

排放管道中二異氰酸甲苯、4,4-二異氰酸二苯甲烷檢測方法－色胺衍生化／高效能液相層析法

中華民國 105 年 6 月 4 日環署檢字第 1050043159 號公告

自中華民國 105 年 9 月 15 日生效

NIEA.A753.70B

一、方法概要

排放管道中氣態之二異氰酸甲苯 (Toluene diisocyanate, TDI)、4,4-二異氰酸二苯甲烷 (4,4-methylene diphenyl diisocyanate, MDI) 以定流率之採樣泵收集至含色胺 (Tryptamine) 和二甲基亞砜 (Dimethyl sulfoxide, DMSO) 溶液之衝擊瓶，所得溶液直接注入高效能液相層析系統，測定樣品中二異氰酸甲苯、4,4-二異氰酸二苯甲烷之含量。

二、適用範圍

本方法適用於分析排放管道中氣態之二異氰酸甲苯、4,4-二異氰酸二苯甲烷化合物。適用範圍依採樣體積而定，於採樣體積為 10 L 之樣品時，2,6-TDI、2,4-TDI 及 MDI 分析濃度範圍估計分別為 $0.82 \text{ mg/m}^3 \sim 25 \text{ mg/m}^3$ 、 $1.14 \text{ mg/m}^3 \sim 25 \text{ mg/m}^3$ 及 $0.81 \text{ mg/m}^3 \sim 25 \text{ mg/m}^3$ 。

三、干擾

- (一) 分析過程中主要的干擾來自吸收液不純物之干擾，分析時必須執行空白試驗，必要時可配合再結晶程序純化之。
- (二) 可能來自成份複雜的管道排氣，以致造成層析圖譜中訊號部分重疊。

- (三) 交互污染可能發生於連續分析高濃度與低濃度樣品，分析高濃度樣品後，應分析試劑水以確認是否有交互污染現象。

四、設備與材料

(一) 採樣與前處理設備

- 1、衝擊瓶 (Impinger)：使用 2 個容積約 50 mL (附刻度) 之衝擊瓶，各內裝適量吸收液，採樣時必須串聯使用。
- 2、氣體採樣裝置：需注意下列幾點：
 - (1) 採樣管的材質必須能承受排氣之溫度，如玻璃管、石英管、不銹鋼管或鐵氟龍管等材質。
 - (2) 為了避免樣品氣體與塵粒混合，在採樣管的前端，加上合適的過濾裝置，例如：石英棉。
 - (3) 採樣管線應加熱至約 $120\pm 14^{\circ}\text{C}$ 以防止水分凝結。
- 3、採樣管：依照排氣溫度可選用不銹鋼、耐熱玻璃或鐵氟龍材質之採樣管；以外徑約 6.4 mm 之鐵氟龍管連接衝擊瓶，以不銹鋼管或鐵氟龍材質之連接器串接採樣管和採樣管線。
- 4、氣壓計：測量大氣壓力。
- 5、採樣泵：需為無洩漏型內襯鐵氟龍材質之抽氣泵、隔膜型泵或具相同功能者，抽氣速率最大為 1 L/min。
- 6、流量計：速率範圍涵蓋實際採樣速率，且經校正合格之流量校正器確認其速率誤差小於 $\pm 2\%$ 。

(二) 分析設備

液相層析系統主要單元：

- 1、注射器：注射體積為 25 μL 。
- 2、偵測器：螢光偵測器，激發光波長 275 nm，吸收光波長 320 nm。
- 3、分離管柱： C_{18} 逆相層析管柱，150 mm \times 3.9 mm ID 或同等級分離管柱。

五、試劑

(一) 溶劑

- 1、試劑水：不含待測物質之去離子水。
- 2、乙腈 (Acetonitrile)，HPLC 級。
- 3、二甲基亞砜 (Dimethyl sulfoxide, DMSO)，HPLC 級。
- 4、醋酸鈉 (Sodium acetate)，含三倍結晶水。
- 5、醋酸 (Acetic acid)，試藥級。
- 6、甲苯 (Toluene)，HPLC 級。
- 7、正丙醇 (n-Propanol)，試藥級。
- 8、正庚烷 (n-Heptane)，試藥級。
- 9、色胺 (Tryptamine)，純度為 98% 以上。
- 10、緩衝溶液：將 20.4 g 醋酸鈉溶於 2 L 去離子水中，以醋酸調整至 pH 5.5。

