

附件17

《固定污染源废气 5种异氰酸酯类的测定
液相色谱法（征求意见稿）》编制说明

《固定污染源废气 5种异氰酸酯类的测定 液相色谱法》
标准编制组
二〇二五年十一月

项目名称：固定源废气 5 种异氰酸酯类的测定 液相色谱法

项目统一编号：2016-12

承担单位：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

编制组主要成员：王万祥、靳朝喜、刘 睿、井文杰、刘 俊、李 臣、
黄娟娟、申丽红、黄 瑞

国家环境分析测试中心技术管理负责人：张翼翔

生态环境监测司项目负责人：仇 鹏

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制修订的必要性分析	5
2.1	异氰酸酯类简介	5
2.2	异氰酸酯类环境危害	9
2.3	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	9
2.4	相关法律法规要求	10
3	国内外相关分析方法研究	10
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究	10
3.2	国内相关分析方法研究	15
3.4	与本标准之间的关系	19
4	标准制订的基本原则和技术路线	20
4.1	标准制订的基本原则	20
4.2	标准制订的技术路线	20
5	方法研究报告	22
5.1	方法研究的目标	22
5.2	方法原理	22
5.3	主要技术内容	22
5.4	试剂和材料	23
5.5	仪器和设备	32
5.6	样品	33
5.7	分析步骤	57
5.8	结果计算与表示	81
5.9	方法检出限和测定下限	81
5.10	方法精密度	82
5.11	方法正确度	88
5.12	方法适用性分析（实际样品分析）	95
5.13	质量保证和质量控制	103
6	方法验证	107
6.1	方法验证方案	107
6.2	方法验证过程及结论	110
7	与开题报告的差异说明	111
8	标准实施建议	112
9	参考文献	112
	附件一 方法验证报告	117

《固定污染源废气 5 种异氰酸酯类的测定 液相色谱法 (征求意见稿)》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2016 年 3 月，原环境保护部办公厅发布了《关于开展 2016 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函〔2016〕633 号），《固定污染源废气 异氰酸甲酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）、多亚甲基多苯基异氰酸酯（PAPI）的测定 液相色谱法》由洛阳市环境监测站（现更名为河南省洛阳生态环境监测中心）承担，协作单位为黎明化工研究设计院有限责任公司，项目统一编号为 2016-12。

1.2 工作过程

1.2.1 成立编制组

2016 年 4 月，河南省洛阳生态环境监测中心（原洛阳市环境监测站）接到任务后，立即成立了《固定污染源废气 异氰酸甲酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）、多亚甲基多苯基异氰酸酯（PAPI）的测定 液相色谱法》编制组，并根据需要对组内成员进行分工。成员为多年从事环境空气和废气监测的专业技术人员，参与过生态环境标准制修订编制和实验室验证工作，具备完成该标准编制的能力。

1.2.2 文献资料调研，确定初步工作方案和技术路线

编制组检索、查询和收集了国内外相关标准和文献资料，对现有分析方法和监测工作需求开展了广泛而深入的调查和研究，经对比和筛选后确定了初步工作方案和技术路线。

根据确定的初步工作方案和标准研究技术路线，同时参考我国职业卫生标准《工作场所空气有毒物质测定》第 132 部分（GBZ/T 300.132-2017）、《工作场所空气有毒物质测定》第 163 部分（GBZ/T 300.163-2018）、《工作场所空气有毒物质测定》第 164 部分（GBZ/T 300.164-2018）、美国环境保护署《气体中异氰酸酯类化合物的采样方法和液相色谱测定方法》（EPA 207）等测定方法，编制组初步开展了实验条件研究。根据实验结果，完善了工作方案和标准制订技术路线。

1.2.3 召开专家咨询会

2016 年 11 月，编制组组织召开专家咨询会，对工作方案和标准制订技术路线进行深入探讨。专家们提出的主要意见和建议有：

- （1）明确标准的适用范围，建议标准适用范围为固定污染源有组织排放废气；
- （2）明确多亚甲基多苯基异氰酸酯准确概念；
- （3）选择不同厂家的多亚甲基多苯基异氰酸酯产品，对比其主要组分，看其中二苯基甲烷二异氰酸酯和另外一种主要组分的比例；

(4) 建议围绕异佛尔酮二异氰酸酯顺反异构体与二苯基甲烷二异氰酸酯的分离, 选择不同类型的色谱柱进行分离实验;

(5) 多亚甲基多苯基异氰酸酯的定量可参考多氯联苯的定量方法;

(6) 采样研究可通过在滤筒上添加标准溶液进行实验研究, 浓度应至少涵盖标准曲线线性范围的大、中、小三个点;

(7) 检出限、测定下限要满足我国现行的污染物排放控制标准要求, 方法的精密度、正确度要符合相关要求;

(8) 按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168) 和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函〔2009〕10号)的要求进一步开展实验, 编制开题报告、验证方案和标准文本草案。

根据专家咨询论证会上各位专家提出的意见和建议, 编制组对工作方案和标准制订技术路线进行了优化调整, 并进一步开展了方法实验研究、开题报告编制、标准文本草案编制、验证方案的编制等工作。经调研, 由于大多数企业的固定污染源废气是由不同产品线混合后统一处理和排放, 废气中存在多种异氰酸酯类组分和异氰酸酯类反应后产物, 且不同异氰酸酯类的组成相差很多, 无法参照多氯联苯的定量方法对多亚甲基多苯基异氰酸酯进行定量。

1.2.4 开题论证会

2017年2月, 原环境保护部环境监测司在北京组织召开本标准的开题论证会, 会上编制组就目前的工作进展、相关技术问题向专家进行了汇报, 经质询讨论, 与会专家通过了本标准的开题论证, 形成如下意见:

(1) 标准名称改为《固定污染源废气 异氰酸酯类的测定 液相色谱法》;

(2) 标准的适用范围为固定污染源有组织排放废气;

(3) 在编制说明中进一步明确标准适用测定的异氰酸酯类的具体种类和名称, 配套和满足我国《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015) 和《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015) 的实施;

(4) 通过实验室间验证实验结果确定质量控制与质量保证指标;

(5) 按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168) 和《环境保护标准出版技术指南》(HJ 565-2010) 的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

编制组按照与会专家的意见和建议, 进一步修改标准技术路线, 确定了标准适用范围, 明确了术语和定义, 补充说明了选择目标物的依据及目标物的理化性质, 在标准分析方法汇总中补充完善了采样方法, 完善了方法原理和工作曲线, 并进一步研究确定样品的采集方法, 选择有代表性的固定污染源废气实际样品进行验证。

1.2.5 开展实验研究工作

2017年2月至2018年2月, 编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见, 深入开展实验研究工作, 对方法各项技术参数和条件进行优化, 初步确定了标准方法的技术内容及检出限、测定下限、精密度、正确度等方法特性指标和质控要求, 编制标准草案。

1.2.6 召开专家研讨会

2018年3月，编制组在北京组织召开专家研讨会，就方法制订中遇到的难点和问题进行研讨，专家们提出的主要意见和建议有：

(1) 二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）的定量：选取标准物质二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯（4,4'-MDI）代表 MDI 进行定量测定，二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯（2,4'-MDI）和 4,4'-MDI 两者峰面积的加和值，代入以 4,4'-MDI 绘制的标准曲线后计算结果来代表 MDI 测定结果；

(2) 多亚甲基多苯基异氰酸酯（PAPI）的定量：以 PAPI 的质量浓度与 PAPI 中特异性化合物官能度为 3 的低聚体峰面积绘制标准曲线，来计算 PAPI 含量；

(3) 固定污染源的实际样品精密度实验受排放源影响较大，很难操作，可采用空白加标来模拟采样；

(4) 该方法研究难点较多，可考虑向管理部门申请延期，真正高标准完成该方法制订。会后，编制组根据专家意见，进行了补充实验，完善了标准文本和编制说明。

1.2.7 召开征求意见稿专家研讨会（含方法验证方案）

2019年10月，编制组在北京组织召开标准征求意见稿专家研讨会，专家们提出的主要意见和建议有：

(1) PAPI 定量应参考企业产品质量标准，说明用官能度为 3 的低聚体定量 PAPI 的误差，在结果与说明中增加 PAPI 定量的方法和方式；

(2) 方法检出限验证采用空白加标，精密度和正确度验证采用空白加标三个浓度和实际样品提取液作为基体进行基体加标的形式；

(3) MI 采样采用大体积采样瓶；

(4) 对 2,4'-MDI 和 4,4'-MDI 的定性定量方式进一步明确；

(5) 补充标准物质、衍生试剂的保存条件和期限；

(6) 对干扰消除部分的内容进行进一步补充；

(7) 同意编制组编制的方法验证方案。

会后，编制组根据专家意见，进行了补充实验，完善了标准文本和编制说明。

1.2.8 组织方法验证

2019年11月~2020年5月，按照 HJ 168 的要求，编制方法验证作业指导书，组织 6 家具有资质的实验室开展方法验证工作。

1.2.9 编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

2020年6月至2023年12月，编制组根据全部验证数据进行了数据汇总和分析，完成标准文本征求意见稿和编制说明征求意见稿（含方法验证报告）的编写工作。

2024年1月至2025年6月，根据两次专家预审查意见，编制组进行了补充实验，组织 6 家实验室进行了补充验证，进一步完善标准文本征求意见稿和编制说明征求意见稿（含方法验证报告）。

1.2.10 第一次征求意见稿技术审查会

2025年6月17日，受生态环境部生态环境监测司委托，项目技术管理单位国家环境分析测试中心组织召开征求意见稿技术审查会。专家组听取了编制组所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询讨论，形成以下审查意见：

- (1) 标准主编单位提供的材料齐全、内容较完整；
- (2) 标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- (3) 标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组建议按照以下意见修改完善：

(1) 编制说明中，完善采样部分，包括丙酮清洗液、采样效率相关内容。补充净化条件实验，确认 PAPI 的定量方式。根据 6 家实验室的验证结果确定相关质量控制指标。

(2) 文本中，增加术语与定义、干扰和消除条款。确认 PAPI 的定量方式，完善质量保证与质量控制中穿透实验、空白加标实验等内容。

(3) 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2025年6月至9月，根据征求意见稿技术审查会专家审查意见，编制组进行了补充实验，对6家实验室的验证结果进行了汇总，完成标准文本征求意见稿和编制说明征求意见稿（含方法验证报告）的编制。

2025年9月至10月，根据专家预审查意见，编制组进一步完善了标准文本征求意见稿和编制说明征求意见稿（含方法验证报告）。

1.2.11 第二次征求意见稿技术审查会

2025年10月21日，受生态环境部生态环境监测司委托，项目技术管理单位国家环境分析测试中心组织召开征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，与会专家通过了本标准的征求意见稿技术审查，形成以下审查意见：

- (1) 标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；
- (2) 标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- (3) 标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组建议按照以下意见修改完善：

(1) 标准名称修改为《固定污染源废气 5 种异氰酸酯类的测定 液相色谱法》；

(2) 标准文本中补充所有目标化合物分离的标准色谱图，并优化其他标准色谱图；

(3) 在编制说明中进一步完善采样管的伴热温度、浸渍滤筒的制作、目标污染物的典型治理工艺等内容；

(4) 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2025年10月至11月，根据征求意见稿技术审查会专家审查意见，编制组进行了补充完善，完成标准文本征求意见稿和编制说明征求意见稿（含方法验证报告）的编制。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 异氰酸酯类简介

异氰酸酯类物质因为含有异氰酸酯基团（-NCO）而具有很强的化学活泼性，是重要的有机化工原料和添加剂，在塑料、聚酯、纤维、橡胶等材料和产品中有着广泛的应用，作为工业的基础原料，其使用量在不断增大。单异氰酸酯是有机合成的重要中间体，可制成一系列氨基甲酸酯类杀虫剂、杀菌剂、除草剂，也用于改进塑料、织物、皮革等的防水性。二官能团及以上的异氰酸酯可用于合成一系列性能优良的聚氨酯泡沫塑料、橡胶、弹力纤维、涂料、胶黏剂、合成革、人造木材等。常见的异氰酸酯类物质如下^[1-2]：

（1）异氰酸甲酯，简称 MI，分子式 C_2H_3NO ，分子量 57.05，CAS 编号为 624-83-9，为易燃无色液体，有刺激性气味，有催泪性，不稳定、易挥发、易聚合、易吸潮、化学反应性强。MI 是一种重要的低分子量烷基单异氰酸酯，在 高分子材料、塑料、医药、农药等工业领域应用广泛。在 高分子工业中，是合成聚异氰酸酯、聚氨酯类、聚脲、高聚物粘合剂的单体。在农药和医药工业中，它是生产农药和医药品的中间体，主要用于制备克百威、残杀威、西维因、灭多威、异丙威、仲丁威、呋喃丹、吡卡酯等。目前未见有关于 MI 市场使用情况和产量的报道。

（2）甲苯二异氰酸酯，简称 TDI，分子式 $C_9H_6N_2O_2$ ，分子量 174.16，为无色透明至淡黄色液体，有刺激性气味。TDI 有 6 种同分异构体，即甲苯-2,3-二异氰酸酯（2,3-TDI）、甲苯-2,4-二异氰酸酯（2,4-TDI）、甲苯-2,5-二异氰酸酯（2,5-TDI）、甲苯-2,6-二异氰酸酯（2,6-TDI）、甲苯-3,4-二异氰酸酯（3,4-TDI）、甲苯-3,5-二异氰酸酯（3,5-TDI）。TDI 急性吸入毒性较高，经口毒性较低，对眼、呼吸道黏膜和皮肤有刺激作用，并引起支气管哮喘，已被归入剧毒化学品目录，销售、运输和使用受到严格管制。大鼠经口急性中毒半致死剂量 $LD_{50} = 4130 \text{ mg/kg}$ ，大鼠吸入急性中毒半致死浓度 $LC_{50} = 14 \text{ mL}/(\text{m}^3 \cdot 4\text{h})$ 。TDI 工业应用 品为 2,4-TDI 和 2,6-TDI，CAS 编号分别为 584-84-9、91-08-7，纯 2,4-TDI（又称 TDI-100）、2,4-TDI 和 2,6-TDI 质量比约为 80:20 的混合物（简称 TDI-80 或 TDI-80/20）、2,4-TDI 和 2,6-TDI 质量比约为 65:35 的混合物（简称 TDI-65）。TDI-100 主要用于涂料、弹性体生产，TDI-80 主要用于软质聚氨酯泡沫生产，TDI-65 主要用于高回弹软质聚氨酯泡沫生产。2022 年国内 TDI 产能为 142 万吨/年。

（3）二苯基甲烷二异氰酸酯，简称 MDI，分子式 $C_{15}H_{10}N_2O_2$ ，分子量 250.25，为白色至淡黄色熔融固体，加热时有刺激性臭味，遇水反应。MDI 以二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯（4,4'-MDI）为主要成分，CAS 编号为 101-68-8；此外它还有少量二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯（2,4'-MDI）和二苯基甲烷-2,2'-二异氰酸酯（2,2'-MDI）这两种异构体，CAS 编号分别为 5873-54-1、2536-05-2，其中 2,2'-MDI 异构体的含量很低（一般小于 0.5%）。通常纯 MDI 一般是指含有 4,4'-MDI 99% 以上的 MDI，又称 MDI-100，呈固态。2,4'-MDI 和 4,4'-MDI 含量各占 50% 左右的混合物，业内称为 MDI-50，呈液态。市场上 2,4'-MDI 和 2,2'-MDI 均无单独的工业化纯品。工业生产的 MDI 一般为二苯基甲烷二异氰酸酯和多亚甲基多苯基异氰酸酯的混合物，经分离为纯 MDI（即 MDI-100）及含不同含量二苯基甲烷二异氰酸酯和多亚甲基多苯基异氰酸酯的混合物（简称 PAPI、粗 MDI、聚合 MDI 等）。MDI 的蒸汽压比 TDI

低得多，挥发毒性比 TDI 弱，大鼠经口急性毒性 $LD_{50} = 31690 \text{ mg/kg}$ ，大鼠吸入 $LC_{50} = 178 \text{ mg/m}^3$ ，人 30 min 吸入 $TCLO = 130 \text{ mL/m}^3$ (Oxford MS-DS)。MDI 一般需要在低温下保存，根据 Bayer 公司 Mondur M 产品说明书，在 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 下储存约有 3 个月的保质期，在 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下可稳定储存最长 6 个月。纯 MDI (即 MDI-100) 是聚氨酯工业中重要的基本合成原料，主要用于各种聚氨酯弹性体的制造，如热塑性聚氨酯弹性体、氨纶、聚氨酯合成革浆料、鞋用胶黏剂等，也用于微孔聚氨酯弹性体材料 (鞋底、实心轮胎、汽车保险杠、内饰件等)、浇注聚氨酯弹性体等。工业上统计 MDI 一般包含上述各类型产品总量，我国 MDI 产业发展极为迅速，2022 年中国 MDI 产品年产能达到 429 万吨/年，产量 338 万吨。

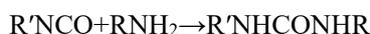
(4) 异佛尔酮二异氰酸酯，简称 IPDI，化学名称为：1,3,3-三甲基-5-异氰酸基-1-异氰酸 (基) 甲基环己烷，分子式 $C_{12}H_{18}N_2O_2$ ，分子量 222.28，为无色至淡黄色液体，有刺激性气味。市场上 IPDI 产品为约 75% 的顺式异构体 (cis-IPDI) 和约 25% 的反式异构体 (trans-IPDI) 组成的混合物，CAS 编号为 4098-71-9。大鼠经皮急性毒性值 $LD_{50} = 1060 \text{ mg/kg}$ ，大鼠吸入急性毒性 $LC_{50} = 178 \text{ mg}/(\text{m}^3 \cdot 4\text{h})$ 。IPDI 主要应用于高档聚氨酯树脂，如耐光不变黄聚氨酯涂料，耐磨耐水解聚氨酯弹性体等。国内烟台万华聚氨酯股份有限公司已批量生产，国外主要生产厂家有德国 Evonik、Bayer 和瑞典 Perstorp 等。

(5) 多亚甲基多苯基异氰酸酯，简称 PAPI 或粗 MDI，分子式 $[C_6H_3(NCO)CH_2]_n$ ，是一种含有不同官能度的多亚甲基多苯基多异氰酸酯的混合物，CAS 编号为 9016-87-9，为浅黄色至褐色透明黏稠液体，有刺激性气味，高温时能自聚。通常官能度为 2 的单体 MDI 约占混合物总量的 40%~60% (其中大部分为 4,4'-MDI)，官能度为 3 的低聚体约占混合物总量的 30%~40%，其余为更高官能度的同系物。PAPI 是 MDI 下游产品的一种，广泛应用于硬泡、半硬泡、HR 泡沫、粘合剂、结构泡沫、整皮泡沫、浇注硬泡、喷涂泡沫、连续 PIR 板材等的使用中。

异氰酸酯是高活性的，可以与水、醇、伯胺、仲胺或其他具有活性氢的化合物发生反应，但异氰酸酯与不同活泼氢化合物的反应条件与速度各异。异氰酸酯类与水反应时，第一步加成反应生成不稳定的氨基甲酸，然后立即分解，放出二氧化碳，生成胺基化合物：



该胺基进一步和异氰酸酯生成取代脲类化合物，后者的反应速率甚至高于前者。

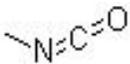
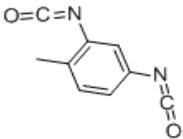
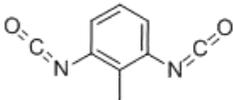
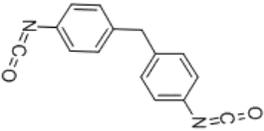
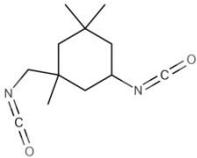
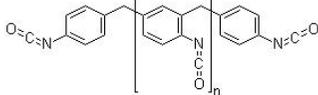


6 种常见异氰酸酯类的理化性质见表 1。

文献和市场报道的异氰酸酯类除表 1 中列出的 6 种之外，还有：六亚甲基二异氰酸酯，简称 HDI，分子式 $C_8H_{12}N_2O_2$ ，分子量 168.19，CAS 编号为 822-06-0，2022 年我国 HDI 产能约 18 万吨/年；二环己基甲烷二异氰酸酯，简称 HMDI、DMDI、氢化 MDI，分子式为 $C_{15}H_{22}N_2O_2$ ，分子量为 262.35，CAS 编号为 5124-30-1；萘二异氰酸酯，简称 NDI，分子式为 $C_{12}H_6N_2O_2$ ，分子量为 210.19，CAS 编号为 3173-72-6、25551-28-4 (泛指萘二异氰酸酯)，应用于汽车减震器件的生产中；对苯二异氰酸酯，简称 PPDI、p-PDI，分子式为 $C_8H_4N_2O_2$ ，分子量为 160.13，CAS 编号为 104-49-4；1,4-环己烷二异氰酸酯，简称 CHDI，分子式为 $C_8H_{10}N_2O_2$ ，分子量为 166.18，CAS 编号为 2556-36-7；苯二亚甲基二异氰酸酯，简称 XDI，分子式为 $C_{10}H_8N_2O_2$ ，分子量为 188.19，三种异构体分别为 o-XDI、m-XDI、p-XDI，CAS

编号分别为 25854-16-4、3634-83-1、1014-98-8；环己烷二亚甲基二异氰酸酯，简称 HXDI，分子式为 $C_{10}H_{14}N_2O_2$ ，分子量为 194.23，有 m-HXDI 和 p-HXD 两种异构体，CAS 编号分别为 38661-72-2、10347-54-3；三甲基-1, 6-六亚甲基二异氰酸酯，简称 TMHDI、TMDI、TMHM DI，分子式为 $C_{11}H_{18}N_2O_2$ ，分子量为 210.88；四甲基间苯二亚甲基二异氰酸酯，简称 TMXDI、m-TMXDI，分子式为 $C_{14}H_{16}N_2O_2$ ，分子量为 244.29；降冰片烷二异氰酸酯，简称 NBDI，分子式为 $C_{11}H_{14}N_2O_2$ ，分子量为 206.27，CAS 编号为 74091-64-8；二甲基联苯二异氰酸酯，简称 TODI，分子式为 $C_{16}H_{12}N_2O_2$ ，分子量为 264.28，CAS 编号为 91-97-4；甲基环己基二异氰酸酯，简称 HTDI，分子式为 $C_9H_{12}N_2O_2$ ，分子量为 180.2；二甲基二苯基甲烷二异氰酸酯，简称 DMMDI，分子式为 $C_{17}H_{14}N_2O_2$ ，分子量为 278.31，CAS 编号为 139-25-3。以上种类的异氰酸酯，属于特种异氰酸酯，除 HDI 外，市场应用很少；部分还处于实验室研发阶段，无工业化产品。

表 1 常见异氰酸酯类的理化性质

目标物名称	异氰酸甲酯	甲苯-2,4-二异氰酸酯	甲苯-2,6-二异氰酸酯	二苯基甲烷-4,4'-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
英文名称	Methyl isocyanate	Tolylene-2,4-diisocyanate	Toluene-2,6-diisocyanate	4,4'-Diphenylmethane diisocyanate	Isophorone diisocyanate	Polymethylene polyphenyl polyisocyanate
简称	MI	2,4-TDI	2,6-TDI	4,4'-MDI	IPDI	PAPI或粗MDI
CAS No.	624-83-9	584-84-9	91-08-7	101-68-8	4098-71-9	9016-87-9
分子式	C ₂ H ₃ NO	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂	[C ₆ H ₃ (NCO)CH ₂] _n
分子量	57.05	174.16	174.16	250.25	222.28	/
性状	易燃无色液体, 有刺激性气味	无色透明至淡黄色液体, 有刺激性气味	无色透明至淡黄色液体, 有刺激性气味	白色至淡黄色熔融固体, 加热时有刺激性臭味	无色至淡黄色液体, 有刺激性气味	浅黄色至褐色透明黏稠液体, 有刺激性气味
熔点	-45 °C	20 °C~22 °C	13 °C	38 °C~44 °C	-60 °C	/
沸点	39.1 °C	252 °C~254 °C	247 °C~249 °C	392 °C	310 °C	大于358 °C (DSC法)
蒸气压	46.39 KPa (20 °C)	4 Pa (25 °C)	2.78 Pa (25 °C)	约0.001Pa (20 °C)	0.04 Pa (20 °C)	小于0.001 Pa (25 °C)
密度	0.960 g/mL	1.225 g/mL	1.225 g/mL	1.19 g/mL	1.056 g/mL	/
结构式						

2.2 异氰酸酯类环境危害

异氰酸酯类物质在生产和使用过程中会缓慢挥发到空气中,对人体造成不同程度的危害^[3-9]。人体接触到的空气中异氰酸酯类的来源主要有两个:一是化学工业生产和使用中异氰酸酯类废气的无组织和有组织排放;二是生活中随处可见的各种聚氨酯产品,聚氨酯产品在高温或强烈光照下会持续释放低浓度的游离异氰酸酯。

异氰酸酯类具有杂基类双键,非常活泼,极易与其他含活泼氢原子的化合物反应。游离异氰酸酯的主要毒性作用是致敏和刺激作用。眼部接触后,会有疼痛、流泪、结膜充血等化学性结膜炎症状;呼吸道吸入后有咳嗽胸闷、气急、哮喘症状;皮肤接触后可发生红色丘疹、接触性和过敏性皮炎。长期反复接触会对身体产生慢性影响,还可能对生殖系统有危害,是诱导有机突变体的物质,可引发遗传变异。国际癌症研究会将其列为 2B 类的致癌物。

由于异氰酸酯类对人体和环境的危害较大,许多国家和地区规定了空气中异氰酸酯类的最高允许浓度。国际化学品安全规划署(IPCS)和欧共体(CEC)共同编制的化学品安全周知卡规定,TDI 在空气中的浓度限值为 0.036 mg/m³;澳大利亚、法国规定 TDI 最高容许暴露极限浓度为 0.2 mg/m³;美国国家职业安全防护学会(NIOSH)则更严格,规定工作场所每立方米空气中含有 TDI 极限为 35 μg、MDI 为 50 μg、HDI 为 35 μg、IPDI 为 45 μg、HMDI 为 55 μg。我国规定车间空气中 TDI 的最高允许浓度为 0.2 mg/m³,工作场所内 TWA(按每周 40 h 工作)极限为 MI 0.05 mg/m³、IPDI 0.05 mg/m³、TDI 0.1 mg/m³、MDI 0.05 mg/m³、PAPI 0.3 mg/m³,并将 TDI 列为对人体健康具有高度危害的物质。

因此,异氰酸酯类的废气排放会危害生态环境和人体健康,必须严格监测排放废气中异氰酸酯类的含量。

2.3 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2015 年我国颁布的《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)规定了异氰酸甲酯(MI)和甲苯二异氰酸酯(TDI)的排放限值,《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)规定了甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI)的排放限值。见表 2。

表 2 工业企业废气中异氰酸酯类的排放浓度限值

标准名称	排放浓度限值 (mg/m ³)				
	MI	TDI	MDI	IPDI	PAPI
《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)	0.5	1.0	/	/	/
《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)	/	1.0	1.0	1.0	1.0

目前,国内对于空气中异氰酸酯类测定的标准方法有《作业场所空气中二苯基甲烷二异氰酸酯的盐酸萘乙胺分光光度法》(WS/T 168-1999)、《工作场所空气有毒物质测定》第 132 部分(GBZ/T 300.132-2017)、《工作场所空气有毒物质测定》第 163 部分(GBZ/T 300.163-2018)、《工作场所空气有毒物质测定》第 164 部分(GBZ/T 300.164-2018),但适用范围均为工作场所空气和车间空气中异氰酸酯类的测定。

我国针对固定污染源废气中异氰酸酯类的监测方法还是空白,《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)和《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)中明确说明,异氰酸酯类排放限值待国家污染物监测方法标准发布后实施。因此,急需一种灵敏度高、重现性好、操作简便、易于推广的监测分析方法用来测定固定污染源废气中的异氰酸酯类,以满足我国生态环境保护工作的需要。

2.4 相关法律法规要求

《中华人民共和国环境保护法》第十七条规定“国家建立、健全环境监测制度。国务院环境保护主管部门制定监测规范,会同有关部门组织监测网络,统一规划国家环境质量监测站(点)的设置,建立监测数据共享机制,加强对环境监测的管理”;第三十二条规定“国家加强对大气、水、土壤等的保护,建立和完善相应的调查、监测、评估和修复制度”。

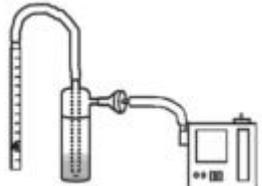
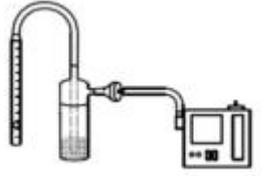
因此,为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》,防治生态环境污染,改善生态环境质量,规范固定污染源废气中异氰酸酯类的测定方法,有必要开展固定污染源废气中异氰酸酯类的液相色谱法标准制订。

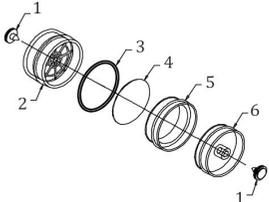
3 国内外相关分析方法研究

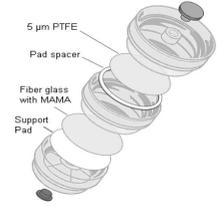
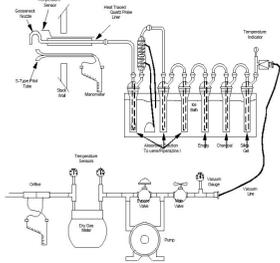
3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究

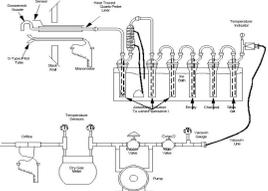
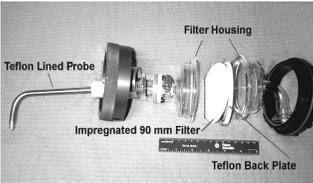
编制组通过检索美国环境保护署(EPA)、美国材料与实验协会(ASTM)、美国职业安全卫生研究所(NIOSH)、美国劳工部职业安全与卫生管理局(OSHA)、欧盟(EU)及国际标准化组织(ISO)等相关资料,发现空气中异氰酸酯类的测定多采用液相色谱法和液相色谱-质谱联用法,用衍生试剂将空气中的异氰酸酯类衍生为脲类化合物再进行测定。各方法主要技术内容对比见表3。

表 3 国外现有相关标准分析方法汇总

来源	方法名称	目标化合物	使用仪器	适用范围	采样方法	样品处理方法	检出限
美国劳工部职业安全与卫生管理局 (OSHA)	METHYL ISOCYANATE (MIC)-(Organic Method #54)	MI	液相色谱仪 (荧光和紫外可见检测器)	工作环境空气	涂渍有 1-(2-吡啶基) 哌嗪的 XAD-7 吸附管采样	衍生	采样体积为 15 L 定量限 4.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
国际标准化组织 (ISO)	Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry Part 1: Isocyanates using dibutylamine Derivatives (BS ISO 17734-1)	HDI、2,4-TDI、2,6-TDI、4,4'-MDI、NDI、IPDI、HMDI	液相色谱质谱仪	工作场所空气	 二正丁胺的甲苯溶液和浸渍二正丁胺的 13 mm 滤膜联合采样	衍生	脂肪族类的异氰酸酯 5 nmol/样品, 芳香族类异氰酸酯 0.2 nmol/样品; 采样体积为 15 L 时, TDI 检测限 0.02 ng/m^3 , HDI 为 0.6 ng/m^3 ; 采样体积 5 L 时, TDI 检测范围 0.001 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 200 \text{mg}/\text{m}^3$
	Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry- Part 2: Amines and aminoisocyanates using dibutylamine and ethyl chloroformate derivatives (ISO/DIS 17734-2)	2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、4,4'-亚甲基二苯二胺、1,6-六亚甲基二胺、4,4'-亚甲基二苯氨基异氰酸酯、2,4-甲苯氨基异氰酸酯、2,6-甲苯氨基异氰酸酯、1,6-六亚甲基氨基异氰酸酯	液相色谱质谱仪	工作场所空气	 二正丁胺的甲苯溶液和-浸渍二正丁胺的 13 mm 滤膜联合采样	衍生	/

