | 0.28 | 0.32 | 0.07 | 0.47 |
| CV | 25.03 | 10.44 | 32.44 | 25.39 | 15.97 | 60.19 | 25.76 | 3.75 | 38.76 |
| recovery | 76 | 93 | 74 | 58 | 88 | 50 | 69 | 96 | 67 |
| Cva | 25.40 | 11.23 | 45.38 | | | | | | |

CVa 為低、中、高三種濃度的分析變異係數



表 13 *o*-Dianisidine 在玻璃纖維濾紙的儲存穩定性試驗

| 儲存天數 | 室溫 | | | 冷藏 | | |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 0 天 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 7 天 | 92 | 62 | 75 | 98 | 97 | 96 |
| 14 天 | 84 | 49 | 66 | 93 | 85 | 87 |
| 21 天 | 67 | 43 | 63 | 83 | 73 | 77 |
| 28 天 | 54 | 41 | 44 | 75 | 73 | 64 |

冷藏儲存是儲存於 4°C 之冷藏室中，室溫儲存是儲存於 25°C 的環境，穩定性以百分比(%)表示



表 14 *o*-Tolidine 在玻璃纖維濾紙的儲存穩定性試驗

| 儲存天數 | 室溫 | | | 冷藏 | | |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 0 天 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 7 天 | 100 | 90 | 81 | 101 | 111 | 85 |
| 14 天 | 88 | 70 | 86 | 93 | 92 | 88 |
| 21 天 | 77 | 68 | 70 | 75 | 84 | 72 |
| 28 天 | 67 | 62 | 46 | 69 | 82 | 51 |

冷藏儲存是儲存於 4°C 之冷藏室中，室溫儲存是儲存於 25°C 的環境，穩定性以百分比(%)表示



表 15 MOCA 在玻璃纖維濾紙的儲存穩定性試驗

| 儲存天數 | 室溫 | | | 冷藏 | | |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 0 天 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 7 天 | 109 | 92 | 89 | 108 | 104 | 98 |
| 14 天 | 104 | 79 | 93 | 108 | 95 | 100 |
| 21 天 | 90 | 76 | 89 | 106 | 94 | 98 |
| 28 天 | 74 | 81 | 85 | 97 | 106 | 98 |

冷藏儲存是儲存於 4°C 之冷藏室中，室溫儲存是儲存於 25°C 的環境，穩定性以百分比(%)表示



表 16 添加回收率 QC 結果

| | <i>o</i> -Dianisidine | | | <i>o</i> -Tolidine | | | MOCA | | |
|---------------|-----------------------|------|------|--------------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 滯留時間 CV(%) | 1.06 | 0.97 | 0.26 | 1.21 | 0.97 | 0.25 | 2.55 | 1.30 | 0.28 |
| 波峰面積 CV(%) | 1.76 | 2.41 | 2.18 | 2.48 | 1.31 | 1.78 | 0.76 | 1.87 | 2.10 |

每次實驗的 QC 樣本數(n)=4



表 17 儲存穩定性 QC 結果

| | <i>o</i> -Dianisidine | | | <i>o</i> -Tolidine | | | MOCA | | |
|-------|-----------------------|------|------|--------------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 滯留時間 | 1.38 | 2.52 | 2.26 | 1.48 | 2.52 | 2.32 | 3.28 | 2.63 | 3.85 |
| CV(%) | | | | | | | | | |
| 波峰面積 | 3.93 | 2.80 | 3.87 | 2.67 | 2.75 | 3.94 | 4.68 | 6.44 | 2.99 |
| CV(%) | | | | | | | | | |

0 天到 28 天整體實驗的 QC 樣本數(n)=15



表 18 三種芳香胺在前段玻璃纖維濾紙的個別採集破出試驗

| 編號 | <i>o</i> -Dianisidine | | <i>o</i> -Tolidine | | MOCA | |
|------|-----------------------|--------|----------------------|--------|---------|--------|
| | 採集量(μg) | 破出率(%) | 採集量(μg) | 破出率(%) | 採集量(mg) | 破出率(%) |
| NO.1 | 6.5 | 0 | 71.7 | 0 | 0.5 | 2 |
| NO.2 | 7.1 | 0 | 68.6 | 0 | 0.2 | 3 |
| NO.3 | 9.5 | 0 | 109.8 | 0 | 0.2 | 3 |
| NO.4 | 9.3 | 0 | 107.9 | 0 | 0.4 | 0 |
| NO.5 | 12.5 | 0 | 158.6 | 2.9 | 0.2 | 1 |
| NO.6 | 10.1 | 0 | 146.1 | 0 | 0.2 | 0 |



