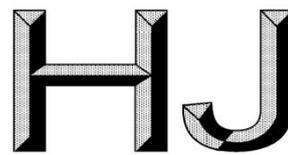


附件16



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ□□□□-202□

固定污染源废气 5种异氰酸酯类的测定 液相色谱法

Stationary source emission—Determination of 5 isocyanates—Liquid chromatography

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	4
8 样品	4
9 分析步骤	7
10 结果计算与表示	8
11 准确度	9
12 质量保证和质量控制	11
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限	12
附录 B（资料性附录） 方法的准确度	13
附录 C（资料性附录） 异氰酸酯类衍生物标准溶液参考色谱图	19
附录 D（资料性附录） 二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯保留时间的确定	19

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固定污染源有组织排放废气中异氰酸酯类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中异氰酸甲酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯的液相色谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B～附录D为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：河南省洛阳生态环境监测中心、黎明化工研究设计院有限责任公司。

本标准验证单位：北京市生态环境监测中心、河南省生态环境监测和安全中心、河南省新乡生态环境监测中心、河北省沧州生态环境监测中心、河南省产品质量检验技术研究院和郑州谱尼测试技术有限公司。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 5种异氰酸酯类的测定 液相色谱法

警告：实验中使用的试剂具有挥发性、腐蚀性和毒性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱中进行，按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气中 5 种异氰酸酯类的液相色谱法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中异氰酸甲酯（MI）、甲苯二异氰酸酯（TDI）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）、二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）和多亚甲基多苯基异氰酸酯（PAPI）共 5 种异氰酸酯类的测定。本标准适用于排气温度不超过 120 °C 的固定污染源废气中 TDI、IPDI、MDI 和 PAPI 的测定。

当 MI 废气采样体积为 15 L（标准状态下干烟气），试样定容体积为 25 mL 时，方法检出限为 0.05 mg/m³，测定下限为 0.20 mg/m³；当 TDI、IPDI、MDI 和 PAPI 废气采样体积为 150 L（标准状态下干烟气），提取液体积为 20 mL 时，方法检出限为 0.003 mg/m³~0.005 mg/m³，测定下限为 0.012 mg/m³~0.020 mg/m³。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 47 烟气采样器技术条件

HJ/T 48 烟尘采样器技术条件

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

多亚甲基多苯基异氰酸酯（PAPI） Polymethylene polyphenylene isocyanate

本标准测定的 PAPI，是指官能度为 2 的单体 MDI、官能度为 3 的低聚体分别约占混合物总量 40%~60%、30%~40%的物质。

4 方法原理

用 1-(2-吡啶基)哌嗪吸收液采集固定污染源有组织排放废气中的 MI，用 1-(2-吡啶基)哌嗪浸渍的玻璃纤维滤筒采集固定污染源有组织排放废气中的 TDI、IPDI、MDI、PAPI。目

标物与1-(2-吡啶基)哌嗪发生衍生化反应,生成脲类化合物。样品经前处理后,用配备紫外检测器或二极管阵列检测器的液相色谱仪分离检测。以保留时间定性,外标法定量。

5 干扰和消除

在本标准参考色谱条件下,六亚甲基二异氰酸酯(HDI)不影响样品的测定。样品中的其他有机物可能会干扰测定,可用填料为导入磺酸基官能团的聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物的萃取柱或其他等效萃取柱净化去除。

6 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂,实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

- 6.1 乙腈(C_2H_3N): 色谱纯,过5A分子筛脱水。
- 6.2 二氯甲烷(CH_2Cl_2): 色谱纯,过5A分子筛脱水。
- 6.3 二甲基亚砷(C_2H_6OS): 色谱纯,过5A分子筛脱水。
- 6.4 丙酮(C_3H_6O): 色谱纯,过5A分子筛脱水。
- 6.5 1-(2-吡啶基)哌嗪: $w(C_9H_{13}N_3) \geq 99\%$ 。
- 6.6 乙酸铵: $w(C_2H_7NO_2) \geq 98\%$,分析纯。
- 6.7 甲酸: $w(CH_2O_2) \geq 98\%$,色谱纯。
- 6.8 乙酸: $w(C_2H_4O_2) \geq 99\%$,分析纯。
- 6.9 氨水: $\rho(NH_3 \cdot H_2O) = 0.91 \text{ g/mL}$,优级纯。
- 6.10 异氰酸甲酯(MI): $w(C_2H_3NO) \geq 98\%$,CAS号624-83-9。
- 6.11 甲苯-2,6-二异氰酸酯(2,6-TDI): $w(C_9H_6N_2O_2) \geq 98\%$,CAS号91-08-7。
- 6.12 甲苯-2,4-二异氰酸酯(2,4-TDI): $w(C_9H_6N_2O_2) \geq 98\%$,CAS号584-84-9。
- 6.13 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI): $w(C_{12}H_{18}N_2O_2) \geq 98\%$,CAS号4098-71-9。

注:IPDI由约75%的顺式异构体(cis-IPDI)和约25%的反式异构体(trans-IPDI)组成。

- 6.14 二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(4,4'-MDI): $w(C_{15}H_{10}N_2O_2) \geq 98\%$,CAS号101-68-8。
- 6.15 多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI): CAS号9016-87-9。
- 6.16 二苯基甲烷二异氰酸酯-50(MDI-50): $w(C_{15}H_{10}N_2O_2) \geq 99\%$ 。

注:MDI-50为产品牌号,指二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(4,4'-MDI)和二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯(2,4'-MDI)含量各占约50%的产品。

- 6.17 吸收液: $\rho(C_9H_{13}N_3) = 1.0 \text{ g/L}$ 。

准确称取1.00 g(精确至 $\pm 0.01 \text{ g}$)1-(2-吡啶基)哌嗪(6.5),用二甲基亚砷(6.3)和乙腈(6.1)体积比为4:6的混合溶液稀释,定容至1000 mL,摇匀,贮于棕色玻璃试剂瓶中,临用现配。

- 6.18 样品提取液。

用二甲基亚砷(6.3)和乙腈(6.1)按1:9的体积比混合。

6.19 浸渍溶液： $\rho(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3)=20.0\text{ g/L}$ 。

准确称取 2.00 g（精确至 $\pm 0.01\text{ g}$ ）1-（2-吡啶基）哌嗪（6.5），用二氯甲烷（6.2）稀释定容至 100 mL，摇匀，贮于棕色玻璃试剂瓶中，临用现配。

6.20 衍生试剂溶液： $\rho(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3)=1.0\text{ g/L}$ 。

准确称取 1.00 g（精确至 $\pm 0.01\text{ g}$ ）1-（2-吡啶基）哌嗪（6.5），用二甲基亚砜（6.3）和乙腈（6.1）体积比为 3:7 的混合溶液稀释，定容至 1000 mL，摇匀，贮于棕色玻璃试剂瓶中。4 °C 以下避光冷藏，可保存 2 个月。

