

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

CLA2329 (等級 B)

二異氰酸化物

diisocyanates編輯日期：03/28/2003

容許濃度：見表一

參考資料：OSHA 42 (03/1989) [1]

分子式：見表二

分子量：見表二

基本物性：見表二

別名：

CAS No：見表二

RTECS：

採樣 [1]	分 析
採樣介質：玻璃纖維濾紙(37 mm) 裱敷 1 mg 之 1-(2-pyridyl) piperazine 流 率：0.2 ~ 1 L/min 採樣體積：見表三 樣本運送：避免光照 樣本穩定性：25 °C 下至少 28 天 現場空白樣本：每批樣本數的 10 %，至少需二個以上	方 法：HPLC/fluorescence 偵檢器 分析物：(1)2,4-TDIU；(2) 2,6-TDIU；(3)MDIU 脫 附：2.0 mL acetonitrile/ dimethyl sulfoxide：90/10 (v/v)；震盪 60 分鐘 注射量：5 µL 移動相：ACN/water：40/60 (v/v)，內含 0.05 M ammonium acetate，以冰醋酸調整 pH = 6.0-6.2 流 率：1.0 mL/min；常溫下 管 柱：250 mm × 4.6 mm ID, Phenomenex[®]，RP-8, 管內填充物粒徑 5 µm 偵檢器：螢光偵檢器：激發波長 240 nm；發射波長 370 nm 標準樣本：分析物溶於脫附劑中 檢量線範圍：見表三 偵測極限：見表三 分析變異係數(CVa)：見表三
準 確 度 [1]	
範圍：見表三 偏差：未測定 總變異係數 (CV_T)：見表三 準確度：未測定	

適用範圍：以 15 公升的空氣樣本，本方法之測定範圍 2,4-TDI 及 2,6-TDI 均從 3×10^{-4} ppm 至 1.33×10^{-2} ppm (2.1 至 92.8 µg/m³)；MDI 從 6.3×10^{-4} ppm 至 2.32×10^{-2} ppm (6.3 至 231.5 µg/m³)

干 擾：1-(2-Pyridyl)piperazine 會與 anhydrides, amines, alcohols and carboxylic acids 產生反應形成干擾

其他方法：本方法之替代方法有 US NIOSH 2535；US OSHA 42、47 等

安全衛生注意事項：二異氰酸甲苯為一劇毒物，具刺激性水果味，高溫時會分解產生毒氣，如氰化氫、氰氧化物等，故操作使用時須在通風良好的煙櫃中進行。二異氰酸甲苯會對皮膚產生過敏、吸入時造成肺部傷害或死亡，為疑似致癌物質。主要症狀有刺激、灼熱、窒息感、咳嗽、呼吸急促、支氣管炎、肺積水等症狀。

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 脫附劑：2.0 mL 之 acetonitrile(ACN) / dimethyl sulfoxide：90/10 (v/v) (試藥級)。
- 1.2 分析物：(2,4-bis(4-(2-pyridyl)-1-piperazinylcarbamyl) toluene (2,4-TDIU)、
(2,6-bis(4-(2-pyridyl)-1-piperazinylcarbamyl) toluene (2,6-TDIU)：
4,4'-bis(4-(2-pyridyl)-1-piperazinylcarbamyl)diphenyl methane
(4,4-MDIU)。
- 1.3 衍生劑：1-(2-pyridyl)piperazine (1-2PP)
- 1.4 Acetonitrile (ACN)、Dimethyl sulfoxide (DMSO)、Methylene chloride (層析級)
- 1.5 Ammonium acetate (試藥級)
- 1.6 2,4-二異氰酸甲苯(2,4-TDI)，2,6-二異氰酸甲苯(2,6-TDI)，二異氰酸二苯甲烷
(MDI) (層析級)。
- 1.7 Glacial acetic acid (層析級)。
- 1.8 氮氣。
- 1.9 去離子純水。