1 1、移動相：乙腈（40-50%）和緩衝溶液（60-50%）混合。

1 2、吸收液：色胺溶於二甲基亞碸中，濃度為 450 µg/mL。

(二) 二異氰酸甲苯、4,4-二異氰酸二苯甲烷及其衍生物

1、二異氰酸甲苯：純度為 99%以上，用於標準品製備。

2、4,4-二異氰酸二苯甲烷：純度為 99%以上，用於標準品製備。

3、二異氰酸甲苯衍生物和 4,4-二異氰酸二苯甲烷衍生物。

(1) 二異氰酸甲苯（2,6-TDI 及 2,4-TDI）衍生物製備方法如下：

A、將 0.0025 mol（0.41 g）的色胺溶於 300 mL 的甲苯中，加熱至 60°C 並攪拌至色胺幾乎全溶。

B、將 0.001 mol（174.16 mg）二異氰酸甲苯溶於 20 mL 甲苯中。

C、將二異氰酸甲苯溶液倒入色胺溶液中，產生衍生化反應生成白色乳狀衍生物。

D、以抽氣過濾方式收集沉澱物。

E、將上述沉澱物溶於 50 mL 隔水加熱至約 60°C 的正丙醇中，待溶液冷卻收集沉澱物，沉澱物再加入 175 mL 正庚烷，抽氣過濾收集沉澱物。

F、將沉澱物以 60°C 烘乾備用。此沉澱物為 TDI 衍生物，製作檢量線、MDL 時，將此沉澱物溶於吸收液中（sampling medium，濃度為 450 µg/mL 的色胺溶於二甲基亞碸）。

(2) 4,4-二異氰酸二苯甲烷（MDI）衍生物製備方法如下：

A、將 0.0025 mol（0.41 g）的色胺溶於 300 mL 的甲苯中，加熱至 60°C 並攪拌至色胺幾乎全溶。

B、將 0.001 mol（250.26 mg）4,4-二異氰酸二苯甲烷溶於 20 mL 甲苯中。

C、將 4,4-二異氰酸二苯甲烷溶液倒入色胺溶液中，產生衍生化反應生成白色乳狀衍生物。

D、以抽氣過濾方式收集沉澱物。

E、將上述沉澱物溶於 450 mL 隔水加熱至約 60°C 的正丙醇中，待溶液冷卻後抽氣過濾收集沉澱物。

F、將沉澱物以 60°C 烘乾備用。此沉澱物為 TDI 衍生物，製作檢量線、MDL 時，將此沉澱物溶於吸收液中（sampling medium，濃度為 450 µg/mL 的色胺溶於二甲基亞碸）。

六、採樣與保存

(一) 樣品採樣

1、選擇排放管道排氣中氣體流速變化不顯著之位置作為採樣點，採樣管需插入排放管道橫截面 1/3 至 1/2 位置，或距離排放管道內壁 1 公尺以上，以採集到具代表性氣體。

2、準備 2 個衝擊瓶，各裝入 20 mL 吸收液，連結氣體採樣裝置，採樣時衝擊瓶得冰浴，如圖二所示。

3、將三通活栓轉至旁路，並調整採氣流率約為 500 mL/min 抽引。

4、採樣開始前，進行測漏後才準備開始採氣。

5、打開三通活栓的同時讀取流量計之數值，並記錄至 0.01 L。

- 6、記錄大氣壓力、流量計氣體溫度及錶壓。
- 7、取樣品氣體約 10 L，採集量可視排氣中濃度適當增減。
- 8、採樣結束後關掉三通活栓，並同時讀取流量計之數值，記錄至 0.01 L。
- 9、以吸收液清洗前、後衝擊瓶，並分別定體積至 25 mL。

(二) 樣品保存

採樣完成後樣品於室溫下保存，且應在 48 小時內完成待測物之分析工作。

七、步驟

樣品溶液二異氰酸甲苯或 4,4-二異氰酸二苯甲烷之色胺衍生物，衍生物在吸收液中呈現溶液狀態，不需再經過濾程序，可注入高效能液相層析系統中分析測定。取適量樣品溶液直接注入高效能液相層析系統分析（樣品層析圖例，如圖一），層析儀操作條件建議如下：

