

空氣中二異氰酸甲苯、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 5 月 23 日環署檢字第 1050038991 號公告

自中華民國 105 年 9 月 15 日生效

NIEA A752.10B

一、方法概要

以定流率之空氣採樣泵抽取空氣樣品至含色胺（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，分析樣品中二異氰酸甲苯（Toluene diisocyanate, TDI）、4,4-二異氰酸二苯甲烷（4,4-methylene diphenyl diisocyanate, MDI）之含量。

二、適用範圍

本方法適用於分析空氣中二異氰酸甲苯、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 300 L 之空氣樣品時，2,6-TDI、2,4-TDI 及 MDI 分析濃度範圍估計分別為 $4.8 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3 \sim 0.83 \text{ mg/m}^3$ 、 $8.3 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3 \sim 0.83 \text{ mg/m}^3$ 及 $3.3 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3 \sim 0.83 \text{ mg/m}^3$ 。

三、干擾

- （一）空氣的未知成份，可能造成層析圖譜中訊號部分重疊。
- （二）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 3 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. 濾膜：不含待測物成分之材質，孔徑為 0.45 μm 以下。
3. 微量吸管：附可棄式吸頭。
4. 量瓶：50 及 100 mL。

- 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，抽氣流率最大為 3.0 L/min。
- 6.流量計：流率範圍涵蓋實際採樣流率，且經校正合格之流量校正器確認其流率誤差小於 $\pm 2\%$ 。

(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：C₁₈ 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。
- 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 $\mu\text{g/mL}$ 。

(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 (0.41g) 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，溶於吸收液中(sampling medium，色胺溶於二甲基亞砷中，濃度為 450 µg/mL)，用於製作檢量線、MDL 等。

(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 (0.41g) 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 MDI 衍生物，溶於吸收液中(sampling medium，色胺溶於二甲基亞砜中，濃度為 450 µg/mL)，用於製作檢量線、MDL 等。

六、採樣與保存

(一) 樣品採樣

1. 準備 3 個衝擊瓶，前 2 個衝擊瓶各裝入 20 mL 吸收液，第 3 個衝擊瓶作為緩衝與保護採樣泵，最後連結氣體採樣裝置（採樣設置圖例，如圖二所示）。
2. 採樣前應執行採樣前組裝測漏，測漏完成後進行流率確認（採樣流率約 2 L/min）。
3. 採樣時間約 2.5 小時，採氣體積約 300 L，採集量可視空氣中濃度適當增減，記錄採樣時間、採樣流率、採樣體積及大氣溫度（冰浴）。
4. 採樣結束後，進行採樣後組裝測漏，滲漏率不得大於平均採樣流率的 2%。再次進行流率確認後，以試劑水清洗前、後衝擊瓶，並分別定體積至 25 mL。
5. 採樣前與採樣後之流量計讀值差異不得超過 10%。

(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：C₁₈ 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 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（如圖一）。

（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

(一) 採氣量

樣品之總採氣量可由下式求得：

$$V_m = \frac{(T)(Q)}{1000}$$

V_m = 總採氣量(m^3)

T = 採樣時間(min)

Q = 平均採樣流率(L/min)，前後流率平均值

(二) 空氣中待測物 (TDI 及 MDI) 濃度計算：待測物濃度為前、後瓶吸收液分析濃度加總。

由檢量線求得 TDI、MDI 衍生物之濃度，依下式計算求得 TDI 與 MDI 在空氣中之濃度：

$$C = \frac{(C_{a1} \times V_s)}{V_m} \times CF \times 10^{-3} + \frac{(C_{a2} \times V_s)}{V_m} \times CF \times 10^{-3}$$

C ：空氣中待測物之濃度 (mg/m^3)

C_{a1} ：前段樣品中待測物濃度 (mg/L)

C_{a2} ：後段樣品中待測物濃度 (mg/L)

V_s ：樣品溶液的體積 (mL)

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

並可由下式可將待測物空氣濃度作轉換：

$$C' = \frac{C \times 22.4 \times \frac{T_m}{273}}{MW \times 10^6}$$

C' = 空氣中待測物之濃度 (ppm (v/v))