2. 設備

- 2.1 採集設備：玻璃纖維濾紙(直徑37 mm，孔徑 1.0 μ m)裱敷1-2PP後，置於三件式濾紙匣中，
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 [3]。
- 2.2 個人採樣泵：流率約 0.2 ~ 1 L/min。
- 2.3 高效率液相層析儀：附螢光偵檢器—激發波長 240 nm；發射波長 370 nm、積分
器，以及管柱。
- 2.4 流量校正計：0.2 ~ 1 L/min。
- 2.5 純水製造機。
- 2.6 超音波振盪器。
- 2.7 微量天平，精確至 0.01 mg。
- 2.8 振盪器(Vortex)。
- 2.9 2 mL、4 mL 玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯(PTFE)內襯的蓋子。
- 2.10 20 μ L、100 μ L、250 μ L、1000 μ L、2500 μ L 之微量吸管。
- 2.11 1 mL，2 mL，5 mL，10 mL 定量吸管和吸球。
- 2.12 25 μ L 微量注射針筒。

3.採樣

- 3.1 個人採樣泵連結濾紙匣(內含裱敷1-2PP之37mm玻璃纖維濾紙)，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 [3]。
- 3.2 將三件式濾紙匣移除頂層，以開口式(open face)採樣，並以正確且已知的流率，採集空氣。採樣泵流率約 0.2 ~ 1.0 L/min，採集之空氣體積約 15 L。
- 3.3 將濾紙匣加蓋密封。
- 3.4 在避免光照之室溫下運送及儲藏。

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 [3]。
- 4.1.2 取含有裱敷劑之濾紙，至於 55 mm 玻璃培養皿中，以微量注射針筒取適量的 2,4-TDI、2,6-TDI 及 MDI 均勻裱敷在濾紙上。添加量在 2,4-TDI 及 2,6-TDI 為 262.5 至 1050 ng，MDI 為 750 ng 至 3000 ng。
- 4.1.3 將添加後的濾紙置入 4 mL 玻璃小瓶中，加蓋後，以石蠟薄膜加封，冷藏過夜。
- 4.1.4 以 2.0 mL 脫附劑脫附後，進行分析。

4.2 捕集效率（回收率）測定步驟

- 4.2.1 於樣本分別含 262.5 至 1050 ng 2,4-TDI 及 2,6-TDI 的範圍內，製備包括三個濃度，每種濃度各製作六個樣本，及三個空白樣本。
- 4.2.2 在上述 2,4-TDI 及 2,6-TDI 濃度範圍內配製一系列標準溶液，溶劑為二氯甲烷。
- 4.2.3 將採樣介質的入口端接上一小段管子，然後與一有兩個出口的玻璃管的一端銜接。玻璃管的另一端接上活性碳管。
- 4.2.4 在玻璃管中放入 1000 μ L 2,4-TDI 及 2,6-TDI 的二氯甲烷標準溶液。
- 4.2.5 採樣泵以流率 1 L/min 連續抽取 15 分鐘。
- 4.2.6 分析採樣介質中的 2,4-TDIU 及 2,6-TDIU（依步驟 4.3.1 至 4.3.3）。

4.3 樣本脫附

- 4.3.1 打開濾紙匣，將每張濾紙分別放入 4 mL 的玻璃小瓶中。
- 4.3.2 每一玻璃小瓶中，加入 2.0 mL 的脫附劑，立即蓋上瓶蓋。
- 4.3.3 以振盪器搖動 60 分鐘。

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 [3]。

5.1.2 加已知量的標準品於盛有脫附劑的 10 mL 量瓶中，再稀釋至其刻度。所建立之檢量線濃度範圍在 2,4-TDI 及 2,6-TDI 約為 16 至 696 ng/mL；在 MDI 約為 47 至 1735 ng/mL。

5.1.3 將樣本、標準溶液與試藥空白樣本同批一起分析。

5.1.4 以分析物的波峰面積（或高度）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 [3]。

6.儀器分析

6.1 儀器分析條件

	條	件
儀 器	HPLC/fluorescence detector	
管 柱	250 mm × 4.6 mm ID, Phenomenex [®] RP-8，管內填充物粒徑 5 μm	
移 動 相	ACN/water：40/60 (v/v)，內含 0.05 M ammonium acetate，以冰醋酸調整 pH = 6.0-6.2	
流 率	常溫下，1 mL/min，維持 24 分鐘	
偵測波長	激發波長：240 nm；發射波長：370 nm	
注射體積	5 μL	

6.2 滯留時間 (retention time)

