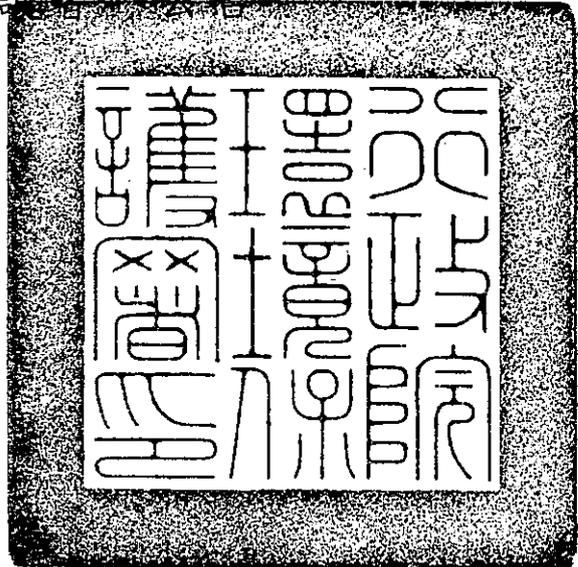


# 行政院環境保護署 公告

發文日期：中華民國104年6月26日  
發文字號：環署檢字第1040050719號



主旨：預告訂定「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(NIEA A753.70B)」草案。

依據：行政程序法第154條第1項。

預告事項：

- 一、訂定機關：行政院環境保護署。
- 二、訂定依據：空氣污染防制法第44條第3項。
- 三、草案如附件。本案另詳載於本署環境檢驗所網站([http://www.niea.gov.tw/analysis/epa\\_www.htm](http://www.niea.gov.tw/analysis/epa_www.htm))「環境檢測方法草案預告」網頁。
- 四、對於本草案內容有任何意見或修正建議者，請於本預告刊登公報之次日起14日內陳述意見或洽詢：
  - (一) 承辦單位：行政院環境保護署環境檢驗所
  - (二) 地址：桃園市中壢區民族路3段260號
  - (三) 電話：(03) 4915818分機2112
  - (四) 傳真號碼：(03) 4910419
  - (五) 電子郵件：mryang@mail.niea.gov.tw

署長 魏國彥

# 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（草案）

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 bisphenyl isocyanate, MDI）以定流量之空氣採樣泵收集至含色胺（Tryptamine）和二甲基亞砜（Dimethyl sulfoxide, DMSO）溶液之吸收瓶，樣品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。

## 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）交互污染易發生於連續分析高濃度與低濃度樣品，分析異常高濃度樣品後，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. 全玻璃燒結之衝擊式氣體吸收瓶（Impinger）：使用兩個容積約50 mL（附刻度）之吸收瓶，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鏽鋼、耐熱玻璃或鐵氟龍材質之採樣管；以外徑約6.4 mm之鐵氟龍管連接吸收瓶，以不鏽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.快速接頭：可由兩個陽型接頭和兩個陰型接頭組成。

6.針閥：控制氣體流率。

7.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，抽氣流率最大為1 L/min。

8.流量校正器：經校正合格誤差小於2%，流率範圍涵蓋實際採樣流率。。

## (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  $\mu\text{L}$ 。

2.層析用積分儀。

3.偵測器：螢光偵測器，激發光波長275 nm，吸收光波長320 nm。

4.分離管柱：不鏽鋼 $\text{C}_{18}$ 管柱，150 mm  $\times$  3.9 mm ID或同等級分離管柱。

## 五、試劑

### (一) 溶劑

1.去離子水。

2.乙腈 (Acetonitrile)，應為 HPLC 級。

3.二甲基亞砜 (Dimethyl sulfoxide, DMSO)，應為 HPLC 級。

4.醋酸鈉 (Sodium acetate)，含三倍結晶水。

5.醋酸 (Acetic acid)，應為試藥級。

6.甲苯 (Toluene)，應為 HPLC 級。

- 7.正丙醇 (n-Propanol) , 應為試藥級。
- 8.正庚烷 (n-Heptane) , 應為試藥級。
- 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 pH5.5。
- 11.移動相：乙腈 (40-50%) 和緩衝溶液 (60-50%) 混合。
- 12.吸收液：色胺溶於二甲基亞砜中，濃度為 450  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

(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)二異氰酸甲苯衍生物製備方法如下：

- A.將0.0025 mol (0.41g) 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.將二異氰酸甲苯衍生物溶於50 mL熱的正丙醇中，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。

(2)4,4-二異氰酸二苯甲烷衍生物製備方法如下：

- A.將0.0025 mol (0.41g) 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4,4-二異氰酸二苯甲烷衍生物溶於450 mL熱的正丙醇中，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。