6.21 固相萃取柱淋洗液。

量取 2.0 mL 甲酸（6.7）与 98.0 mL 水混合，临用现配。

6.22 固相萃取柱洗脱液。

量取 5.0 mL 氨水（6.9），与 9.5 mL 二甲基亚砜（6.3）和 85.5 mL 乙腈（6.1）混合，临用现配。

6.23 乙酸铵溶液： $c(\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2)=0.1\text{ mol/L}$ 。

准确称取 7.71 g（精确至 $\pm 0.01\text{ g}$ ）乙酸铵（6.6）溶于 1000 mL 水中，用乙酸（6.8）调节 pH 值为 6.0，经微孔滤膜（6.30）过滤。

6.24 异氰酸酯类标准溶液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

准确称取 MI（6.10）、2,6-TDI（6.11）、2,4-TDI（6.12）、和 IPDI（6.13）各 0.10 g（精确至 $\pm 0.01\text{ g}$ ），用乙腈（6.1）稀释定容至 100 mL；准确称取 4,4'-MDI（6.14）0.10 g（精确至 $\pm 0.01\text{ g}$ ），用乙腈（6.1）稀释定容至 100 mL；准确称取 PAPI（6.15）0.10 g（精确至 $\pm 0.01\text{ g}$ ），用乙腈（6.1）稀释定容至 100 mL。临用现配。亦可购买市售有证标准物质，其保存条件参照产品说明。

注：异氰酸酯类应避免与醇类、胺类等物质混合存放，防止发生反应而变质。

6.25 异氰酸酯类衍生物标准贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

准确移取 5.00 mL 异氰酸酯类标准溶液（6.24）于 50 mL 容量瓶中，用衍生试剂溶液（6.20）稀释定容，贮于棕色玻璃试剂瓶中。4 °C 以下避光冷藏，可保存 3 个月，使用时应恢复至室温，并摇匀。亦可购买市售有证标准物质，其保存条件参照产品说明。

注：为保证异氰酸酯类标准溶液与衍生试剂溶液充分反应，衍生物标准贮备液应在配制完成 2 h 后使用。

6.26 异氰酸酯类衍生物标准使用液： $\rho=20.0\text{ mg/L}$

准确移取 10.00 mL 异氰酸酯类衍生物标准贮备液（6.25）于 50 mL 容量瓶中，用衍生试剂溶液（6.20）稀释定容，贮于棕色玻璃试剂瓶中。4 °C 以下避光冷藏，可保存 3 个月，使用时应恢复至室温，并摇匀。

6.27 玻璃纤维滤筒。

对 0.3 μm 标准粒子的截留效率 $\geq 99.9\%$ ，经 400 °C 灼烧 5 h，冷却至室温，用铝箔自封袋密封保存。使用前保证滤筒没有折痕。

6.28 浸渍滤筒。

在通风柜内，用镊子迅速将玻璃纤维滤筒（6.27）完全浸泡于浸渍溶液（6.19）中。小心取出浸透的滤筒，放置于不锈钢网架上，在通风柜内挥干溶剂，用铝箔自封袋密封，置于

密闭容器中，保存期为 7 d。

注 1：因 1-(2-吡啶基)哌嗪在光照条件下，会被空气加速氧化，浸渍滤筒的制备应在阴暗处进行，避免阳光直射。

注 2：每 20 个或每批次（≤20 个）浸渍滤筒应至少测定 1 个滤筒增重质量，增重质量应≥0.13 g。

6.29 固相萃取柱：60 mg/3 mL，填料为导入磺酸基官能团的聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物或其他等效萃取柱。

6.30 微孔滤膜：0.45 μm 聚四氟乙烯滤膜。

6.31 5A 分子筛。

经 500 °C 灼烧 2 h，冷却至室温，贮存于磨口玻璃瓶中。

7 仪器和设备

7.1 烟气采样器：具有抗负压功能，流量范围 0.2 L/min~1.5 L/min，采样管内衬为氟树脂材质或其他等效材质，具备加热和保温功能，温度可调节，加热温度≥120 °C，连接管为聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅胶管，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 47、HJ/T 397 的规定。

7.2 烟尘采样器：具有抗负压功能，流量范围 5 L/min~80 L/min，采样头可安装配套滤筒（6.28），其他性能和技术指标应符合 HJ/T 48、HJ/T 397 的规定。

7.3 液相色谱仪：具有紫外检测器或二极管阵列检测器和梯度洗脱功能。

7.4 色谱柱：

色谱柱 1：苯基柱，25 cm（长）×4.6 mm（内径）×5 μm（粒径），填料为苯基键合硅胶的反相色谱柱或其他等效色谱柱。

色谱柱 2：C₁₈ 柱，25 cm（长）×4.6 mm（内径）×5 μm（粒径），填料为十八烷基硅烷键合硅胶的反相色谱柱或其他等效色谱柱。

注：使用 C₁₈ 柱时，trans-IPDI 衍生物与 4,4'-MDI 衍生物不易完全分离。

7.5 多孔玻璃板吸收瓶：棕色玻璃，25 mL，阻力应符合 GB/T 16157 的要求。

7.6 温控装置：采用冰水浴或其他等效装置。

7.7 回旋式振荡器：转速可调，≥150 rpm。

7.8 超声波清洗器：功率可调，≥200 W。

7.9 固相萃取装置。

7.10 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。

7.11 棕色玻璃瓶：40 mL，具实心螺旋盖和聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶衬垫。

7.12 冷藏箱：密封性良好，可保持内部温度 4 °C 以下。

7.13 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

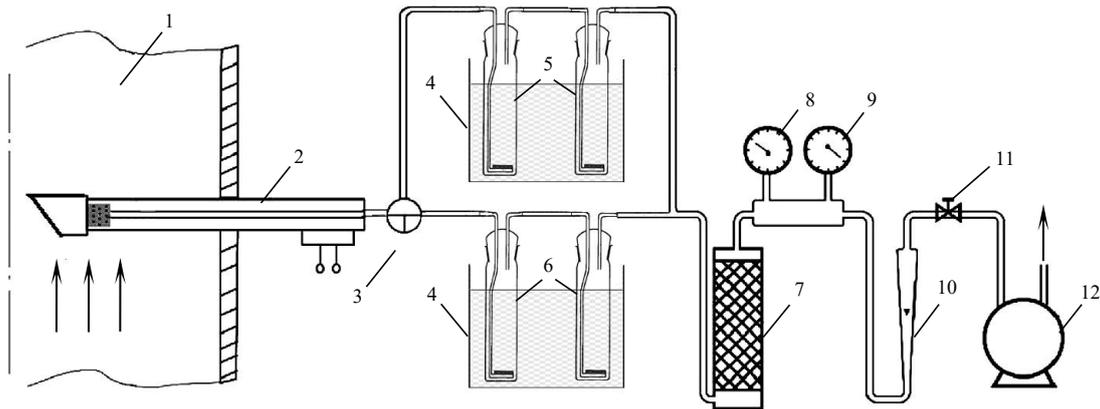
8.1 样品采集

固定污染源废气监测点位、频次、排气参数及采样方法按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 中

的相关规定执行。

8.1.1 MI 样品的采集

在采样管后串联两支装有 25 mL 吸收液 (6.17) 的多孔玻板吸收瓶 (7.5)，置于温控装置 (7.6) 中，与烟气采样器 (7.1) 连接，将采样管加热到 $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，以 1.0 L/min 流量，连续采样 1 h 或在 1 h 内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品。可根据样品浓度，适当延长或缩短采样时间。采样装置如图 1 所示。