来源	方法名称	目标化合物	使用仪器	适用范围	采样方法	样品处理方法	检出限
	Workplace atmospheres-Determination of total isocyanate groups in air using 1-(9-anthracenylmethyl)piperazine (MAP) reagent and liquid chromatography (ISO 17735)	HDI、2,4-TDI、2,6-TDI、MDI、IPDI、HMDI	液相色谱仪 (紫外和荧光检测器)	工作场所空气	根据空气中异氰酸酯的化学和物理性质选择不同的采样方式。采样方式有：吸收液为1-(2-甲氧基苯基)哌嗪溶液的冲击采样器；浸渍1-(2-甲氧基苯基)哌嗪的玻璃纤维滤膜；冲击采样器和玻璃纤维滤膜串联	衍生	以每个样品中每种异氰酸酯的摩尔数表示，测定范围约为 1×10^{-10} 到 2×10^{-7}
	Workplace atmospheres-Determination of toluene diisocyanate vapours using 1-(2-pyridyl) piperazine-coated glass fibre filters and analysis by high performance liquid chromatography with ultraviolet and fluorescence detectors (ISO 14382)	2,4-TDI、2,6-TDI	液相色谱仪 (紫外和荧光检测器)	工作场所空气	 1-(2-吡啶基)哌嗪浸渍的 37 mm 玻璃纤维滤膜	衍生	2,4-TDI 定量限为 0.039 μg 2,6-TDI 定量限为 0.034 μg
	Workplace air quality-Determination of total organic isocyanate groups in air using 1-(2-methoxyphenyl)piperazine and liquid chromatography (ISO 16702)	MI、丁基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、HDI、TDI、MDI、NDI、IPDI、HMDI	液相色谱仪	工作场所空气	异氰酸酯气体，使用1-(2-甲氧基苯基)哌嗪浸渍的 25 mm 玻璃纤维滤膜；空气中的颗粒和蒸汽的异氰酸酯混合物，推荐使用冲击采样器串联一个浸渍过的玻璃纤维滤膜采样，冲击采样器在前。	衍生	采样体积为15 L，对应于定性和定量检测限分别为0.07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

来源	方法名称	目标化合物	使用仪器	适用范围	采样方法	样品处理方法	检出限
	Workplace air quality-Determination of isocyanate in air using a double-filter sampling device and analysis by high pressure liquid chromatography (ISO 17736)	HDI、TDI、MDI、IPDI、HMDI	液相色谱仪	工作场所空气	 <p>聚四氟乙烯和9-(甲基氨基甲基)浸渍的37mm玻璃纤维滤膜串联的双滤膜采样</p>	衍生	采样体积为15L, TDI、MDI、IPDI、HMDI、HDI 测定范围为0.67 μg/m ³ ~140 μg/m ³
美国环境保护署(EPA)	METHOD 207 A Method for Measuring Isocyanates in Stationary Source Emissions	HDI、2,4-TDI、MI、MDI	液相色谱仪(紫外检测器)	固定源废气	 <p>1-(2-吡啶基)哌嗪的甲苯溶液冲击吸收采样</p>	衍生	采样体积为1m ³ , MI 检测限为228 ng/m ³ , 2,4-TDI 检测限为106 ng/m ³ , HDI 检测限为396ng/m ³ , MDI 检测限为112 ng/m ³
	Analysis of Isocyanates Liquid Chromatography Diode Array/MSD	HDI、IPDI、己二异氰酸酯缩二脲、聚六亚甲基二异氰酸酯、2,4-TDI、2,6-TDI、2,4'-MDI、4,4'-MDI	液相色谱仪(二极管阵列检测器和质谱检测器)	土壤、固体、过滤用的泡沫盒滤膜等	/	衍生	HDI 为 0.0060 μg/mL; IPDI 为 0.033 μg/mL; 2,4-TDI 为 0.003 μg/mL; 2,6-TDI 为 0.005 μg/mL; 4,4'-MDI 为 0.073 μg/mL

来源	方法名称	目标化合物	使用仪器	适用范围	采样方法	样品处理方法	检出限
	OTM-14 Method for Measuring Isocyanates in Stationary Source Emissions	HDI、2,4-TDI、MI、MDI	液相色谱仪 (紫外检测器)	固定源废气	 <p>1-(2-吡啶基)哌嗪的甲苯溶液冲击吸收采样</p>	衍生	/
	Conditional Test Method 036 Method for measurement of isocyanate compounds in stack emissions	HDI、IPDI、2,4-TDI、2,6-TDI、2,4'-MDI、4,4'-MDI	液相色谱仪 (紫外检测器)	固定源废气	 <p>1-(2-吡啶基)哌嗪浸渍的90 mm 玻璃纤维滤膜采样</p>	衍生	采样体积为 0.25 m ³ 时, IPDI 检测限为 0.27 μg/m ³ , HDI 为 0.043 μg/m ³ , 2,4-TDI 为 0.18 μg/m ³ , 2,6-TDI 为 0.036 μg/m ³ , MDI 为 0.64 μg/m ³ , 己二氰酸酯缩二脲为 0.48 μg/m ³ , 聚六亚甲基二异氰酸酯为 0.30 μg/m ³

OSHA Method 54 通过涂有 0.3 mg 1-(2-吡啶基)哌嗪的 XAD-7 吸附管进行样品采集, 推荐采样流速为 0.05 L/min, 采样体积为 15 L。在采样结束后, 样品经乙腈解吸, 用制备的 MI 衍生物绘制校准曲线, 用荧光或紫外检测器进行高效液相色谱分析。采样管采样前需冷藏保存, 当样品在 22℃ 下保存 18 d 时, 衍生物的回收率保持在 96.6% 以上。气袋加标样品在 22℃ 下储存 1 d 后进行分析, 平均回收率为 104%, 标准差为 3.2%。

EPA Method 207 用于生产过程固定污染源废气中异氰酸酯类化合物的测定, 采用六个冲击采样器等速采样, 前三个冲击采样器装有含 1,2-PP 衍生试剂的甲苯溶液; 第四个为空冲击采样器; 第五个冲击采样器装有活性炭, 用于去除甲苯蒸汽; 第六个冲击采样器装有硅胶干燥剂。指出方法最大的干扰可能来自 1-(2-吡啶基)哌嗪中的杂质, 样品应在采集后的 30 d 内提取浓缩, 样品分析前需在 4℃ 下冷藏保存, 提取后 30 d 内分析。用制备的异氰酸酯类化合物衍生物绘制校准曲线, MI 工作曲线范围为 1 µg/mL~80 µg/mL, TDI、HDI 和 MDI 工作曲线范围为 1 µg/mL~20 µg/mL。

Conditional Test Method 036 是 EPA 的污染源大气分析中心的分析方法, 该方法适用于烟囱排放物中气态和气溶胶态 TDI、IPDI、HDI 和 MDI 的采集分析, 采用 1-(2-吡啶基)哌嗪浸渍的 90 mm 玻璃纤维滤膜采样, 以 8 L/min~15 L/min 等速采样, 采集样品 250 L~350 L, 高效液相色谱法分析, 方法最大的潜在干扰来自衍生试剂中的杂质。

ISO 14382 适用于 TDI 蒸气的短期 (15 min) 和长期 (4 h) 采样分析, 通过浸渍有 2 mg 1-(2-吡啶基)哌嗪的玻璃纤维滤膜来采集空气样品, 采集的样品可在室温下避光保存 6 d, 如果 6 d 内没有分析, 样品需 -20℃ 冷冻保存。滤膜用二甲基亚砷和乙腈体积比为 1:9 的混合溶液提取, 振荡提取 15 min。用制备的 TDI 衍生物绘制校准曲线, 用荧光或紫外检测器进行高效液相色谱分析。

ISO 16702 适用于 15 L 样品体积下, 空气中含有异氰酸酯官能团的异氰酸酯单体和聚合物浓度范围为 0.1 µg/m³~140 µg/m³ 的测量。实验证明, MDI 在滤膜上可稳定保存 6 个月, 异氰酸酯预聚物可稳定保存 27 天。

ISO 17736 通过双层滤膜采集工作场所空气中的异氰酸酯, 第一层聚四氟乙烯滤膜采集气溶胶态, 第二层 9-(甲基氨基甲基)浸渍的 37 mm 玻璃纤维滤膜采集气态。采样后聚四氟乙烯滤膜立即用 5 mL 浓度为 0.1 mg/mL 的 1-2-甲氧基苯基哌嗪甲苯溶液衍生, 用制备的异氰酸酯类化合物衍生物绘制校准曲线, 低浓度样品荧光检测器定量分析, 高浓度样品用二极管阵列检测器定性、紫外检测器定量, 方法中 MDI 低聚物的定量采用所有组分峰面积加和的方式进行。

3.2 国内相关分析方法研究

目前, 我国没有针对固定污染源废气中异氰酸酯类测定的标准方法, 对于空气中异氰酸酯类测定的标准方法有《作业场所空气中二苯基甲烷二异氰酸酯的盐酸萘乙胺分光光度法》(WS/T 168-1999)、《工作场所空气有毒物质测定》第 132 部分 (GBZ/T 300.132-2017)、《工作场所空气有毒物质测定》第 163 部分 (GBZ/T 300.163-2018)、《工作场所空气有毒物质测定》第 164 部分 (GBZ/T 300.164-2018), 适用范围均为工作场所空气和车间空气, 目标化合物为 MDI、TDI、IPDI, 测定方法为分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法。

各方法主要技术内容对比见表 4。

表 4 国内现有相关标准分析方法汇总

方法名称	目标化合物	使用仪器	适用范围	采样方法	样品处理方法	检出限
《作业场所空气中二苯基甲烷二异氰酸酯的盐酸萘乙胺分光光度法》(WS/T 168-1999)	MDI	分光光度计	工作场所空气	冲击式吸收瓶	水解后重氮化	最低检出浓度 0.0011 mg/m ³ , 测定范围为 1.5 μg/mL~15 μg/mL
《工作场所空气有毒物质测定》第 132 部分: 甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯 (GBZ/T 300.132-2017)	TDI、MDI	气相色谱仪 (电子捕获检测器)	工作场所空气	装有酸溶液的冲击式吸收瓶	水解后衍生	TDI 为 0.0002 mg/m ³ , MDI 为 0.0008 mg/m ³ (45 L 样品)
	IPDI	高效液相色谱仪 (紫外检测器或二极管阵列检测器)		1-(2-吡啶基) 哌嗪浸渍的 37 mm 或 40 mm 玻璃纤维滤膜采样	衍生	以采集 15 L 空气样品计, 最低检出浓度为 0.0043 mg/m ³ , 最低定量浓度为 0.014 mg/m ³
《工作场所空气有毒物质测定》第 163 部分: 甲苯二异氰酸酯 (GBZ/T 300.163-2018)	TDI	高效液相色谱仪 (紫外检测器或二极管阵列检测器)	工作场所空气	1-(2-吡啶基) 哌嗪浸渍的 37 mm 或 40 mm 玻璃纤维滤膜采样	衍生	以采集 15 L 空气样品计, 最低检出浓度为 0.0008 mg/m ³ , 最低定量浓度为 0.0027 mg/m ³
《工作场所空气有毒物质测定》第 164 部分: 二苯基甲烷二异氰酸酯 (GBZ/T 300.164-2018)	MDI	高效液相色谱仪 (紫外检测器或二极管阵列检测器)	工作场所空气	1-(2-吡啶基) 哌嗪浸渍的 37 mm 或 40 mm 玻璃纤维滤膜采样	衍生	以采集 15 L 空气样品计, 最低检出浓度为 0.0009 mg/m ³ , 最低定量浓度为 0.0029 mg/m ³

3.3 文献资料研究

3.3.1 测定方法

根据国内外文献报道, 关于异氰酸酯类的测定方法研究主要为分光光度法^[10-11]、气相色谱法^[12-15]、气相色谱-质谱联用法^[16-18]、液相色谱法^[14,19-39]、液相色谱-质谱联用法^[38-45]等。每种方法均具有一定优势以及实际应用性。

(1) 分光光度法

分光光度法测定异氰酸酯类常见的为盐酸萘乙二胺分光光度法。虽然分光光度法操作简单, 价格低廉, 成本较低, 但分光光度法局限因素较多, 因异氰酸酯类的不完全水解特性会导致显色体系不稳定, 使测定结果与实际出入较大。分光光度法在分析异氰酸酯类时不能区分不同种类的异氰酸酯, 仅可测定异氰酸酯类的总含量, 实际应用性不强。并且分光光度法检出限较高, 对于痕量物质的测定达不到分析所要求的灵敏度。另外, 有很多物质会干扰显

色反应造成测定结果不准确,如易受芳香伯胺和脂肪胺的干扰,故分光光度法测定异氰酸酯类目前已经较少采用。

(2) 气相色谱法

由于气相色谱仪的普及率很高,国内很多采用气相色谱法进行异氰酸酯类的分析测定研究。初期采用氢火焰离子化检测器(FID)进行分析,但灵敏性较差,很难满足分析需要。后采用电子捕获检测器(ECD)对空气中异氰酸酯类衍生化后分析,大大提高了灵敏度。据文献报道主要使用氟代酸酐类试剂,如七氟丁酸酐、五氟丁酸酐以及三氟丁酸酐,在冲击式吸收瓶中加入甲苯、五氟苄醇和三乙胺采集空气中的甲苯二异氰酸酯,用毛细管柱分离,ECD检测器测定,该方法使用了易挥发、毒性较大的甲苯等有机溶剂采样。有文献报道采用基于反应的顶空-气相色谱法测定有机中间体中异氰酸酯基,该方法采用电导检测器(ECD)测量由有机中间体中的异氰酸酯基团与水反应形成的 CO_2 ,方法简单、有效,但仅适用于测定异氰酸酯基团,不能单独测定各异氰酸酯类的含量^[15]。还有采用气相色谱-热离子检测器(GC-TSD)定量测定挥发性异氰酸酯衍生物的文献,但应用范围有一定局限性。

总之,气相色谱法需将异氰酸酯类气化才能进行测定,不能气化的目标化合物则无法测定,不适用于测定半挥发或不挥发的异氰酸酯类,且气化时较高的温度会导致异氰酸酯类发生降解,直接影响测定结果的准确性。另外,由于空气中异氰酸酯类浓度低,气相色谱法操作步骤多,使得测定结果出现较大波动。

(3) 气相色谱-质谱联用法

采用气相色谱-质谱法(GC-MS)测定异氰酸酯类,与气相色谱法相比具有定性好、灵敏度高的特点,但存在与气相色谱法同样的缺点,且质谱价格较昂贵,不易普及。

(4) 液相色谱法

国内外研究多集中于液相色谱法(LC),采用紫外检测器(UV)、荧光检测器(FD)或电化学检测器(ED)对异氰酸酯类进行测定。由于异氰酸酯类容易和水、醇等发生反应,所以使用液相色谱法测定时需要将异氰酸酯类衍生化为稳定的衍生物进行测定。荧光检测器灵敏度和选择性均高于紫外检测器,但只能测定具有荧光基团的物质,所以需要使用衍生试剂与异氰酸酯类反应生成具有荧光基团的衍生物。Karlsson D^[39]等报道了使用紫外检测器或电化学检测器测定空气中痕量甲苯二异氰酸酯、氨基异氰酸酯和二胺的空气混合物,电化学检测器很灵敏,但普及率不高,不是通用型检测器。目前空气中异氰酸酯类的研究大多采用紫外检测器。

(5) 液相色谱-质谱联用法

液相色谱-质谱联用法灵敏度高,可以准确对不同的异氰酸酯类进行定性和定量测定。Karlsson Daniel等^[41]使用液相色谱-飞行时间质谱(LC-TOFMS)和液相色谱-化学发光氮检测器(LC-CLND)测定聚氨酯在热降解期间产生的异氰酸酯气溶胶,通过LC-MS进行定量,异氰酸酯类的仪器检测限为3 fmol~70 fmol。Bettina Seiwert等^[39]采用液相色谱-质谱联用法(LC-MS)测定聚氨酯(PUR)泡沫热降解后的空气分析,适合于分析羧酸氯化物和异硫氰酸酯。Dahlin Jakob等^[40]采用液相色谱-质谱联用法测定空气中异氰酸酯和二正丁胺反应后的脲衍生物。Vangronsveld Erik等^[42]开发了一种液相色谱-离子阱质谱方法,用于空气中异氰酸酯类的定性和定量测定,使用装备有电喷雾(ESI)离子源的液相色谱-离子阱质谱系统分

析提取物，该方法具有高线性、特异性、准确性和精确性等优点。

3.3.2 采样方法

在固定污染源废气中，异氰酸酯类在气相和颗粒中都有存在，因此采样时，宜根据实际需要，选择合适的采集方法。根据吸附剂存在形态的不同，采样方法分为液体（溶剂）吸收法和固体吸附法。

（1）液体吸收法

液体吸收法^[14,19-20,38,40-41]通常选用某种吸收液吸收，可用于采集气态或蒸气态的异氰酸酯类物质，也可采集部分与其共存的气溶胶，操作简单方便。实际操作中主要有两种方式：

① 经吸收液吸收后，再进行衍生

《作业场所空气中二苯基甲烷二异氰酸酯的盐酸萘乙胺分光光度法》（WS/T 168-1999）用装有吸收液的吸收管采集一定量气体后，将吸收液采集的目标物衍生化后进行测定。《工作场所空气有毒物质测定第 132 部分：甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯》（GBZ/T 300.132-2017）用装有吸收液的冲击式吸收瓶采集，水解、萃取、衍生后测定。

② 吸收和衍生化同时进行

将吸收液和衍生化试剂同时装入冲击式采样管中，吸收和衍生化同时进行，该方法采样简便，反应快速、稳定，精密度和正确度较高，具有推广应用价值。文献报道有将装有吸收液的两个吸收瓶串联测定空气中的异氰酸酯类，吸收和衍生同时进行，操作简单，但采样速率、目标物的存在状态会影响测定结果。EPA 207 采用六个冲击采样器，前三个冲击采样器装有含 1,2-PP 衍生试剂的甲苯溶液；第四个为空冲击采样器；第五个冲击采样器装有活性炭，用于去除甲苯蒸汽；第六个冲击采样器装有硅胶干燥剂。

（2）固体吸附法

固体吸附法^[21-22,27,37,42,46-48]常用的吸附剂有颗粒状吸附剂、纤维状滤料等。不同吸附剂对空气和废气中异氰酸酯类物质的吸附效率不同，因此，吸附剂的选择十分重要。一般要求吸附剂具有收集效率高，吸附容量大，在采样、贮存及提取过程中化学性质稳定，空白值低，回收率高等特点。常使用的吸附剂有玻璃（石英）纤维滤膜、活性炭、硅胶等。玻璃纤维滤膜能耐 400~500 ℃ 的高温，通过加热去除滤膜上存在的有机杂质，可减少采集和分析的干扰，并且具有通气阻力小，采样效率高，能用有机溶剂浸泡的方法来提取被测物质等特点，因此被广泛采用。

3.3.3 衍生化前处理方法

文献报道液相色谱法分析空气中异氰酸酯类主要采用甲醇、乙醇、二正丁胺（DBA）、乙酸、色胺、磷酸、9-（甲基氨基甲基）蒽（MAMA）、1-（2-吡啶基）哌嗪（1,2-PP）、1-（2-甲氧基苯基）哌嗪（MP）等作为衍生化试剂。

（1）姚洁等^[26]用甲醇做衍生试剂，把 4,4'-MDI 衍生成 4,4'-二苯甲烷二氨基甲酸甲酯（MDC），通过高效液相色谱分析 MDC 的含量来计算 MDI 的含量。

（2）贺春梅等^[31]取一定量 MDI 标准样品，按 MDI 与乙醇为 1:30 的比例加入烧瓶中，衍生后得到 MDI 衍生物，实现了 MDI 及中间产物的测定。

(3) 杨静等^[29]利用 DBA 进行柱前衍生同时测定食品接触材料中 5 种异氰酸酯的迁移物。Karlsson D^[38]、Dahlin Jakob^[40]和 Karlsson Daniel^[41]等用 DBA 的甲苯溶液作为吸收液,采集空气中的异氰酸酯类。

(4) 向仲朝等^[19,20]采用乙酸为衍生化试剂,高效液相色谱法测定空气中 TDI 异构体的含量。

(5) 温忆敏等^[23]采用冲击式采样管,色胺/二甲基亚砷吸收液采样并衍生,高效液相色谱测定工作场所空气中 HDI 衍生物浓度。

(6) 张先蕊等^[24]用装有 5.0 mL 体积分数为 10.0%磷酸溶液的冲击式吸收管采集工作场所空气中 TDI。

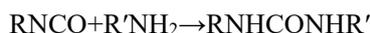
(7) 赵田甜^[30]和王成云等^[43]用 MAMA 作为衍生试剂,建立了合成革中 6 种异氰酸酯含量的高效液相色谱/荧光检测方法。

(8) 李婷婷等^[21]用浸渍了 1-2PP 的玻璃纤维滤纸采集工作场所空气中 HDI 和 IPDI。王翔等^[22]用 1-2PP 浸渍滤纸上采集空气中甲苯二异氰酸酯。麦剑平等^[25]以 1-2PP 溶液作为吸收液采集空气中的 HDI。吴健等^[27]通过涂有 1-2PP 的玻璃纤维滤纸采集空气中游离 HDI 样品。栾杨等^[28]发现 1,2-PP 与 4,4'-MDI 反应后产生衍生物的吡啶环在低波长区,用 HPLC-UV (紫外)检测时,吸收值较 MP 生成的衍生物高 2~3 倍,1,2-PP 适合作为衍生试剂用于测定车间空气中 4,4'-MDI。

(9) Mattsson Christian^[37]和 Vangronsveld Erik 等^[42]通过浸渍有 MP 的过滤器采集空气中的异氰酸酯类。

(10) 现有标准中,主要采用 DBA、MAMA、1,2-PP、MP 作为衍生化试剂。

经对比,以上几种衍生化试剂使用的范围不同,各有优缺点。总体来看,使用含胺基的化合物与异氰酸酯类进行衍生反应的文献较多,胺基与异氰酸酯类的反应活性较其他一般活性氢化合物高,其碱性越强的胺基化合物与异氰酸酯类的反应能力越强。胺基化合物和异氰酸酯类反应生成脲类化合物,反应式为:



3.4 与本标准之间的关系

现有的标准方法中,针对固定污染源废气中异氰酸酯类的测定方法有 EPA 207、EPA 036 和 OTM 14, EPA 207 和 OTM 14 的采样方法为液体吸收法, EPA 036 采样方法为浸渍试剂滤料法。编制组从衍生试剂的选择入手,比较了文献常用衍生试剂对异氰酸酯的衍生效果,确定 1,2-PP 为异氰酸酯类衍生反应试剂,试剂的选择与 EPA 207 一致。在标准溶液的配制上,依据 ISO 14382,对文献报道的三种方法进行了研究,优化了相关条件,建立了“通过异氰酸酯和 1,2-PP 溶液衍生反应制备标准溶液”的方法。

本标准的采样方法与现有的相关标准方法基本相同,MI 的采样采用液体吸收法,试剂选择乙腈和二甲基亚砷的混合溶剂,相比于 EPA 207 和 OTM 14 的甲苯溶剂,优化了试剂;其他异氰酸酯类的采集方法相比于 EPA 036 采用浸渍玻璃纤维滤筒的方式,仪器设备更加贴合中国实际。

本标准液相色谱仪器条件部分参照 EPA 207,并根据目标物的不同增加了苯基柱作为色

谱柱，适用于IPDI、MDI和PAPI的分离。本标准采用常用的HPLC/UV方法，简化了操作步骤，更具有可操作性、实用性。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）、《标准化工作导则》（GB/T 1.1-2020）、《标准编写规则第4部分：化学分析方法》（GB/T 20001.4-2001）及HJ 168的要求，参考国内外已使用的较成熟的同类标准及文献。标准制修订的基本原则如下：

（1）方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境保护工作的要求。即满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）和《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）中异氰酸酯类污染物的排放监测需要。

（2）方法准确可靠，各项特性指标满足要求。通过对样品的保存方法、色谱分离条件、方法精密度和正确度的系统研究，以及对实际样品加标进行方法验证，确保方法准确可靠。

（3）方法操作步骤常规，使用的试剂材料和仪器设备常见，使用不同类型的仪器进行验证，广泛征求、采纳使用者的意见，使方法具有普遍适用性，适合我国国情，可操作性强，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

本标准制订依据HJ 168的要求严格执行。首先对国内外的标准和分析方法进行调研，分析标准建立的可行性，然后将通过一系列实验建立完善的样品采集、样品保存、前处理、仪器分析条件等，考察干扰情况，完成特性指标参数优化及质量保证和质量控制等内容，并组织进行方法验证。技术路线见图1。

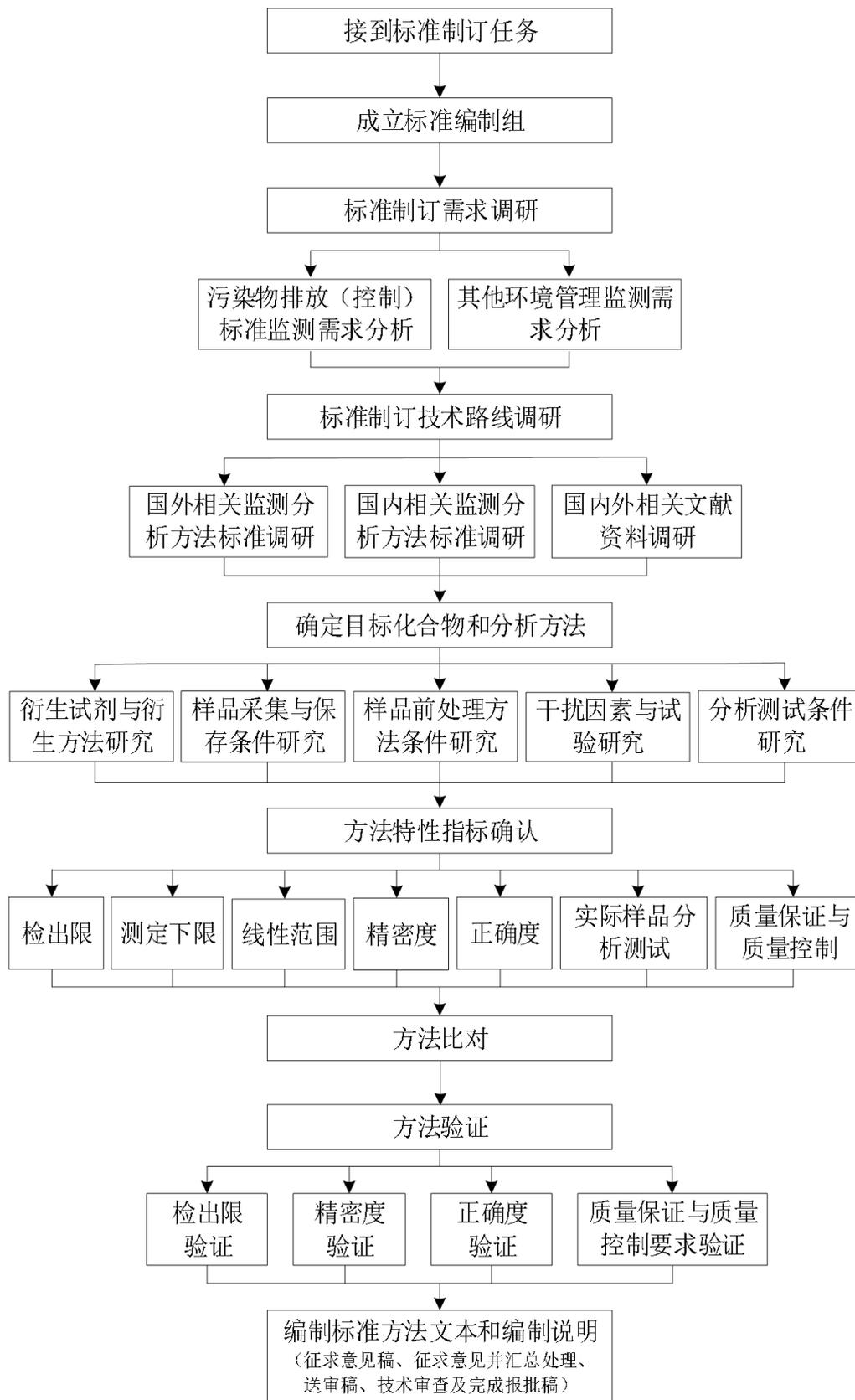


图 1 标准制订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

2017年2月,原环境保护部环境监测司在北京组织召开了开题论证会,论证会提出标准适用测定的异氰酸酯类,要配套和满足我国《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)和《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)的实施。

《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)中涉及两种异氰酸酯类,MI的排放限值为 0.5 mg/m^3 ,TDI的排放限值为 1.0 mg/m^3 ;《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)中涉及四种异氰酸酯类,TDI的排放限值为 1.0 mg/m^3 ,MDI的排放限值为 1.0 mg/m^3 ,IPDI的排放限值为 1.0 mg/m^3 ,PAPI的排放限值为 1.0 mg/m^3 。两个排放标准中共涉及五种异氰酸酯类,TDI在两个标准中均有涉及,排放限值均为 1.0 mg/m^3 。

由异氰酸酯类的简介可知,TDI、IPDI、MDI和PAPI的组成复杂,编制组根据我国工业生产和使用的现状,对目标物进行了确定:

(1)TDI有2,6-TDI、2,4-TDI、3,4-TDI、3,5-TDI等同分异构体,工业应用品为2,4-TDI和2,6-TDI,编制组选择使用2,4-TDI和2,6-TDI标准品分别进行方法研究。

(2)IPDI有cis-IPDI和trans-IPDI两种异构体,工业应用品为二者的混合物,且目前市场上无单独的标准物质,编制组选择IPDI混合物进行方法研究。

(3)MDI有4,4'-MDI、2,4'-MDI、2,2'-MDI等异构体,工业应用品为4,4'-MDI和2,4'-MDI,市场上可购置4,4'-MDI标准物质。编制组使用4,4'-MDI标准品进行方法研究,使用MDI-50确定2,4'-MDI的色谱条件。

(4)PAPI是一种含有不同官能度的多亚甲基多苯基多异氰酸酯的混合物。通常MDI占混合物总量的50%左右(其中大部分为4,4'-MDI),其余均是官能度为3~6的低聚异氰酸酯。编制组使用工业品PAPI进行方法研究,以特征组分进行定量分析。

本标准拟建立适用于测定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)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI)液相色谱法。本方法的测定下限不应高于GB 31571-2015和GB 31572-2015规定的排放限值。

5.2 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、MDI、IPDI、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,用配备紫外检测器的液相色谱仪分离检测。以保留时间定性,外标法定量。

5.3 主要技术内容

主要技术内容包括:采样方式、衍生方法的选择、样品采集和保存条件的研究、样品前处理方法研究、液相色谱分析条件研究,以及对方法的正确度和检出限进行验证等。

本方法的技术难点是选择衍生试剂和控制衍生反应条件,从而得到稳定的异氰酸酯类衍

生物。因为异氰酸酯类遇水、醇类、胺类化合物等即可发生反应。因此，寻找合适的衍生试剂和异氰酸酯类准确、快速反应形成稳定的衍生物至关重要；而衍生反应的发生受到诸多条件的影响，如何规避干扰及防止副反应的发生也是本标准需要解决的问题。