- 1、注射器：注射體積為 25 μ L。
- 2、偵測器：螢光偵測器，激發光波長 275 nm，吸收光波長 320 nm。
- 3、分離管柱： C_{18} 逆相層析管柱，150 mm \times 3.9 mm ID 或同等級分離管柱。
- 4、移動相：乙腈（40-50%）和緩衝溶液（60-50%）混合，1 mL/min。

分離條件係在常溫下進行層析，注入樣品迴路之注射量應足夠完全充滿樣品迴路。

(一) 定性分析

本方法對氣態二異氰酸甲苯或 4,4-二異氰酸二苯甲烷之定性判斷乃根據各化合物層析圖之滯留時間，但可能因應實際儀器條件修正略有不同，分析工作者應分別注入 2,4-二異氰酸甲苯、2,6-二異氰酸甲苯和 4,4-二異氰酸二苯甲烷標準品之色胺衍生物以作為確認。

(二) 定量分析

檢量線製備及確認：

- 1、檢量線標準液：配製二異氰酸甲苯或 4,4-二異氰酸二苯甲烷於吸收液中，至少五種不同濃度做為檢量線製作使用（使用時配製，建議濃度 0.625-10 mg/L），檢量線最低的濃度宜與方法定量極限（3 倍方法偵測極限）之濃度相當。
- 2、檢量線標準液直接注入高效能液相層析系統，以層析訊號面積對標準溶液濃度（mg/L）關係製作檢量線。
- 3、檢量線製作完成應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品確認。

八、結果處理

待測物在排放管道中之濃度可由下式求得，待測物濃度為前、後瓶吸收液分析濃度加總。

$$C = \frac{(C_{s1} + C_{s2}) \times A \times (273 + T) \times 760 \times 22.4}{V \times M \times 273 \times (Pa + Pm - Pv)} \times CF$$

C：排放管道中二異氰酸甲苯或 4,4-二異氰酸二苯甲烷待測物之濃度（ppm）

C_{s1} ：前段樣品中 TDI 與 MDI 衍生物樣品檢液之濃度（mg/L）

C_{s2} ：後段樣品中 TDI 與 MDI 衍生物樣品檢液之濃度（mg/L）

A：衝擊瓶中吸收液之最終體積（mL）

T：氣體流量計所顯示氣體之溫度（℃）

V：排放管道採氣體積（L）

M：TDI 分子量（174.16 g/mol）和 MDI 之分子量（250.26 g/mol）。

P_a ：採樣時之大氣壓力（mmHg）

P_m ：氣體流量計所顯示之壓差（mmHg），通常可忽略。

P_v ：氣體溫度 T℃之飽和水蒸氣壓（mmHg）

CF：從 TDI 與 MDI 衍生物濃度換算為 TDI 與 MDI 化合物濃度之校正因子，TDI 為 0.3521，MDI 為 0.4385（TDI 衍生物分子量為 494.6 g/mol；MDI 衍生物分子量為 570.7 g/mol）。

並可由下式可將二異氰酸甲苯或 4,4-二異氰酸二苯甲烷排氣濃度作轉換：

$$C^* = (\text{二異氰酸甲苯或 4,4-二異氰酸二苯甲烷分子量} / 22.4) \times C$$

C^* ：二異氰酸甲苯或 4,4-二異氰酸二苯甲烷在一大氣壓，0℃之濃度（mg/Nm³）。

九、品質管制

- (一) 檢量線之線性相關係數不得小於 0.995。檢量線確認分析結果之相對誤差應在±15%以內。
- (二) 檢量線查核：每日分析前、每批次或每 12 小時為週期之樣品分析前及完成樣品分析後，應執行檢量線查核，其相對誤差值應在±15%以內。
- (三) 試劑空白樣品：每批次或每 10 個樣品應有一個以上試劑空白樣品，空白樣品分析值須小於 2 倍方法偵測極限。
- (四) 現場空白樣品：同一採樣現場，每批次或每 10 個樣品應有一個以上現場空白樣品（分前、後瓶），空白樣品分析值須小於 2 倍方法偵測極限。
- (五) 查核樣品：每批次或每 10 個樣品至少應執行一個查核樣品分析，回收率應介於 85-115%。
- (六) 重複樣品：每批次或每 10 個樣品至少應執行一個重複樣品分析，相對差異百分比應小於 15%。
- (七) 後段衝擊瓶中待測物濃度測值應小於 2 倍方法偵測極限或不得大於前段衝擊瓶之十分之一；後段衝擊瓶中待測物濃度測值大於 2 倍方法偵測極限，並小於前段衝擊瓶之十分之一時，需加總前後段衝擊瓶中待測物含量。