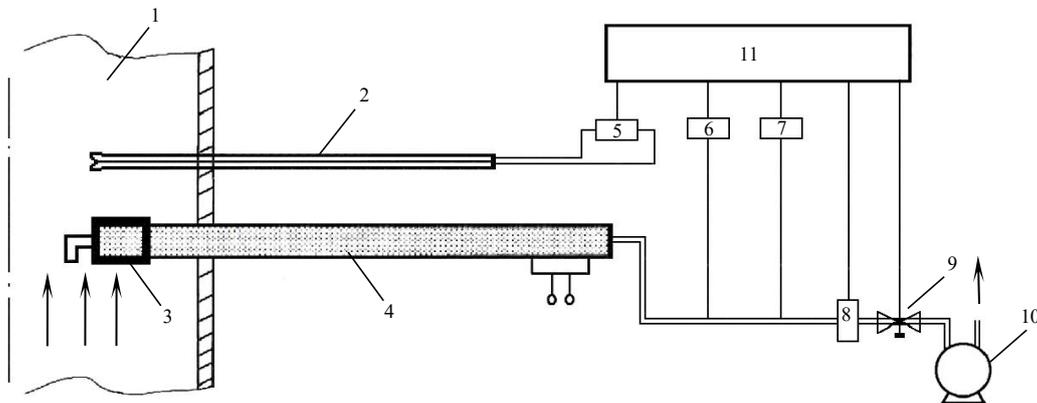


1—烟道；2—带加热装置的采样管；3—三通阀；4—温控装置；5—旁路吸收瓶；6—吸收瓶；
7—干燥器；8—温度计；9—真空压力表；10—流量计；11—流量调节装置；12—抽气泵。

图 1 固定污染源有组织排放废气 MI 采样装置示意图

8.1.2 TDI、IPDI、MDI 和 PAPI 样品的采集

采样前用丙酮 (6.4) 清洗采样管的采样嘴及弯管，溶剂挥干后，安装好浸渍滤筒 (6.28)，与烟尘采样器 (7.2) 连接。将采样管由采样孔插入固定污染源排气筒，等速连续采样 1 h，或在 1 h 内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品。可根据样品浓度，适当延长或缩短采样时间。采样结束后，取出滤筒，放入铝箔自封袋中，密封保存。并用少量丙酮 (6.4) 冲洗采样嘴及弯管，冲洗液收集至棕色玻璃瓶 (7.11) 中，加入 2 滴~4 滴浸渍溶液 (6.19)，密封保存，带回实验室同滤筒一并分析。采样嘴用棉签擦干，弯管用吸耳球吹干。采样装置如图 2 所示。



1—烟道；2—皮托管；3—滤筒；4—带加热装置的采样管；5—微压传感器；6—压力传感器；
7—温度传感器；8—流量传感器；9—流量调节装置；10—抽气泵；11—微处理系统。

图 2 固定污染源有组织排放废气 TDI、IPDI、MDI 和 PAPI 采样装置示意图

8.1.3 全程序空白样品

取同批次内装 25 mL 吸收液（6.17）的多孔玻板吸收瓶（7.5）2 支，串联后带至采样现场，打开进气口和出气口，不与采样器连接，打开后立即封闭进气口和出气口，采样结束后与样品相同条件运输和保存。

取与样品同批次的浸渍滤筒（6.28）1 个，带至采样现场，安装在采样器上不采样，随即取出，与样品相同条件运输和保存。

8.2 样品运输和保存

采集的 MI 吸收液样品，TDI、IPDI、MDI、PAPI 滤筒样品和清洗液样品，以及全程序空白样品，于冷藏箱（7.12）中 4 ℃ 及以下冷藏、避光和密封保存，宜尽快分析。若不能及时分析，应在 6 d 内完成样品前处理，制备好的样品应在 30 d 内完成测定。

8.3 试样的制备

8.3.1 MI 试样制备

将两支多孔玻板吸收瓶（7.5）中的样品溶液分别移入容量瓶中，用适量乙腈（6.1）洗涤吸收瓶内壁，清洗液分别转移至对应的上述容量瓶中，用乙腈（6.1）分别定容至 25 mL，摇匀。若不需净化，经微孔滤膜（6.30）过滤后转移至样品瓶中，待测。

8.3.2 TDI、IPDI、MDI 和 PAPI 试样制备

将盛有清洗液的棕色玻璃瓶（7.11）置于浓缩装置（7.10）下，浓缩至近干。将滤筒样品剪碎放入上述棕色玻璃瓶内，加入 20 mL 样品提取液（6.18），用具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖密封。将棕色玻璃瓶置于回旋式振荡器（7.7）上振荡提取 60 min，或置于超声波清洗器（7.8）上超声提取 15 min。若不需净化，提取液经微孔滤膜（6.30）过滤后转移至样品瓶中，待测。

注：只要能达到本标准规定的质量控制要求，亦可采用其他方式提取样品。

8.3.3 试样的净化

若试样（8.3.1、8.3.2）中存在干扰物质影响分析时，则需要净化后进行测定。

将固相萃取柱（6.29）放于固相萃取装置（7.9）上，依次用 5 mL 乙腈（6.1）、5 mL 实验用水活化固相萃取柱，始终保持柱头浸润。准确量取 5 mL 制备好的试样（8.3.1、8.3.2）转移至活化好的固相萃取柱上，以约 2 mL/min 流速通过，依次用 5 mL 淋洗液（6.21）、5 mL 乙腈（6.1）淋洗固相萃取柱，所有流出液均弃去。在溶剂流干之前，关闭控制阀，加入 5 mL 洗脱液（6.22），浸润 5 min 后打开控制阀，接收洗脱液至完全流出，用乙腈（6.1）定容至 5 mL，经微孔滤膜（6.30）过滤后转移至样品瓶中，待测。