表 19 三種芳香胺在前段玻璃纖維濾紙的共同採集破出試驗

| 編號 | 採集量(mg) | 破出率(%) |
|------|---------|--------|
| NO.1 | 0.5 | 0 |
| NO.2 | 0.5 | 4 |
| NO.3 | 0.5 | 4 |
| NO.4 | 0.5 | 0 |
| NO.5 | 3.0 | 1 |
| NO.6 | 3.1 | 1 |



表 20 現場作業環境中 MOCA 的偵測結果

| 採樣地點 | 本研究 | 衝擊瓶 |
|----------|---------------|-----|
| 現場空白 | N.D | N.D |
| 運送空白 | N.D | N.D |
| A 勞工 | 11.65(0.0013) | |
| B 勞工 | N.D | |
| C 勞工 | N.D | |
| D 勞工 | N.D | |
| E 勞工 | 25.11(0.0029) | |
| MOCA 秤重區 | 1.91(0.0002) | N.D |
| MOCA 下粒區 | 16.19(0.002) | N.D |
| MOCA 收集槽 | 24.02(0.003) | N.D |

單位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppm)

NIOSH 的 TWA-RELs 為 $3\mu\text{g}/\text{m}^3$
 ACGIH 的 TWA-TLV 為 0.01ppm

表 21 各建議方法和本研究方法的比較

| 方法 | 介質 | 物質 | 脫附液 | 分析儀器 | 優缺點 |
|------------|------------------|---|--------------|---------|--|
| NIOSH 5013 | PTFE 濾紙 | <i>o</i> -Dianisidine <i>o</i> -Tolidine | 去離子水 | HPLC/UV | 1.無法確定暴露來源 2.採集鹽類 |
| OSHA 71 | 玻纖濾紙 (經酸處理) | <i>o</i> -Dianisidine <i>o</i> -Tolidine MOCA | 去離子水 | GC/ECD | 1.濾紙 OSHA 才有 2.萃取時間長 3.HFAA 價格昂貴 4.溶液置換 |
| OSHA 24 | 吸收液 (0.1NHCl) | MOCA | 中和液(飽和 NaOH) | HPLC/UV | 1.不方便使用 2.酸鹼中和調整不易 3.酸性液具危險性 |
| CLA 2203 | PTFE 濾紙 | <i>o</i> -Dianisidine <i>o</i> -Tolidine | 去離子水 | HPLC/UV | 1.無法確定暴露來源 2.採集鹽類 |
| CLA2334 | 玻纖濾紙 | MOCA | 甲醇 | HPLC/UV | 1.萃取簡單 2.快速分析 3.未對三種芳香胺同時進行研究 |
| 本研究方法 | 玻纖濾紙 | <i>o</i> -Dianisidine <i>o</i> -Tolidine MOCA | 甲醇 | HPLC/UV | 1.萃取簡單 2.快速分析 3.方法單一化 |