化合物	分鐘
Acetonitrile	2.1
DMSO	3.0
2,4-TDIU	6.1
2,6-TDIU	7.9
MDIUU	20.1

6.3 層析圖譜

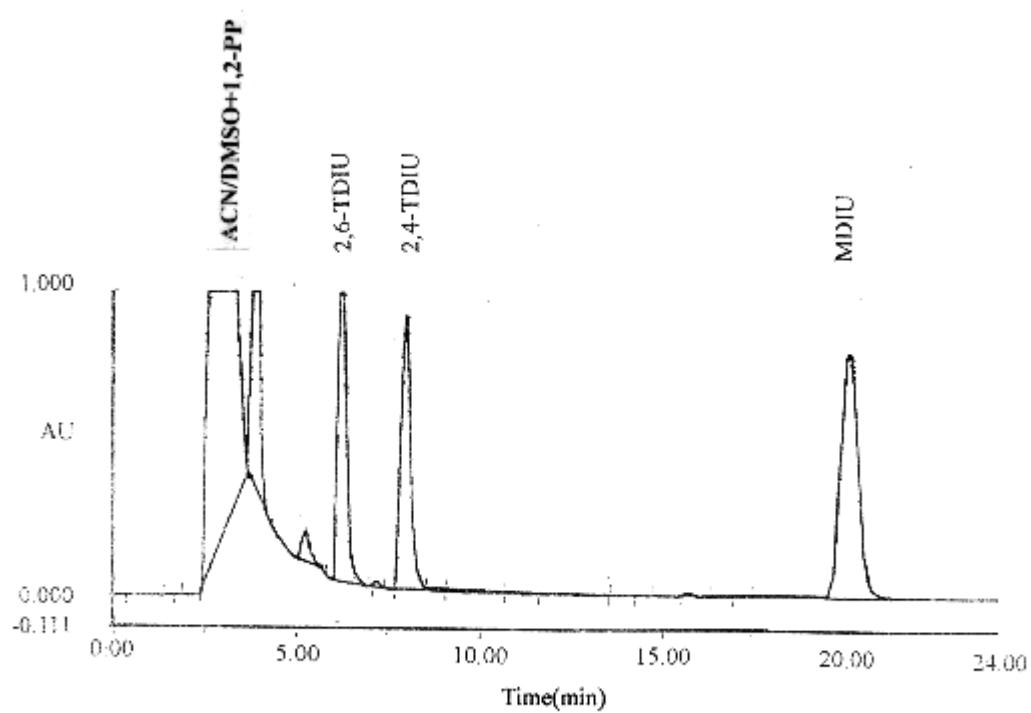


圖 1 Chromatogram of 1.0mg of 1-2PP on a SKC glass fiber filter and 754.5ng/mL 2,6-TDIU, 754.5ng/mL 2,4-TDIU, 864.25ng/mL MDIUU

6.4 脫附效率

化合物	容許濃度 ppm	相當採樣 體積 (L)	脫附濃度 (ng/mL)	脫附效率 (%)	CVa (%)
2,4-TDIU	0.005 ^{*1}	7.3~30	377.3-1509.1	108.4	2.30
2,6-TDIU	0.005 ^{*2}	7.3~30	377.3-1509.1	104.3	3.10
MDIU	0.02 ^{*3}	3.7~15	864.3-3457.0	106.4	1.85

*1 以相當於 2,4-TDI 之 容許濃度 0.005 ppm 配製而成之衍生物，進行脫附效率測定。

*2 以相當於 0.005 ppm 之 2,6-TDI 配製而成之衍生物，進行脫附效率測定。

*3 以相當於 MDI 之容許濃度 0.02 ppm 配製而成之衍生物，進行脫附效率測定。

6.5 使用自動注射器或手動方式將樣本注射進入液相層析儀。

6.6 以電子積分器或其他適當之面積計算方法，分析結果自檢量線上求出。

7.計算

$$C = \frac{q \times (Wf - Bf)}{V}$$

C：空氣中有害物濃度 (mg/m³)

V：採集氣體體積 (L)

Wf：全部採樣濾紙所含之分析物質量 (μg)