十、精密度與準確度

單一實驗室以標準液加熱汽化模擬採樣及分析結果，可得方法偵測極限及精密度與準確度如表一。

十一、參考文獻

- (一) 行政院環境保護署，排放管道中環氧氯丙烷等有機空氣污染物檢測技術開發研究，EPA-100-1602-02-04，中華民國 100 年。
- (二) NIOSH, NIOSH Manual of Analytical Methods. 5521.1-5521.7, 1989.
- (三) NIOSH, NIOSH Manual of Analytical Methods. 5522, 1998.

註：作業安全

- 1、本方法所使用之化學藥品部分具有高毒性、致癌性與惡臭，對人體健康有害，進行分析工作者應儘可能避免曝露。
- 2、在樣品前處理與配製標準品時，操作人員應穿著實驗衣、穿戴 R95 等級以上之防毒口罩、安全眼鏡及手套，並在排煙櫃中進行操作。
- 3、一切樣品，儲放時應完全密封並放置於陰涼處，以避免外洩或汙染。
- 4、廢液分類處理原則—本檢驗相關樣品廢液，依有機非鹵素（不含氯有機溶劑）廢液處理。

表一

排放管道二異氰酸甲苯或 4,4-二異氰酸二苯甲烷檢測方法驗證結果 (n=7)

化合物名稱	方法偵測極限 (mg/m ³)	準確度 (%)	精密度 (%)
2,6-二異氰酸甲苯 (2,6-Toluene Diisocyanate, TDI)	0.82	113.67±27.36	12.04
2,4-二異氰酸甲苯 (2,4-Toluene Diisocyanate, TDI)	1.14	99.46±17.94	9.02
4,4-二異氰酸二苯甲烷 (Methylene Diphenyl Isocyanate, MDI)	0.81	104.19±14.50	6.94

於採樣體積為 10 L 之樣品時，2,6-TDI、2,4-TDI 及 MDI 分析濃度範圍估計分別為 0.82 mg/m³~25 mg/m³、1.14 mg/m³~25 mg/m³ 及 0.81×10⁻³ mg/m³~25 mg/m³。準確度及精密度計算方式計算方式如下：

準確度及精密度計算方式計算方式如下：

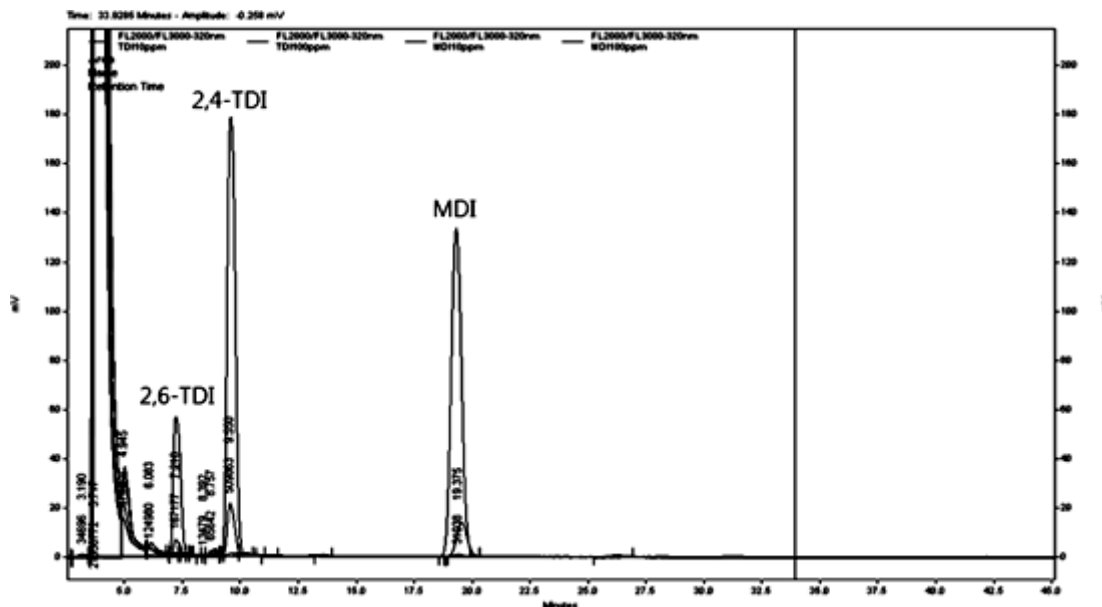
$$\text{準確度 } \bar{X}(\%) = \left(\frac{\bar{X}_n}{C} \pm \frac{2S}{C} \right) \times 100\%$$