8.4 空白试样的制备

8.4.1 全程序空白试样的制备

按照与试样的制备（8.3）相同的步骤制备全程序空白试样。

8.4.2 实验室空白试样的制备

用同批次采样的空白吸收液和空白浸渍滤筒代替样品，按照与试样的制备（8.3）相同的步骤制备实验室空白试样。

9 分析步骤

9.1 色谱参考条件

流动相：A 为乙腈（6.1），B 为 0.1 mol/L 乙酸铵溶液（6.23）；流速：1.0 mL/min；柱温：35 ℃；进样体积：10 μL；检测波长：250 nm。梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	10	90
10	60	40
30	60	40
31	10	90
36	10	90

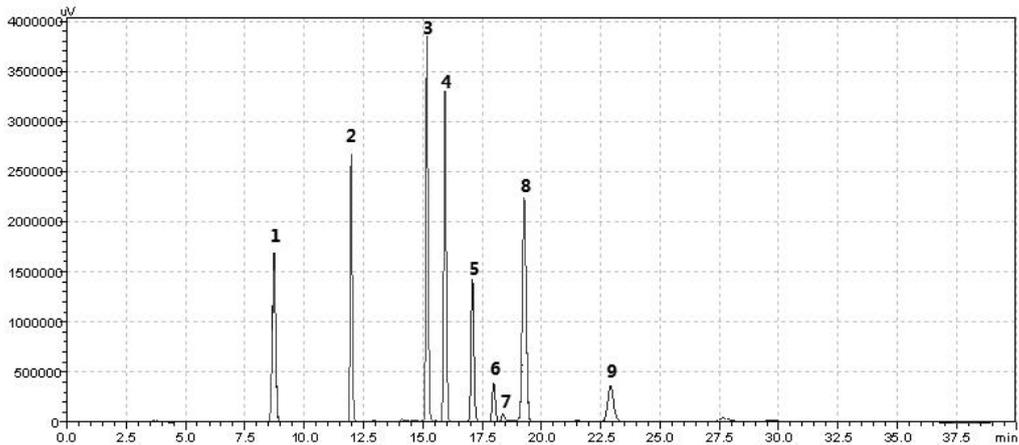
9.2 校准

9.2.1 标准曲线的建立

分别移取适量的异氰酸酯类衍生物标准使用液（6.26），用衍生试剂溶液（6.20）稀释，配制质量浓度为 0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L 的标准系列（此为参考浓度）。按照色谱参考条件（9.1），由低浓度到高浓度依次将标准系列溶液注入液相色谱仪进行测定，记录保留时间和峰面积。以目标物的质量浓度为横坐标，以其对应的色谱峰面积为纵坐标，建立标准曲线。

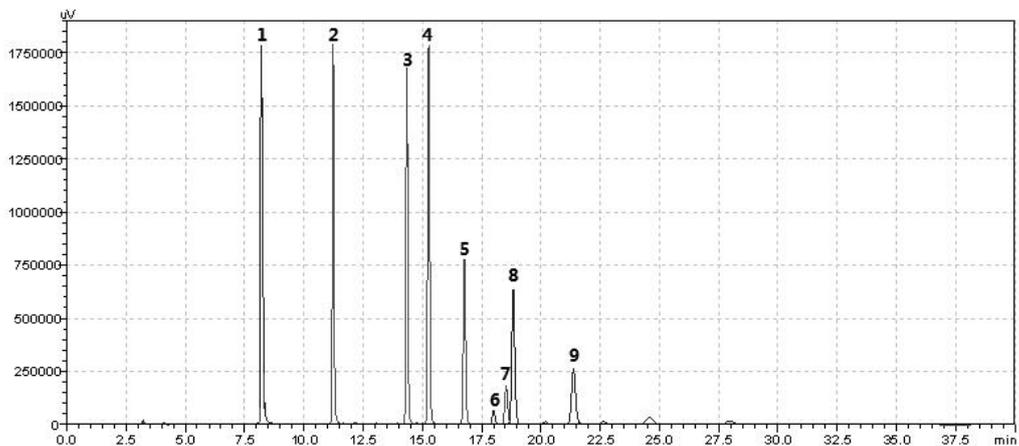
9.2.2 标准样品色谱图

在本标准规定的色谱参考条件（9.1）下，5 种异氰酸酯类衍生物标准溶液参考色谱图见图 3 和图 4，各异氰酸酯类衍生物标准溶液参考色谱图见附录 C。



1—1-(2-吡啶基)哌嗪；2—MI 衍生物；3—2,6-TDI 衍生物；4—2,4-TDI 衍生物；5—cis-IPDI 衍生物；6—trans-IPDI 衍生物；7—2,4'-MDI 衍生物；8—4,4'-MDI 衍生物；9—官能度为 3 的 PAPI 衍生物。

图 3 5 种异氰酸酯类化合物衍生物标准溶液参考色谱图（色谱柱 1）



1—1-(2-吡啶基)哌嗪；2—MI 衍生物；3—2,6-TDI 衍生物；4—2,4-TDI 衍生物；5—cis-IPDI 衍生物；6—2,4'-MDI 衍生物；7—trans-IPDI 衍生物；8—4,4'-MDI 衍生物；9—官能度为 3 的 PAPI 衍生物。

图 4 5 种异氰酸酯类化合物衍生物标准溶液参考色谱图（色谱柱 2）

9.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（9.2.1）相同的分析条件，测定试样（8.3）。当试样中目标化合物的质量浓度超出标准曲线上限时，应用乙腈（6.1）对试样进行稀释后重新测定，同时记录稀释倍数 D 。

9.4 空白试样的测定

按照与试样测定（9.3）相同的分析条件，测定空白试样（8.4）。

10 结果计算与表示

10.1 定性与定量分析

MI 用保留时间定性，外标法定量。两支吸收瓶中试样定量结果之和代表 MI 的含量。

TDI 工业应用品为 2,6-TDI 和 2,4-TDI, 在本标准规定的色谱参考条件下, 分别用保留时间定性, 外标法定量。试样中两者定量结果之和代表 TDI 的含量。

IPDI 工业应用品为 cis-IPDI 和 trans-IPDI 两种异构体的混合物, 在本标准规定的色谱参考条件下, 用保留时间定性, 以 IPDI 质量浓度为横坐标, 以两种衍生物峰面积之和为纵坐标, 建立标准曲线。试样中两种衍生物峰面积之和代入标准曲线进行计算, 定量结果代表 IPDI 的含量。

MDI 工业应用品为 4,4'-MDI 和 2,4'-MDI, 在本标准规定的色谱参考条件下, 用保留时间定性, 详见附录 D。以 4,4'-MDI 质量浓度为横坐标, 以 4,4'-MDI 衍生物峰面积为纵坐标, 建立标准曲线。试样中两种衍生物峰面积之和代入标准曲线进行计算, 定量结果代表 MDI 的含量。