5.4 试剂和材料

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

5.4.1 乙腈 (C_2H_3N)：色谱纯，过 5A 分子筛脱水。

5.4.2 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：色谱纯，过 5A 分子筛脱水。

5.4.3 二甲基亚砜 (C_2H_6OS)：色谱纯，过 5A 分子筛脱水。

二甲基亚砜可以增加异氰酸酯类衍生物的溶解度，但分析纯二甲基亚砜在本方法色谱条件下，存在干扰组分，影响定量分析，见图 2 和图 3。

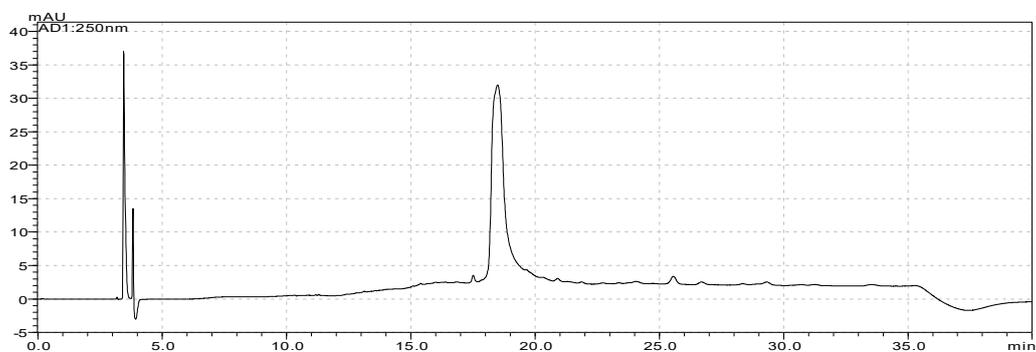


图 2 二甲基亚砜（分析纯）试剂空白色谱图

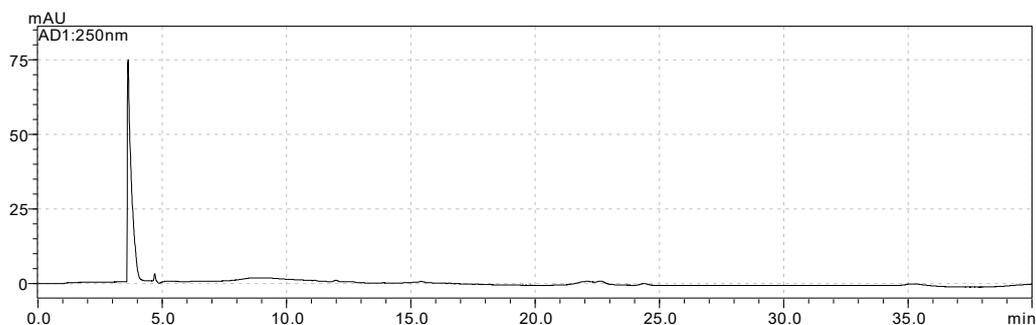


图 3 二甲基亚砜（色谱纯）试剂空白色谱图

5.4.4 丙酮 (C_3H_6O)：色谱纯，过 5A 分子筛脱水。

5.4.5 1-(2-吡啶基)哌嗪, 1,2-PP)：w ($C_9H_{13}N_3$) $\geq 99\%$ 。

异氰酸酯类不稳定，遇含水、醇类化合物、胺类化合物等即可发生反应，反应产物与化合物活泼氢的数量及两者的摩尔比有关。在衍生试剂过量的情况下，反应产物较为稳定。实验取 1 mL 浓度为 1 mg/mL 的异氰酸酯溶液移入 10 mL 容量瓶中，分别用文献报道 (3.2.3) 较多的甲醇、乙醇、10%乙酸溶液，以及 1 mg/mL 的 DBA、MAMA、MP、1,2-PP 分别定容至刻度，混匀后反应过夜。图 4~图 10 为不同衍生试剂与同浓度异氰酸酯类反应后的色谱图。

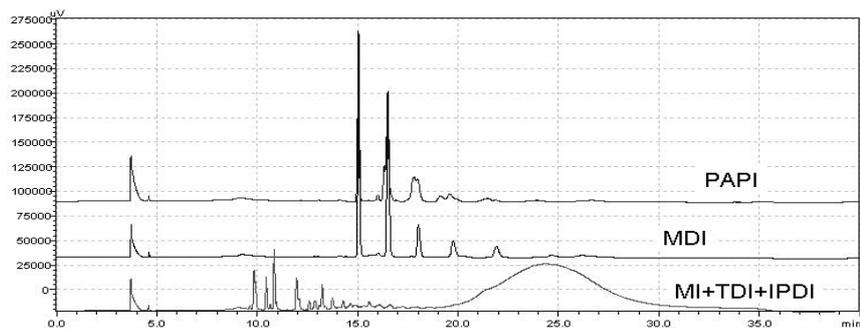


图 4 甲醇与异氰酸酯类反应后的色谱图

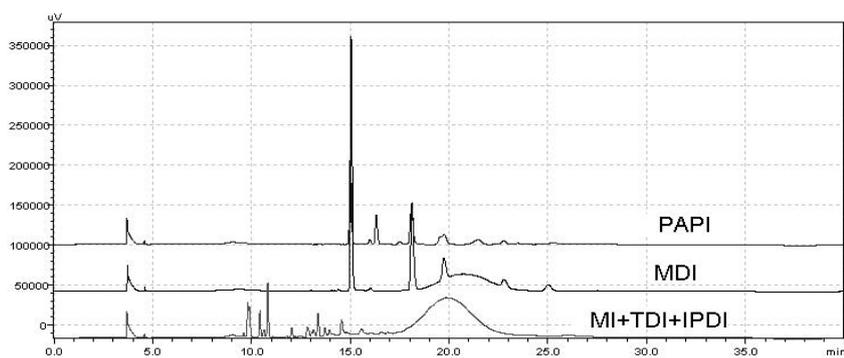


图 5 乙醇与异氰酸酯类反应后的色谱图

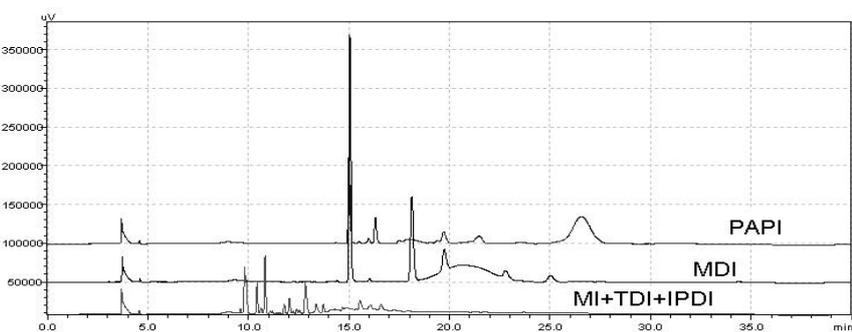


图 6 乙酸与异氰酸酯类反应后的色谱图

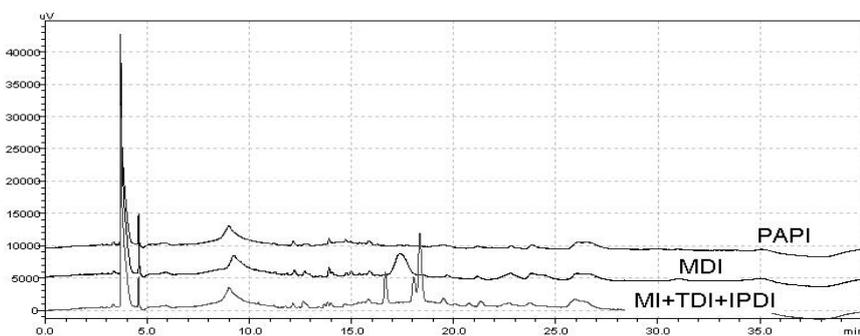


图 7 DBA 与异氰酸酯类反应后的色谱图

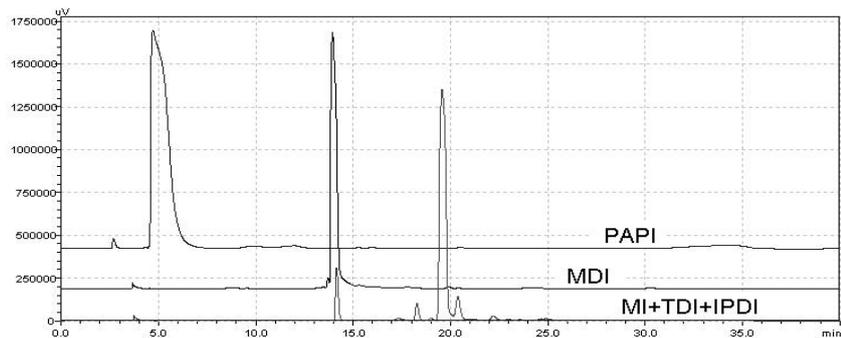


图 8 MAMA 与异氰酸酯类反应后的色谱图

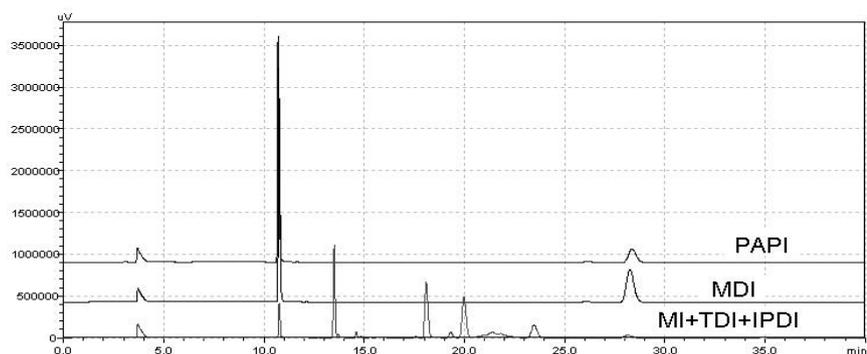


图 9 MP 与异氰酸酯类反应后的色谱图

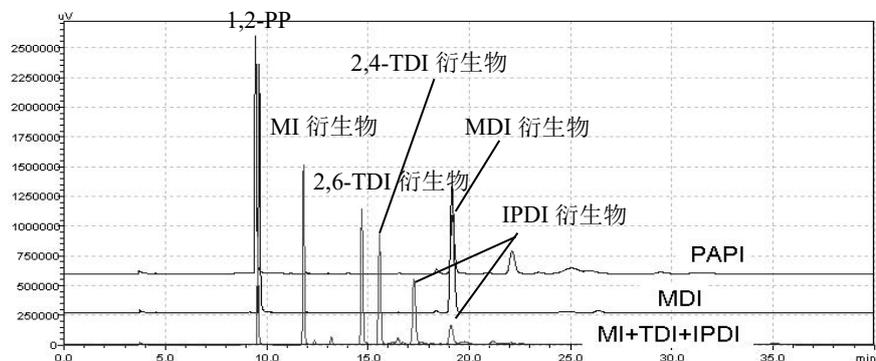


图 10 1,2-PP 与异氰酸酯类反应后的色谱图

由图 4、图 5 和图 6 可知，甲醇、乙醇和乙酸作为衍生试剂反应的副产物较多，且衍生物无紫外吸收或紫外吸收很弱，因此不适用于本方法。

由图 7 可知，DBA 与异氰酸酯类反应后，未发现明显的紫外吸收色谱峰。因为 ISO17734-1 和 ISO17734-2 采用质谱检测器或对含氮元素有高灵敏度的化学发光氮检测器来测定 DBA 和异氰酸酯类衍生反应产物。因此 DBA 不适用于本方法。

由图 8、图 9 和图 10 可知，使用 MAMA、MP 和 1,2-PP 作为衍生试剂时，色谱图中有明显紫外吸收色谱峰。MAMA 作为衍生试剂时，由于其结构本身的蒽环紫外吸收很强，常被用作高灵敏度测定试剂来测定空气中异氰酸酯类，但 MAMA 价格比较昂贵，不易作为衍生试剂来推广使用。MP 和 1,2-PP 作为衍生试剂与异氰酸酯类反应后产物的紫外色谱图，峰

形尖锐，分离度良好。实验比较了 MP 和 1,2-PP 与 6 种异氰酸酯类反应后产物的峰面积。在衍生试剂过量的情况下，1,2-PP 衍生反应后的产物峰面积明显大于 MP，见表 5。

表 5 MP 和 1,2-PP 与 6 种异氰酸酯类反应后产物的峰面积对比

衍生试剂	MI 衍生物峰面积	2,6-TDI 衍生物峰面积	2,4-TDI 衍生物峰面积	cis-IPDI 衍生物峰面积	trans-IPDI 衍生物峰面积	4,4'-MDI 衍生物峰面积	PAPI 中官能度为 3 的特征物衍生物峰面积
1,2-PP	8609286	7883116	7022320	5629537	2180624	14040681	3390827
MP	6415481	7394270	6705261	3210554	934174	10424871	2215784

文献报道的衍生试剂还有 1-(9-蒎甲基)哌嗪 (MAP)，由于 MAP 需要用 9-氯甲基蒎和无水哌嗪合成，市场上很难购置到 MAP 纯物质，不易作为衍生试剂来推广使用。因此，编制组选择 1,2-PP 作为本标准的衍生试剂。

编制组在实验过程中发现，不同厂家生产的 1,2-PP 杂质含量区别较大，会干扰异氰酸酯类的定量。表 6 为用不同厂家生产的 1,2-PP 配制成 1 mg/mL 的衍生试剂溶液，按照相同的液相色谱条件测定，用面积百分比法进行定量的结果。不同纯度的产品在相同色谱条件下分析，杂质含量差别较大，应优选纯度高的 1,2-PP。

表 6 不同厂家 1,2-PP 纯度测定结果

编号	厂家标签纯度 (%)	测定结果 (%)
1#	99	97.7
2#	98	97.3
3#	97	86.0
4#	97	88.3

编制组进一步对比了不同厂家生产的高纯度 1,2-PP 及同一厂家产品长时间使用后的 1,2-PP 对实验的影响。厂家 1# 产品外观为无色透明液体 (标签纯度 99%)，厂家 2# 产品为浅黄色透明液体 (标签纯度 98%)。相同的液相色谱条件的色谱图对比见图 11。由图可知，厂家 2# 产品色谱图中出现较多杂质峰且峰面积较大，厂家 1# 产品开瓶使用两个月的色谱图中的杂质峰变大。经检查发现，厂家 1# 产品在开瓶使用两个月后，瓶口出现白色物质，为 1,2-PP 与空气反应后的产物，杂质为白色反应物掉入瓶内所致。因此，为减少衍生试剂 1,2-PP 中杂质的干扰，本方法规定衍生试剂 1,2-PP 的纯度要大于等于 99%。

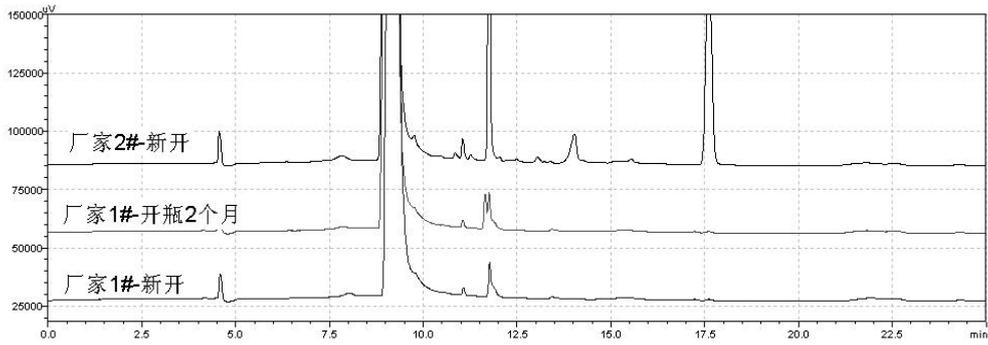


图 11 不同 1,2-PP 色谱图对比

- 5.4.6 乙酸铵： $w(\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2) \geq 98\%$ ，分析纯。
- 5.4.7 甲酸： $w(\text{CH}_2\text{O}_2) \geq 98\%$ ，色谱纯。
- 5.4.8 乙酸： $w(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) \geq 99\%$ ，分析纯。
- 5.4.9 氨水： $\rho(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.91 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 5.4.10 样品提取液：量取 1 mL 二甲基亚砜（5.4.3）与 9 mL 乙腈（5.1）混合。
- 5.4.11 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（5.4.5），用二甲基亚砜（5.4.3）和乙腈体积比为 3:7 的混合溶液稀释定容至 1000 mL，摇匀，贮于棕色玻璃容器中，4 °C 下密封冷藏。用二甲基亚砜和乙腈体积比为 1:9 的混合溶液配制异氰酸酯类衍生物标准贮备液时，PAPI 和 MDI 会呈现乳白色，样品未充分反应溶解。因此选用二甲基亚砜和乙腈体积比为 3:7 的混合溶液来配制衍生试剂溶液。

图 12 为 1.0 g/L 衍生试剂溶液（5.4.11）在不同时间下进样 10 μL 的峰面积统计结果。

图 13 为 1.0 g/L 衍生试剂溶液（5.4.11）刚配制后与存放 74 d 后的色谱图对比。

由图 12 和图 13 可知：在 74 d 内峰面积基本稳定，仅在一定范围内波动；1.0 g/L 的 1-(2-吡啶基)哌嗪乙腈溶液存放 74 d 后，未出现明显的杂质峰，液相色谱仪自动进样器的进样重复性误差是造成峰面积波动的主要原因。因此，配制的衍生试剂溶液，贮于棕色玻璃容器中，4 °C 下密封冷藏，至少可保存 2 个月。

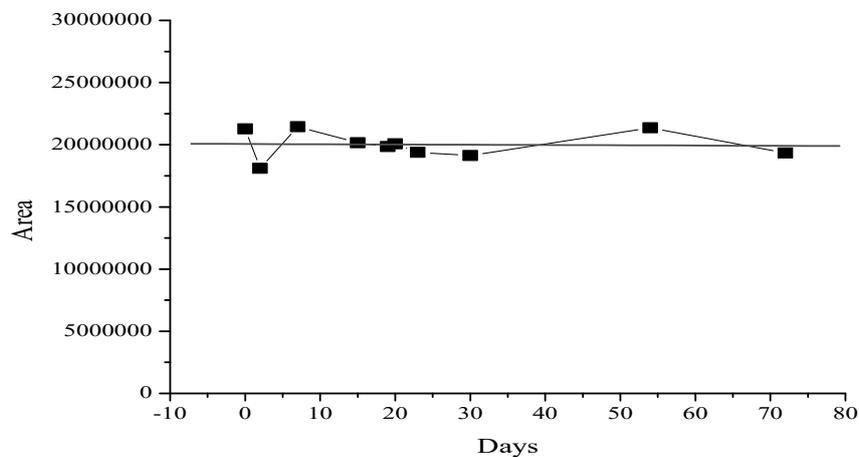


图 12 衍生试剂溶液存放时间对比

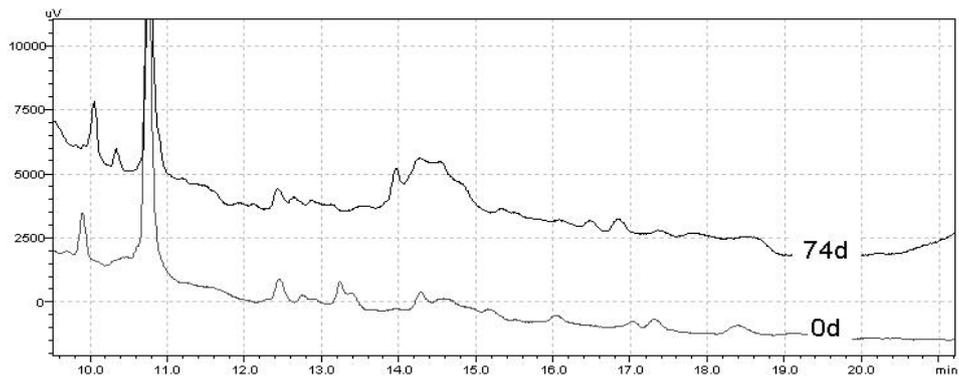


图 13 衍生试剂溶液不同存放时间下的色谱图对比

5.4.12 固相萃取柱淋洗液：量取 2 mL 甲酸（5.4.7）与 98 mL 水混合，临用现配。

5.4.13 固相萃取柱洗脱液：量取 5 mL 氨水（5.4.9），与 9.5 mL 二甲基亚砜（5.4.3）和 85.5 mL 乙腈（5.4.1）混合，临用现配。

5.4.14 异氰酸酯类标准溶液： $\rho=1000$ mg/L。

使用异氰酸酯类纯物质配制，准确称取 $w \geq 98\%$ 的 MI（CAS 管理号 624-83-9）、2,4-TDI（CAS 管理号 584-84-9）、2,6-TDI（CAS 管理号 91-08-7）和 IPDI（顺式和反式异构体混合物，CAS 管理号 4098-71-9）各 0.10 g（精确至 ± 0.01 g），用乙腈（5.4.1）稀释定容至 100 mL；准确称取 $w \geq 98\%$ 的 4,4'-MDI（CAS 管理号 101-68-8）0.10 g（精确至 ± 0.01 g），用乙腈（5.4.1）稀释定容至 100 mL；准确称取 PAPI（CAS 管理号 9016-87-9）0.10 g（精确至 ± 0.01 g），用乙腈（5.4.1）稀释定容至 100 mL。临用现配。异氰酸酯类应避免与醇类、胺类等容易反应的物质混合存放。亦可购买市售有证标准物质，其保存条件参照产品说明。

将配制好的异氰酸酯类标准混合溶液分装成 12 份于棕色玻璃容器中，4 °C 下密封冷藏，在不同时间下分别取 1 mL 与衍生试剂进行反应，测得浓度与保存时间 0 天浓度的比值见图 14。

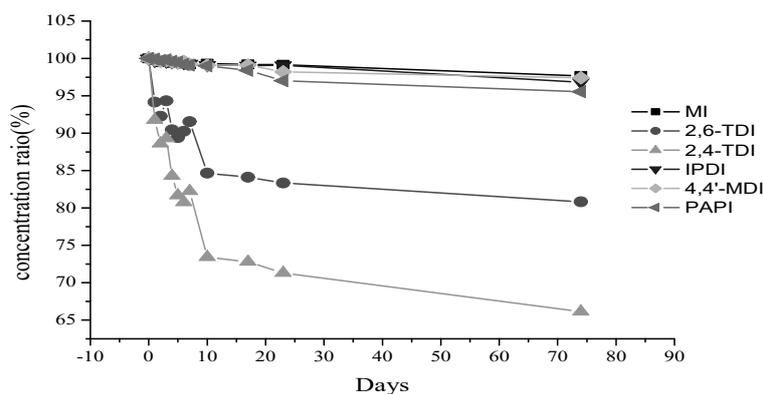


图 14 异氰酸酯类标准溶液的存放时间

由图可知，6 种异氰酸酯类随着存放时间的延长，浓度均有所下降；其中 2,4-TDI 下降最快，7 d 后下降了约 20%；2,6-TDI 存放 7 d 后，下降了约 10%；其他 4 种异氰酸酯存放

17 d 后，下降了约 1%。因此，异氰酸酯类标准溶液应在使用前配制。

5.4.15 异氰酸酯类生物标准贮备液： $\rho=100.0\text{ mg/L}$ 。

移取 5.0 mL 异氰酸酯类标准溶液（5.4.14），用衍生试剂溶液（5.4.11）稀释定容至 50 mL，贮于棕色玻璃容器中，4 °C 下密封冷藏。或直接购买市售有证异氰酸酯类生物标准贮备液，按证书要求保存。

分别在第 0 d、30 d、60 d、90 d 时对异氰酸酯类生物标准贮备液进行测定，测定浓度与第 0 d 浓度的百分比见图 15。结果表明，6 种异氰酸酯类生物标准混合贮备液，贮于棕色玻璃容器中，4 °C 下密封冷藏，至少能稳定存放 90 d。

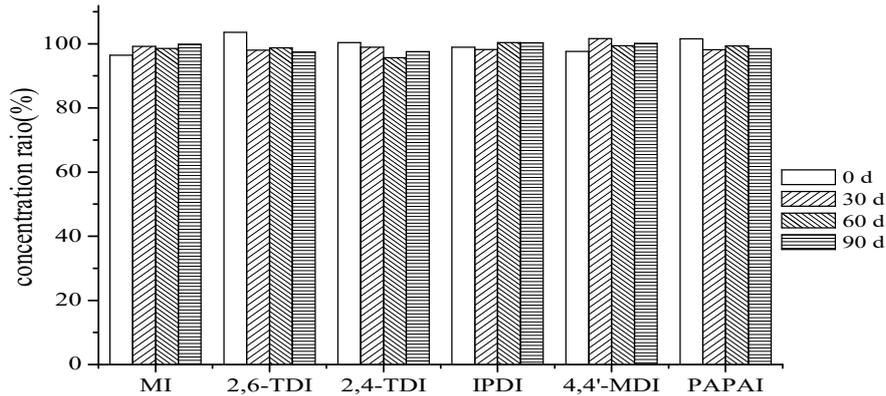


图 15 异氰酸酯类生物标准贮备液的存放时间

5.4.16 异氰酸酯类生物标准使用液： $\rho=20.0\text{ mg/L}$ 。

移取 10.00 mL 异氰酸酯类生物标准贮备液（5.4.15），用乙腈（5.4.1）稀释定容至 50 mL，贮于棕色玻璃容器中，4 °C 下密封冷藏。

分别在第 0 d、30 d、60 d、90 d 时对异氰酸酯类生物标准使用液进行测定，测定浓度与第 0 d 浓度的百分比见图 16。结果表明，6 种异氰酸酯类生物标准使用液，贮于棕色玻璃容器中，4 °C 下密封冷藏，至少能稳定存放 90 d。

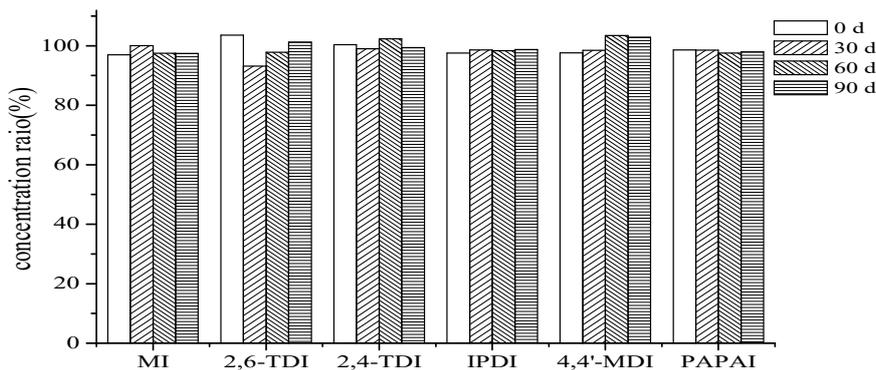


图 16 异氰酸酯类生物标准使用液的存放时间

5.4.17 浸渍溶液： $\rho(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3)=20.0\text{ g/L}$ ，用于浸渍采样滤筒。

准确称取 2.00 g（精确至 $\pm 0.01\text{ g}$ ）1,2-PP（5.4.5）溶于二氯甲烷（5.4.2）中，稀释定容至 100 mL，临用现配。

根据文献报道，配制 1,2-PP 浸渍溶液常用溶剂有二氯甲烷、甲苯、乙腈等，编制组选择常用的不含活泼氢的丙酮（ACET）、乙腈（ACN）、二氯甲烷（DCM）、甲苯（PHME）、乙酸乙酯（EA）作为溶剂，分别配制一定浓度的 1,2-PP 溶液进行实验。取 1 mL 相同浓度的异氰酸酯标准溶液添加到浸渍过不同溶剂配制的 1,2-PP 溶液的滤筒上进行衍生化反应，滤筒提取后的分析结果见图 17。

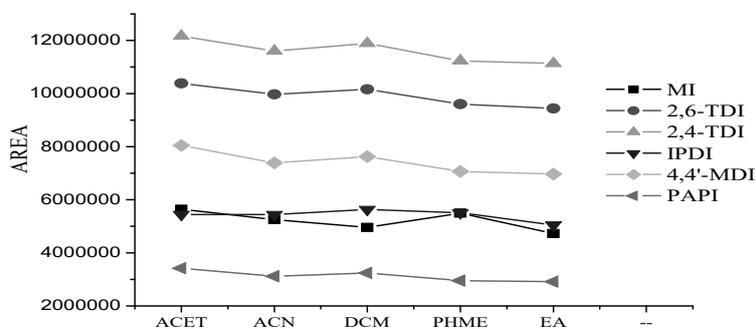


图 17 浸渍滤筒所用 1,2-PP 溶液的溶剂选择

结果表明：不同溶剂对滤筒的浸渍效果无较大影响。EPA 036 选择的溶剂为丙酮，ISO 14382 选择的溶剂为二氯甲烷。考虑到溶剂的吸水性，避免浸渍后滤筒在挥干溶剂的同时吸收空气中的水分，编制组选择二氯甲烷作为配制 1,2-PP 溶液的溶剂来浸渍采样滤筒。

5.4.18 吸收液： ρ (C₉H₁₃N₃) = 1.0 g/L，用于 MI 样品采集。

准确称取 1.00 g（精确至 ±0.01 g）1,2-PP（5.4.5），用二甲基亚砜（5.4.3）和乙腈（5.4.1）体积比为 4:6 的混合溶液稀释定容至 1000 mL，摇匀，贮存于螺口棕色玻璃容器中，4 °C 下密封冷藏。

EPA 207 和 OTM-14 方法选用 1,2-PP 浓度为 130 μg/mL 的甲苯溶液作为吸收液。为了保证在环境温度较高或较低的情况下，吸收液均能最大程度地吸收废气中的 MI，编制组选用二甲基亚砜（5.4.3）和乙腈（5.4.1）体积比为 4:6 的混合溶液来稀释配制 1,2-PP 吸收液。二甲基亚砜的熔点为 18.4 °C，当环境温度较高时，乙腈会伴随采样过程而挥发损失，但采样设备上的温控装置会保证有足够的吸收液来衍生固定异氰酸甲酯；当环境温度较低时，由于乙腈的存在，二甲基亚砜并不会由于温度过低结晶析出堵塞多孔玻板，从而可以保证采样能顺利进行。实验结果见表 7。

表 7 乙腈与二甲基亚砜不同体积比的对比实验

吸收液总体积 (mL)	乙腈与二甲基亚砜的比例	常温下，1.0 L/min 采样 60 L 后剩余体积 (mL)
10	8:2	5.1
10	7:3	5.5
10	6:4	6.3
10	5:5	7.0
10	4:6	7.5
10	3:7	8.5

吸收液总体积 (mL)	乙腈与二甲基亚砜的比例	常温下, 1.0 L/min 采样 60 L 后剩余体积 (mL)
10	2:8	8.5

5.4.19 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 (5.4.6) 溶于少量水中, 定容至 1000 mL, 用乙酸 (5.4.8) 调节 pH 值为 6.0, 经微孔滤膜 (5.4.23) 过滤。

5.4.20 玻璃纤维滤筒

对 $0.3 \mu\text{m}$ 标准粒子的截留效率不低于 99.9%, 使用前在马弗炉中 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 5 h, 冷却后用铝箔自封袋包好, 密封保存, 保证滤筒没有折痕。

EPA 方法和 ISO 方法使用孔径为 $1 \mu\text{m}$ 的玻璃纤维滤膜采集样品, 根据国内烟尘采样器的技术条件 (HJ/T 48), 编制组选用对 $0.3 \mu\text{m}$ 标准粒子的截留效率不低于 99.9% 的玻璃纤维滤筒来采集样品。

5.4.21 浸渍滤筒。用于 TDI、IPDI、MDI 和 PAPI 样品采集。

浸渍滤筒的制备方法参照 EPA 036 和 ISO 14382。在通风柜内, 用镊子迅速将玻璃纤维滤筒 (5.4.20) 完全浸泡于 1,2-PP 溶液 (5.4.17) 中。将浸透的滤筒小心取出放置于不锈钢网架上, 在通风柜内挥干溶剂, 用铝箔自封袋包好, 置于密闭容器内保存。

编制组测定了用二氯甲烷浸渍并挥干后滤筒的增量, 残留的二氯甲烷和凝结的水分质量范围在 $0.0018 \text{ g} \sim 0.0062 \text{ g}$ 之间。用浸渍溶液浸渍后, 滤筒的增量在 0.15g 左右。滤筒上凝结的水分与浸渍的 1,2-PP 质量百分比值为 $1.2\% \sim 4.1\%$, 且 1,2-PP 与异氰酸酯类的反应速率远高于水与异氰酸酯类, 可以不考虑二氯甲烷挥发后凝结在浸渍滤筒上的水分对样品采集的影响。

编制组测定了不同批次浸渍后滤筒的增重质量, 质量范围为 $0.1382 \text{ g} \sim 0.2140 \text{ g}$ 之间, 17 次测量的平均值为 0.1697g。考虑到滤筒差异和人员操作误差, 需要对浸渍滤筒进行质量检查, 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 $\geq 0.13 \text{ g}$ 。