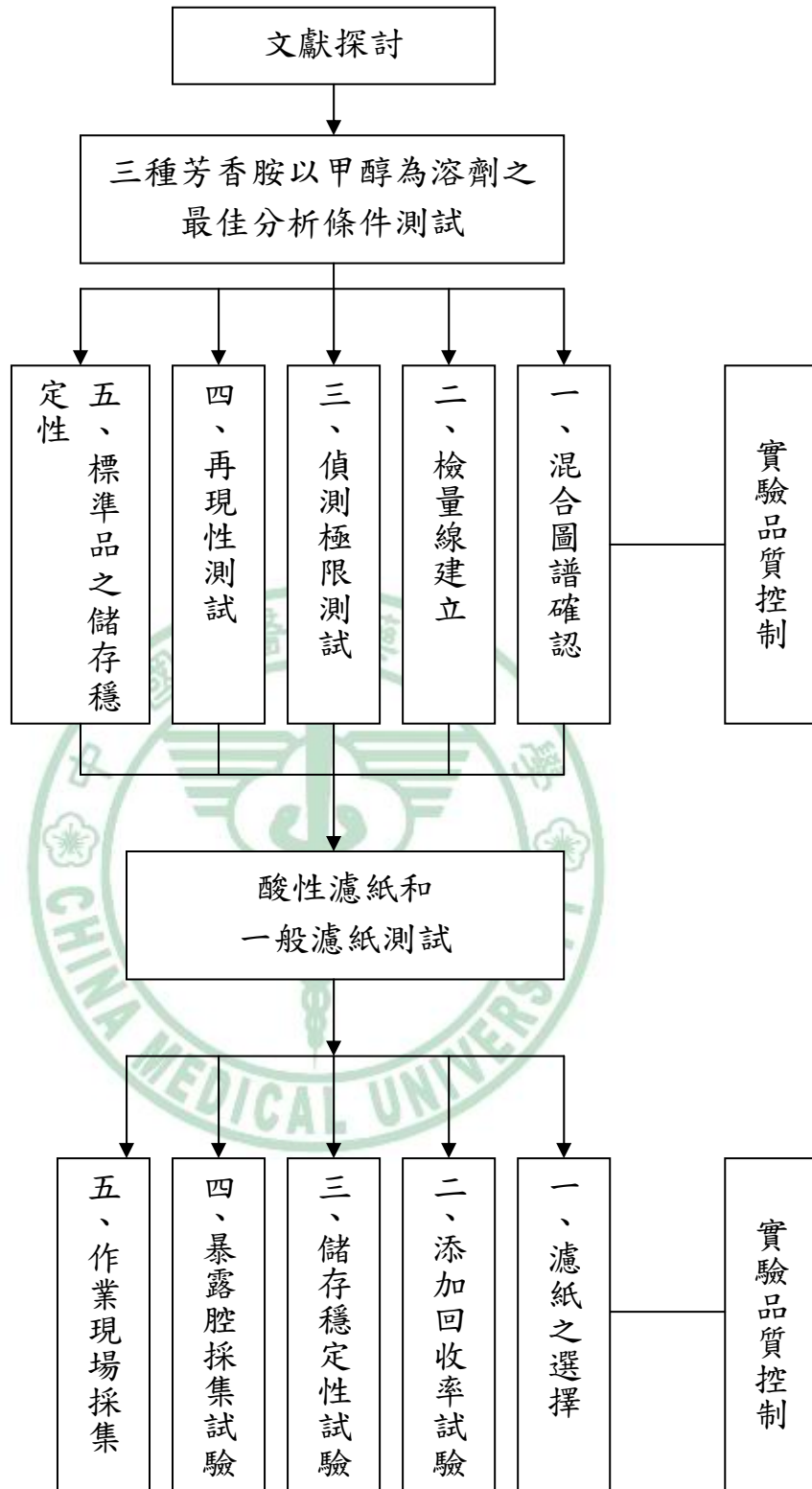


圖 1 研究流程圖

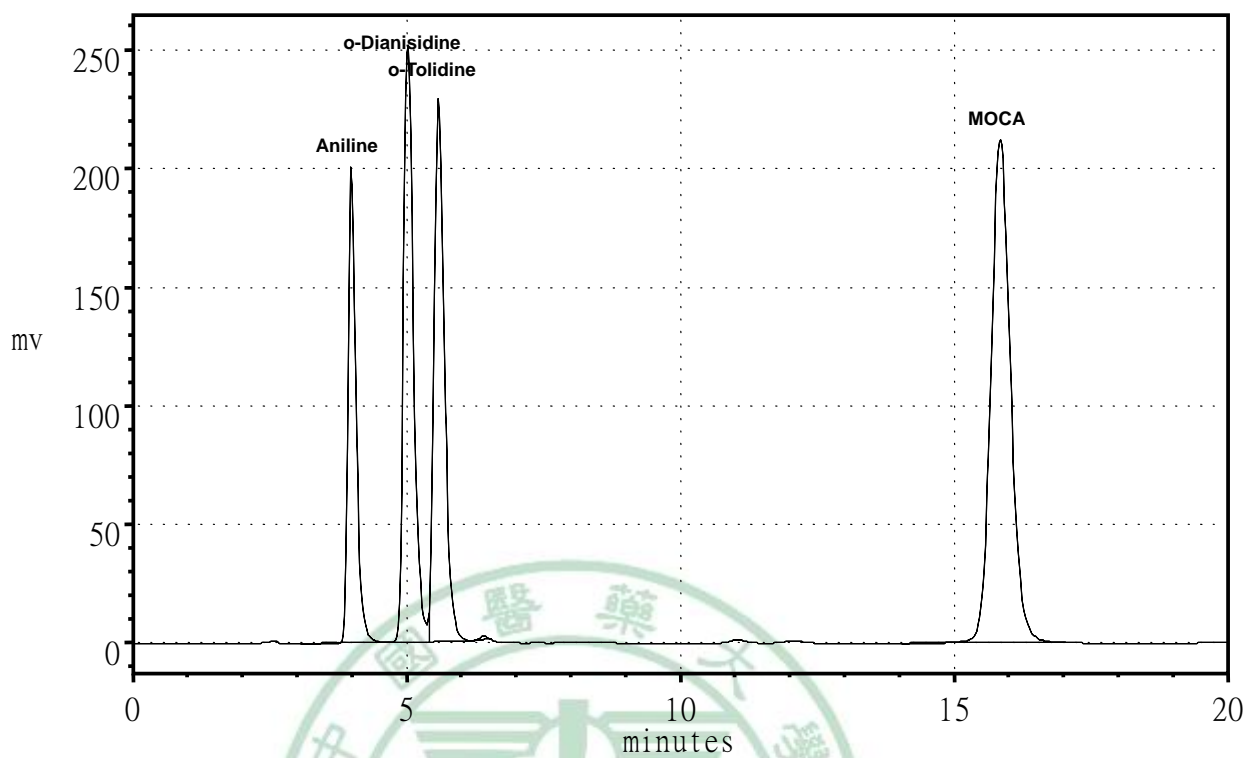