Bf：現場空白樣本的算術平均質量 (μg)

q：計算 TDI 時為 0.348 (TDI 分子量與 TDIU 分子量之比值)。

MDI 時為 0.434 (MDI 分子量與 MDIU 分子量之比值)。

8.方法驗證

8.1 2,4-TDI

	製訂單位
儀器	HPLC/fluorescence
分析條件 移動相	ACN/water : 40/60 (v/v) , 內含 0.05 M ammonium acetate , 以冰醋酸調整 pH = 6.0-6.2
流率	1.0 mL/min
管柱	250 mm × 4.6 mm ID , Phenomenex [®] , RP-8 , 管內填充物粒徑 5 μm
偵測波長	激發波長 : 240 nm ; 發射波長 : 370 nm
平均脫附效率 (%)	108.4 ± 2.6
CVa (%)	2.4

¹8.2 2,6-TDI

	製訂單位
儀器	HPLC/fluorescence
分析條件	ACN/water：40/60 (v/v)，內含 0.05 M ammonium acetate， 以冰醋酸調整 pH = 6.0-6.2 1.0 mL/min 250 mm × 4.6 mm ID，Phenomenex [®] ，RP-8， 管內填充物粒徑 5 μm 激發波長：240 nm；發射波長：370 nm
移動相	
流率	
管柱	
偵測波長	
平均脫附效率 (%)	104.3 ± 3.1
CVa (%)	3.0

8.3 MDI

	製訂單位
儀器	HPLC/fluorescence
分析條件 移動相 流率 管柱 偵測波長	ACN/water：40/60 (v/v)，內含 0.05 M ammonium acetate， 以冰醋酸調整 pH = 6.0-6.2 1.0 mL/min 250 mm × 4.6 mm ID，Phenomenex [®] ，RP-8， 管內填充物粒徑 5 μm 激發波長：240 nm；發射波長：370 nm
平均脫附效率 (%)	106.4 ± 2.2
CVa (%)	2.1

測試樣本數 n=6。

9.高濕環境下破出測試與樣本貯存穩定性測試

未測試。

10.參考文獻

- [1] OSHA Method No. 42, OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City, UT, 84165, 1989.
- [2] 勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準，行政院勞工委員會，民國 84 年 6 月。
- [3] 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。