1,2-PP 在光照条件下, 会被空气加速氧化, 浸渍滤筒的制备应在暗处进行, 避免阳光直射。图 18 为浸渍滤筒在第 0 d、3 d、7 d、14 d 时提取液的液相色谱图。滤筒存放至 7 d 时, 提取液色谱图对比无明显变化; 滤筒存放至 14 d 时, 提取液中杂质含量升高。图 19 为浸渍滤筒存放至第 60 d 时提取液的色谱图。长时间存放后, 提取液色谱图中出现了大量 1,2-PP 和空气反应后的杂质峰, 因此浸渍滤筒制备后应尽快使用, 保存期为 7 d。

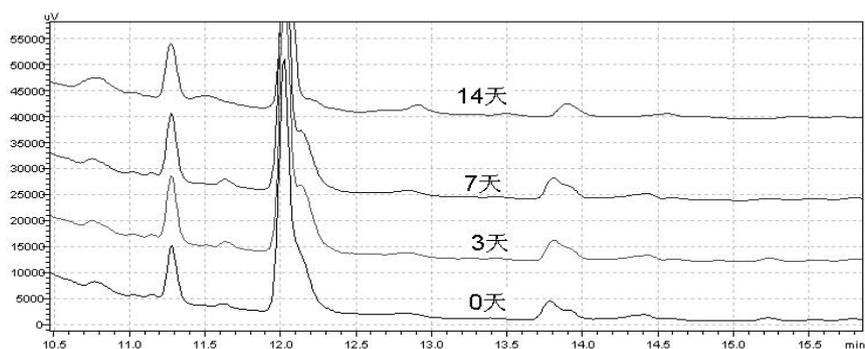


图 18 浸渍滤筒不同存放时间下提取液色谱图对比

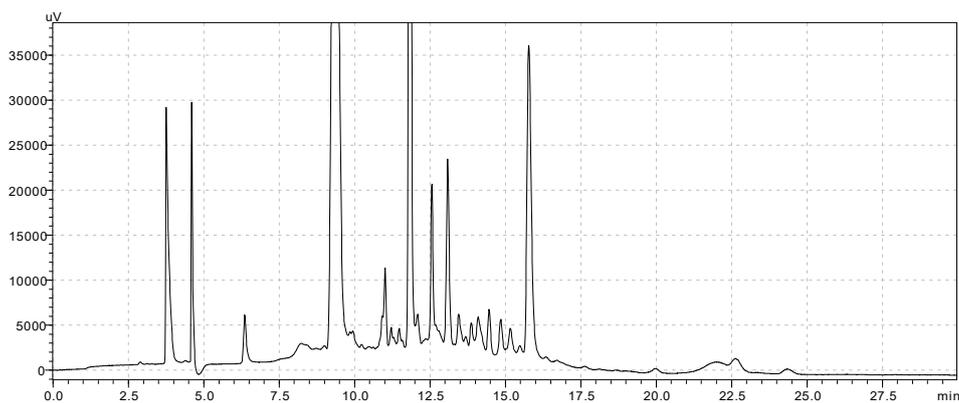


图 19 浸渍滤筒长时间存放后提取液色谱图

5.4.22 5A 分子筛。用于有机试剂的脱水。

经 500 °C 灼烧 2 h，冷却至室温，贮存于磨口玻璃瓶中。

5.4.23 微孔滤膜：0.45 μm 聚四氟乙烯滤膜。用于有机试剂和试样的过滤。

5.4.24 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。

5.4.25 二苯基甲烷二异氰酸酯-50 (MDI-50)：w≥99%。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，常温下呈无色至微黄色透明液体状态。

5.5 仪器和设备

5.5.1 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。用于采集 MI 样品。

5.5.2 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，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 48、HJ/T 397 的规定。用于采集 TDI、MDI、IPDI、PAPI 样品。

5.5.3 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。

5.5.4 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的色谱柱。

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。

5.5.5 多孔玻板吸收瓶：棕色玻璃，25 mL，阻力应符合 GB/T 16157 的要求。用于采集 MI 样品。

5.5.6 温控装置：采用冰水浴或其他等效装置。

- 5.5.7 回旋式振荡器：转速可调， ≥ 150 rpm。用于提取 TDI、MDI、IPDI、PAPI 样品。
- 5.5.8 超声波清洗器：功率可调， ≥ 200 W。用于提取 TDI、MDI、IPDI、PAPI 样品。
- 5.5.9 固相萃取装置：用于净化样品提取液。
- 5.5.10 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。
- 5.5.11 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。
- 5.5.12 冷藏箱：密封性良好，可保持内部温度 4 °C 以下。
- 5.5.13 一般实验室常用仪器设备。

5.6 样品

编制组经过调研，对于异氰酸酯类废气的处理，生产企业和使用企业由于废气特性和规模不同，采用的废气治理工艺也有所侧重。

异氰酸酯生产企业：异氰酸酯类生产过程复杂，工序多，技术壁垒高，故异氰酸酯类的生产企业数量少，集中度较高。生产工艺主要有光气法和非光气法两种，光气法是主要生产方法，产生含异氰酸酯类废气的阶段为光气化工序和精制工序。生产企业经过洗涤、冷凝、吸收、光气分解及活性炭吸附等一系列处理步骤，以确保目标污染物最终达标排放。其中常采用碱液吸收法处理异氰酸酯类废气，废气进入放空系统碱洗塔，在碱的催化作用下可充分吸收破坏气相中的有害物质。出口碱液温度控制在 38 °C~42 °C 防止温度过高被吸收的有害气体气化从碱液中溢出，最终排放的废气温度一般不超过 42 °C。

异氰酸酯类使用企业：异氰酸酯类作为重要的有机化工原料和添加剂，应用非常广泛，遍及汽车、矿产、交通运输、印刷、建筑、电子、制鞋、军事、石化、体育运动、生物医药、工程组件等行业。TDI、IPDI、MDI 和 PAPI 饱和蒸汽压低，吸附性强。对于中低浓度的异氰酸酯类废气，使用企业常采用活性炭吸附法处理，常温排放。如果废气成分复杂，会采用催化燃烧或蓄热燃烧在高温下将有机物氧化分解，若兼顾经济性与处理效率可采用组合治理工艺，废气排放温度较高时常采用热交换方式回收热量，排放的废气温度一般不超过 70 °C。

编制组对异氰酸酯类生产企业和化工合成等使用行业进行了调研，异氰酸酯类有组织排放废气的含湿量一般在 0.5%~4% 范围内，大多数小于 3%。

在样品采集研究过程中充分考虑烟气湿度、温度的影响，确定合适的采样方法。

5.6.1 样品采集

MI 不稳定且易挥发，固定污染源废气中 MI 以气态存在，文献报道多用吸收液来采集废气样品。TDI、MDI、IPDI、PAPI 常温下为液态、固态或半固态，固定污染源废气中 TDI、MDI、IPDI、PAPI 以气态及气溶胶态存在，兼具气态和颗粒物特性，文献报道多用浸渍滤膜或吸收液来采集固定污染源废气样品。由于 MI 与 TDI、MDI、IPDI、PAPI 的理化性质存在巨大差异，根据异氰酸酯类生产企业和化工合成等使用行业调研，结合实验结果和专家研讨建议，编制组分别采用两种不同的方法进行样品采集。

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。采样前，应对烟气采样器和烟尘采样器进行流量校准和气密性检查。

5.6.1.1 MI 样品的采集

(1) 采样方法的比较

编制组用高纯氮气将一定浓度的 MI 标准溶液稀释成标准气体，在实验室温度 25℃ 下，测定其在不同采集方式下的动态加标回收率，见表 8。

表 8 不同采集方式下 MI 的采样效率对比

采样方式		采样效率 (%)		
		平行 1	平行 2	平均值
浸渍滤膜采样 (流量 1.0 L/min, 采样体积 10 L)		23.2	29.3	26.3
浸渍活性炭管采样 (流量 1.0 L/min, 采样体积 10 L)		7.45	8.53	7.99
浸渍硅胶管采样 (流量 1.0 L/min, 采样体积 10 L)		19.3	9.9	14.6
液体吸收采样	流量 0.2 L/min, 采样体积 10 L	91.8	92.5	92.2
	流量 0.5 L/min, 采样体积 10 L	91.4	92.7	92.1
	流量 1.0 L/min, 采样体积 10 L	93.5	90.0	91.8
	流量 2.0 L/min, 采样体积 10 L	88.6	86.5	87.0
吸收瓶串联采样 (流量 1.0 L/min, 采样体积 10 L)	第一支吸收瓶	92.6	93.8	96.7
	第二支吸收瓶	4.20	3.70	
液体吸收和浸渍滤膜串联采样 (流量 1.0 L/min, 采样体积 10 L)	液体吸收	91.8	92.5	92.2
	滤膜	0	0	

根据表 8 统计结果可知，MI 可以大量穿透玻璃纤维滤膜；用涂渍有衍生试剂的活性炭管或硅胶管采样，受涂渍技术的影响，采样回收率较低；液体吸收单个吸收瓶采样回收率稳定且回收率大于 86%，且当两个吸收瓶串联采样时吸收效率更高。故本标准采用吸收瓶串联采样法采集 MI 样品。

(2) 采样流量及穿透情况

编制组用高纯氮气将一定浓度的 MI 标准溶液稀释成约 0.33 mg/m³、3.33 mg/m³、26.7 mg/m³ 的低、中、高三个浓度标准气体，测定不同条件下吸收瓶串联采样法的采集效率及穿透情况，见表 9。

表 9 吸收瓶串联采样法 MI 的采集效率及穿透情况

采样方式	采样效率 (%)								
	低浓度			中浓度			高浓度		
	第一支吸收瓶	第二支吸收瓶	合计	第一支吸收瓶	第二支吸收瓶	合计	第一支吸收瓶	第二支吸收瓶	合计
流量 0.2 L/min, 采样 15 L	92.2	3.2	95.4	93.9	1.2	95.1	93.5	2.1	95.6
流量 0.5 L/min, 采样 15 L	92.5	2.8	95.3	92.7	2.6	95.3	92.6	3.1	95.7
流量 1.0 L/min, 采样 15 L	92.9	3.5	96.4	94.1	3.7	97.8	92.2	4.7	96.9

采样方式	采样效率 (%)								
	低浓度			中浓度			高浓度		
	第一支 吸收瓶	第二支 吸收瓶	合计	第一支 吸收瓶	第二支 吸收瓶	合计	第一支 吸收瓶	第二支 吸收瓶	合计
流量 1.5 L/min, 采样 15 L	87.2	7.4	94.6	88.3	8.0	96.3	86.1	10.1	96.2

根据表 9 统计结果可知, 在 0.2 L/min~1.5 L/min 流量下采样 15 L, 吸收瓶串联采样法综合采样效率大于 94%, 且当流量为 0.2L/min、0.5 L/min、1.0 L/min 时, 低、中、高三个浓度第二支吸收管样品中 MI 含量占样品总量的 1.2%~4.7%, 满足《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》(HJ/T 373-2007) 中规定的“末级吸收的检测结果小于吸收总量 10%”的要求。

(3) 采样管伴热温度

由于 MI 遇水会发生剧烈反应, 因此在采样时要对采样管进行加热, 避免烟气在采样管中冷凝, 影响采样效率。参考《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157-1996), 以及《固定污染源废气 氯甲基甲醚和二氯甲基醚的测定 气相色谱法》(HJ 1390-2024)、《固定污染源废气 9 种卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法 (HJ 1391-2024)》等, 结合编制组对异氰酸酯类有组织排放废气温度及含湿量情况调研, 规定采样管加热温度为 120 °C±5 °C。

(4) 吸收液温度控制

当废气温度或环境温度较高时, 吸收液会伴随采样过程而挥发损失, 为保证采样顺利进行, 在采样时应设置冰水浴冷却装置, 当环境温度低于 10 °C 可不使用温控装置。

综上, MI 采样方式为在采样管后串联两支装有 25 mL 吸收液的多孔玻板吸收瓶, 置于温控装置中, 与烟气采样器连接, 将采样管加热到 120 °C±5 °C, 按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 中气态污染物采样方法, 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。

5.6.1.2 TDI、MDI、IPDI、PAPI 样品的采集

根据 TDI、MDI、IPDI、PAPI 的理化性质, 参照 EPA 方法、ISO 方法和中国职业卫生标准 GBZ 方法, 对不同采样方法进行对比分析。

(1) 采样方法的比较

采用不同样品采集方式进行实验, 在同一实验装置废气排气筒内进行采样分析对比。以河南省某使用异氰酸酯类企业的科研实验装置固定源为实验对象, 废气温度与环境温度相同, 含湿量约为 2%, 排气流量约 6700 m³/h。浸渍滤筒采样使用烟尘采样器, 有组织废气采样管等速采样 150 L 废气; 其他采集方式使用烟气采样器, 由于烟气采样管前端有过滤装置, 实验直接用硬质聚四氟乙烯管从采样口取气分析, 以 1.0 L/min 的流速采集 15 L 废气, 结果见表 10。

表 10 不同采集方式下异氰酸酯类的采集效果对比

采样方式			测定结果 (mg/m ³)				
			2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
浸渍滤筒	平行 1	滤筒	0.553	4.10	0.469	未检出	未检出
	平行 2	滤筒	0.606	3.64	0.545	未检出	未检出
双浸渍滤膜串联	平行 1	前滤膜	0.468	3.25	0.439	未检出	未检出
		后滤膜	未检出	0.0155	未检出	未检出	未检出
	平行 2	前滤膜	0.615	4.22	0.527	未检出	未检出
		后滤膜	未检出	0.0235	未检出	未检出	未检出
浸渍滤筒和吸收液串联	平行 1	前滤筒	0.673	3.94	0.463	未检出	未检出
		后吸收液	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	平行 2	前滤筒	0.658	3.87	0.445	未检出	未检出
		后吸收液	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
浸渍滤膜和吸收液串联	平行 1	前滤膜	0.306	2.31	0.394	未检出	未检出
		后吸收液	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	平行 2	前滤膜	0.456	3.36	0.486	未检出	未检出
		后吸收液	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
吸收液和浸渍滤膜串联	平行 1	前吸收液	0.454	3.88	0.468	未检出	未检出
		后滤膜	未检出	0.0217	未检出	未检出	未检出
	平行 2	前吸收液	0.504	3.50	0.464	未检出	未检出
		后滤膜	未检出	0.0250	未检出	未检出	未检出
XAD 颗粒采样管和浸渍滤膜串联	平行 1	前 XAD 颗粒采样管	0.580	3.64	0.463	未检出	未检出
		后滤膜	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	平行 2	前 XAD 颗粒采样管	0.538	3.00	0.428	未检出	未检出
		后滤膜	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
PUF 采样管和浸渍滤膜串联	平行 1	前 RUF 采样管	0.374	1.51	0.201	未检出	未检出
		后滤膜	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	平行 2	前 RUF 采样管	0.433	1.47	0.623	未检出	未检出
		后滤膜	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

由表 10 可知，不同采集方式均能采集捕捉到废气中的异氰酸酯类。在采集样品体积相同的情况下，单滤筒、双滤膜串联、滤筒和吸收液串联、滤膜和吸收液串联、吸收液和滤膜串联采样方式测定结果与平均值相差大多小于 30%；而 XAD 颗粒采样管和 PUF 采样管采集的样品 2,4-TDI 测定结果与平均值相差大于 50%，采样效率较低，且 XAD 颗粒和 PUF 采

样管不易涂渍衍生试剂，PUF 本底有异氰酸酯类残留。因此，编制组对滤筒、滤膜及溶液吸收采样方式进一步研究。

(2) 采样方法的选择

在 Tedlar 采样袋内，选择蒸汽压较高的 TDI 和 IPDI 进行实验，用高纯氮气将一定浓度的标准溶液进行稀释，浸渍滤筒采样使用烟尘采样器采样枪采样，其他采集方式使用硅胶软管直接采样，测定其在不同采集方式下的动态加标回收率，结果见表 11。

表 11 不同采集方式下异氰酸酯类的采样效率对比

采样方式		采样效率 (%)		
		2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI
浸渍滤膜采样	平行 1	29.3	23.3	14.2
	平行 2	29.0	26.5	17.0
浸渍滤筒采样	平行 1	42.2	37.1	14.3
	平行 2	39.8	35.1	12.5
溶液吸收采样	平行 1	27.5	24.2	11.6
	平行 2	30.1	26.7	12.8

由表 11 可知，滤膜、滤筒和溶液吸收三种采集方式的采样效率基本一致，且加标回收率均低于 50%。分析得知，异氰酸酯类标准溶液被氮气稀释后，大部分可能被内壁吸附，采样时无法与衍生试剂接触而未被捕集。因此，采样方法必须使样品经过较短的流路就与衍生试剂接触反应。编制组采用直接液体吸收法（较短硬质聚四氟乙烯管后端接连吸收瓶）和烟气采样管串联液体吸收法（烟气采样管后端接连吸收瓶）两种采集方式对同一实验装置废气开展采样，进行对比和验证，结果见表 12。

表 12 采样管路长短对采集效果的影响

平行样品编号	直接液体吸收法 (2,4-TDI, mg/m ³)	烟气采样管串联液体吸收法 (2,4-TDI, mg/m ³)
1	3.23	0.636
2	3.03	0.444
3	2.92	0.642
4	2.66	0.710
5	2.53	0.805
6	2.73	0.931
7	2.70	1.03
平均值 (mg/m ³)	2.83	0.743

由表 12 可知，管路较短的直接液体吸收法 2,4-TDI 的测定结果约是管路较长的烟气采样管串联液体吸收法的 4 倍，再次验证了异氰酸酯类容易被采样管路内壁吸附，采样方法必须使样品经过较短的流路就与衍生试剂接触反应，故采用烟气采样器的溶液吸收法不适用于 TDI、MDI、IPDI、PAPI 的采集。而使用滤筒采样和滤膜采样时，样品经过采样嘴后即可与衍生试剂接触，样品经过路径短，因此，编制组对滤筒、滤膜采样方式进一步研究。

用 10 cm 长的硅胶软管将撞击瓶与多功能烟尘采样管连接，取 0.2 mL 浓度为 1.00 g/L 的异氰酸酯类标准溶液放入撞击瓶中。滤筒采样时，放入浸渍滤筒后迅速以 15 L/min 的流速采集环境空气样品 150 L；滤膜采样时，在多功能烟尘采样管后串联玻板吸收瓶，放入浸渍滤膜后迅速以 1.0 L/min 的流速采集环境空气样品 30 L。采集空气样品后，撞击瓶用 1.0 g/L 的 1,2-PP 溶液（溶剂为体积比 1:9 二甲基亚砷和乙腈）10 mL 冲洗提取测定。滤筒和滤膜剪碎后，加入 20 mL 样品提取液提取测定。参照《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》（HJ 691-2014）计算采样效率，由测得量加和与理论值的比值计算回收率，结果见表 13。

表 13 滤筒与滤膜采样结果对比

采样方式		2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
浸渍滤筒采样	平行 1	滤筒测定量 (μg)	122	110	49.7	0	0
		撞击瓶剩余量 (μg)	19.9	22.6	120	185	172
		含量加和 (μg)	142	132	170	185	172
		采样效率 (%)	68.0	61.9	62.3	0	0
		综合回收率 (%)	71.2	66.2	85.0	92.5	86.0
	平行 2	滤筒测定量 (μg)	115	99.3	37.6	0	0
		撞击瓶剩余量 (μg)	41.0	42.1	141	179	171
		含量加和 (μg)	156	141	179	179	171
		采样效率 (%)	72.1	62.9	64.1	0.0	0.0
		综合回收率 (%)	77.8	70.7	89.5	89.5	85.5
	平行 3	滤筒测定量 (μg)	126	110	58.7	0	0
		撞击瓶剩余量 (μg)	28.5	29.4	118	172	165
		含量加和 (μg)	155	140	177	172	165
		采样效率 (%)	73.6	64.5	71.8	0	0
		综合回收率 (%)	77.4	69.8	88.5	85.8	82.7
浸渍滤膜+吸收液采样	平行 1	滤膜测定量 (μg)	24.9	17.1	2.30	0	0
		吸收液测定量 (μg)	0	0	0	0	0
		撞击瓶剩余量 (μg)	63.5	58.4	175	158	159
		含量加和 (μg)	88	75	177	158	159
		采样效率 (%)	18.2	12.1	9.2	0	0
		综合回收率 (%)	44.2	37.7	88.6	79.1	79.7

采样方式		2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
平行 2	滤膜测定量 (μg)	22.9	16.4	3.10	0	0
	吸收液测定量 (μg)	0	0	0	0	0
	撞击瓶剩余量 (μg)	69.6	54.9	184	163	158
	含量加和 (μg)	92	71	187	163	158
	采样效率 (%)	17.5	11.3	18.9	0	0
	综合回收率 (%)	46.2	35.6	93.3	81.6	79.0
平行 3	滤膜测定量 (μg)	28.1	19.6	3.39	0	0
	吸收液测定量 (μg)	0	0	0	0	0
	撞击瓶剩余量 (μg)	78.3	63.0	187	159	153
	含量加和 (μg)	106	83	191	159	153
	采样效率 (%)	23.1	14.3	16.8	0	0
	综合回收率 (%)	53.2	41.3	95.4	79.3	76.5

由表 13 可知, 2,6-TDI、2,4-TDI 和 IPDI 浸渍滤筒采样效率远大于浸渍滤膜+吸收液串联, 说明气态的 2,6-TDI、2,4-TDI 和 IPDI 会大量穿透滤膜, 但在采样管后串联的吸收液中并未检测到目标物, 说明穿透的目标物吸附于采样管内壁, 更进一步印证了异氰酸酯类容易被采样管路内壁吸附的结论。两种采样方式下, MDI 和 PAPI 采样效率均为 0%, 说明即使在溶剂存在下 MDI 和 PAPI 也很难被采样气流气化。

上述浸渍滤筒采样时, 2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI 和 PAPI 的综合回收率最大为 92.5%, 说明目标物在采样过程中部分损失。对比浸渍滤筒采样后撞击瓶提取液的色谱图与滤筒提取液色谱图, 见图 20。发现撞击瓶提取液中出现了一些杂质组分, 该杂质组分应为目标物与空气中水分反应产物。2,6-TDI 和 2,4-TDI 的反应活性相对较强, 平均回收率约为 70%; IPDI、MDI 和 PAPI 的反应活性相对较弱, 三种目标物的平均回收率约为 87%。由于 MDI 和 PAPI 不能气化挥发, 以回收率计算说明约有 10%的目标物与水分发生了副反应。因此, 相对于浸渍滤膜和吸收液串联采样, 采用浸渍滤筒采集 TDI、MDI、IPDI、PAPI 是适合的。

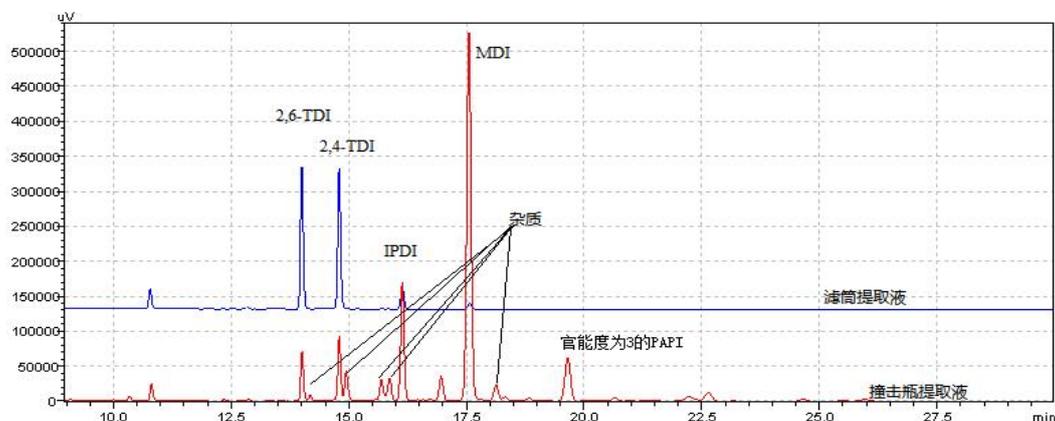


图 20 撞击瓶提取液与滤筒提取液的色谱对比图

在滤筒提取液色谱图中并未发现撞击瓶提取液中对应的杂质峰。气流经过撞击瓶时，撞击瓶中的异氰酸酯与气流中水分发生反应，导致大量杂峰的出现；随后气流携带着水分和气态的异氰酸酯穿过浸渍滤筒，由于异氰酸酯与 1,2-PP 的反应速率远大于水的反应速率，且滤筒上浸渍了过量的 1,2-PP，因此在滤筒提取液并未发现异氰酸酯与水反应的杂质峰，水分在滤筒上并不会与 1,2-PP 发生竞争性反应。

(3) 采样流量的影响

用 10 cm 长的硅胶管将撞击瓶与多功能烟尘采样管连接，取 0.2 mL 浓度为 1.00 g/L 的异氰酸酯类标准溶液放入撞击瓶中。滤筒采样时，不设定加热温度，设置不同采样流量，放入滤筒后迅速采集环境空气样品 150 L。采集空气样品后，撞击瓶用 1.0 g/L 的 1,2-PP 溶液（溶剂为体积比 1:9 二甲基亚砷和乙腈）10 mL 冲洗提取测定。滤筒剪碎后，加入 20 mL 样品提取液提取测定。参照《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》（HJ 691-2014）计算采样效率，由测得量加和与理论值的比值计算回收率，结果见表 14。2,6-TDI 采样效率均大于 70%，2,4-TDI 采样效率均大于 60%，IPDI 采样效率均大于 70%，MDI 和 PAPI 采样效率为 0%。

表 14 不同采样流量下各种异氰酸酯类的采集效率

采样流速		2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
10 L/min	滤筒测定量 (μg)	154	137	63.8	0	0
	撞击瓶剩余量 (μg)	10.4	13.5	121	179	181
	含量加和 (μg)	164	151	185	179	181
	采样效率 (%)	81.0	73.7	80.6	0	0
	回收率 (%)	82	75.5	92.3	89.5	90.5
15 L/min	滤筒测定量 (μg)	115	99.6	53.7	0	0
	撞击瓶剩余量 (μg)	36.8	35.5	125	163	160
	含量加和 (μg)	152	135	178	163	160
	采样效率 (%)	70.7	60.5	71.1	0	0
	回收率 (%)	76.1	67.6	89.1	81.3	80.2
20 L/min	滤筒测定量 (μg)	124	114	68.5	0	0
	撞击瓶剩余量 (μg)	28.3	32	111	153	161
	含量加和 (μg)	153	146	180	153	161
	采样效率 (%)	72.3	68.1	77.2	0	0
	回收率 (%)	76.3	73.2	89.9	76.3	80.3
30 L/min	滤筒测定量 (μg)	149	146	98.5	0	0
	撞击瓶剩余量 (μg)	10.2	12.8	69.4	160	170
	含量加和 (μg)	159	159	168	160	170
	采样效率 (%)	78.5	78.1	75.4	0	0

采样流速	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
回收率 (%)	79.6	79.5	84	80	85

编制组采用不同的采样流量对同一实验装置废气（排气流速 16 L/min）进行采样分析实验，采样体积均为 200 L，实验数据见表 15。在实验条件下，不同采样流速下测定浓度的相对标准偏差小于 8.5%，数据未呈现大的波动。EPA 036 方法使用 90 mm 玻璃纤维滤膜时为等速采样，使用 Aircon-2 采样泵时典型的流速范围为 8 L/min~15 L/min。在颗粒物采样过程中，当采样流速大于烟气在烟道中的流速时，由于颗粒的惯性较大，更多大颗粒会被吸入采样管，导致所测得颗粒物浓度产生正偏差，反之会产生负偏差，因此采样流速必须保证与采样点烟气流速相等（相对误差应在 10%之内）。由于滤筒上浸渍的衍生试剂数量有限，为了保证有合适的采样体积对固定污染源废气中目标物进行定量，采样时需根据烟气流速选择合适的采样嘴。

表 15 不同采样流量下各种异氰酸酯类的采集效果对比

采样流速	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	5 L/min	0.640	3.96	0.532	未检出	未检出
	10 L/min	0.588	3.29	0.561	未检出	未检出
	16 L/min	0.590	4.12	0.578	未检出	未检出
	20 L/min	0.679	3.81	0.571	未检出	未检出
	25 L/min	0.720	4.24	0.552	未检出	未检出
	32 L/min	0.585	3.74	0.510	未检出	未检出
	40 L/min	0.680	4.26	0.588	未检出	未检出
	50 L/min	0.642	4.01	0.562	未检出	未检出
平均值 (mg/m ³)	0.641	3.93	0.557	/	/	
标准偏差 (mg/m ³)	0.050	0.32	0.025	/	/	
相对标准偏差 (%)	7.9	8.1	4.5	/	/	

(4) 采样温度对吸收效率的影响

用 10 cm 长的硅胶软管将撞击瓶与多功能烟尘采样管连接，取 0.2 mL 浓度为 1.00 g/L 的异氰酸酯类标准溶液放入撞击瓶中。滤筒采样时，设定不同的加热温度，放入滤筒后迅速以 15 L/min 的流速采集环境空气样品 150 L。采集空气样品后，撞击瓶用 1.0 g/L 的 1,2-PP 溶液（溶剂为体积比 1:9 二甲基亚砷和乙腈）10 mL 冲洗提取测定。滤筒剪碎后，加入 20 mL 样品提取液提取测定。按上述结论，扣除 10%与水分发生了副反应而损失的目标物后，计算采样效率，由测得量加和与理论值的比值计算回收率，结果见表 16。2,6-TDI 采样效率均大于 65%，2,4-TDI 采样效率均大于 60%，IPDI 采样效率均大于 60%，MDI 和 PAPI 采样效率为 0%，不同温度下的采样效率未呈现较大的差别。

表 16 不同采样温度下异氰酸酯类的采集效率

采样温度		2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
30 °C	平行 1	滤筒测定量 (µg)	122	110	49.7	0	0
		撞击瓶剩余量 (µg)	19.9	22.6	120	185	172
		含量加和 (µg)	142	132	170	185	172
		采样效率 (%)	68.0	61.9	62.3	0.0	0.0
		回收率 (%)	71.2	66.2	85.0	92.5	86.0
	平行 2	滤筒测定量 (µg)	126	110	58.7	0	0
		撞击瓶剩余量 (µg)	28.5	29.4	118	172	165
		含量加和 (µg)	155	140	177	172	165
		采样效率 (%)	73.6	64.5	71.8	0.0	0.0
		回收率 (%)	77.4	69.8	88.5	85.8	82.7
80 °C	平行 1	滤筒测定量 (µg)	116	104	59.0	0	0
		撞击瓶剩余量 (µg)	37.4	37.8	132	188	161
		含量加和 (µg)	153	142	191	188	161
		采样效率 (%)	71.3	64.0	86.8	0.0	0.0
		回收率 (%)	76.7	70.8	95.5	94.2	80.7
	平行 2	滤筒测定量 (µg)	130	126	73.2	0	0
		撞击瓶剩余量 (µg)	26.0	25.5	122	177	149
		含量加和 (µg)	156	151	195	177	149
		采样效率 (%)	74.9	72.0	94.2	0.0	0.0
		回收率 (%)	78.2	75.6	97.7	88.7	74.5
120 °C	平行 1	滤筒测定量 (µg)	117	105	52.8	0	0
		撞击瓶剩余量 (µg)	37.5	37.1	141	191	164
		含量加和 (µg)	155	142	194	191	164
		采样效率 (%)	72.2	64.7	89.7	0.0	0.0
		回收率 (%)	77.4	71.2	97.0	95.6	82.0
	平行 2	滤筒测定量 (µg)	122	104	53.2	0	0
		撞击瓶剩余量 (µg)	20.4	33.2	139	175	146
		含量加和 (µg)	142	137	192	175	146
		采样效率 (%)	67.8	62.2	86.8	0.0	0.0
		回收率 (%)	71.1	68.4	96.0	87.6	73.0