圖 2 三種芳香胺標準品的分析圖譜

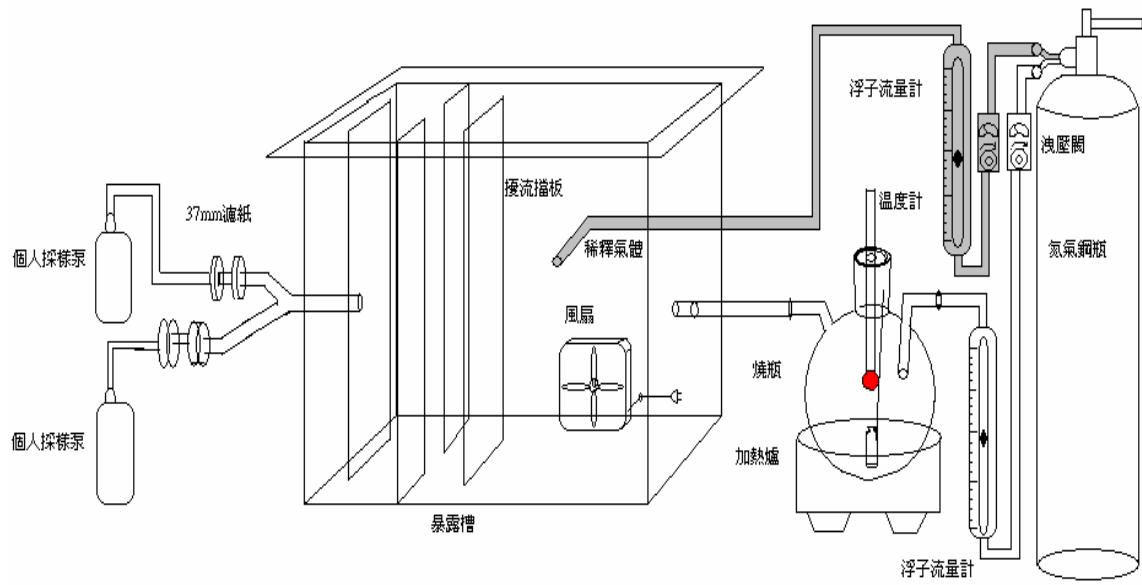


圖 3 暴露模擬圖