$$\text{精密度 } RSD(\%) = \frac{S}{\bar{X}_n} \times 100\%$$

\bar{X}_n ：分析結果平均值。

S：標準偏差。

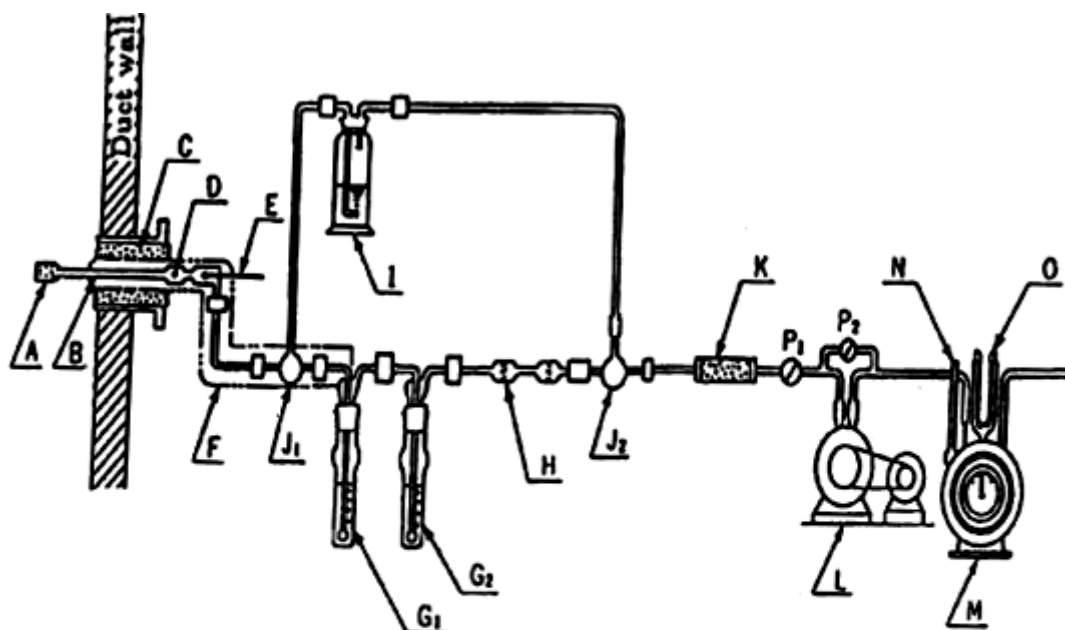
C：分析樣品濃度。



圖一 二異氰酸甲苯或 4,4-二異氰酸二苯甲烷之樣品層析圖例 (濃度為 10 ppm 及 100 ppm)

層析儀操作條件建議如下：

- 1、注射器：注射體積為 25 μ L。
- 2、偵測器：螢光偵測器，激發光波長 275 nm，吸收光波長 320 nm。
- 3、分離管柱：C18 逆相層析管柱，150 mmx3.9 mm ID 或同等級分離管柱。
- 4、移動相：乙腈（40-50%）和緩衝溶液（60-50%）混合，1 mL/min。



A：過濾材質	G ₁ ：第一衝擊瓶	L：採樣泵
B：採樣管	G ₂ ：第二衝擊瓶	M：氣體流量計
C：保溫材料	H：玻璃過濾器	N：溫度計
D：鐵氟龍管	I：沖洗瓶	O：壓力計
E：熱電偶溫度計	J ₁ , J ₂ ：氣體通道之三通活栓	P ₁ , P ₂ ：調整流率用活栓
F：加熱器	K：乾燥管（矽膠）	

圖二 排放管道中 TDI/MDI 採樣組裝之圖例