编制组将浸渍好的滤筒放在烘箱中，设定 50 °C~130 °C 不同温度，加热 1 h，测定了

不同温度下滤筒上浸渍的 1,2-PP 流失情况。实验结果显示：温度超过 50 °C 时，滤筒上浸渍的 1,2-PP 开始大量流失。假设烟气温度为 80 °C，等速连续采样 1 h，此时滤筒上剩余 1,2-PP 的重量约为 0.075 g，能分别反应的最大目标物量约为：TDI 40 mg、MDI 57 mg、IPDI 51 mg 和 PAPI 73 mg，计算到 20 mL 提取液中时，目标物浓度约为：TDI 2.0 mg/mL、MDI 2.8 mg/mL、IPDI 2.6 mg/mL 和 PAPI 3.6 mg/mL；假设烟气温度为 120 °C，等速连续采样 1 h，此时滤筒上剩余 1,2-PP 的重量约为 0.015 g，反应最大量时对应的提取液中目标物浓度约为：TDI 0.40 mg/mL、MDI 0.57 mg/mL、IPDI 0.51 mg/mL 和 PAPI 0.73 mg/mL，理论可测定浓度远大于曲线最大浓度 20 mg/L。前期调研，生产或使用异氰酸酯类企业的有组织排放废气烟温一般在 15 °C~50 °C 之间，该烟气温度不会对目标物的测定产生明显影响。但如果烟气温度超过 120 °C，浸渍滤筒上的 1,2-PP 流失率将超过 90%，会影响目标物的定量。EPA 036 规定，在采样前要监控气体进入温度，气体进入温度不得超过 125 °C，从而最大程度减少试剂从滤膜中的流失。因此，本方法只适用于固定污染源烟气温度不超过 120°C 时的定量分析。

(5) 采样嘴对目标物吸附情况测定

用 10 cm 长的硅胶软管将撞击瓶与多功能烟尘采样管连接，分别取 0.2 mL 浓度为 100 mg/L 和 0.1 mL 浓度为 1.00 g/L 的异氰酸酯类标准溶液放入撞击瓶中，放入滤筒后迅速以 15 L/min 的流速采集环境空气样品 150 L。采集空气样品后，撞击瓶用 1.0 g/L 的 1,2-PP 溶液（溶剂为体积比 1:9 二甲基亚砷和乙腈）10 mL 冲洗提取测定。采样嘴用 10 mL 丙酮冲洗采样嘴及弯管，冲洗液收集至棕色玻璃瓶中，加入 2 滴~4 滴浸渍溶液，后提取测定。滤筒剪碎后，加入 20 mL 样品提取液提取测定。不同部位异氰酸酯类的百分含量见表 17。结果显示，采样嘴会对目标物造成吸附，目标物吸附量与样品浓度和目标物性质有关，采样嘴吸附量占目标物总量的 4%~18%。因此，需对采样过程中采样嘴吸附的目标物进行收集分析。

表 17 不同部位异氰酸酯类的百分含量

部位名称		2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
低浓度	平行 1	撞击瓶剩余百分含量 (%)	3.5	8.0	8.6	93.0	87.8
		采样嘴测定百分含量 (%)	16.2	16.1	4.1	0	0
		滤筒测定百分含量 (%)	84.3	83.2	69.4	0	0
		含量加和 (%)	104	107	82.1	93	87.8
	平行 2	撞击瓶剩余百分含量 (%)	8.7	14.1	5.6	92.0	89.6
		采样嘴测定百分含量 (%)	14.0	12.1	3.6	0	0
		滤筒测定百分含量 (%)	75.8	69.3	64.4	0	0
		含量加和 (%)	98.5	96	73.6	92.0	89.6
	平行 3	撞击瓶剩余百分含量 (%)	2.8	11.9	8.1	87.8	91.2
		采样嘴测定百分含量 (%)	17.7	16.9	4.7	0	0
		滤筒测定百分含量 (%)	76.0	69.5	63.1	0	0

部位名称		2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
	含量加和 (%)	96.5	98.3	75.9	87.8	91.2	
高浓度	平行 1	撞击瓶剩余百分含量 (%)	9.1	30.6	25.4	90.4	86.3
		采样嘴测定百分含量 (%)	5.4	6.3	0	0	0
		滤筒测定百分含量 (%)	74.8	64.7	54.0	0	0
		含量加和 (%)	89.3	102	79.4	90.4	86.3
	平行 2	撞击瓶剩余百分含量 (%)	9.2	26.1	23.3	83.4	86.7
		采样嘴测定百分含量 (%)	4.9	6.8	0	0	0
		滤筒测定百分含量 (%)	78.4	70.4	61.2	0	0
		含量加和 (%)	92.5	103	84.5	83.4	86.7
	平行 3	撞击瓶剩余百分含量 (%)	10.5	32.9	23.2	89.5	87.2
		采样嘴测定百分含量 (%)	5.4	5.4	0	0	0
		滤筒测定百分含量 (%)	75.0	60.5	64.2	0	0
		含量加和 (%)	90.9	98.8	87.4	89.5	87.2

综上，选择浸渍玻璃纤维滤筒来采集固定污染源废气中的 2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI 和 PAPI，且采样完成后用少量丙酮冲洗吸附在采样嘴及弯管内壁的目标物，冲洗液收集至棕色玻璃瓶，加入 2 滴~4 滴浸渍溶液，盖好瓶塞，带回实验室同玻璃纤维滤筒一并分析。

(6) 动态保留效率测定

取 1 mL 浓度为 1.00 mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L、100 mg/L 的异氰酸酯类标准溶液，分别滴加到空白浸渍滤筒上，迅速以 15 L/min 的流速采集环境空气空白样品，采集空气样品后提取测定，与空白浸渍滤筒直接添加异氰酸酯类标准溶液后提取测定的结果相对比，见表 18。结果显示：不同浓度异氰酸酯类的动态保留效率均大于 80%。

表 18 不同浓度异氰酸酯类的动态保留效率

加标浓度 (mg/L)	动态保留效率 (%)				
	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	4,4'-MDI	PAPI
1.00	98.2	83.7	107.5	89.1	85.9
2.00	95.3	83.1	80.8	80.2	87.9
10.0	93.5	99.3	99.1	99.6	99.4
100	95.9	99.0	80.5	90.2	90.4

(7) 异氰酸酯类使用企业废气实际样品精密度实验

以河南省某使用异氰酸酯类企业的科研实验装置固定源为实验对象，废气温度与环境温

度相同，含湿量约为 2%，排气流量约 6700 m³/h，使用浸渍滤筒等速采样，采样体积为 150 L，实验数据见表 19。结果显示：在废气排放状况稳定的情况下，浸渍滤筒采样的相对标准偏差均小于 6%。

表 19 异氰酸酯类使用企业实际样品测定实验数据

平行样品编号		2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
测定结果 (mg/m ³)	1	0.620	4.01	0.532	未检出	未检出
	2	0.653	4.17	0.537	未检出	未检出
	3	0.656	4.20	0.550	未检出	未检出
	4	0.642	4.12	0.556	未检出	未检出
	5	0.670	4.31	0.581	未检出	未检出
	6	0.600	3.86	0.499	未检出	未检出
	7	0.578	3.75	0.499	未检出	未检出
	8	0.610	4.01	0.549	未检出	未检出
平均值 (mg/m ³)		0.629	4.05	0.538	/	/
标准偏差 (mg/m ³)		0.032	0.19	0.028	/	/
相对标准偏差 (%)		5.1	4.6	5.2	/	/

(8) 异氰酸酯类生产企业实际样品测定精密度实验

以河北省某生产异氰酸酯类企业生产装置干区放空系统固定源为实验对象，排气筒废气温度为 31.2℃，含湿量为 3.8%，排气流量为 10420 m³/h，使用浸渍滤筒等速采样，采样体积为 150 L，实验数据见表 20。

表 20 异氰酸酯类生产企业实际样品测定实验数据

平行样品编号		2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
测定结果 (μg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	3	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	4	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	5	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	6	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	7	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	8	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	9	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	10	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	11	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	12	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

平行样品编号	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

该异氰酸酯类生产企业采用碱液吸收的方法来进行尾气治理，在碱性条件下异氰酸酯类可被充分反应破坏，因此未在尾气中检测到目标物。但在谱图中发现一种含量较大的物质，出峰时间在 2,4-TDI 衍生物与 cis-IPDI 衍生物之间，可能为异氰酸酯生产光化尾气产物，或为异氰酸酯类与碱液反应后的副产物。见图 21 和表 21。

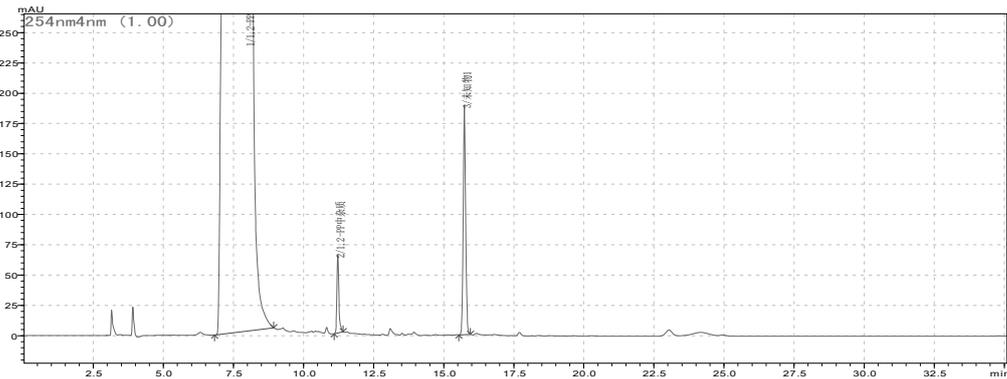


图 21 异氰酸酯类生产企业废气样品液相色谱图

表 21 异氰酸酯类生产企业实际样品中未知物数据统计

平行样品编号	未知物 1 峰面积	
测定结果	1	1163385
	2	1071597
	3	1177678
	4	1102050
	5	1074700
	6	1105269
	7	1123519
	8	1096067
	9	1207777
	10	1104406
	11	1099580
	12	1122144
平均值	1120681	
标准偏差	41661	
相对标准偏差 (%)	3.7	

因此，本标准规定：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。采样前，应对烟尘采样器进行流量校准和气密性检查。采样前用丙酮清洗采样管的采样嘴及弯管，溶剂挥干后，安装好浸渍滤筒（滤筒安装状态对采样效率有较大影响，滤筒安装后，拧紧采样嘴螺帽至滤筒不晃动为止），与烟尘采样器连接。将采样管由采样孔插入固定污染源排气筒，按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 中颗粒物采样方法，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，小心取出滤筒，放入铝箔自封袋中，密封保存。并用适量丙酮（5.4.4）冲洗采样嘴及弯管，冲洗液收集至棕色玻璃瓶中，加入 2 滴~4 滴浸渍溶液（5.4.17），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。

5.6.1.3 全程序空白样品

取同批次内装 25 mL 吸收液（5.4.18）的多孔玻板吸收瓶（5.5.5）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，与样品相同条件运输和保存。

取与样品同批次的空白浸渍滤筒（5.4.21）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。

5.6.2 样品的保存

异氰酸酯类衍生反应后生成异氰酸酯-脲，衍生反应消耗掉了活性高的-NCO 基团，产物稳定性提高。ISO 14382 规定将采集好的滤膜，在暗处密封保存，6 d 内完成分析；若不能在 6 d 内完成分析，应于-20 °C 下冷冻保存。EPA 207 方法规定将采集好的吸收液样品，4 °C 以下密封冷藏保存，采样 30 d 内完成提取浓缩分析。

5.6.2.1 提取液存放稳定性考察

对采集 MI 的吸收液加标样品用乙腈定容。将采集其他异氰酸酯类的浸渍滤筒加标样品剪碎后置于玻璃瓶内，每个玻璃瓶加入 10 mL 二甲基亚砜和乙腈体积比为 1:9 的混合溶液（5.4.10），用聚四氟乙烯帽密封瓶，振荡摇晃 30 min 进行提取。两者混合后，在 4 °C 下密封冷藏。在不同的存放时间下，取 10 μ L 注入液相色谱分析，对浓度为 100 mg/L 异氰酸酯类衍生物提取液进行保存稳定性实验，见图 22。

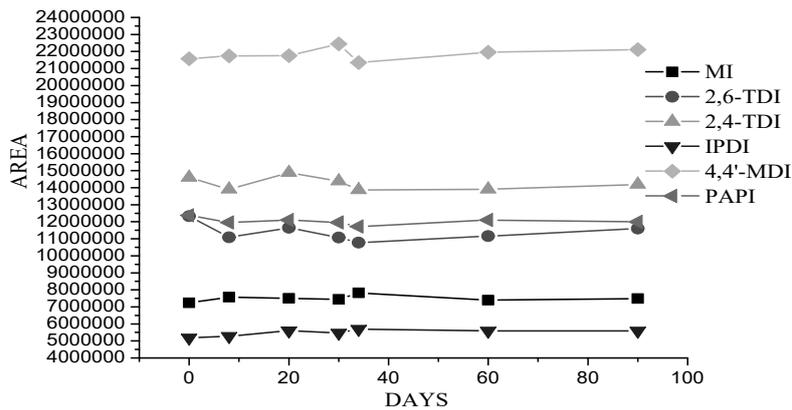


图 22 异氰酸酯类衍生物提取液保存稳定性实验

由图 22 可知，异氰酸酯类衍生物在 90 d 内峰面积基本一致，衍生反应后的产物在提取液中是十分稳定的，数据之间的偏差来源于样品加标及处理过程的误差。因此，采集后的样品吸收液和滤筒提取液 4 °C 下至少可稳定存放 3 个月。

5.6.2.2 采样后的样品存放稳定性考察

编制组分别将采集好的空白浸渍滤筒高浓度（提取后溶液浓度为 10.0 mg/L）、低浓度（提取后溶液浓度为 1.00 mg/L）加标样品密封好，于 4 °C 以下避光冷藏，在不同存放时间下，加入提取液对空白浸渍滤筒加标样品进行提取，考察滤筒样品的存放稳定性，实验结果见图 23 和图 24。由图可知，高浓度 2,4-TDI 和 2,6-TDI 样品，在 30 d 存放时间内峰面积有少量降低，其他异氰酸酯类样品无明显变化；低浓度异氰酸酯类样品在 30 d 存放下无明显变化。但在实际采样过程中，吸附于颗粒物上的异氰酸酯类被浸渍滤筒捕集后，可能与滤筒上的衍生试剂接触不完全，未被充分衍生化，若长时间密封放置，这部分异氰酸酯类会和空气中的水、醇类、胺类等物质发生反应。参照 ISO 14382 规定，采集好的滤膜，在暗处密封保存，6 d 内完成提取。

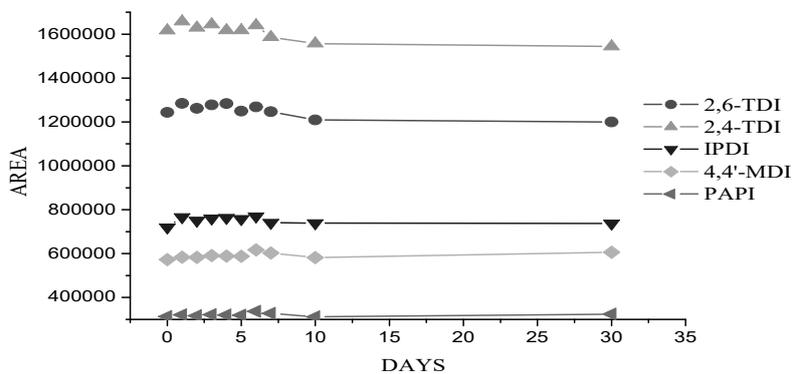


图 23 高浓度样品保存稳定性实验

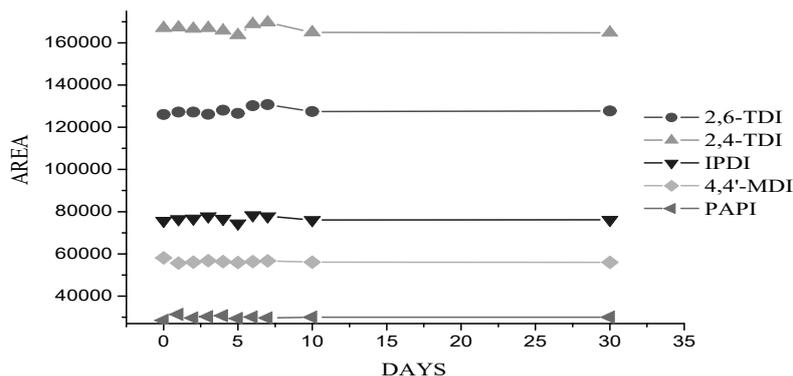


图 24 低浓度样品保存稳定性实验

因此，本方法规定：采集的 MI 吸收液样品，其他异氰酸酯类滤筒样品和清洗液样品，以及全程序空白样品，应于冷藏箱中 4 °C 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，制备为试样。制备好的试样，4 °C 以下避光密封冷藏，30 d 内完成分析。

5.6.3 试样的制备

5.6.3.1 MI 试样的制备

将两支多孔玻板吸收瓶中的样品溶液分别移入两个容量瓶中，用适量乙腈洗涤吸收瓶内壁，清洗液一并转移至容量瓶中，用乙腈分别定容至 25 mL，摇匀。若不需净化，经微孔滤膜过滤后转移至样品瓶中，待测。

5.6.3.2 TDI、MDI、IPDI、PAPI 试样的制备

(1) 样品提取方法的选择

将滤筒剪碎后转移于玻璃瓶内，向每个玻璃瓶加入适量二甲基亚砜和乙腈体积比为 1:9 的混合溶液（5.4.10），用聚四氟乙烯盖密封瓶口，考察不同提取方法的效果。

① 采用回旋式振荡器提取样品

向滤筒添加 1 mg 异氰酸酯类，采用回旋式振荡器（5.5.7）提取样品，设定转速为 150 rpm，考察不同振荡时间对提取效果的影响，见图 25。由图可知：当振荡时间在 60 min 以上时，各异氰酸酯类峰面积测定结果趋于稳定。实验也比较了向滤筒添加 0.1 mg 异氰酸酯类时，振荡时间对提取效果的影响，结论与添加 1 mg 时基本一致。因此，为了保证样品的提取效率，考虑到实际样品浓度存在差异，本方法选择振荡提取时间为 60 min。

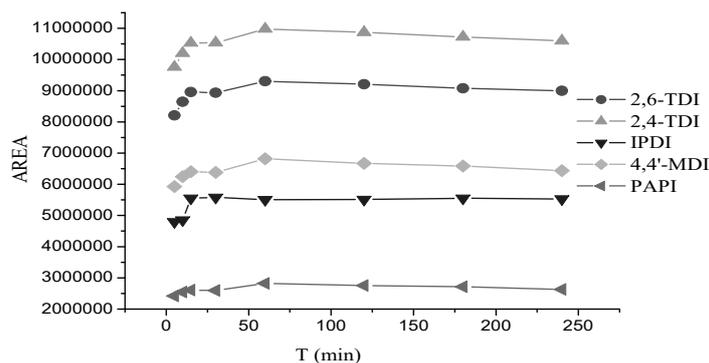


图 25 振荡时间对提取效果的影响

② 采用超声波清洗器提取样品

a. 超声波提取时间

向滤筒添加 1 mg 异氰酸酯类，采用超声波清洗器（5.5.8）提取样品，设置超声波功率为 300w，考察不同提取时间对提取效果的影响，见图 26。由图可知，当超声波提取时间为 10min 时，目标物峰面积大小基本稳定，超声波提取时间继续增加对提取效果无明显影响。为了保证样品的提取效率，考虑到实际样品浓度存在差异，本方法选择超声波提取时间为 15 min。

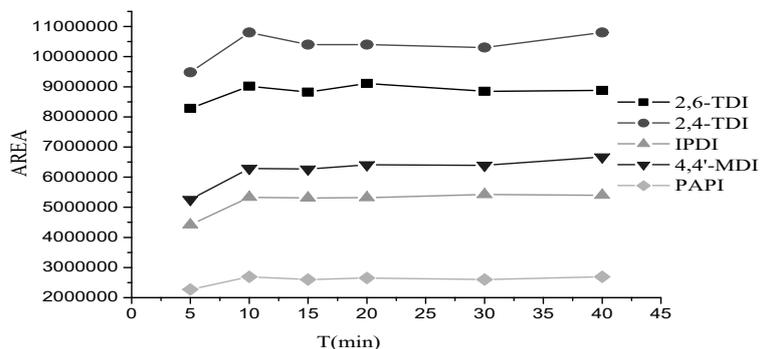


图 26 超声波提取时间对提取效果的影响

b. 超声波提取功率

向滤筒添加 1 mg 异氰酸酯类，采用超声波清洗器（5.5.8）提取样品，设置提取时间为 15 min，考察不同超声波功率对提取效果的影响，见图 27。由图可知，当超声波功率为 180 w 时，目标物峰面积大小基本稳定，超声波功率继续增大对提取效果无明显影响。为了保证样品的提取效率，考虑到实际样品浓度存在差异，本方法选择超声波提取功率为 200 w。

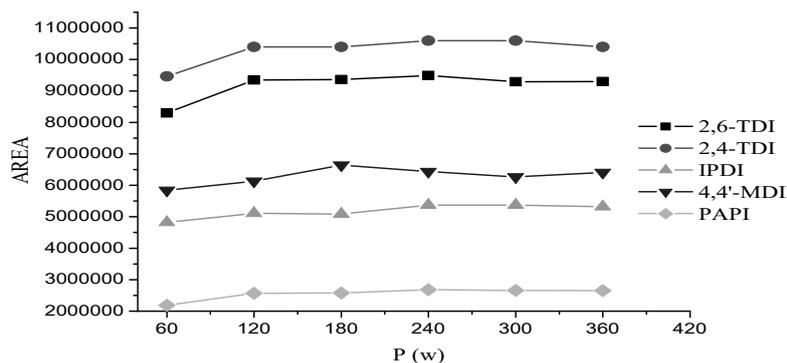


图 27 超声波功率对提取效果的影响

③ 振荡提取和超声波提取对比

向滤筒添加 1 mg 异氰酸酯类, 考察超声波功率 200 W、提取 15 min 与振摇提取 60 min、转速 150 rpm 两者的区别。两种提取方式提取效率见表 22。两种提取方式的回收率均能满足实验要求, 该两种方式都是实验室最常用的样品提取方法, 操作简单, 均可作为样品提取方法。

表 22 不同提取方式对提取效率的影响

提取方式	超声波功率 200 W、提取 15 min		振摇提取 60 min、转速 150 rpm	
	回收率 (%)	相对标准偏差 (n=6)	回收率 (%)	相对标准偏差 (n=6)
2,6-TDI	95.4	4.1	93.3	5.8
2,4-TDI	102	3.6	97.1	4.7
IPDI	88.7	3.3	92.1	5.7
4,4'-MDI	95.5	3.8	95.2	3.6
PAPI	96.4	4.3	98.3	3.4

因此, 本标准规定: 采用回旋式振荡器提取样品时, 振荡提取时间 60 min, 转速 150 rpm; 采用超声波清洗器提取样品时, 超声波功率 200 W, 提取时间 15min。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。

(2) 样品提取溶剂体积的选择

向滤筒添加 1 mg 异氰酸酯类, 使用不同体积的二甲基亚砜和乙腈体积比为 1:9 的混合溶液 (5.4.10) 对样品进行提取, 并将提取结果与取 1 mg 异氰酸酯类直接滴加到 1,2-PP 溶液中的结果相除, 计算提取效率, 见表 23。

表 23 不同提取溶剂体积对提取效率的影响

溶剂体积 (mL)	回收率 (%)				
	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	4,4'-MDI	PAPI
5	70.1	76.9	78.7	91.1	89.1

溶剂体积 (mL)	回收率 (%)				
	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	4,4'-MDI	PAPI
10	81.9	86.0	95.4	83.9	87.7
15	89.8	97.2	99.0	98.2	93.0
20	95.8	105	101	98.3	93.2
25	96.6	110	101	99.8	94.8
30	96.1	110	100	98.7	93.3

由表 23 可知,当滤筒添加量为 1 mg 异氰酸酯类时,随着提取溶剂体积的增大,样品的提取效率逐渐增大,当提取溶剂体积达到 20 mL 时,提取效率趋于稳定;且剪碎后的滤筒完全浸润至少需要 10 mL 的溶剂。故本方法选择样品提取液体积为 20 mL。

(3) 试样的制备

将盛有清洗液的棕色玻璃瓶置于氮吹仪下,浓缩至近干。将滤筒剪碎后转移于上述吹干后的棕色玻璃瓶内,向每个玻璃瓶加入 20 mL 二甲亚砜和乙腈体积比为 1:9 的混合溶液(5.4.10),用聚四氟乙烯盖密封。将密封好的玻璃瓶置于回旋式振荡器上,以 150 rpm 提取 60 min;或置于超声波清洗器(5.5.8)上,以 200 W 提取 15 min。若不需净化,提取液经微孔滤膜过滤后转移至样品瓶中,待测。

5.6.3.3 全程序空白试样的制备

按照与试样的制备相同的步骤制备全程序空白试样。

5.6.3.4 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,按照与试样的制备相同的步骤制备实验室空白试样。

5.6.3.5 试样的净化

若试样不存在干扰物质时,可以不净化直接进行测定;当存在干扰物质影响分析时,则需要净化处理后进行测定。

将固相萃取柱(5.4.24)放到固相萃取装置(5.5.9)上。依次用 5 mL 乙腈(5.4.1)和 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,转移至活化后的固相萃取柱上(5.4.24),以约 2 mL/min 的流速通过,在柱填料刚好暴露于空气之前,依次用 5 mL 淋洗液(5.4.12)、5 mL 乙腈(5.4.1)淋洗固相萃取柱,弃去流出液。在溶剂流干之前,关闭控制阀,加入 5 mL 洗脱液(5.4.13),浸润 5 min。再打开控制阀,继续接收洗脱液至完全流出。

洗脱液用乙腈(5.4.1)定容至 5 mL,经微孔滤膜(5.4.23)过滤后转移至样品瓶中,待测。

(1) 固相萃取柱的选择

在未检出异氰酸酯类的空白浸渍滤筒上,分别加入浓度相同的 6 种异氰酸酯类的标准溶

液，挥干溶剂后进行样品提取，使用固相萃取柱常规净化流程，分别考察了 C₁₈ 柱、HLB 柱、SCX 柱、Florisil 柱、MCX 柱和 WCX 柱对 6 种异氰酸酯类的净化情况，结果见表 24。由表可知，常规净化流程下，上样液为二甲基亚砜和乙腈的试样制备液时，Florisil 柱、C₁₈ 柱和 HLB 柱回收率低于 30%，离子交换柱 SCX 柱、MCX 柱和 WCX 柱的回收率相对较高，MCX 柱满足净化需求。

表 24 6 种固相萃取柱净化效果的比较

目标物名称	不同固相萃取柱的回收率 (%)					
	MCX 柱	WCX 柱	SCX 柱	HLB 柱	C ₁₈ 柱	Florisil 柱
MI	95.5	44.0	58.5	3.4	14.2	21.9
2,6-TDI	103	72.5	56.3	12.8	14.6	27.7
2,4-TDI	101	70.5	55.8	15.4	12.9	20.8
IPDI	104	87.5	58.3	13.3	18.4	20.6
4,4'-MDI	102	85.0	36.0	13.4	17.5	18.2
PAPI	92.9	72.9	37.2	24.9	15.0	19.0

编制组用 MI、2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI，进一步对不同固相萃取柱的样品提取净化流程进行了优化对比，结果见表 25 和表 26。当 Florisil 柱上样样品为二氯甲烷溶液，C₁₈ 柱、HLB 柱、SCX 柱、MCX 柱和 WCX 柱上样样品为水溶液时，4 种异氰酸酯类的回收率在 77.5%~110%之间。当上样样品为样品提取液时，Florisil 柱、C₁₈ 柱和 HLB 柱的回收率在 0.8%~10.5%之间，WCX 柱的回收率在 15.0%~37.0%之间，SCX 柱酸化后的回收率在 41.0%~55.8%之间，目标物流失严重。而使用 MCX 柱时，不论何种条件均有较高的回收率。

因为 1,2-PP 和异氰酸酯类衍生后生成脲类化合物含有碱性的仲胺基，MCX 柱导入磺酸基强酸性官能团，具有反相保留和强阳离子交换作用，可以净化掉中性和酸性物质，适合碱性化合物的富集净化。由于试样制备液是二甲基亚砜和乙腈混合溶液，如果在上样阶段进行溶剂转化或者稀释，会增加样品处理过程的难度。而异氰酸酯类使用 MCX 柱净化时，回收率在 86.3%~107%之间，均满足分析要求。因此，编制组选用 MCX 柱作为样品净化用固相萃取柱。

表 25 固相萃取柱净化流程对比 1

固相萃取柱类别		不同固相萃取柱的回收率 (%)										
		HLB 柱	HLB 柱	C ₁₈ 柱	C ₁₈ 柱	Florisil 柱	Florisil 柱	MCX 柱	MCX 柱	MCX 柱	MCX 柱	
固相萃取柱净化流程	活化-1	乙腈	乙腈	乙腈	乙腈	乙腈	乙腈	乙腈	乙腈	乙腈	乙腈	乙腈
	活化-2	水	水	水	水	二氯甲烷	二氯甲烷	水	0.1%甲酸水	水	水	水
	上样	加标水溶液	加标的样品提取液	加标水溶液	加标的样品提取液	加标的样品提取液	加标的二氯甲烷溶液	加标的样品提取液	加标的样品提取液	加标的样品提取液	0.2%甲酸的加标样品提取液	0.2%甲酸的加标水溶液
	淋洗 1	水	水	水	水	二氯甲烷	二氯甲烷	2%甲酸水溶液	2%甲酸水溶液	2%甲酸水溶液	2%甲酸水溶液	2%甲酸水溶液
	淋洗 2	/	/	/	/	/	/	乙腈	乙腈	乙腈	乙腈	乙腈
	洗脱	样品提取液	样品提取液	样品提取液	样品提取液	样品提取液	样品提取液	5%氨水的样品提取液	5%氨水的样品提取液	5%氨水的样品提取液	5%氨水的样品提取液	5%氨水的样品提取液
MI	104	0.8	74.5	2.8	4.0	68.8	107	107	105	99.5		
2,6-TDI	102	4.3	100	4.0	6.5	103	101	99.5	105	104		
2,4-TDI	103	10.5	98.3	8.8	10.3	102	98.3	97.3	106	97.3		
IPDI	105	2.8	80.5	3.5	1.8	85.8	103	106	105	86.3		

表 26 固相萃取柱净化流程对比 2

固相萃取柱类别		不同固相萃取柱的回收率 (%)							
		WCX 柱	WCX 柱	WCX 柱	WCX 柱	SCX 柱	SCX 柱	SCX 柱	SCX 柱
固相萃取柱净化流程	活化-1	乙腈	乙腈	乙腈	乙腈	乙腈	乙腈	乙腈	乙腈
	活化-2	水	0.1%甲酸水溶液	水	水	水	0.1%甲酸水	水	水
	上样	加标的样品提取液	加标的样品提取液	0.2%甲酸的加标样品提取液	0.2%甲酸的加标水溶液	加标的样品提取液	加标的样品提取液	0.2%甲酸的加标样品提取液	0.2%甲酸的加标水溶液
	淋洗 1	水	水	水	水	水	水	水	水
	淋洗 2	5%乙腈水溶液	5%乙腈水溶液	5%乙腈水溶液	5%乙腈水溶液	乙腈	乙腈	乙腈	乙腈
	洗脱	2%氨水的样品提取液	2%氨水的样品提取液	2%氨水的样品提取液	2%氨水的样品提取液	5%氨水的样品提取液	5%氨水的样品提取液	5%氨水的样品提取液	5%氨水的样品提取液
MI		16.8	25.0	15.0	71.3	14.0	55.8	49.5	104
2,6-TDI		23.5	34.8	27.5	85.0	12.0	46.3	41.0	93.8
2,4-TDI		25.5	37.0	32.5	110	17.5	53.8	49.0	96.5
IPDI		29.8	32.3	25.3	82.3	7.5	49.0	41.0	77.5

(2) 净化效果比对

使用导入磺酸基官能团的MCX柱净化试样时,上样后依次用含2%甲酸的水溶液5 mL、乙腈5 mL淋洗固相萃取柱,弃去流出液,再用含5%氨水的5 mL洗脱液(5.4.13)洗脱,接收洗脱液,此过程去除了目标物以外的大部分干扰物质。图28是实际样品加标的提取液未经净化的色谱图,图29是实际样品加标提取液经MCX固相萃取柱净化后的色谱图。经过固相萃取柱净化后,试样颜色变淡,去除了大量杂质,峰之间的分离度有所提高。图30为净化前后试样的等高线视图,颜色越深说明该时间下物质越多。经过固相萃取柱净化后,试样等高线视图发生了明显变化,干扰物质大量减少。