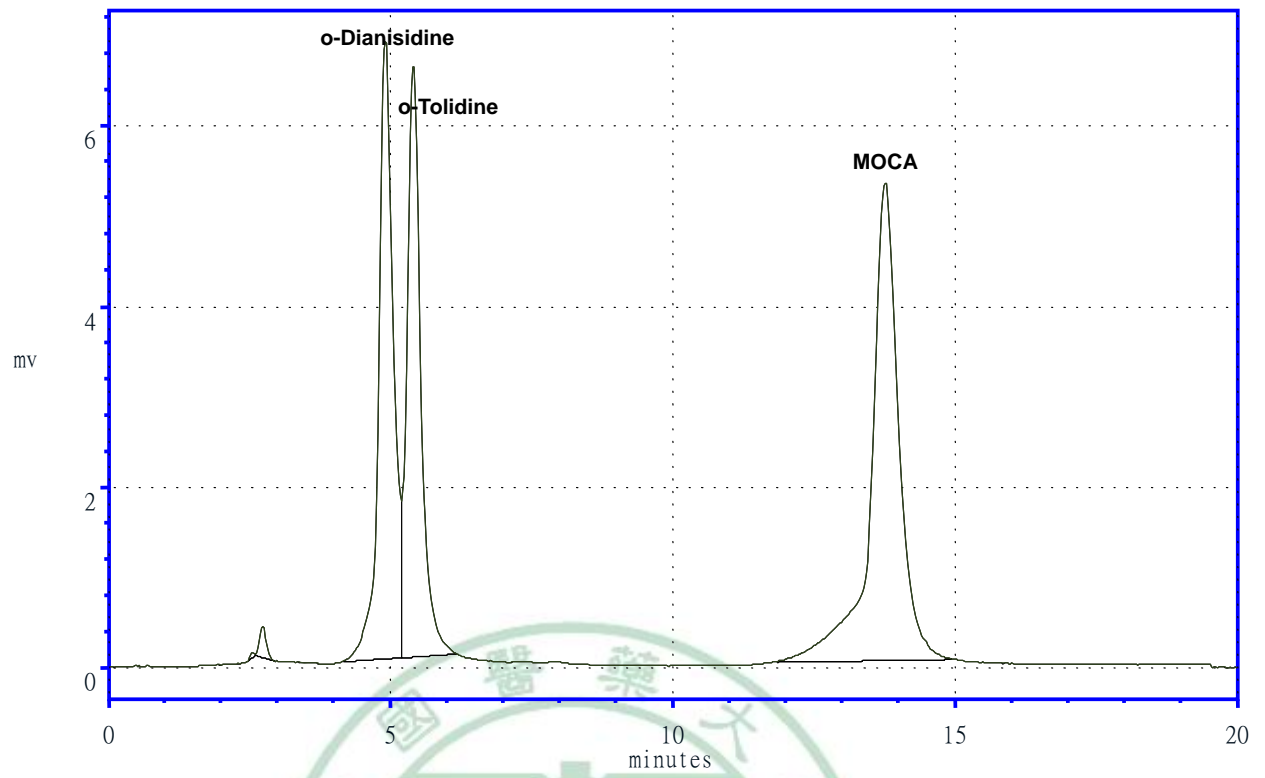


圖 4 MOCA 現場採樣實驗的標準品圖譜



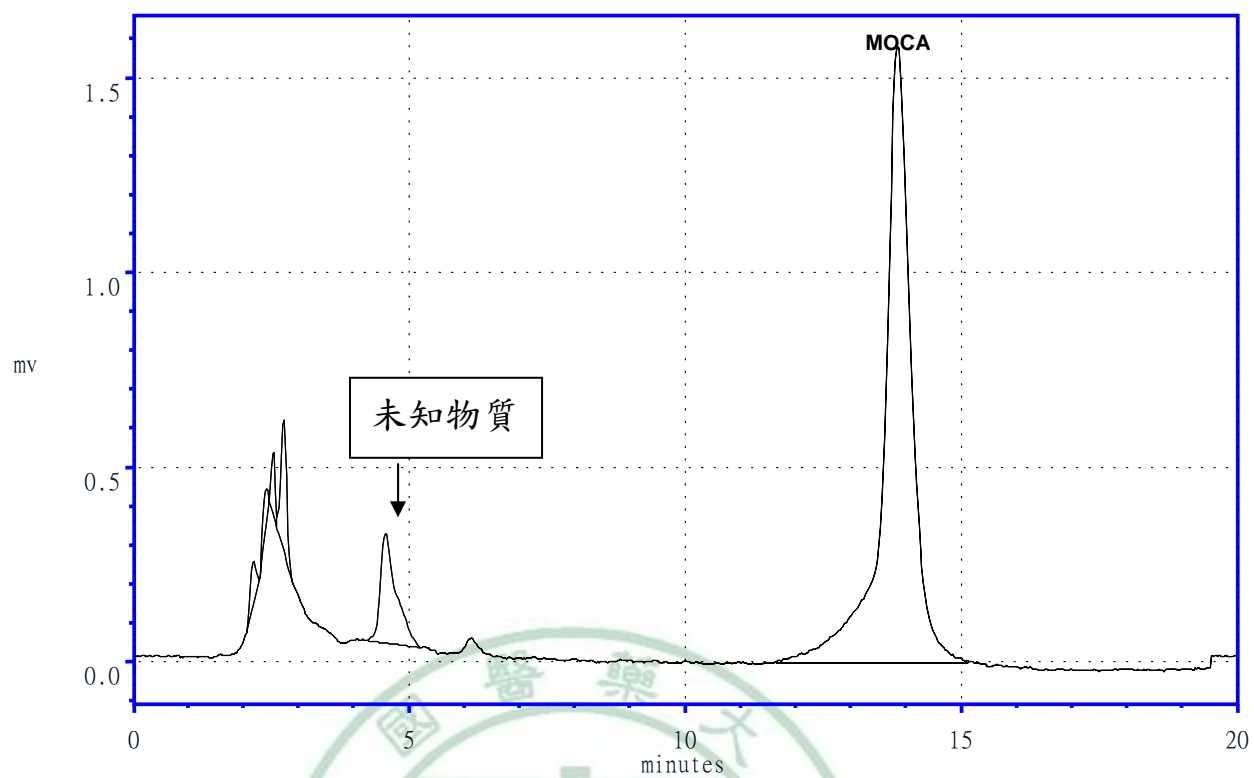