T_m ：採樣時大氣絕對溫度 (K)。

莫耳體積：S.T.P 下，任何氣體體積為 22.4 L/mole。

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

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 $\pm 15\%$ 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 $\pm 15\%$ 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，建立周界環氧氣丙烷等有機空氣污染物之調查技術開發，EPA-101-1602-02-03，中華民國 101 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、空氣中二異氰酸甲苯和 4,4-二異氰酸二苯甲烷檢測方法驗證結果
(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)	4.8×10 ⁻³	97.55±3.83	1.96
2,4-二異氰酸甲苯 (2,4-Toluene Diisocyanate, TDI)	8.3×10 ⁻⁴	107.75±11.87	5.51
4,4-二異氰酸二苯甲烷 (Methylene Diphenyl Isocyanate, MDI)	3.3×10 ⁻⁴	107.98±11.54	5.35

準確度及精密度計算方式計算方式如下：

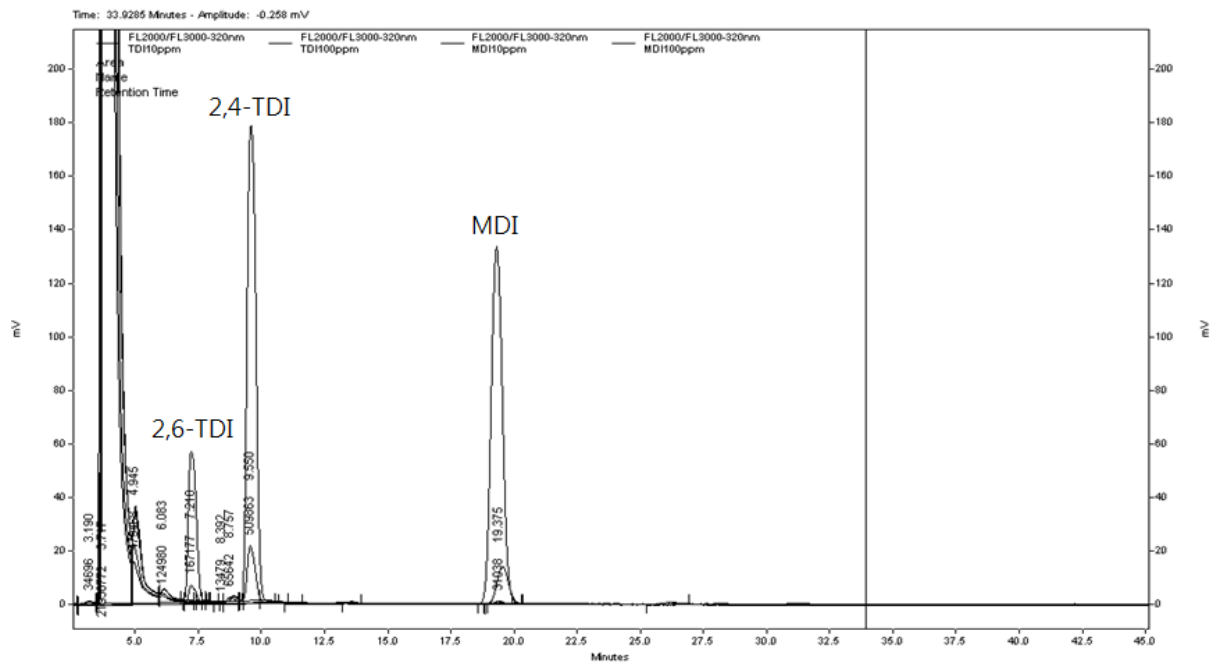
$$\text{準確度 } \bar{X}(\%) = \left(\frac{\bar{X}_n}{C} \pm \frac{2S}{C} \right) \times 100\%$$

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

\bar{X}_n ：分析結果平均值。

S：標準偏差。

C：分析樣品濃度。



圖一、二異氰酸甲苯與 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 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，1mL/min。



圖二、氣體採集裝置之圖例