PAPI 工业应用品为含有不同官能度的多亚甲基多苯基多异氰酸酯的混合物。本标准用官能度为 3 的 PAPI 衍生物的保留时间进行定性, 以 PAPI 质量浓度为横坐标, 以官能度为 3 的 PAPI 衍生物峰面积为纵坐标, 建立标准曲线。试样中官能度为 3 的 PAPI 衍生物峰面积代入标准曲线进行计算, 定量结果代表 PAPI 的含量。

10.2 结果计算

按公式 (1) 计算目标化合物的质量浓度。

$$\rho = \frac{\rho_i \times V \times D}{V_{nd}} \quad (1)$$

式中: ρ —固定污染源废气中目标物的质量浓度, mg/m^3 ;

ρ_i —从标准曲线中得到试样中目标物的质量浓度, mg/L ;

V —试样的定容体积, mL ;

D —试样稀释倍数;

V_{nd} —标准状态下干烟气的采样体积, L 。

10.3 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致, 最多保留 3 位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

6 家实验室分别对 MI 加标量为 5.00 μg 、50.0 μg 、400 μg 的 MI 空白吸收液样品 (相当于浓度为 0.33 mg/m^3 、3.33 mg/m^3 、26.7 mg/m^3 的固定污染源有组织排放废气样品) 进行 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 1.0%~7.7%、0.8%~3.1%、1.0%~5.9%; 实验室间相对标准偏差分别为 15.5%、10.5%、9.2%; 重复性限分别为 0.041 mg/m^3 、0.147 mg/m^3 、2.02 mg/m^3 ; 再现性限分别为 0.112 mg/m^3 、0.721 mg/m^3 、5.18 mg/m^3 。6 家实验室分别对 MI 加标量为 0.200 mg/L 、2.00 mg/L 和 16.0 mg/L 的统一废气吸收液样品 (相当于加标浓度为 0.33 mg/m^3 、3.33 mg/m^3 、26.7 mg/m^3 的固定污染源有组织排放废气样品) 进行 6 次重复

测定：实验室内相对标准偏差分别为 0.8%~4.4%、1.0%~8.8%、0.3%~2.7%；实验室间相对标准偏差分别为 13.9%、6.3%、4.6%；重复性限分别为 0.018 mg/m³、0.208 mg/m³、0.581 mg/m³；再现性限分别为 0.069 mg/m³、0.346 mg/m³、1.79 mg/m³。

6 家实验室分别对 2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 加标量为 4.00 μg、40.0 μg、320 μg 的空白浸渍滤筒样品（相当于浓度为 0.027 mg/m³、0.267 mg/m³、2.13 mg/m³ 的固定污染源有组织排放废气样品）进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 0.9%~7.1%、0.5%~7.9%、0.5%~2.7%；实验室间相对标准偏差分别为 5.2%~15.7%、3.0%~8.2%、3.3%~5.4%；重复性限分别为 0.002 mg/m³~0.003 mg/m³、0.015 mg/m³~0.028 mg/m³、0.078 mg/m³~0.096 mg/m³；再现性限分别为 0.004 mg/m³~0.009 mg/m³、0.026 mg/m³~0.057 mg/m³、0.156 mg/m³~0.261 mg/m³。6 家实验室分别对 2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 加标量为 0.200 mg/L、2.00 mg/L 和 16.0 mg/L 的统一废气浸渍滤筒提取液样品（相当于加标浓度为 0.027 mg/m³、0.267 mg/m³、2.13 mg/m³ 的固定污染源有组织排放废气样品）进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 0.5%~14.4%、0.7%~8.8%、0.3%~2.1%；实验室间相对标准偏差分别为 2.9%~14.2%、2.1%~6.3%、1.6%~5.9%；重复性限分别为 0.019 mg/m³~0.034 mg/m³、0.119 mg/m³~0.234 mg/m³、0.291 mg/m³~0.530 mg/m³；再现性限分别为 0.023 mg/m³~0.077 mg/m³、0.163 mg/m³~0.354 mg/m³、0.653 mg/m³~2.24 mg/m³。

详见表 B.1 和表 B.2。

11.2 正确度

6 家实验室分别对 MI 加标量为 5.00 μg、50.0 μg、400 μg 的空白吸收液样品（相当于浓度为 0.33 mg/m³、3.33 mg/m³、26.7 mg/m³ 的固定污染源有组织排放废气样品）进行 6 次重复测定：加标回收率分别为 64.9%~106%、71.3%~96.8%、75.8%~93.7%，加标回收率最终值分别为 87.1%±27.0%、97.5%±18.2%、84.2%±15.4%。6 家实验室分别对 MI 加标量为 0.200 mg/L、2.00 mg/L 和 16.0 mg/L 的统一废气吸收液样品（相当于加标浓度为 0.33 mg/m³、3.33 mg/m³、26.7 mg/m³ 的固定污染源有组织排放废气样品）进行 6 次重复测定：加标回收率分别为 79.5%~121%、90.0%~108%、92.5%~102%，加标回收率最终值分别为 102%±28.4%、97.5%±12.4%、98.2%±9.0%。

6 家实验室分别对 2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 加标量为 4.00 μg、40.0 μg、320 μg 的空白浸渍滤筒样品（相当于浓度为 0.027 mg/m³、0.267 mg/m³、2.13 mg/m³ 的固定污染源有组织排放废气样品）进行 6 次重复测定：加标回收率分别为 71.2%~116%、85.8%~120%、83.7%~105%；加标回收率最终值分别为 86.8%±26.4%~107%±12.2%、91.8%±10.8%~105%±18.0%、88.9%±5.8%~99.0%±8.2%。6 家实验室分别对 2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 加标量为 0.200 mg/L、2.00 mg/L 和 16.0 mg/L 的统一废气浸渍滤筒提取液样品（相当于加标浓度为 0.027 mg/m³、0.267 mg/m³、2.13 mg/m³ 的固定污染源有组织排放废气样品）进行 6 次重复测定：加标回收率分别为 87.5%~130%、90.3%~108%、90.6%~107%；加标回收率最终值分别为 94.7%±10.0%~114%±19.6%、99.1%±12.8%~101%±12.9%、98.9%±11.4%~102%±6.2%。

详见表 B.3 和表 B.4。

12 质量保证和质量控制

12.1 采样

采样前应对采样器进行气密性检查。用于校准采样器的标准流量计应定期检定，采样器使用前后应进行流量校准。

12.2 空白试验

每批次样品应至少测定 1 个全程序空白和 1 个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。否则，应查找原因或重新采样。