圖 5 MOCA 現場採樣實驗的樣本分析圖譜

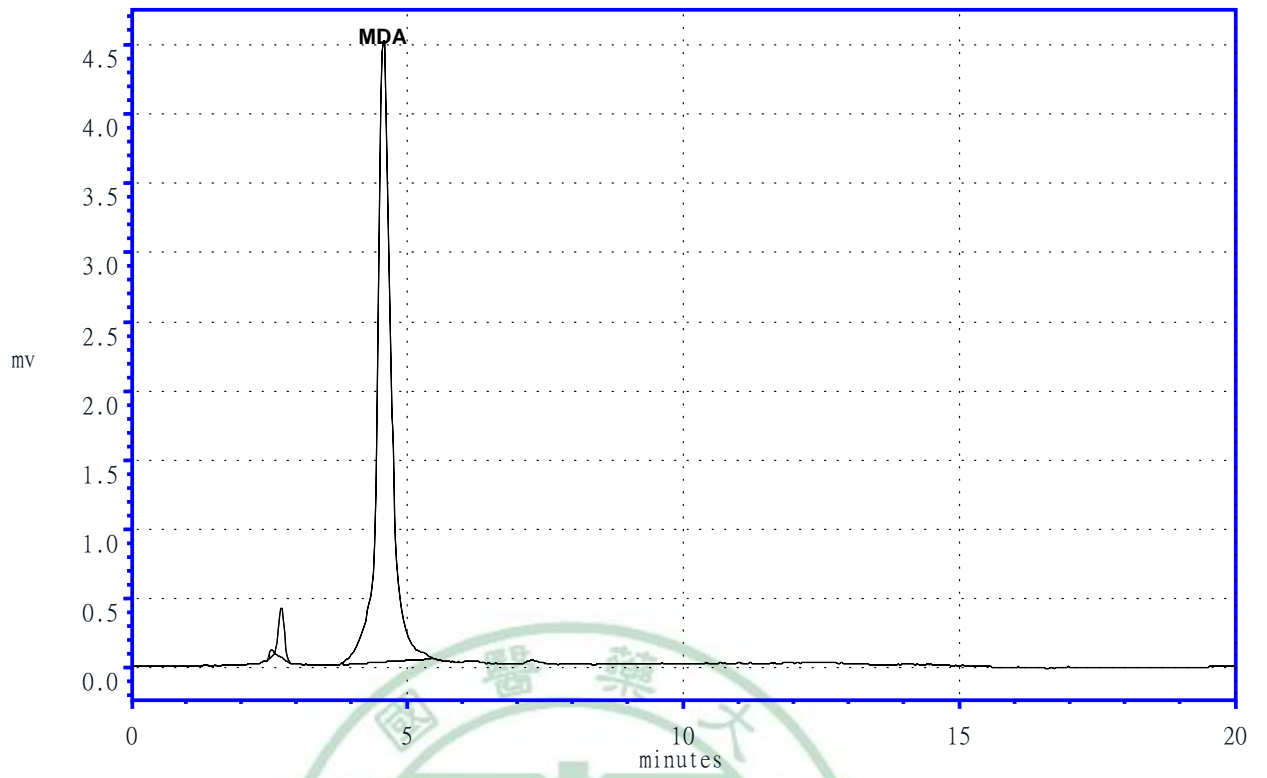


圖 6 MDA 產品的分析圖譜