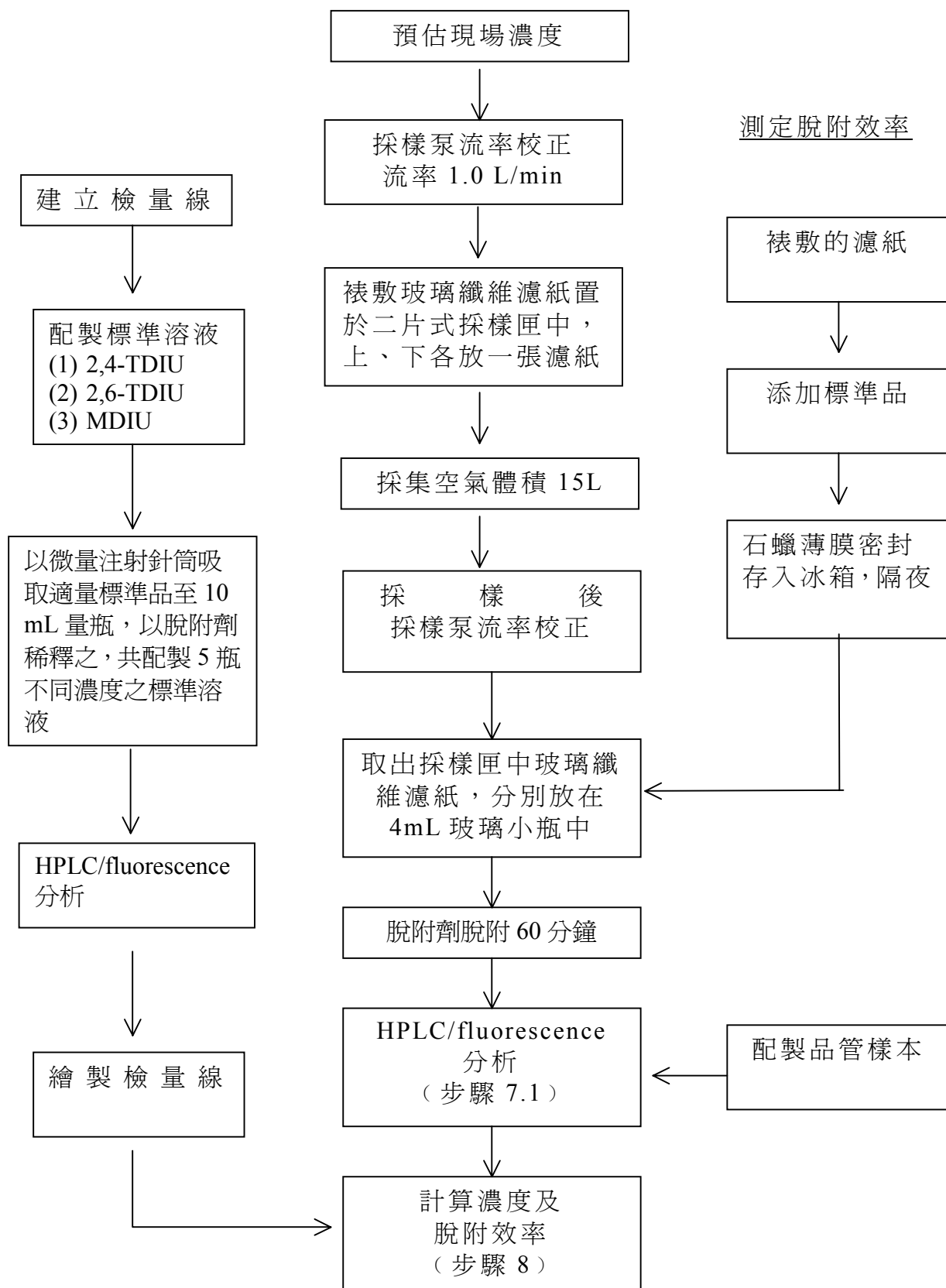
附註一 採樣分析流程圖

2,4-二異氰酸甲苯—(2,4-TDI)

2,6-二異氰酸甲苯—(2,6-TDI)

二異氰酸二苯甲烷—(MDI)

採樣及分析



表一、二異氰酸化物(Diisocyanates)容許濃度標準

單位：ppm

化合物	行政院 勞工委 員會	OSHA		NIOSH		ACGIH ^{*2}		mg/m ³
	Ceiling (ppm)	TWA (ppm)	Ceiling (ppm)	TWA (ppm)	Ceiling (ppm)	TWA (ppm))	STEL (ppm)	= ppm@NTP
2,4-二異氰酸甲 苯—(2,4-TDI)	0.005	0.005	0.02	----	-----	0.005	0.02	7.2
2,6-二異氰酸甲 苯—(2,6-TDI)	-----	0.005	0.02	-----	—	0.005	0.02	7.2
二異氰酸二苯 甲烷—(MDI)	0.02	0.005	0.02	-----	0.005	0.005	-----	10

表二、二異氰酸化物(Diisocyanates)基本物性資料

化合物 / 別名	CAS No.	分子式	閃火點 (°C)	分子量	熔點 (°C)	蒸氣壓@20°C (mmHg)	比重
2,4-二異氰酸 甲苯— (2,4-TDI)	584-84-9	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	127	174.2	19.5-21.5	0.01	1.22
2,6-二異氰酸 甲苯— (2,6-TDI)	91-08-7	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	140	174.2	---	0.01	1.22
二異氰酸二苯 甲烷—(MDI)	822-06-0	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	-----	250.0	37..0	0.00014	1.23

表三、二異氰酸化物(Diisocyanates)採樣分析資料

化合物	採樣體積		準確度		分析		
	最小	最大	範圍	總變異係數	檢量線範圍	可量化最	分析變異係數
	(L)	(L)	μg/m ³	(CV _T %)	ng/mL	低量	(CV _a %)
						ng/樣本	
2,4-二異氰酸甲 苯—(2,4-TDI)	0.9	40	17.5-70	7.2	16~696	2	2.3
2,6-二異氰酸甲 苯—(2,6-TDI)	0.9	40	17.5-20	6.9	16~696	6	2.3
二異氰酸二苯 甲烷—(MDI)	0.5	17	----	-----	47~1736	28	---