## 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 個吸收瓶，各裝入 20 mL 吸收液，連結氣體採樣裝置。
- 3.將三通活栓轉至旁路，並調整採氣流量約為 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、後吸收瓶，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和 4,4-二異氰酸二苯甲烷之色胺衍生物，注入高效能液相層析系統中分析測定，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和 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不同二異氰酸甲苯和 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：配製二異氰酸甲苯和 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 0.1-10 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液相層析系統，以層析訊號面積對標準溶液濃度（ $\mu\text{g/mL}$ ）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

待測物在空氣中之濃度可由下式求得：

$$C = \frac{R \times A \times (273 + T) \times 760 \times 22.4}{V \times M \times 273 \times (P_a + P_m - P_v)}$$

A：吸收瓶中吸收液之最終體積（mL）

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

V：排放管道採氣體積（L）

M：二異氰酸甲苯和 4,4-二異氰酸二苯甲烷待測物之色胺衍生物之分子量（為二異氰酸甲苯和 4,4-二異氰酸二苯甲烷之分子量 + 319.44）（g/mole）

$P_a$ ：採樣時之壓力（mmHg）

$P_m$ ：氣體流量計所顯示之壓差（mmHg），通常可忽略。

R：二異氰酸甲苯和 4,4-二異氰酸二苯甲烷衍生物樣品檢液之濃度（ $\mu\text{g/mL}$ ）

$P_v$ ：氣體溫度 $T^{\circ}\text{C}$ 之飽和水蒸氣壓 (mmHg)

$T$ ：氣體流量計所顯示氣體之溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )

並可由下式可將二異氰酸甲苯和4,4-二異氰酸二苯甲烷排氣濃度作轉換：

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

$C^*$ ：二異氰酸甲苯和4,4-二異氰酸二苯甲烷在一大氣壓， $0^{\circ}\text{C}$ 之濃度 ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )。

## 九、品質管制

- (一) 實驗室首次執行此項檢測時，應進行模擬採樣分析（模擬採樣圖例，如圖三）回收率測定，其結果必須介於 80~120%。
- (二) 檢量線之線性相關係數不得小於 0.995。
- (三) 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 $\pm 15\%$ 以內。
- (四) 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。
- (五) 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。
- (六) 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%。
- (七) 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%。
- (八) 後瓶吸收液中待測污染物濃度測值應小於 2 倍方法偵測極限或不得大於前瓶之 1/10。

## 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。二異氰酸甲苯準確度在 99-114%，精密度在 22%-34%之間，4,4-二異氰酸二苯甲烷準確度 104%，精密度

18%。

#### 十一、參考文獻

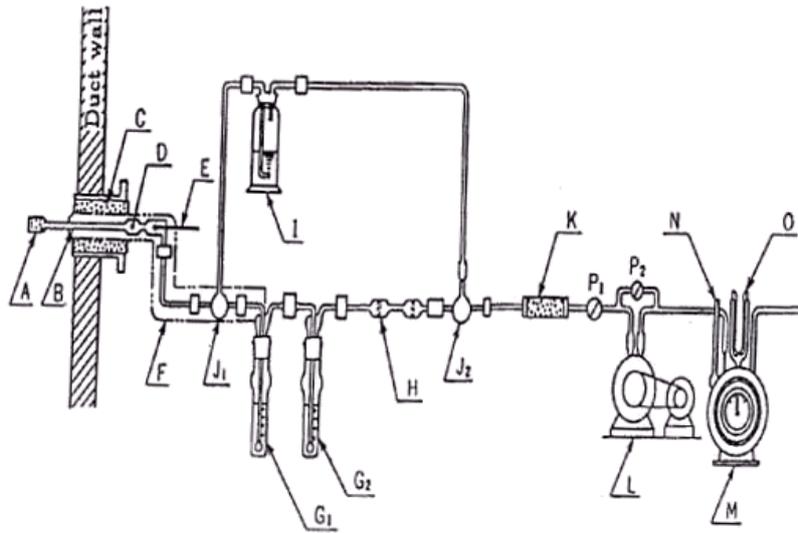
- (一) NIOSH, NIOSH Manual of Analytical Methods. 5521.1-5521.7, 1989.
- (二) NIOSH, NIOSH Manual of Analytical Methods. 5522, 1998.
- (三) 行政院環境保護署，排放管道中環氧氣丙烷等有機空氣污染物檢測技術開發研究，EPA-100-1602-02-04，中華民國 100 年。

#### 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、帶防毒口罩、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. 廢液分類處理原則一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。