12.3 校准

标准曲线至少应有 5 个浓度点，其线性相关系数应 ≥ 0.999 。

每 20 个样品或每批次（ ≤ 20 个）样品应测定 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与标准值相对误差应在 $\pm 15\%$ 之内。否则，应重新绘制标准曲线。

12.4 空白加标试验

每 20 个样品或每批次（ ≤ 20 个）样品应至少测定 1 个实验室空白加标样品，MI 对空白吸收液进行加标，其他异氰酸酯类对空白浸渍滤筒进行加标，加标回收率应在 65%~120% 之间

12.5 穿透试验

第 2 支吸收瓶中 MI 含量大于 MI 样品总量的 10% 时，样品无效。

滤筒提取液中目标物浓度大于 80.0 mg/L 时，样品无效。

附 录 A
(规范性附录)

方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了本方法中目标物的方法检出限和测定下限，MI 废气以采样体积 15 L（标准状态下干烟气），试样定容体积 25 mL 计，其他异氰酸酯类废气以采样体积 150 L（标准状态下干烟气），试样定容体积 20 mL 计。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	目标物 中文名称	目标物 英文简称	CAS No.	分子式	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
1	异氰酸甲酯	MI	624-83-9	C ₂ H ₃ NO	0.05	0.20
2	甲苯-2,6-二异氰酸酯	2,6-TDI	91-08-7	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	0.003	0.012
3	甲苯-2,4-二异氰酸酯	2,4-TDI	584-84-9	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	0.003	0.012
4	异佛尔酮二异氰酸酯	IPDI	4098-71-9	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂	0.003	0.012
5	二苯基甲烷二异氰酸酯	MDI	101-68-8	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	0.003	0.012
6	多亚甲基多苯基异氰酸酯	PAPI	9016-87-9	[C ₆ H ₃ (NCO)CH ₂] _n	0.005	0.020

附 录 B
(资料性附录)
方法的准确度

表 B.1 和表 B.2 为方法精密度汇总表，表 B.3 和表 B.4 为方法正确度汇总表。

表 B.1 空白加标方法精密度汇总表

序号	目标物名称	加标浓度 (mg/m ³)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
1	异氰酸甲酯 (MI)	0.33	1.0~7.7	15.5	0.041	0.112
		3.33	0.8~3.1	10.5	0.147	0.721
		26.7	1.0~5.9	9.2	2.02	5.18
2	甲苯-2,6-二异氰酸酯 (2,6-TDI)	0.027	1.7~7.1	12.7	0.003	0.009
		0.267	0.6~5.8	5.7	0.022	0.041
		2.13	0.9~1.9	4.0	0.078	0.200
3	甲苯-2,4-二异氰酸酯 (2,4-TDI)	0.027	1.2~6.5	15.7	0.003	0.008
		0.267	0.7~3.6	5.7	0.015	0.036
		2.13	1.1~2.1	3.3	0.082	0.156
4	异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)	0.027	1.2~3.7	11.9	0.002	0.008
		0.267	0.8~3.2	8.2	0.017	0.057
		2.13	1.0~2.5	4.1	0.096	0.222
5	二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)	0.027	0.9~6.6	10.4	0.003	0.007
		0.267	0.8~7.9	6.2	0.028	0.045
		2.13	0.5~2.7	5.4	0.083	0.261
6	多亚甲基多苯基异氰酸酯 (PAPI)	0.027	1.8~6.3	5.2	0.003	0.004
		0.267	0.5~4.9	3.0	0.019	0.026
		2.13	0.8~2.4	3.4	0.095	0.186

表 B.2 实际样品加标方法精密度汇总表

序号	目标物名称	加标浓度 (mg/m ³)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
1	异氰酸甲酯 (MI)	0.33	0.8~4.4	13.9	0.018	0.069
		3.33	1.0~8.8	6.3	0.208	0.346
		26.7	0.3~2.7	4.6	0.581	1.79
2	甲苯-2,6-二异氰酸酯 (2,6-TDI)	0.027	0.6~7.6	2.9	0.021	0.023
		0.267	0.8~3.2	4.6	0.119	0.241
		2.13	0.3~1.4	2.9	0.358	1.15
3	甲苯-2,4-二异氰酸酯 (2,4-TDI)	0.027	1.0~10.7	5.0	0.028	0.034
		0.267	0.9~2.3	3.3	0.234	0.263
		2.13	0.3~1.1	1.6	0.291	0.653
4	异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)	0.027	2.1~14.4	14.2	0.034	0.077
		0.267	1.0~3.8	2.1	0.145	0.163
		2.13	0.4~1.5	2.4	0.387	0.970
5	二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)	0.027	1.1~11.4	12.5	0.030	0.066
		0.267	0.9~4.1	6.3	0.126	0.317
		2.13	0.3~2.1	5.9	0.530	2.24
6	多亚甲基多苯基异氰酸酯 (PAPI)	0.027	0.5~5.6	8.8	0.019	0.051
		0.267	0.7~8.8	6.2	0.198	0.354
		2.13	0.5~0.9	5.7	0.317	2.18

表 B.3 空白加标方法正确度汇总表

序号	目标物名称	加标浓度 (mg/m ³)	加标回收率范围 (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	异氰酸甲酯 (MI)	0.33	64.9~106	87.1	13.5	87.1±27.0
		3.33	71.3~96.8	86.1	9.1	97.5±18.2
		26.7	75.8~93.7	84.2	7.7	84.2±15.4
2	甲苯-2,6-二异氰酸酯 (2,6-TDI)	0.027	82.4~109	93.1	12.3	93.1±24.6
		0.267	92.5~105	99.1	5.7	99.1±11.4
		2.13	86.9~96.6	92.7	3.7	92.7±7.4
3	甲苯-2,4-二异氰酸酯 (2,4-TDI)	0.027	71.2~109	86.8	13.2	86.8±26.4
		0.267	85.8~101	91.8	5.4	91.8±10.8
		2.13	83.7~91.0	88.9	2.9	88.9±5.8
4	异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)	0.027	89.9~116	100	11.6	100±23.2
		0.267	97.8~120	105	9.0	105±18.0
		2.13	94.3~105	99.0	4.1	99.0±8.2
5	二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)	0.027	82.4~109	96.8	10.0	96.8±20.0
		0.267	89.5~104	95.7	5.8	95.7±11.6
		2.13	91.5~105	96.5	5.0	96.5±10.0
6	多亚甲基多苯基异氰酸酯 (PAPI)	0.027	97.4~116	107	6.1	107±12.2
		0.267	94.8~104	98.6	3.1	98.6±6.2
		2.13	94.5~103	97.3	3.1	97.3±6.2