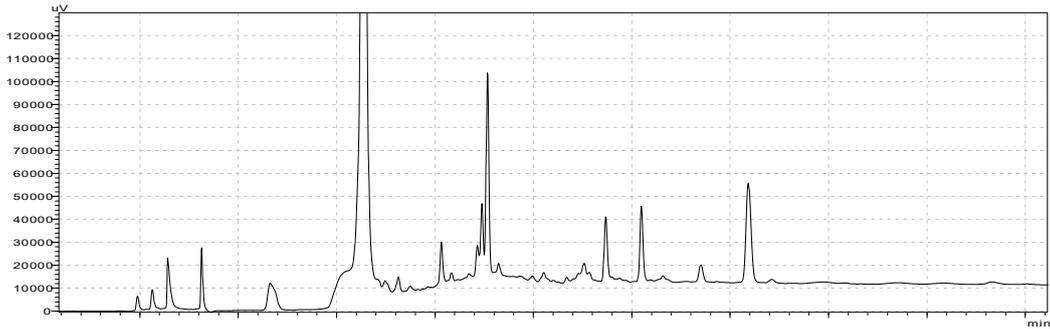


图 28 实际样品加标提取液直接进样色谱图

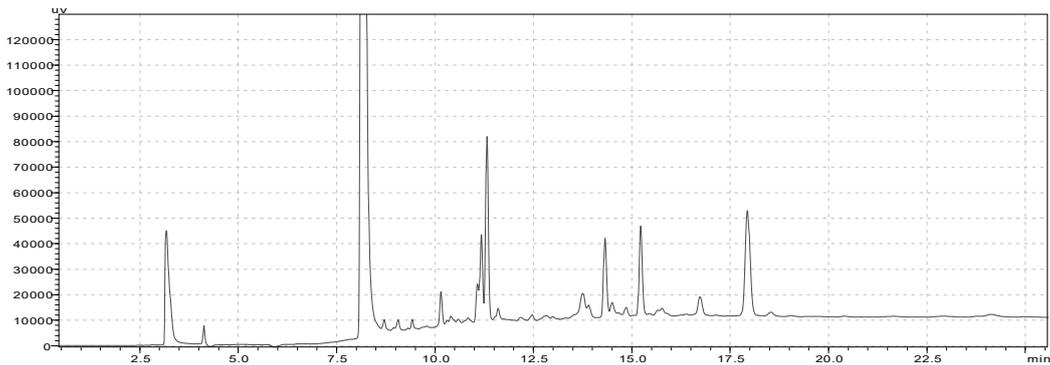


图 29 实际样品加标提取液经固相萃取柱净化后色谱图

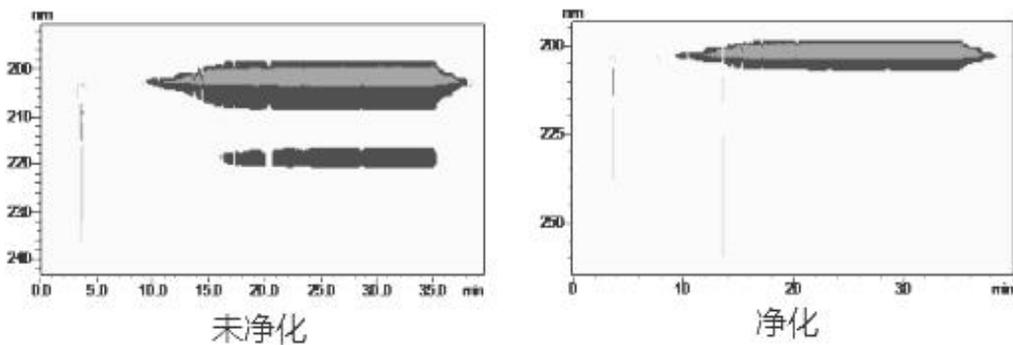


图 30 实际样品提取液经固相萃取柱净化前后等高线视图

(3) 异氰酸酯衍生物在 MCX 固相萃取柱上的动态加标回收率实验

选择不同浓度的异氰酸酯类衍生物溶液进行净化回收率测定实验, 实验结果显示, 6 种目标物加标回收率范围为 95.7%~114%。详见表 27。

表 27 异氰酸酯类衍生物在 MCX 固相萃取柱上的动态加标回收率

加标浓度		动态加标回收率 (%)					
		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	4,4'-MDI	PAPI
1.0 mg/L	平行 1	101	105	99.6	102.3	114	94.9
	平行 2	104	100	104	96.5	103	102
20.0 mg/L	平行 1	99.5	99.3	101	98.2	97.4	95.7
	平行 2	98.8	99.8	101	102	103	102

5.7 分析步骤

5.7.1 仪器参考条件

5.7.1.1 检测器的选择

根据国内外相关标准和文献调研情况, 采用液相色谱法测定异氰酸酯类, 使用的检测器主要有紫外检测器、荧光检测器、电化学检测器三种。荧光检测器, 灵敏度高, 线性范围有限, 适用于痕量分析。电化学检测器属选择性检测器, 主要适用于具有电化学活性的物质, 无法检测非电活性化合物, 应用范围较紫外检测器窄。紫外检测器对大部分有机物均有响应, 灵敏度好, 线性范围宽, 噪声低, 适用于梯度洗脱。

由于电化学检测器普及率低, 编制组分别使用紫外检测器和荧光检测器, 测定了 1 mg/L 和 20 mg/L 的异氰酸酯类衍生物标准溶液。由表 28 可知, 同等浓度下 5 种异氰酸酯类荧光检测器响应明显升高, 但 2,6-TDI、2,4-TDI 和 IPDI 面积比与浓度比不成比例, 使用荧光检测器仪器会大幅降低方法的检出限。对比 20 mg/L MDI 衍生物两种检测器的色谱图, 见图 3, 荧光检测时杂质峰的数量并没有减少, 反而明显增加。由于紫外检测器检出限可以满足限值标准要求, 且在国内外相关标准和文献研究中应用的最多。参考 OSHA 54、EPA 207、ISO 14382, 以及我国的 WS/T 168-1999、GBZ/T 300.132-2017、GBZ/T 300.163-2018、GBZ/T 300.164-2018 等相关标准, 编制组选择紫外检测器来检测异氰酸酯类衍生物。

表 28 异氰酸酯类衍生物在荧光检测器和紫外检测器上的响应对比

测定浓度	荧光检测器与紫外检测器面积比				
	2,6-TDI 衍生物	2,4-TDI 衍生物	IPDI 衍生物	4,4'-MDI 衍生物	PAPI 衍生物 (官能度为 3)
1 mg/L	27	19	20	13	17
20 mg/L	19	16	18	13	17

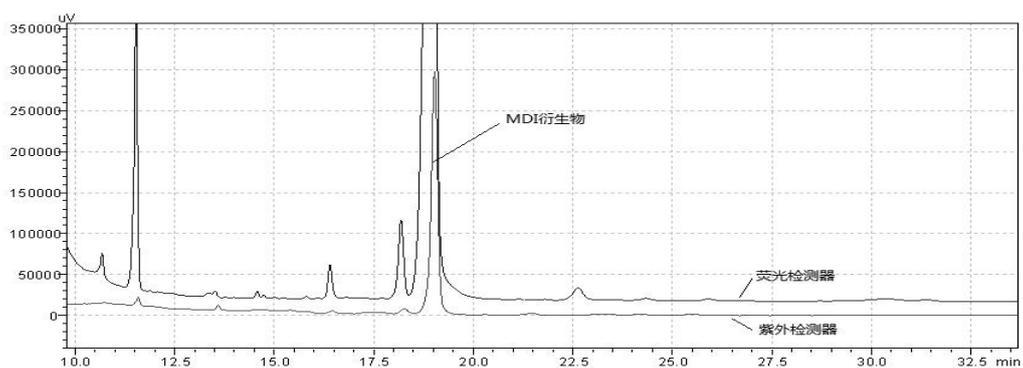


图 31 MDI 衍生物在荧光检测器和紫外检测器上的色谱图对比

5.7.1.2 波长的选择

分别制备 6 种异氰酸酯类衍生物溶液，在二极管阵列检测器下扫描，得到 6 种异氰酸酯类衍生物的最大吸收波长，见表 29、图 32。

表 29 不同异氰酸酯类衍生物的吸收波长

目标物	MI 衍生物	2,6-TDI 衍生物	2,4-TDI 衍生物	IPDI 衍生物	4,4'-MDI 衍生物	PAPI 衍生物 (官能度为 3)
波长 (nm)	246	247	247	249	250	251
	303	297	297	304	310	310

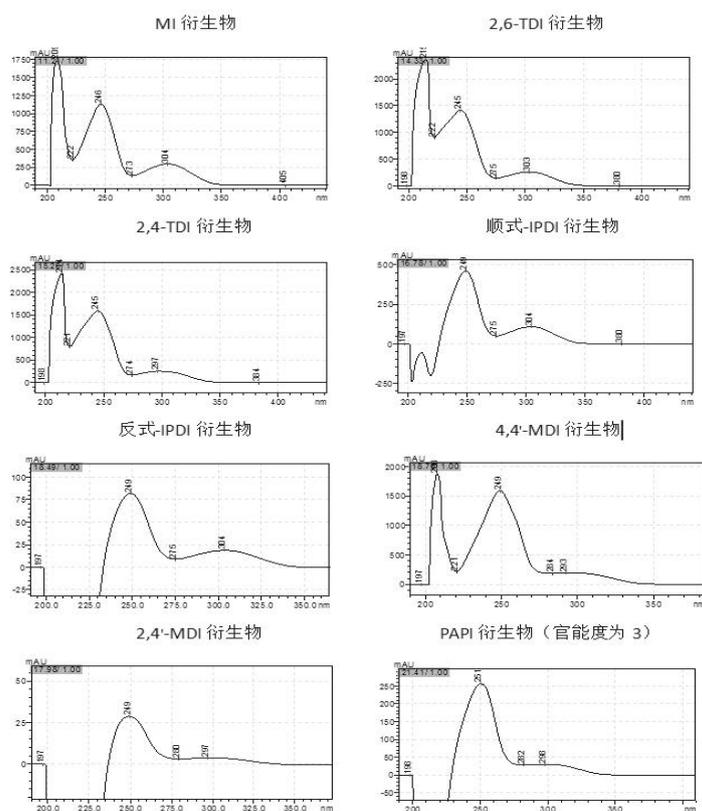


图 32 不同异氰酸酯类衍生物的紫外吸收谱图

从表 29 和图 32 可以看出, 6 种异氰酸酯类衍生物的吸收峰各有两个, 强度最大的吸收峰在 246 nm~251 nm 之间, 同时参考 OSHA 54、EPA 207、ISO 14382, 得出 6 种异氰酸酯类衍生物在 250 nm 波长下均有较好的吸收, 且有很好的分离度。故选择检测波长为 250 nm。

5.7.1.3 色谱柱的选择

参照 EPA 207 等标准, 建立液相色谱条件, 优化后分别比较了 Agilent Eclipse XDB-C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm)、Kromat universil C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm)、SHIMADU ODS C₈-3 (250 mm×4.6 mm, 5 μm)、SHIMADU ODS-3 (250 mm×4.6 mm, 5 μm)、SHIMADU PH-3 (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 和 SHIMADU VP-ODS (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 色谱柱对异氰酸酯类衍生物分离情况, 色谱图见图 33~图 38。

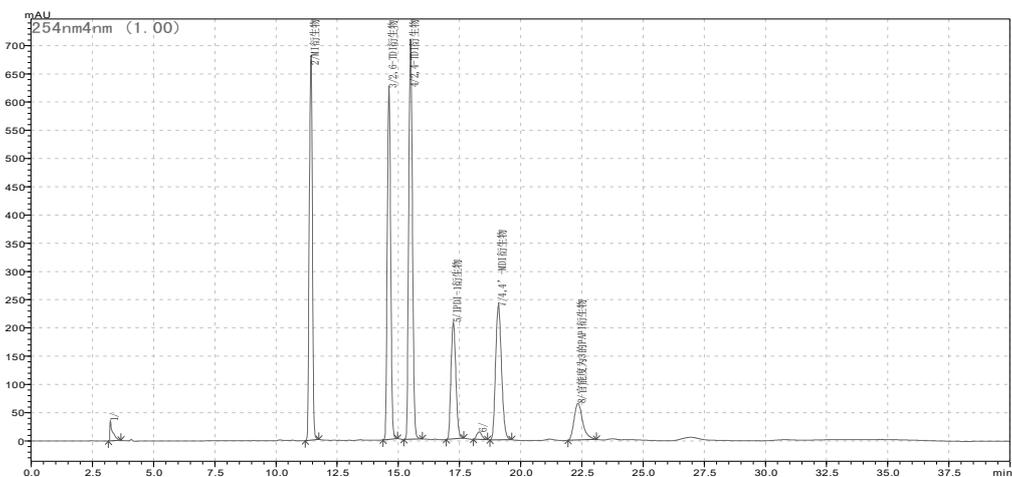


图 33 universil C₁₈ (250 mm×4.6 mm×5 μm) 分离异氰酸酯类衍生物色谱图

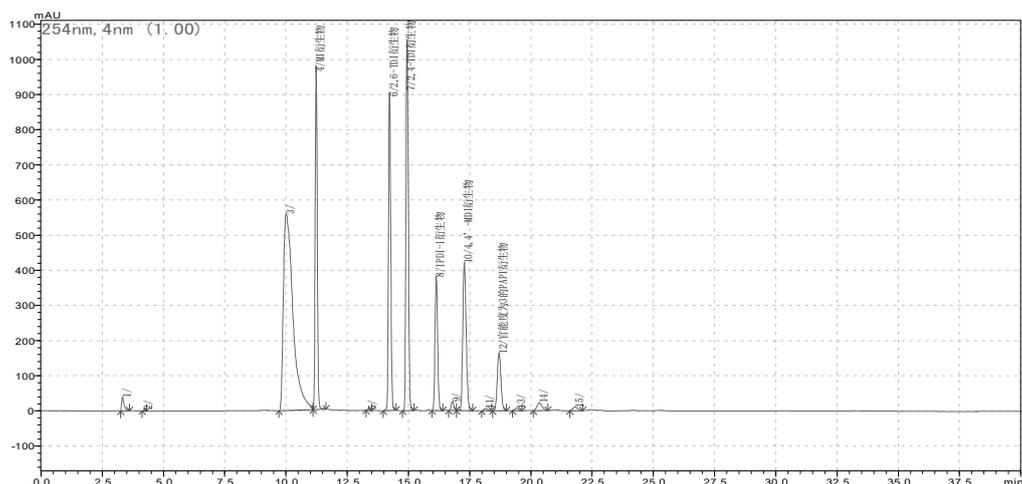


图 34 ODS C₈-3 (250 mm×4.6 mm×5 μm) 分离异氰酸酯类衍生物色谱图

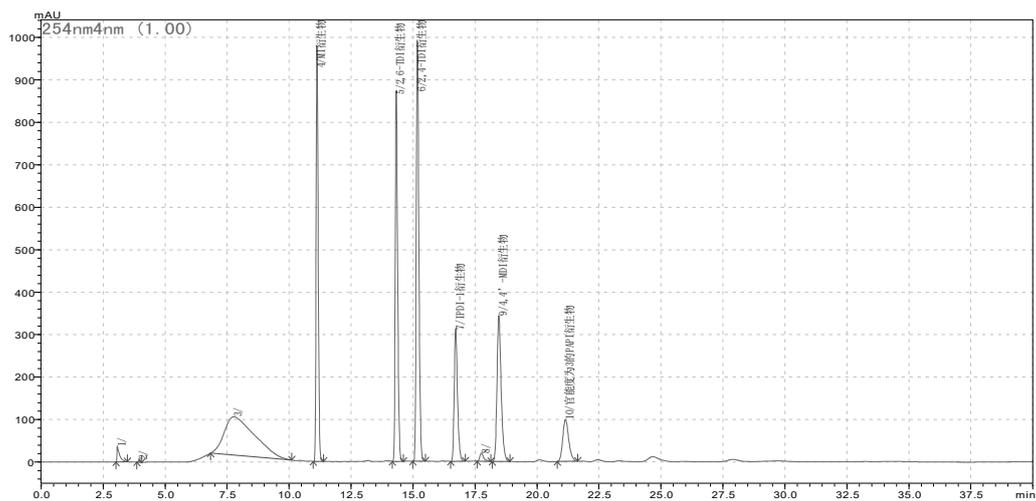


图 35 ODS-3 (250 mm×4.6 mm×5μm) 分离异氰酸酯类衍生物色谱图

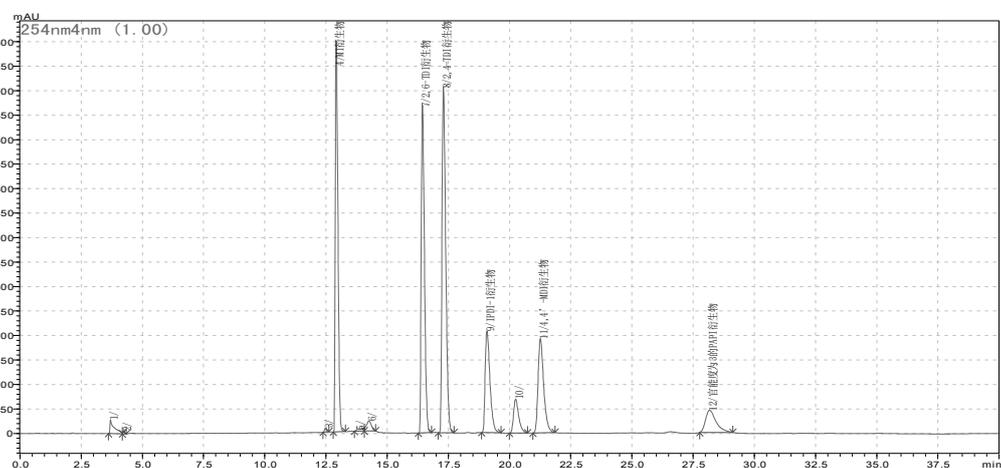


图 36 PH-3 (250 mm×4.6 mm×5 μm) 分离异氰酸酯类衍生物色谱图

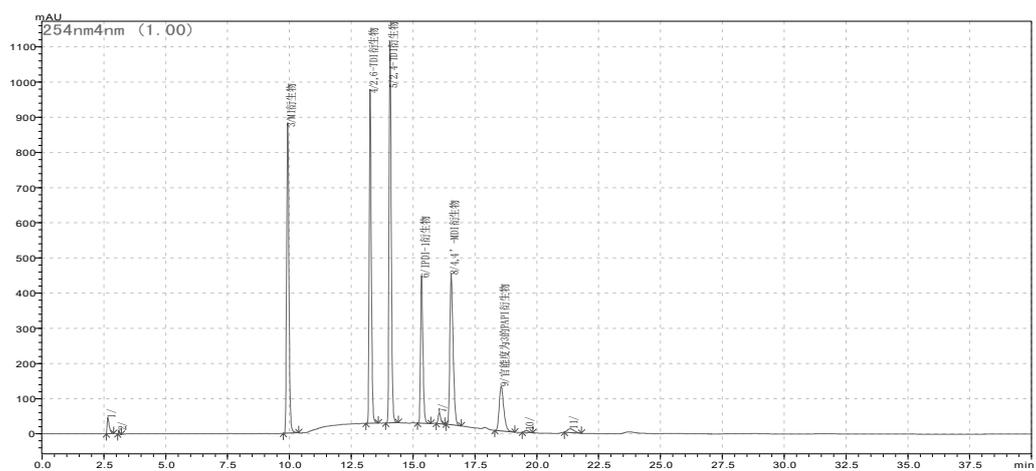


图 37 XDB C₁₈ (250 mm×4.6 mm×5 μm) 分离异氰酸酯类衍生物色谱图

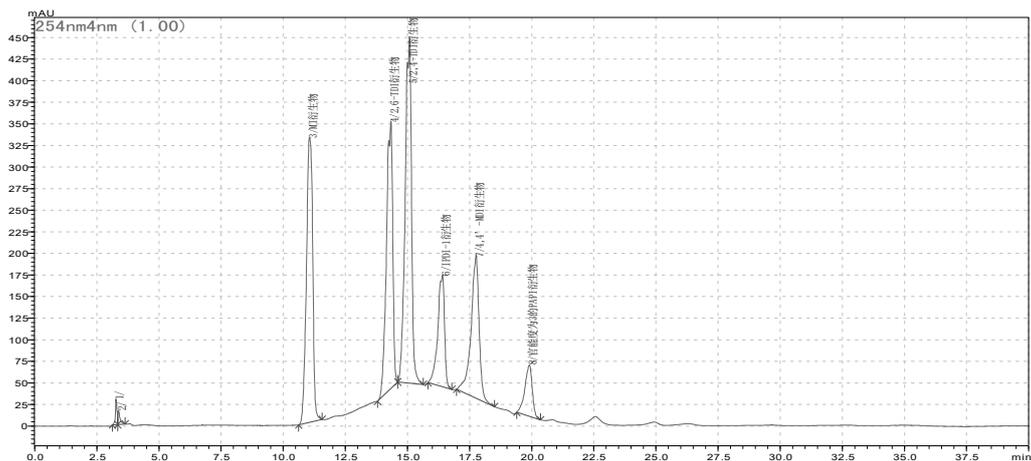


图 38 VP-ODS (250 mm×4.6 mm×5 μm) 分离异氰酸酯类衍生物色谱图

通过比较 6 个色谱图可见,除 VP-ODS 色谱柱外,其他色谱柱均有很好的分离效果,PH-3 苯基柱能实现 trans-IPDI 衍生物与 4,4'-MDI 衍生物的完全分离,而 C₁₈ 柱则不易完全分离。因此,首选苯基柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)作为分析柱,考虑到 C₁₈ 柱在实验室内应用比较广泛,虽然 trans-IPDI 衍生物与 4,4'-MDI 衍生物在 C₁₈ 柱上不易完全分离,但基本不影响稳定性与定量,因而也将 C₁₈ 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)作为推荐分析柱。

5.7.1.4 流动相的选择

(1) 流动相组成

实验比较了流动相分别为水/乙腈、0.01 mol/L 乙酸铵溶液/乙腈、0.02 mol/L 乙酸铵溶液/乙腈、0.1 mol/L 乙酸铵溶液/乙腈时,苯基柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)对异氰酸酯类衍生物标准溶液的分​​离效果,色谱图见图 39~图 42。

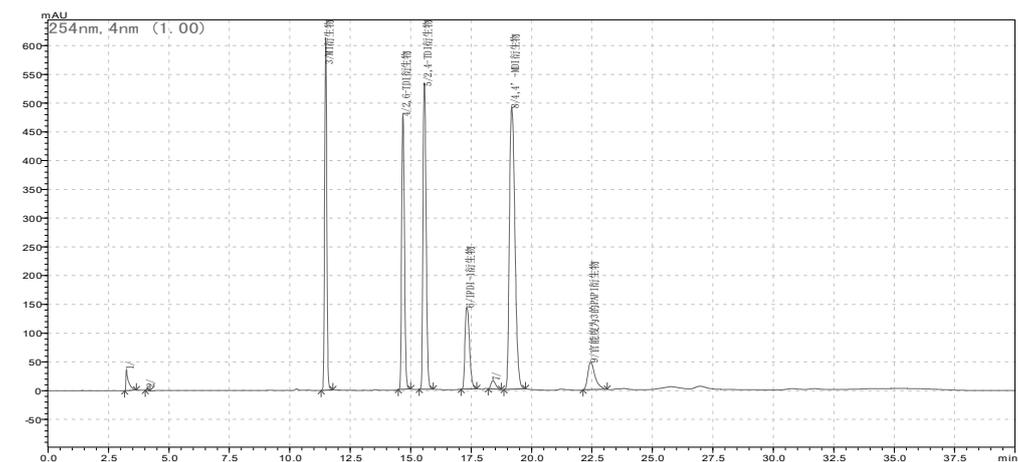


图 39 流动相为水/乙腈的色谱图

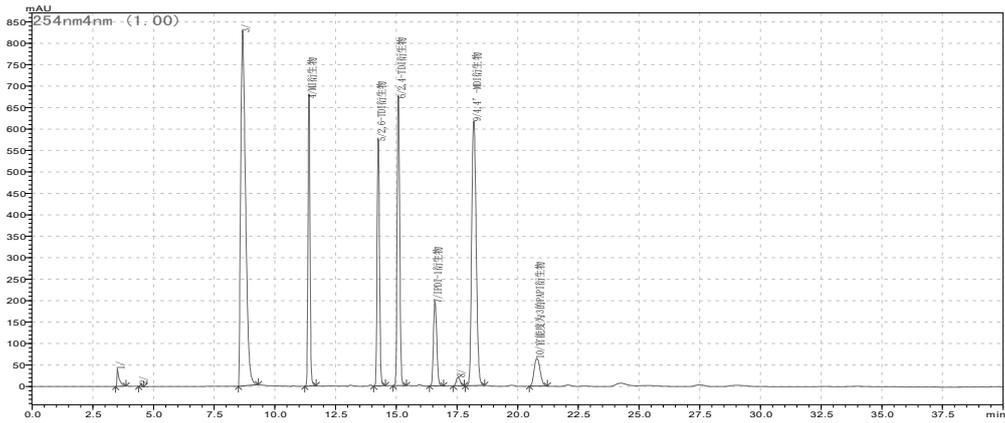


图 40 流动相为 0.01 mol/L 乙酸铵溶液/乙腈的色谱图

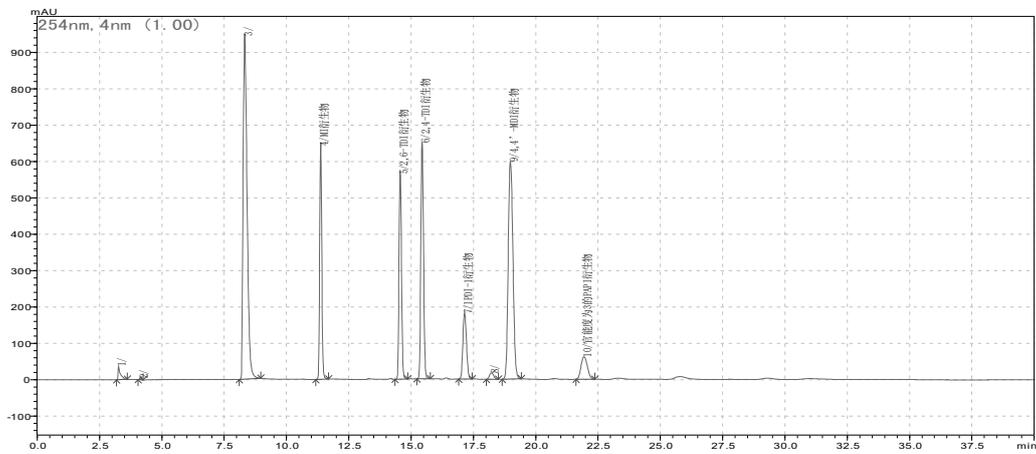


图 41 流动相为 0.02 mol/L 乙酸铵溶液/乙腈的色谱图

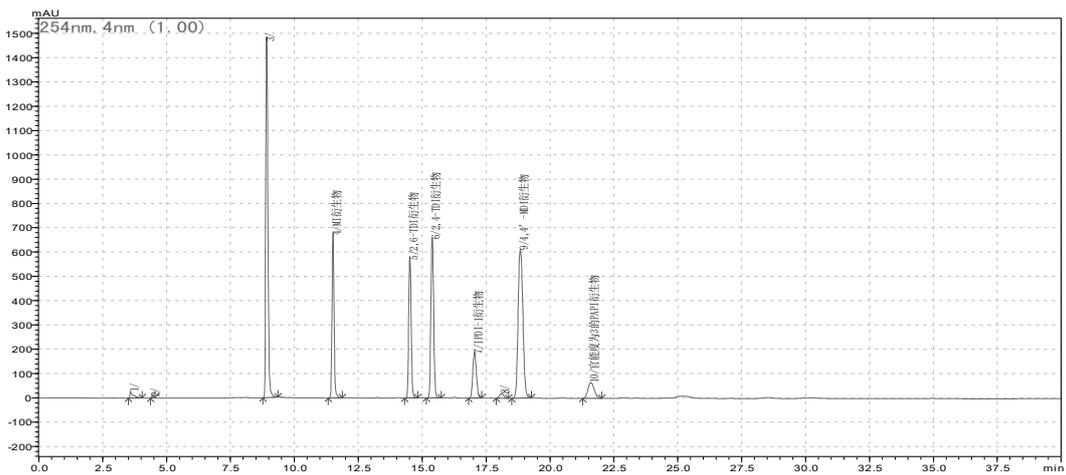


图 42 流动相为 0.1 mol/L 乙酸铵溶液/乙腈的色谱图

经对比可知：流动相为乙腈/水时，1,2-PP 未从色谱柱洗脱；流动相为乙酸铵溶液/乙腈时，异氰酸酯衍生物出峰更快，峰形更加尖锐，但乙酸铵溶液浓度高低无显著影响。编制组选择 0.1 mol/L 乙酸铵溶液/乙腈为流动相。

(2) 流动相 pH 值

EPA 207 方法中使用的乙酸铵溶液 pH 值为 6.2, EPA 036 方法使用的乙酸铵溶液 pH 值为 6.0~6.2。编制组用乙酸调节流动相乙酸铵溶液的 pH 值, 实验比较 pH 值为 5.5、6.0、6.5 时, 各异氰酸酯类衍生物在苯基柱上的峰面积和峰高情况, 测定结果见表 30。

表 30 不同 pH 值的乙酸铵溶液对检测结果的影响

目标物名称	pH 值=5.5		pH 值=6.0		pH 值=6.5	
	峰面积	峰高	峰面积	峰高	峰面积	峰高
MI 衍生物	3815607	786563	3785936	790044	3308935	710698
2,4-TDI 衍生物	3406700	685746	3396881	688445	3002151	622603
2,6-TDI 衍生物	4098327	805379	4084423	814478	3619918	738481
IPDI 衍生物	1270005	245259	1257027	248106	1110574	222824
4,4'-MDI 衍生物	7688293	1264708	7639455	1264566	6808634	1163157
PAPI 衍生物	991918	145842	986043	144451	869218	130073

由表 30 可知, 当流动相乙酸铵溶液 pH 值为 5.5 和 6.0 时, 衍生物的峰面积和峰高较 pH 值为 6.5 时大; 且 pH 值为 5.5 和 6.0 时, 峰面积和峰高基本无差别。故编制组选定流动相乙酸铵溶液 pH 值为 6.0。

5.7.1.5 梯度洗脱条件的选择

在确定流动相为 0.1 mol/L 乙酸铵溶液 (pH 值为 6.0) / 乙腈后, 编制组对初始流动相比例、终止流动相比例、初始流动相保持时间、梯度变化时间进行了实验对比。见表 31 和表 32、图 43~图 50。

表 31 初始流动相比比例不同对检测结果的影响

目标物名称		初始水相比比例 90%, 终止水相比比例 40%	初始水相比比例 80%, 终止水相比比例 40%	初始水相比比例 70%, 终止水相比比例 40%	初始水相比比例 60%, 终止水相比比例 40%
MI 衍生物	峰面积	3676495	3670171	3669464	3710888
	峰高	393030	348431	308955	346475
2,6-TDI 衍生物	峰面积	4461349	4452072	4429140	4499925
	峰高	464840	410896	357483	372666
2,4-TDI 衍生物	峰面积	1330770	1314698	1306431	1331081
	峰高	133373	117143	100108	94421
IPDI 衍生物	峰面积	385942	387998	388201	386313
	峰高	38594	34034	29065	25928
4,4'-MDI 衍生物	峰面积	8092049	8136776	8128088	8120059
	峰高	785664	706065	603100	517783