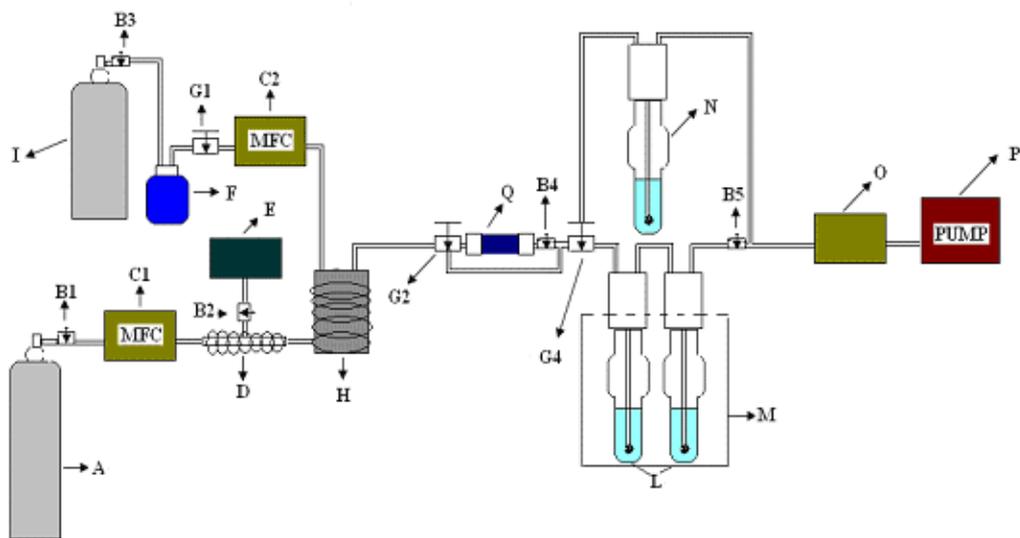
表一 排放管道二異氰酸甲苯和 4,4-二異氰酸二苯甲烷檢測方法驗證結果

化合物名稱	方法偵測極限(ppm)	準確度(%)	精密度(%)
2,6-二異氰酸甲苯 (2,6-Toluene Diisocyanate, TDI)	0.327	113.67±0.34	0.34
2,4-二異氰酸甲苯 (2,4-Toluene Diisocyanate, TDI)	0.456	99.46±0.22	0.22
4,4-二異氰酸二苯甲烷 (Methylene Disphenyl Isocyanate, MDI)	0.352	104.19±0.18	0.18



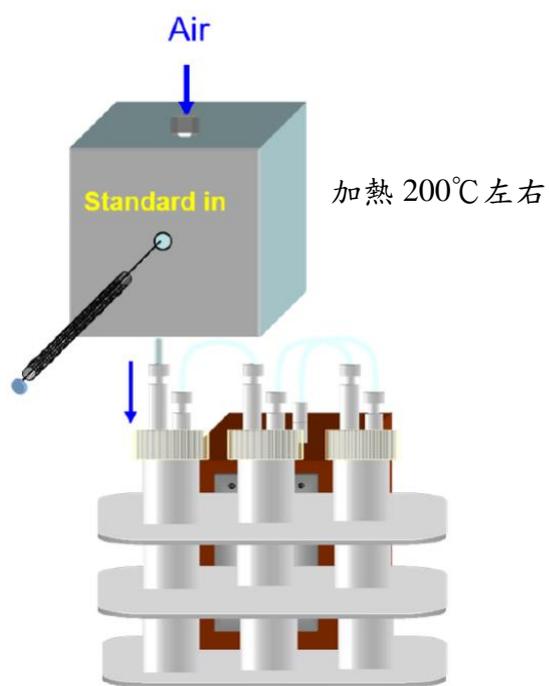
A：過濾材質	G <sub>1</sub> ：第一吸收瓶	L：採樣泵
B：採樣管	G <sub>2</sub> ：第二吸收瓶	M：氣體流量計
C：保溫材料	H：玻璃過濾器	N：溫度計
D：含氟橡膠管	I：沖洗瓶	O：壓力計
E：熱電偶溫度計	J <sub>1</sub> ,J <sub>2</sub> ：氣體通道之活栓開關	P <sub>1</sub> ,P <sub>2</sub> ：調整流速用活栓
F：加熱器	K：乾燥管（矽膠）	

圖一 排放管道採樣樣品氣體設備之圖例



- A: 零級空氣
- B1,2,3,4,5: 氣體通道閥門
- C1,2: 流量控制器
- D: 汽化裝置
- E: 標準品注射
- F: 溼度調理瓶
- G1: 三向閥門與溼度感測器
- G2 及 G4: 三向閥門
- H: 模擬反應器與加熱線圈
- I: 零級空氣
- L: 第一與第二吸收瓶(吸收液法)
- M: 冰水浴槽
- N: 吸收瓶(By Pass)
- O: 流量顯示器
- P: 抽氣幫浦
- Q: 吸附管

圖二 排放管道中二異氰酸甲苯和 4,4'-二異氰酸二苯甲烷之模擬採樣設備



圖三 採樣模擬配置圖