表 B.4 实际样品加标方法正确度汇总表

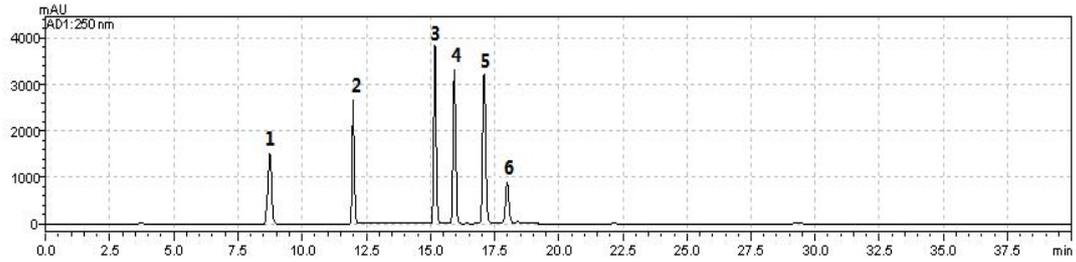
序号	目标物名称	加标浓度 (mg/m ³)	加标回收率范围 (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)	S_P (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
1	异氰酸甲酯 (MI)	0.33	79.5~121	102	14.2	102±28.4
		3.33	90.0~108	97.5	6.2	97.5±12.4
		26.7	92.5~102	98.2	4.5	98.2±9.0
2	甲苯-2,6-二异氰酸酯 (2,6-TDI)	0.027	92.9~100	96.7	2.9	96.7±5.8
		0.267	94.0~106	99.9	4.8	99.9±9.6
		2.13	97.9~106	102	3.1	102±6.2
3	甲苯-2,4-二异氰酸酯 (2,4-TDI)	0.027	89.5~102	94.7	5.0	94.7±10.0
		0.267	96.5~104	101	3.2	100±6.4
		2.13	99.0~103	101	1.6	101±3.2
4	异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)	0.027	90.5~125	106	15.2	106±30.4
		0.267	98.5~103	101	2.0	101±4.0
		2.13	96.3~103	100	2.3	100±4.6
5	二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)	0.027	87.5~116	101	12.7	101±25.4
		0.267	91.2~108	99.1	6.4	99.1±12.8
		2.13	92.4~106	98.9	5.7	98.9±11.4
6	多亚甲基多苯基异氰酸酯 (PAPI)	0.027	106~130	114	9.8	114±19.6
		0.267	90.3~108	101	6.3	101±12.9
		2.13	90.6~107	99.7	5.6	99.7±11.2

附录 C

(资料性附录)

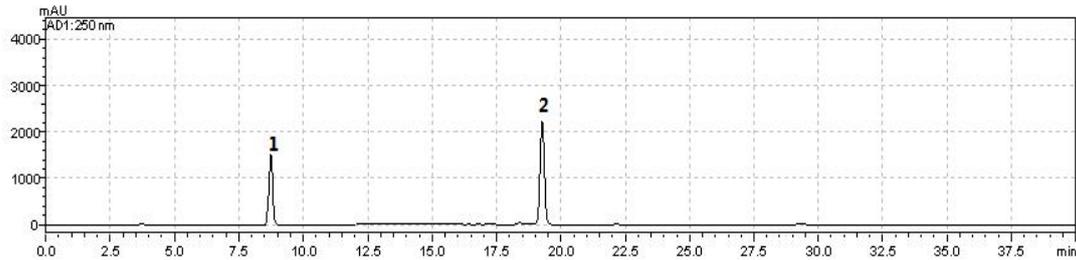
异氰酸酯类衍生物标准溶液参考色谱图

在本标准规定的色谱参考条件(9.1)下,各异氰酸酯类衍生物标准溶液在色谱柱1(苯基柱)上的参考色谱图见图C.1~图C.3,在色谱柱2(C₁₈柱)上的参考色谱图见图C.4~图C.6。



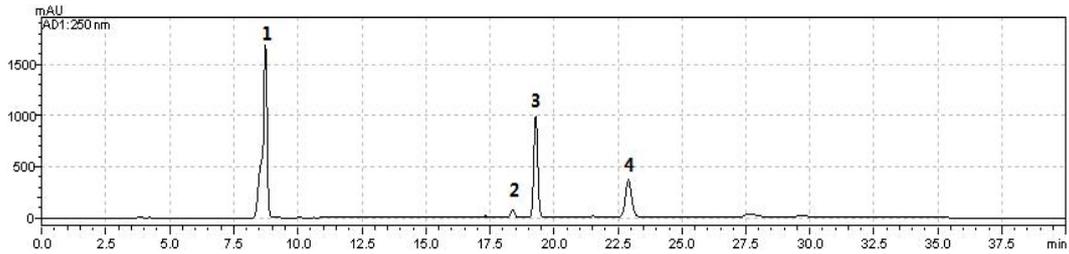
1—1-(2-吡啶基)哌嗪; 2—MI 衍生物; 3—2,6-TDI 衍生物; 4—2,4-TDI 衍生物;
5—cis-IPDI 衍生物; 6—trans-IPDI 衍生物。

图 C.1 MI、TDI 和 IPDI 衍生物标准溶液参考色谱图(色谱柱 1)



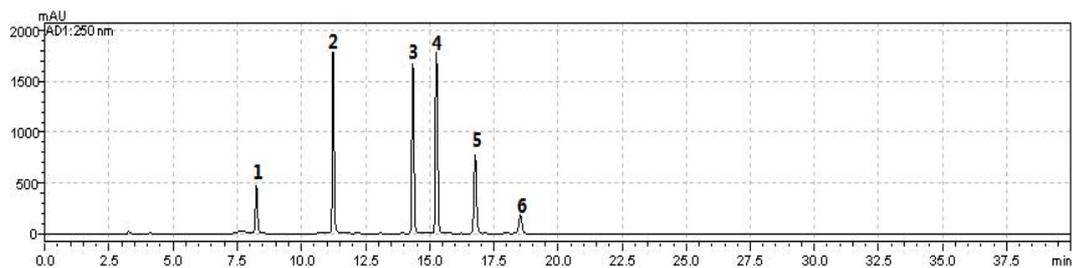
1—1-(2-吡啶基)哌嗪; 2—4,4'-MDI 衍生物。

图 C.2 MDI 衍生物标准溶液参考色谱图(色谱柱 1)