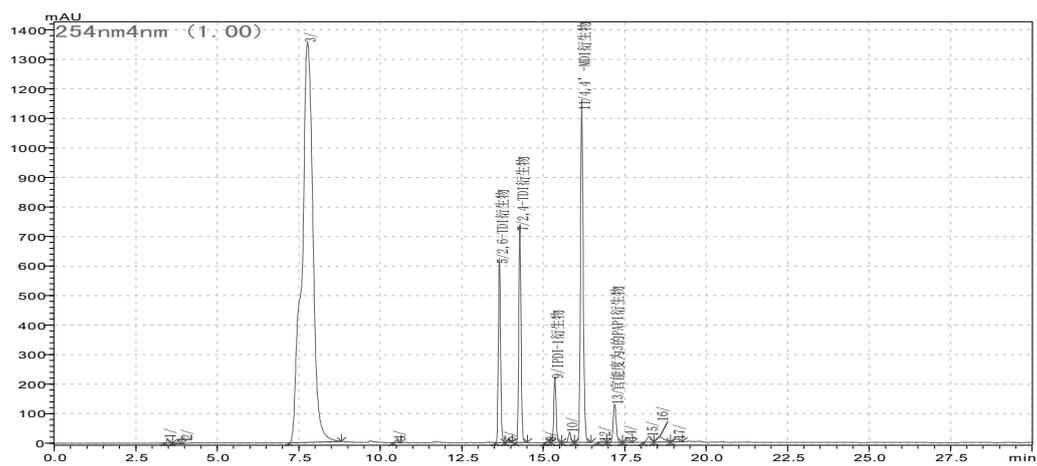


图 44 梯度洗脱变化时间为 10 min 时的色谱图

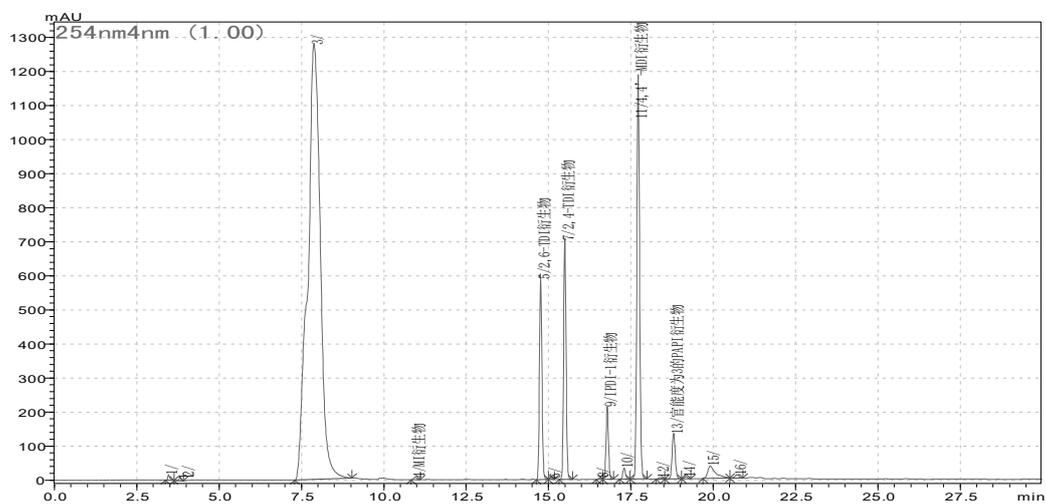


图 45 梯度洗脱变化时间为 12 min 时的色谱图

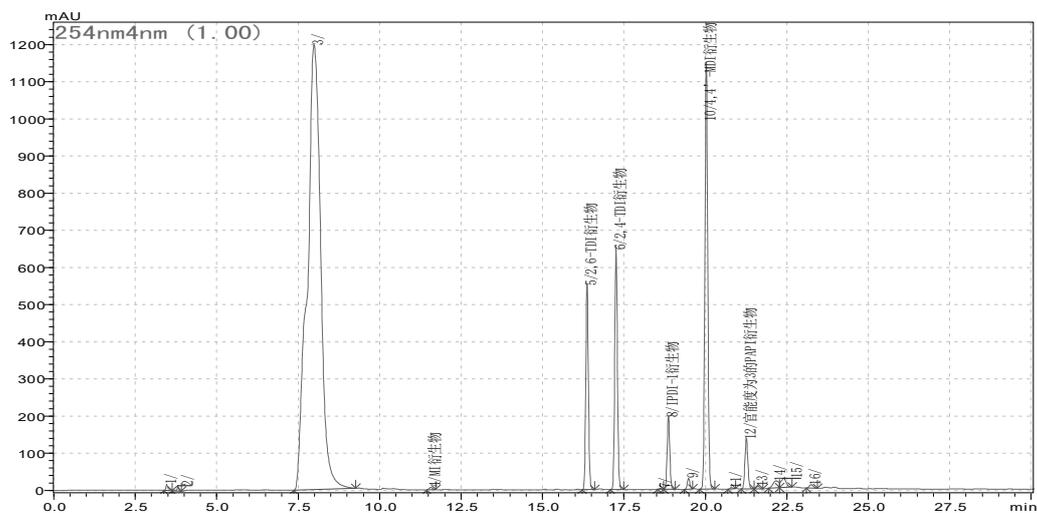


图 46 梯度洗脱变化时间为 15 min 时的色谱图

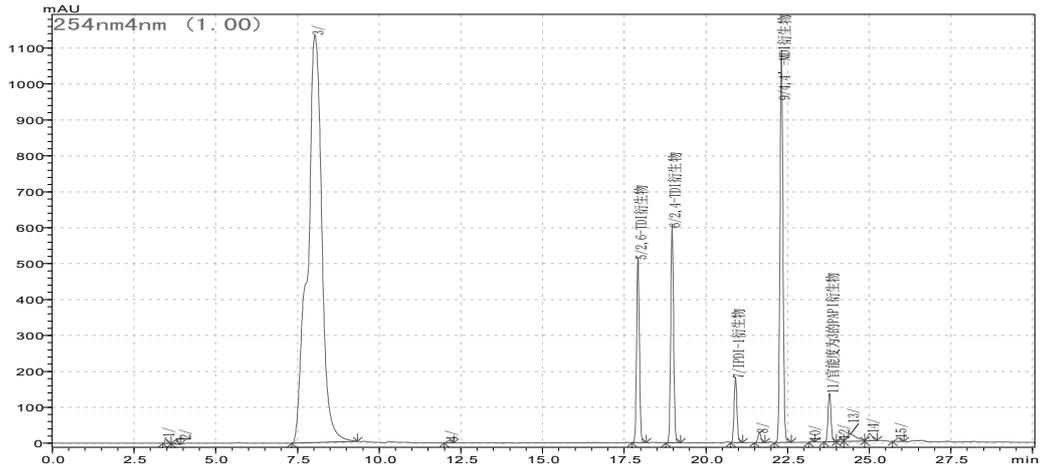


图 47 梯度洗脱变化时间为 18 min 时的色谱图

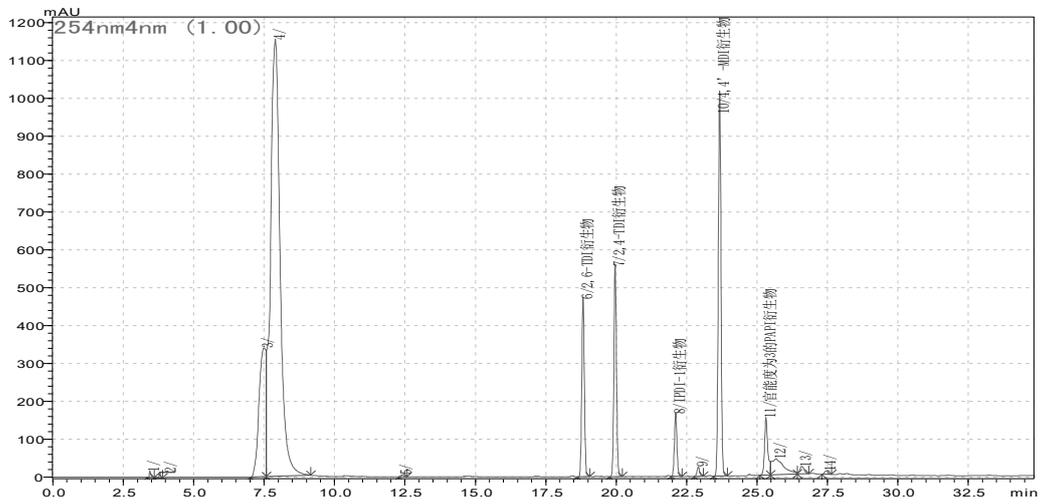


图 48 梯度洗脱变化时间为 20 min 时的色谱图

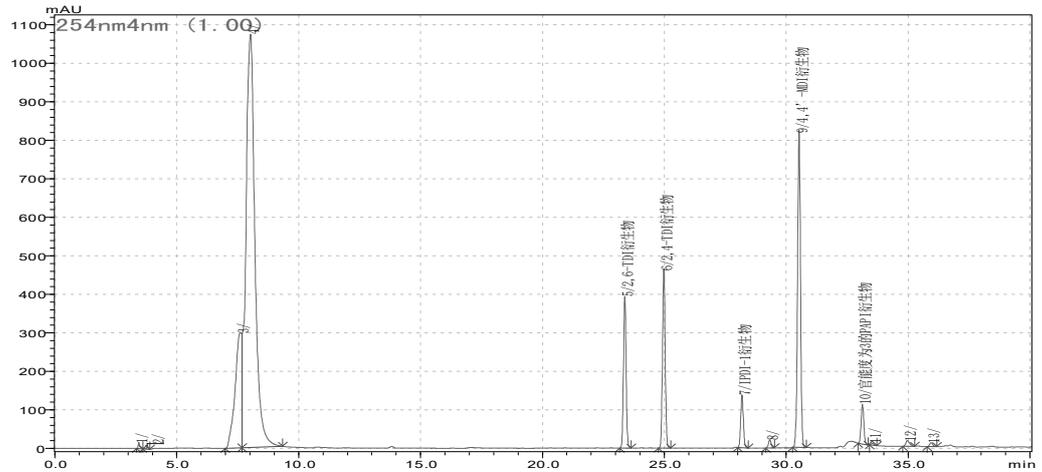


图 49 梯度洗脱变化时间为 30 min 时的色谱图

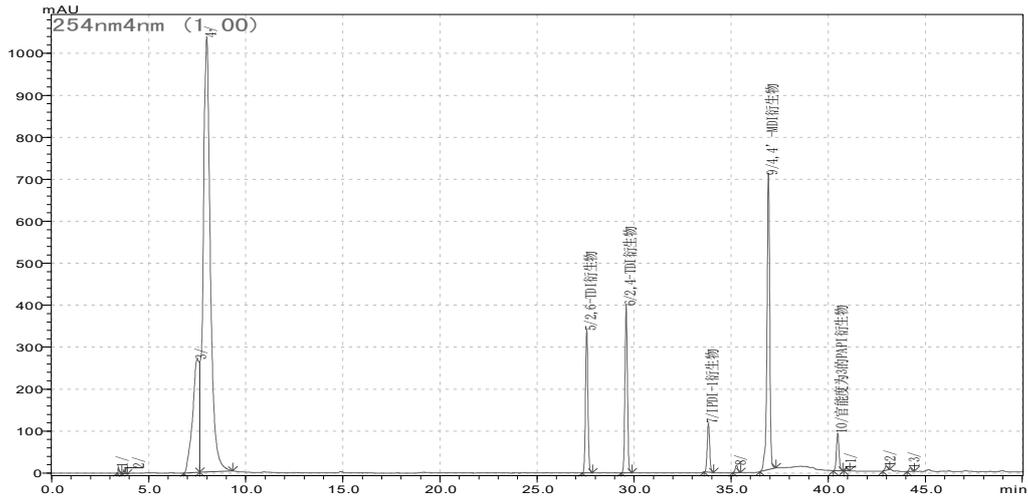


图 50 梯度洗脱变化时间为 40 min 时的色谱图

结果表明：初始流动相水相比例为 90%、终止流动相水相比例为 40%时，峰形更加尖锐；梯度变化时间越快峰形越尖锐，但各异氰酸酯类衍生物之间的分离度越低；初始流动相保持时间长短对分离结果无显著影响。

综合实验结果，为了缩短样品分析时间，提高分析效率，并使未反应的 1,2-PP 与 MI 衍生物之间的分离度提高，本标准梯度洗脱条件设定为：初始水相比例为 90%，10 min 内水相比例变化为 40%，并保持 20 min。

5.7.1.6 柱温的选择

实验对比了色谱柱温度在 30 °C、35 °C 和 40 °C 下的分离效果，见图 51~图 53 和表 33。发现柱温对试样分离效果的影响不显著；随着柱温的升高，峰高变高，峰形变尖锐，但总体影响不大。因此，选择色谱柱温度为 35 °C。该柱温略高于夏季的室温，较好控制，且有利于延长色谱柱使用寿命。

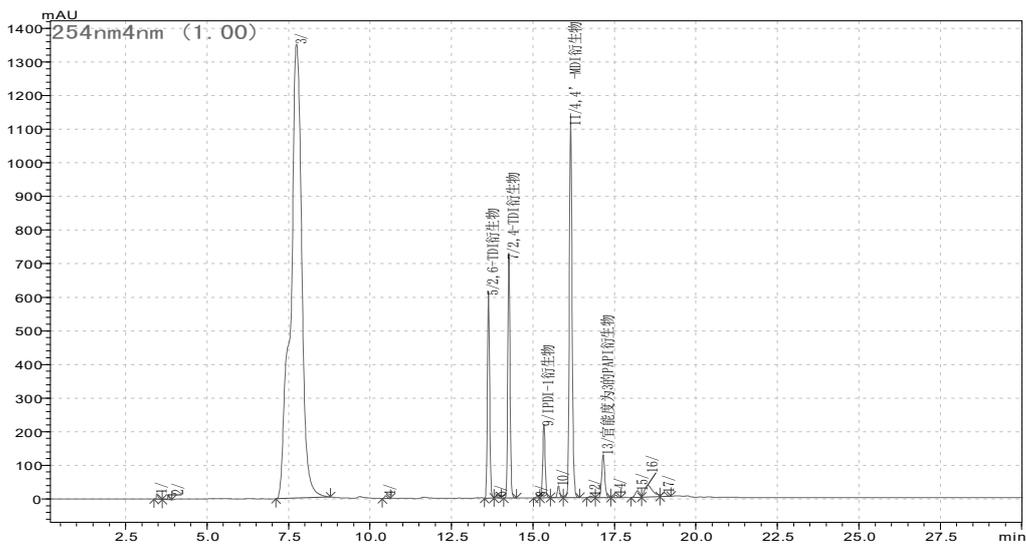


图 51 柱箱温度为 30 °C 时的色谱图

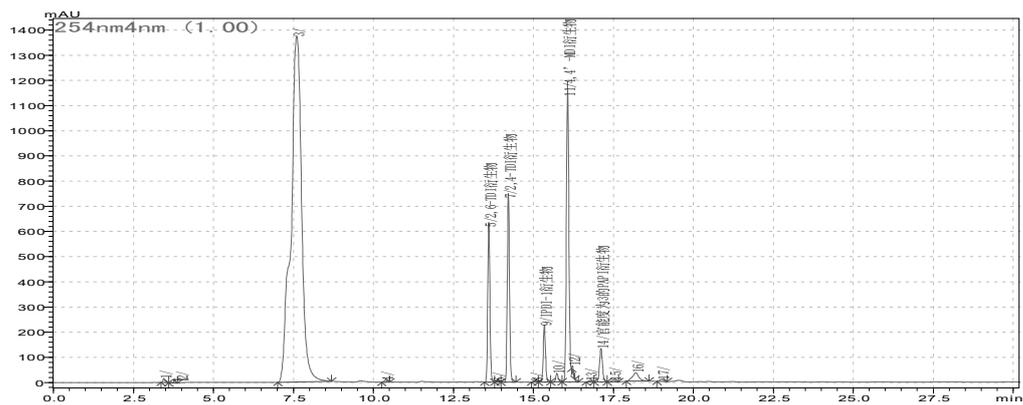


图 52 柱箱温度为 35 °C 时的色谱图

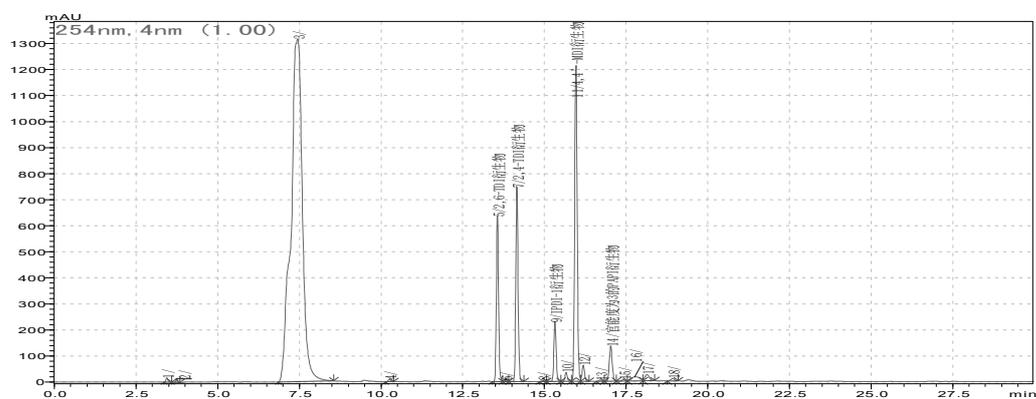


图 53 柱箱温度为 40 °C 时的色谱图

表 33 不同柱温箱温度对检测结果的影响

柱温箱温度 (°C)	2,6-TDI 衍生物峰 面积	2,4-TDI 衍生物 峰面积	IPDI 衍生物 峰面积	MDI 衍生物 峰面积	PAPI 衍生物 峰面积
30	3002697	3622221	1117601	6829573	877369
35	3009990	3603012	1101342	6705167	863497
40	3002217	3592651	1118721	6382611	859230

综上，确定本标准的仪器条件为：流动相 A 为乙腈，B 为 0.1 mol/L 乙酸铵溶液（pH 值为 6.0）；流速 1.0 mL/min；柱温 35 °C；进样体积 10 μL；检测波长 250 nm。梯度洗脱程序见表 34。

表 34 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

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
31	10	90
36	10	90

5.7.2 标准曲线的建立

5.7.2.1 标准物质的制备

由于暂无市售异氰酸酯类衍生物有证标准物质,配制标准曲线的标准溶液需要实验室自行制备。

(1) 衍生方法的选择

标准溶液的配制方法有以下三种:

① 稀释反应法 (异氰酸酯类溶液和衍生试剂溶液混合后反应)

分别配制一定浓度的 1,2-PP 衍生试剂溶液和异氰酸酯类溶液,滴加一定体积的异氰酸酯类溶液到 1,2-PP 溶液中,加入异氰酸酯类的量根据 1,2-PP 溶液的浓度确定,以保证 1,2-PP 过量,两者混匀后反应过夜,根据异氰酸酯类的含量计算衍生标准物质的浓度。

② 直接反应法 (异氰酸酯类与衍生试剂溶液直接反应)

定量称取异氰酸酯类,加入一定浓度的 1,2-PP 衍生试剂溶液,让异氰酸酯类直接与衍生试剂发生反应,然后用二甲基亚砜/乙腈混合溶液定容,根据异氰酸酯类的含量计算衍生标准物质的浓度。

③ 衍生后提纯法

分别配制高浓度的异氰酸酯类溶液和 1,2-PP 衍生试剂溶液,然后将异氰酸酯类溶液缓慢加入 1,2-PP 溶液中,经多次溶解、沉淀、过滤过程,制备纯的衍生物。最后定量称取纯的衍生物,稀释到各种浓度制得标准曲线系列。

三种方法的优缺点比较见表 35。

表 35 不同衍生方法的优缺点比较

序号	衍生方法	优点	缺点
方法 1	稀释反应法	样品配制较为容易,操作相对简单,标准储备液浓度可根据样品控制。	由于试剂含水量不同,在配制异氰酸酯类溶液时,可能会发生副反应。
方法 2	直接反应法	样品配制较为容易,操作相对简单,反应迅速,几分钟内即可完成,可得到浓度相对较高的标准储备液。	称取 0.1 g 乃至更多的异氰酸酯类时,衍生物的溶解需要加入大量的二甲基亚砜,会带来更多的杂质干扰。大量的异氰酸酯类和衍生试剂接触后,迅速发生反应,在反应区域内,会出现异氰酸酯类浓度高于衍生试剂浓度的情况,反应过程不可控,可能导致副产物的出现。
方法 3	衍生后提纯法	可得到纯度很高的标准品,标准品可以长期使用。	操作过程极为繁琐,需用溶剂反复提纯。提纯后的标准品需经核磁、红外等大型仪器验证,作为标准方法来推广使用不现实。

方法 3 由于衍生后需要提纯,对实验室条件要求较高,作为标准使用不易进行推广,因此编制组对方法 1 (稀释反应法)和方法 2 (直接反应法)进行了比较选择。

根据上述实验步骤进行标准溶液配制实验,以峰面积与浓度比值来衡量方法的衍生效果,并进行了 5 次平行实验,结果见表 36。

表 36 不同衍生方法的比较

衍生方法		MI 衍生物 峰面积与 浓度比值	2,6-TDI 衍生物 峰面积与 浓度比值	2,4-TDI 衍生物 峰面积与 浓度比值	IPDI 衍生物 峰面积与 浓度比值	4,4'-MDI 衍生物 峰面积与 浓度比值	PAPI 衍生物 峰面积与 浓度比值
稀 释 反 应 法	平行 1	105797	88052	103621	52367	130087	31777
	平行 2	106854	87846	104218	52033	129338	31726
	平行 3	107128	88313	103842	52481	128226	31902
	平行 4	107322	87948	103610	52405	130621	31972
	平行 5	108224	87921	103260	52156	124553	31936
直 接 反 应 法	平行 1	91371	69889	48836	50940	133244	15105
	平行 2	66892	92189	115547	50865	109577	34010
	平行 3	46546	98960	118970	50972	63034	32587
	平行 4	42739	89945	103922	48956	133244	31926
	平行 5	94242	84659	100475	45632	128604	25340

对比两种反应方法数据:“稀释反应法”的峰面积与浓度比值的数据较为稳定,重现性较好。故选用稀释反应法作为氰酸酯类衍生物标准溶液的配制方法。

(2) 衍生试剂浓度的选择

配制不同浓度的衍生试剂溶液和一定浓度的异氰酸酯类溶液,移取一定体积的异氰酸酯类溶液到不同的衍生试剂溶液中,两者混匀后反应过夜,不同衍生试剂浓度与异氰酸酯类反应后的峰面积与浓度比值结果见图 54。

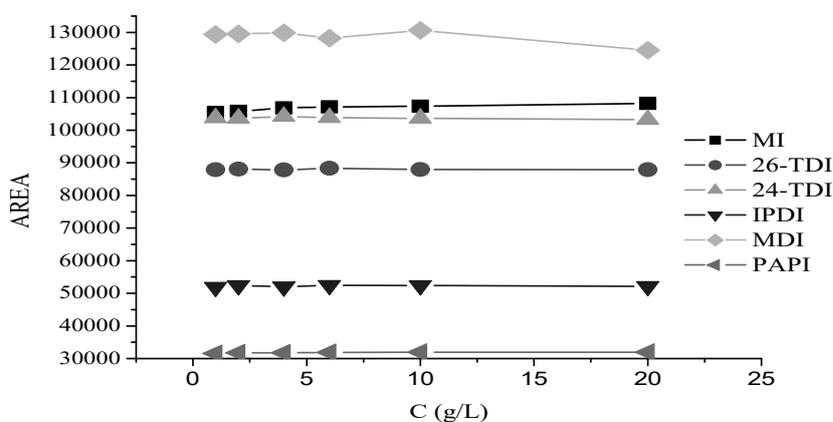


图 54 不同衍生试剂浓度对衍生结果的影响

由图 54 可知，在衍生试剂相对过量的情况下，不同浓度的衍生试剂对衍生结果基本没有影响，但过高浓度的衍生试剂会增加标准溶液中干扰峰的数量，会对积分定量造成影响。故在配制衍生化溶液时，衍生试剂浓度的选择应根据异氰酸酯类衍生物标准贮备液浓度来确定，只要衍生试剂浓度过量就可以。编制组最终选定衍生试剂浓度为 1.0 g/L。

(3) 衍生试剂溶液含水量对衍生结果的影响

取 1 mg/mL 的异氰酸酯类溶液加入含水量为 0%、0.05%、0.1%、0.5%、1%、5% 的 2 mg/mL 1,2-PP 溶液中，观察衍生试剂溶液含水量的不同对衍生结果的影响，结果见图 55 和图 56。

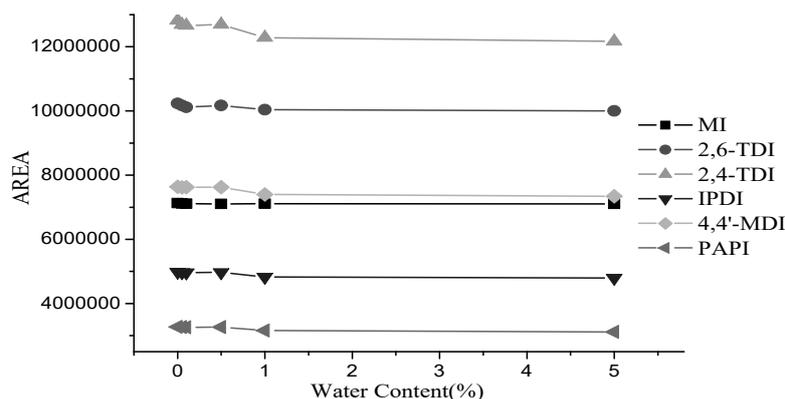


图 55 衍生试剂溶液含水量对衍生结果的影响

由图 55 可知，当含水量为 1% 时，TDI、4,4'-MDI 和 PAPI 衍生物峰面积下降约 3%；当含水量 5% 时，TDI、4,4'-MDI 和 PAPI 衍生物峰面积下降约 4%。

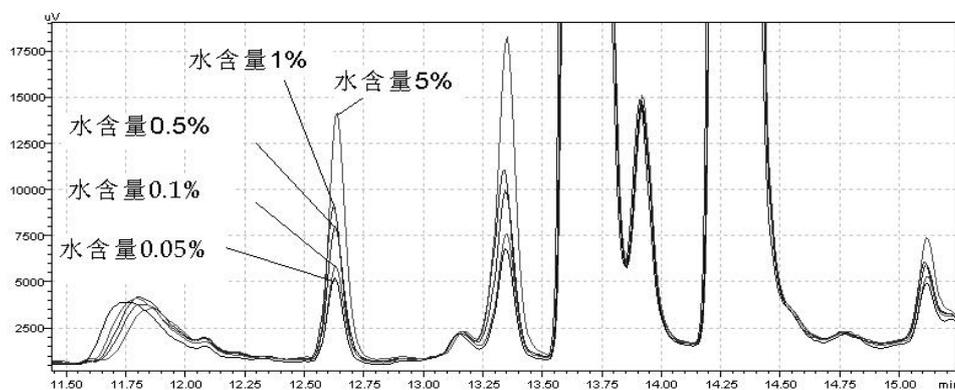


图 56 衍生试剂溶液含水量不同时的杂质峰变化对比

由图 56 衍生试剂溶液含水量不同时的杂质峰变化对比可知，当含水量升高时，衍生后溶液中的杂质含量显著升高。为了降低衍生时副反应的发生，降低杂质峰对结果的干扰，实验所用的试剂都须用 5A 分子筛脱水。5A 分子筛处理方法为：将 5A 分子筛在马弗炉中以 500 °C 灼烧 2 h，冷却至室温，密封贮存于磨口玻璃瓶中，待用。

(4) 配制 1,2-PP 溶剂的选择

由于异氰酸酯类和 1,2-PP 生成的异氰酸酯类衍生物在二甲基亚砒中有很高的溶解度，配制 1,2-PP 用的溶剂如果不加入二甲基亚砒，配制的高浓度标准溶液中异氰酸酯类衍生物

会析出，溶液颜色发白。故配制 1,2-PP 用的溶剂选择二甲基亚砜和乙腈体积比为 1:9 的混合溶液。

(5) 配制异氰酸酯类溶剂的选择

异氰酸酯类遇含有活泼氢类的化合物即可发生反应，实验分别用丙酮（ACET）、乙腈（ACN）、二甲基亚砜和乙腈体积比为 1:9 的混合溶液（ACN/DMSO）、二氯甲烷（DCM）、甲苯（PHME）和乙酸乙酯（EA），配制浓度为 0.1 mg/mL 的异氰酸酯类溶液，与等体积的溶剂为二甲基亚砜和乙腈体积比为 1:9 的混合溶液的 2 mg/mL 1,2-PP 溶液反应，比较了不同溶剂下的衍生效果，见图 57。

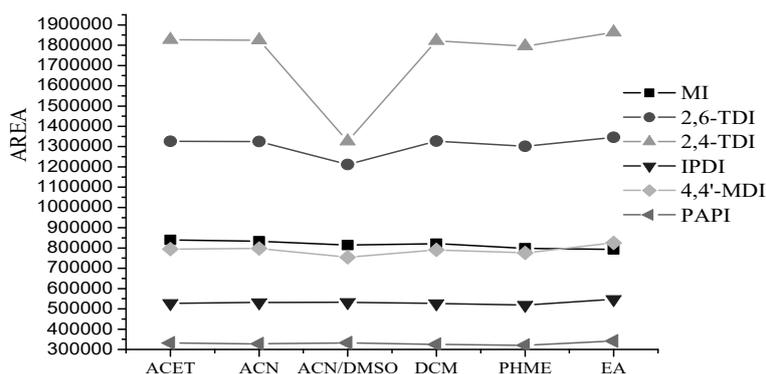


图 57 使用不同溶剂配制异氰酸酯类溶液对衍生结果的影响

由图 57 可知，使用二甲基亚砜和乙腈体积比为 1:9 的混合溶液作为溶剂时，TDI 和 MDI 峰面积有明显降低，其他基本无影响。经分析，因二甲基亚砜有较强吸水性，在有水存在时，TDI 和 MDI 极易与水发生副反应。同时考虑到液相色谱分析选择乙腈为流动相，为避免溶剂不同造成保留时间偏差，编制组选择乙腈作为配制异氰酸酯类溶液的溶剂。

(6) 混合后衍生反应时间不同对结果的影响

取 1 mg/mL 的异氰酸酯类溶液加入 2 mg/mL 的 1,2-PP 溶液中，观察不同反应时间对衍生结果的影响，结果见图 58。

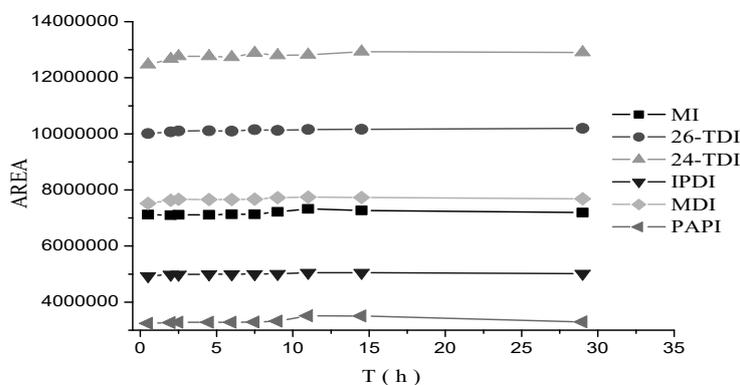


图 58 衍生反应时间不同对衍生结果的影响

由图 58 可知,随着反应时间的增长,异氰酸酯类衍生物峰面积响应值逐渐增大,但 2 h 后面积差别不显著,说明异氰酸酯类和 1,2-PP 的反应是十分迅速的。故进行衍生反应时,滴加异氰酸酯溶液到 1,2-PP 溶液中后,混匀放置时间应大于 2 h。

5.7.2.2 标准曲线的绘制方法

实验比较了“取不同体积的异氰酸酯类溶液与同浓度的 1,2-PP 溶液反应(直接衍生法)”和“将异氰酸酯类溶液与 1,2-PP 衍生反应后的溶液稀释不同倍数(衍生后稀释法)”两种配制方法的区别,结果见表 37。