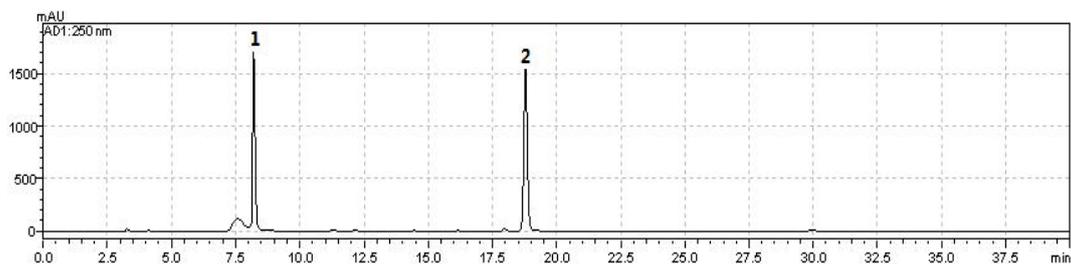
1—1-(2-吡啶基)哌嗪; 2—2,4'-MDI 衍生物; 3—4,4'-MDI 衍生物; 4—官能度为 3 的 PAPI 衍生物。

图 C.3 PAPI 衍生物标准溶液参考色谱图(色谱柱 1)



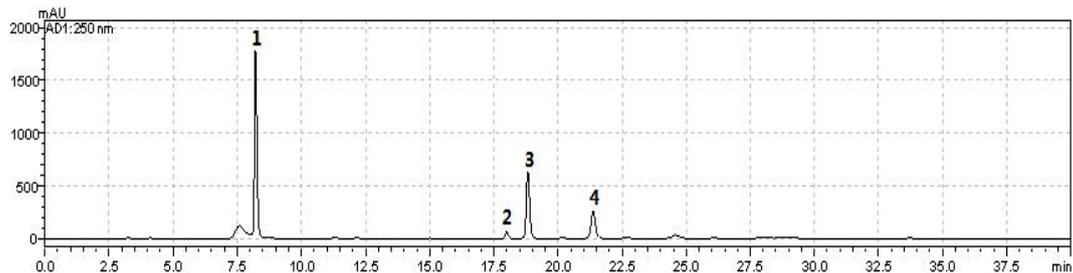
1—1-(2-吡啶基)哌嗪；2—MI 衍生物；3—2,6-TDI 衍生物；4—2,4-TDI 衍生物；
5—cis-IPDI 衍生物；6—trans-IPDI 衍生物。

图 C.4 MI、TDI 和 IPDI 衍生物标准溶液参考色谱图（色谱柱 2）



1—1-(2-吡啶基)哌嗪；2—4,4'-MDI 衍生物。

图 C.5 MDI 衍生物标准溶液参考色谱图（色谱柱 2）



1—1-(2-吡啶基)哌嗪；2—2,4'-MDI 衍生物；3—4,4'-MDI 衍生物；4—官能度为 3 的 PAPI 衍生物。

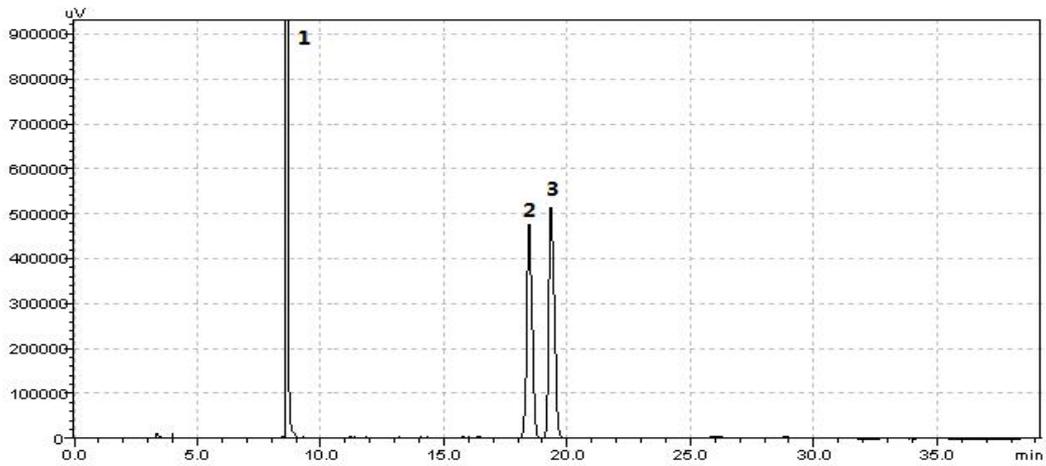
图 C.6 PAPI 衍生物标准溶液参考色谱图（色谱柱 2）

附录 D

(资料性附录)

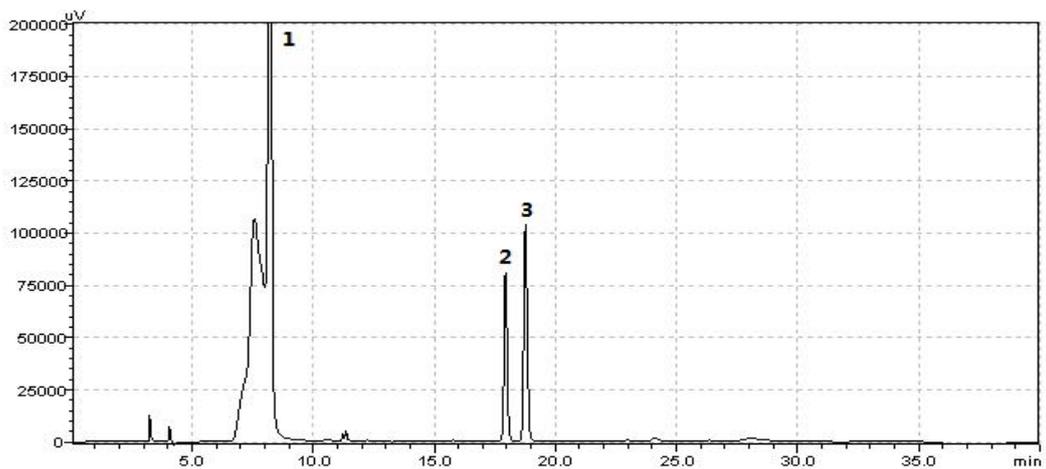
二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯保留时间的确定

准确称取 0.10 g MDI-50 (6.16)，用乙腈 (6.1) 稀释至 100 mL，摇匀，制备质量浓度为 1000 mg/L 的 MDI-50 溶液。取 MDI-50 溶液 10 mL，与 90 mL 衍生试剂溶液 (6.20) 反应 2 h 后，在本标准规定的色谱参考条件 (9.1) 下进行测定，确定保留时间。色谱图见图 D.1 和图 D.2。



1—1-(2-吡啶基)哌嗪；2—2,4'-MDI 衍生物；3—4,4'-MDI 衍生物。

图 D.1 MDI-50 衍生物溶液参考色谱图 (色谱柱 1)



1—1-(2-吡啶基)哌嗪；2—2,4'-MDI 衍生物；3—4,4'-MDI 衍生物。

图 D.2 MDI-50 衍生物溶液参考色谱图 (色谱柱 2)