表 37 不同标准曲线配制方法的比较

配制方法	系列点浓度 (mg/L)	MI 峰面积	2,6-TDI 峰面积	2,4-TDI 峰面积	IPDI 峰面积	MDI 峰面积	PAPI 峰面积
直接衍生法	0.05	34587	6838	8655	4857	5701	2246
	0.10	38911	13656	16130	6897	8278	3353
	0.50	69967	64959	82752	30269	39540	15110
	1.00	109539	127219	158614	56109	75486	30010
	5.00	408015	655724	879235	262312	385284	157959
	10.0	802803	1307572	1742609	525726	782183	323238
	25.0	1947112	3219604	4377556	1309985	1975397	823672
	50.0	3761694	6031637	7796566	2581103	3920863	1640022
	100	7126668	10136149	12817983	4981488	7640081	3271080
衍生后稀释法	0.05	35961	8615	11097	5035	6768	1689
	0.10	41178	16764	21794	9202	14650	3457
	0.50	71008	71084	100283	27652	41728	16558
	1.00	101543	139180	195726	56355	83054	32368
	5.00	405547	687712	953376	276022	421475	173366
	10.0	801028	1345961	1863372	547257	825535	341383
	20.0	1599312	2703931	3697006	1098494	1656187	690008
	50.0	3811278	6116005	7907550	2624485	3974898	1664346
	100	7106897	10176962	12909018	4994769	7671087	3275549

由表 37 可知,两种配制方法的目标物峰面积存在一定差别,但标准曲线的相关系数基本一致。采用直接衍生法配制标准曲线系列点,当配制低浓度的异氰酸酯类衍生物溶液时,需要将贮备液稀释很高的倍数,稀释过程会引入水分、醇类等物质,在衍生反应之前发生副反应,容易引入较大的误差。故编制组选用衍生后稀释法配制标准曲线系列点,即取一定体积的异氰酸酯类标准溶液与 1,2-PP 溶液发生衍生反应,配制高浓度的异氰酸酯类反应溶液,制得异氰酸酯类衍生物标准贮备液,经稀释得到标准使用液,用标准使用液稀释配制标准曲

线各系列浓度点。

5.7.2.3 线性范围的确定

经实验，本方法中各异氰酸酯类衍生物在 0.050 mg/L~100 mg/L 范围内，其质量浓度与色谱峰面积或峰高呈良好的线性关系。

《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）中 MI 的排放限值为 0.5 mg/m³，TDI 的排放限值为 1.0 mg/m³，按照本方法计算到标准曲线中的浓度分别为 0.3 mg/L、7.5 mg/L。《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）中涉及 TDI、MDI、IPDI、PAPI 的排放限值均为 1.0 mg/m³，按照本方法计算到标准曲线中的浓度均为 7.5 mg/L。线性范围满足要求。

5.7.2.4 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，用衍生试剂溶液（5.4.11）稀释定容，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）。分别移取 10 μL 标准系列溶液，由低浓度到高浓度依次注入液相色谱仪，按照优化好的仪器条件，分离、检测目标物，记录保留时间和峰面积。以目标物的浓度为横坐标，对应的色谱峰面积为纵坐标，建立标准曲线，表 38 列出异氰酸酯类衍生物标准曲线。

表 38 6 种异氰酸酯衍生物线性回归方程

名称	线性方程	相关系数	线性范围 (mg/L)
MI衍生物	$y = 155973x + 83.7$	0.9999	0.100~20.0
2,6-TDI衍生物	$y = 163582x - 733.9$	0.9999	0.100~20.0
2,4-TDI衍生物	$y = 207735x + 17200$	0.9999	0.100~20.0
MDI衍生物	$y = 193704x + 503.3$	0.9999	0.100~20.0
IPDI衍生物	$y = 98169x - 7182.6$	0.9999	0.100~20.0
官能度为3的PAPI衍生物	$y = 37662x - 1287.9$	0.9999	0.100~20.0

5.7.3 定性与定量方法的选择

5.7.3.1 MI 定性与定量

MI 无异构体，根据其衍生物的保留时间定性，外标法定量，两支吸收瓶中样品定量结果之和代表 MI 的含量。

5.7.3.2 TDI 定性与定量

TDI 有 2,4-TDI、2,6-TDI、3,4-TDI、3,5-TDI 等同分异构体，工业品以 2,4-TDI 和 2,6-TDI 为主。在本标准规定的色谱参考条件下，2,4-TDI 衍生物和 2,6-TDI 衍生物能够完全分离，分别用保留时间定性，外标法定量，两者定量结果之和，代表 TDI 的含量。

5.7.3.3 MDI 定性与定量

MDI 有 4,4'-MDI、2,4'-MDI、2,2'-MDI 等异构体，以 4,4'-MDI 为主要成分，还有少量 2,4'-MDI 和 2,2'-MDI 这两种异构体，其中 2,2'-MDI 异构体的含量很低（一般小于 0.5%），由于 2,2'-MDI 标准纯品或工业品购买不到且应用极少，可考虑不予定量。通常纯 MDI 是指含有 4,4'-MDI 99% 以上的 MDI，又称 MDI-100。除了固态 4,4'-MDI 单体外，市场上的液态 MDI 一般是 4,4'-MDI 和 2,4'-MDI 含量各 50% 左右的工业品，业内称为 MDI-50。

实验称取一定量的工业品 MDI-50 进行了衍生实验，液相色谱分析结果见图 59 和图 60。在本标准规定的色谱参考条件下，2,4'-MDI 衍生物和 4,4'-MDI 衍生物能够完全分离。不同厂家 MDI-50 产品的 2,4'-MDI 峰面积占总 MDI 峰面积的 41.3%~45.9%，接近 50%；且同质量 MDI-50 和 4,4'-MDI 峰面积相对偏差约为 1.3%。

由于 2,4'-MDI 标准纯品购买不到且应用极少，故选取应用较多且易购买到标准物质的 4,4'-MDI 代表 MDI 进行定量，以 4,4'-MDI 的质量浓度为横坐标，以 4,4'-MDI 衍生物峰面积为纵坐标，建立标准曲线。4,4'-MDI 衍生物和 2,4'-MDI 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。该定量方法在研讨会和论证会上得到专家的认可。

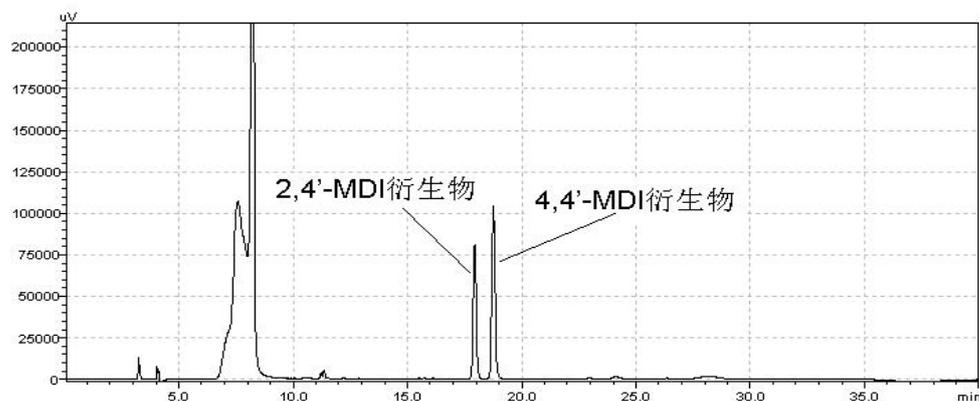


图 59 MDI-50 衍生物在 C₁₈ 柱上的色谱图

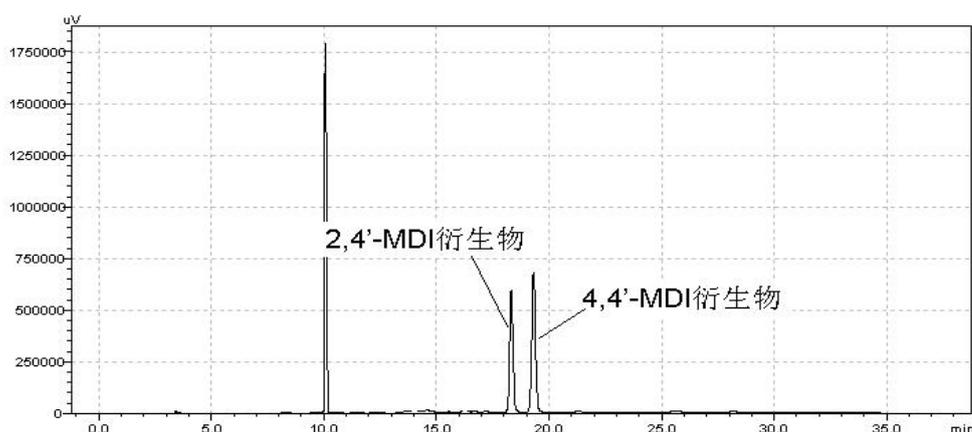


图 60 MDI-50 衍生物在苯基柱上的色谱图

5.7.3.4 IPDI 定性与定量

IPDI 有 cis-IPDI 和 trans-IPDI 两种异构体，市场上 IPDI 产品为混合物，单个异构体购买不到，混合物中 cis-IPDI 异构体约占 75%，trans-IPDI 异构体约占 25%。在本标准规定的色谱参考条件下，两种异构体衍生物能够完全分离，根据保留时间定性，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。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。

5.7.3.5 PAPI 定性与定量

PAPI 是一种含有不同官能度的多亚甲基多苯基多异氰酸酯的混合物，通常 MDI 占混合物总量的 50%左右（其中大部分为 4,4'-MDI），其余均是 3~6 官能度的低聚异氰酸酯。市场上 PAPI 产品牌号众多，官能度在 2.22~3.20 之间，不同官能度的产品组成各不相同。通常官能度为 2 的单体 MDI 约占混合物总量的 40%~60%（其中大部分为 4,4'-MDI），官能度为 3 的低聚体约占混合物总量的 30%~40%，其余为更高官能度的同系物。编制组选择了三个不同厂家的 PAPI 产品进行衍生化，用液相色谱进行分析，积分时将溶剂峰和 1,2-PP 峰去掉，三个不同生产厂家 PAPI 产品中两种主要成分的衍生物峰面积百分比结果见表 39，色谱图见图 61~图 63。

表 39 不同厂家 PAPI 产品两种主要衍生物百分含量结果

PAPI 产品	4,4'-MDI 衍生物	官能度为 3 的低聚体衍生物
A 厂家	45.1%	26.0%
B 厂家	43.9%	25.4%
C 厂家	47.0%	26.9%

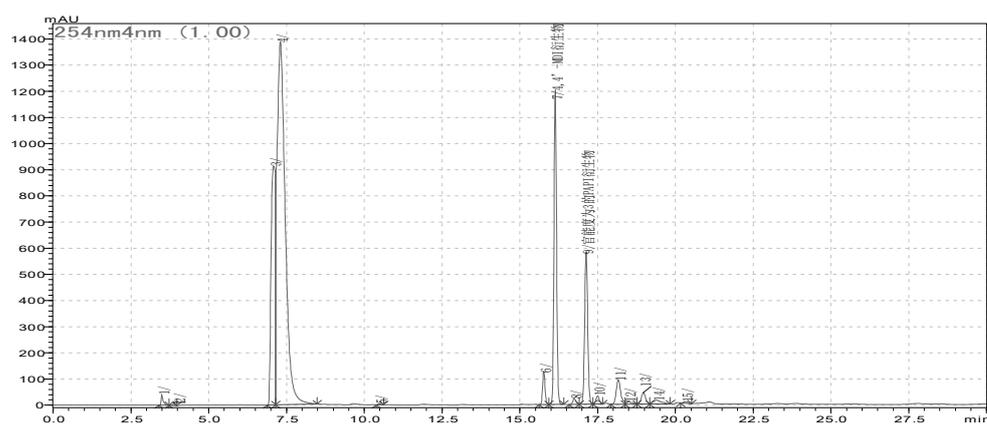


图 61 A 厂家 PAPI 产品衍生后在 C₁₈ 柱上的色谱图

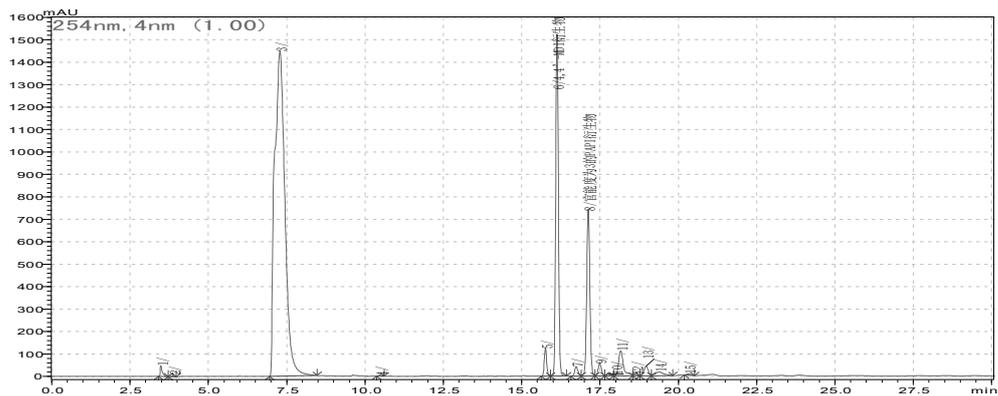


图 62 B 厂家 PAPI 产品衍生后在 C₁₈ 柱上的色谱图

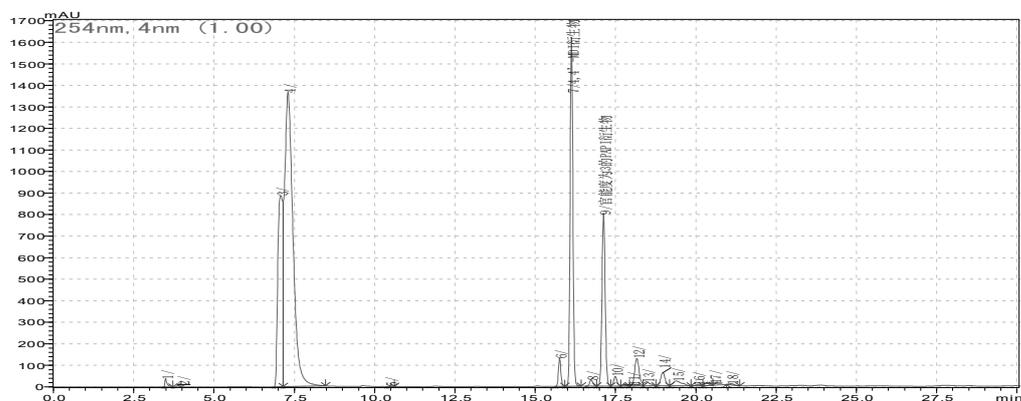


图 63 C 厂家 PAPI 产品衍生后在 C₁₈ 柱上的色谱图

由表 39 可知，不同厂家的 PAPI 产品中两种主要成分 MDI 和官能度为 3 的低聚体百分含量基本相同。根据专家研讨和论证会意见，编制组采用以官能度为 3 的低聚体衍生物的保留时间对目标物进行定性，以 PAPI 质量浓度为横坐标，以官能度为 3 的低聚体衍生物峰面积为纵坐标，建立标准曲线。试样中官能度为 3 的低聚体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。

由于 PAPI 是混合物，MDI 是主成分之一，当固定源废气中检测到了官能度为 3 的 PAPI 组分，废气中也一定存在 MDI，此时 MDI 可能完全来自企业生产或使用的 PAPI，也可能部分来自企业同时生产或使用的 MDI，但无法准确判定 MDI 是全部还是部分来自 PAPI。因此在 MDI 定量时，不论 MDI 是来自企业生产或使用了 PAPI 而产生，还是企业单一生产或使用了 MDI 而产生，最终均以 MDI 形式独立存在，需按照上述的 MDI 定量方法（5.7.3.3）进行定性和定量。

5.7.4 干扰和消除

5.7.4.1 其他异氰酸酯的干扰

在本标准规定的仪器参考条件下，编制组选择工业上应用较多的六亚甲基二异氰酸酯（HDI）进行了干扰实验，实验发现 HDI 衍生物保留时间与 2,6-TDI 衍生物接近，在选定的色谱条件下，二者可以分离，不影响测定。HDI 衍生物与目标物衍生物色谱图叠加见图 64。

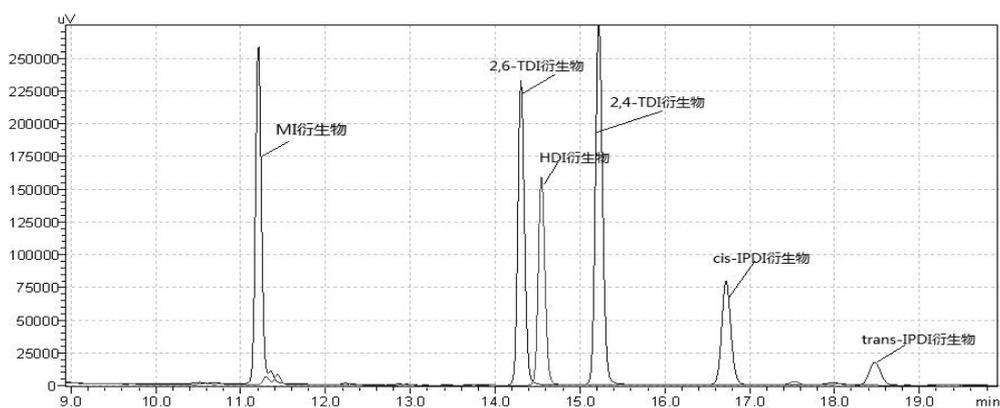


图 64 HDI 衍生物与目标物衍生物色谱图叠加

5.7.4.2 异氰酸酯类生产企业尾气中未知物的干扰

编制组在某生产异氰酸酯类企业生产装置干区放空系统固定源尾气中检测到的未知物，出峰时间在 2,4-TDI 衍生物与 cis-IPDI 衍生物之间，在选定的色谱条件下，三者可以分离，不影响测定。该未知物与目标物色谱图叠加见图 65。

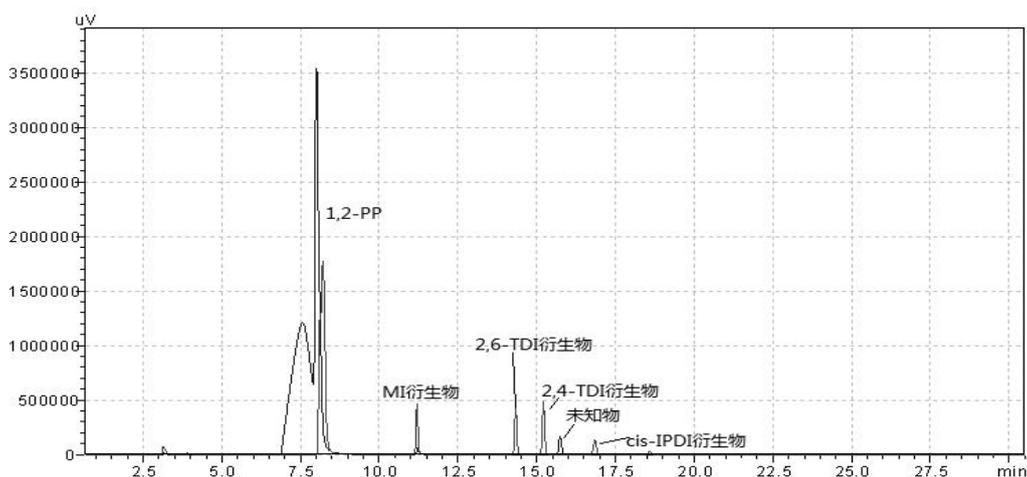


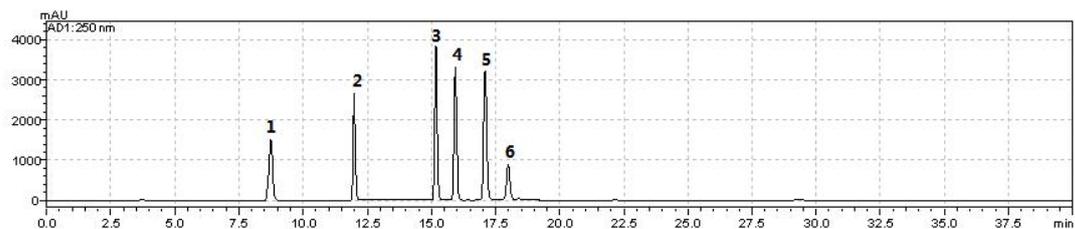
图 65 未知物与目标物衍生物色谱图叠加

5.7.4.3 其他有机物的干扰

样品中的其他有机物可能会干扰样品的测定，可用填料为导入磺酸基官能团的聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物或其他等效萃取柱净化去除。

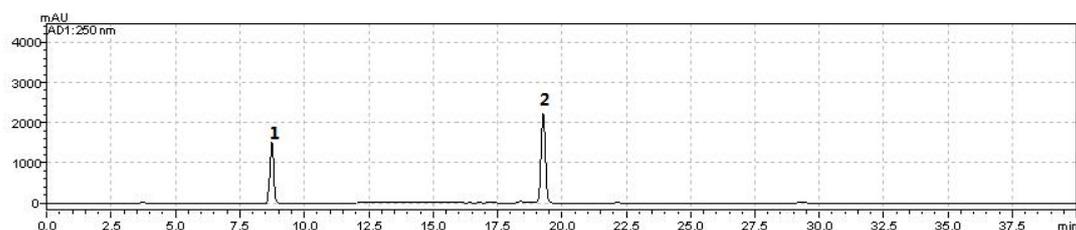
5.7.5 标准样品的色谱图

在本标准规定的仪器参考条件下，异氰酸酯类衍生物标准溶液在苯基柱（250 mm×4.6 mm，5.0 μm）上的色谱图见图 66～图 69。



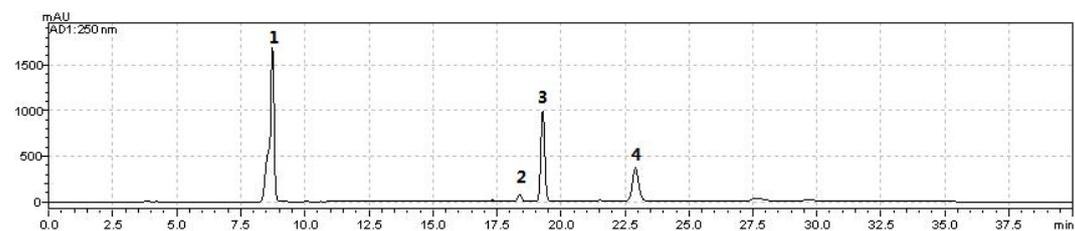
1—1,2-PP; 2—MI 衍生物; 3—2,6-TDI 衍生物; 4—2,4-TDI 衍生物;
5—cis-IPDI 衍生物; 6—trans-IPDI 衍生物。

图 66 MI、TDI 和 IPDI 衍生物标准溶液参考色谱图（苯基柱）



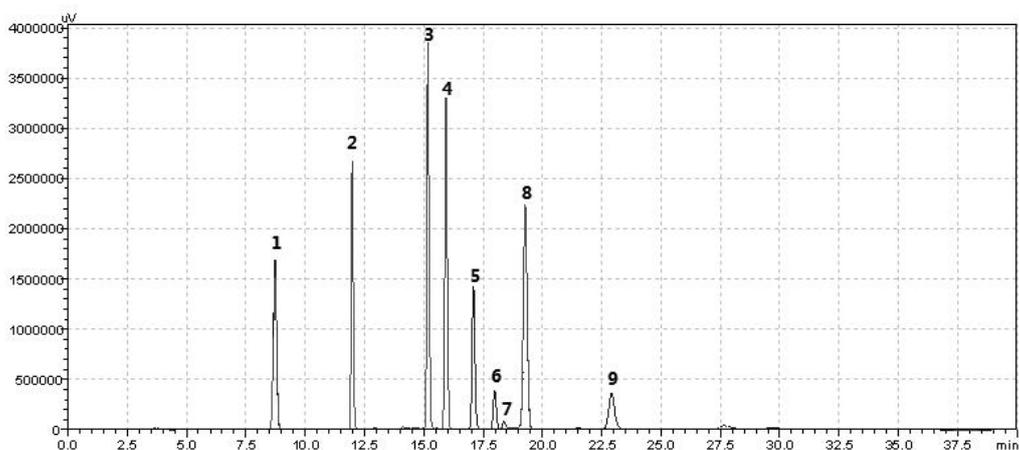
1—1,2-PP; 2—4,4'-MDI 衍生物。

图 67 MDI 衍生物标准溶液参考色谱图（苯基柱）



1—1,2-PP; 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。

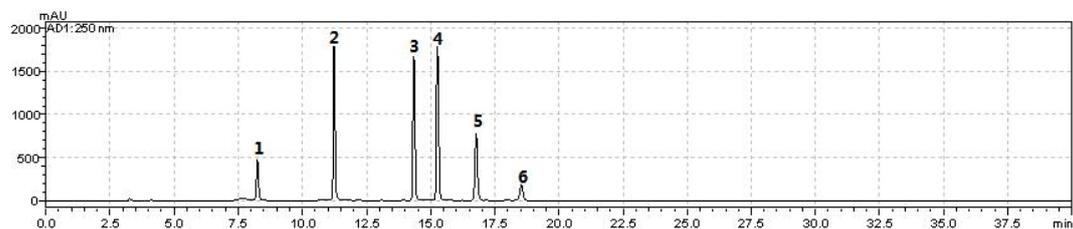
图 68 PAPI 衍生物标准溶液参考色谱图（苯基柱）



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。

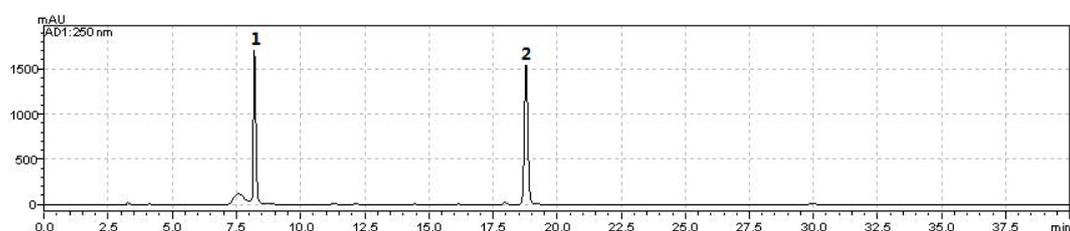
图 69 异氰酸酯类衍生物标准溶液参考色谱图（苯基柱）

(2) 在本标准规定的仪器参考条件下，异氰酸酯类衍生物标准溶液在 C₁₈ 柱（250 mm×4.6 mm，5.0 μm）上的色谱图见图 70~图 73。



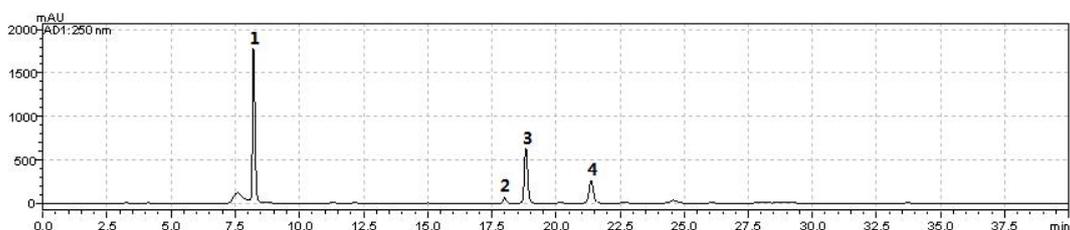
1—1,2-PP; 2—MI 衍生物; 3—2,6-TDI 衍生物; 4—2,4-TDI 衍生物;
5—cis-IPDI 衍生物; 6—trans-IPDI 衍生物。

图 70 MI、TDI 和 IPDI 衍生物标准溶液参考色谱图（C₁₈ 柱）



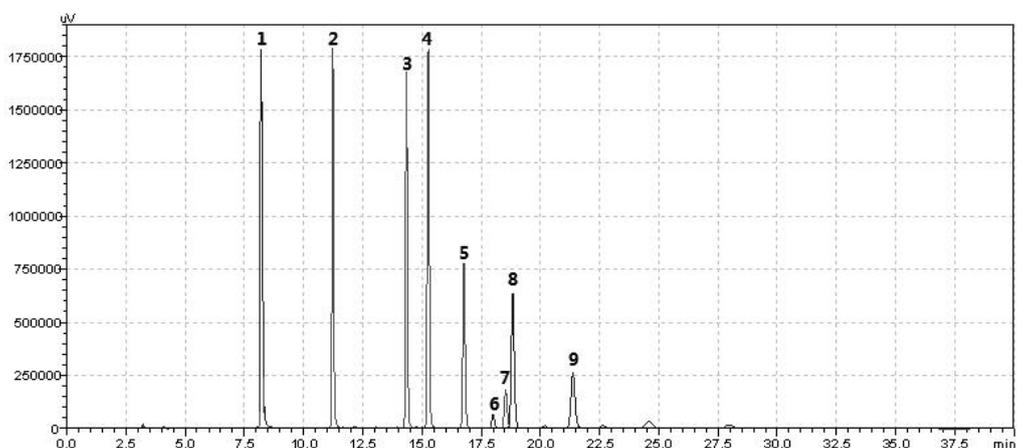
1—1,2-PP; 2—4,4'-MDI 衍生物。

图 71 MDI 衍生物标准溶液参考色谱图（C₁₈ 柱）



1—1,2-PP; 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 72 PAPI 衍生物标准溶液参考色谱图（C₁₈ 柱）



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 73 异氰酸酯类衍生物标准溶液参考色谱图 (C₁₈ 柱)

5.8 结果计算与表示

5.8.1 结果计算

按公式 (1) 计算固定污染源废气中目标物的质量浓度。

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

式中： ρ —固定污染源废气中目标物的质量浓度，mg/m³；

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} —标准状态下干烟气采样体积，L。

5.8.2 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

5.9 方法检出限和测定下限

按照 HJ 168 附录 A 方法特性指标确定方法中 A.1 的规定，对浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差 S 。用公式： $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ （连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t_{(6,0.99)} = 3.143$ ）计算方法检出限。其中： $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值； n 为重复分析的样品数。以 4 倍检出限作为测定下限。

实验室内方法检出限，采用空白加标方式。在 25 mL 空白吸收液中加标 0.8 μg MI，以 1.0 L/min 流量，采集 15 L 空白气体，MI 加标量为 0.0533 mg/m³；在空白滤筒上分别加标其他异氰酸酯类各 0.8 μg ，等速采样模式的采样流速与烟道内烟气流速一致，在实际采样过程中由于采样流速一般大于 5 m/s，所以实验室模拟的采样流速设定为 15 L/min，采集 150 L 空白气体，其他异氰酸酯类加标量为 0.00533 mg/m³。采集后的吸收液和滤筒按上述优化后的方法进行试样制备，制备好试样不净化，按照样品分析的步骤进行 7 次测定，计算 7 次平行测定的标准偏差 S ，方法检出限 $MDL = 3.143 \times S$ ，以 4 倍方法检出限为测定下限。方法检出限和测定下限如表 40 所示。

表 40 方法检出限及测定下限实验数据

平行样品编号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
测定结果 (mg/m ³)	1	0.13	0.0086	0.010	0.0090	0.0075	0.0075
	2	0.11	0.0091	0.010	0.0090	0.0078	0.0078

平行样品编号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
	3	0.13	0.0086	0.0095	0.0086	0.0075	0.0084
	4	0.13	0.0087	0.010	0.0086	0.0072	0.0080
	5	0.13	0.0090	0.010	0.0088	0.0082	0.0082
	6	0.11	0.0087	0.0088	0.0089	0.0065	0.0091
	7	0.13	0.0072	0.0092	0.0073	0.0074	0.0076
平均值 \bar{x} (mg/m ³)	0.12	0.009	0.010	0.009	0.007	0.008	
标准偏差 S (mg/m ³)	0.0098	0.00063	0.00049	0.0006	0.00053	0.00055	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
仪器检出限 (mg/m ³)	0.02	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
方法检出限 (mg/m ³)	0.04	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	
方法测定下限 (mg/m ³)	0.16	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	

该方法为多组分目标物的分析方法，按照 HJ 168 规定，一般要求至少有 50% 的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内；同时，至少 90% 的目标物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10% 的目标物样品浓度应不超过 20 倍计算出的方法检出限。表 36 结果表明，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 0.04 mg/m³，测定下限为 0.16 mg/m³；当 TDI、MDI、IPDI、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 0.002 mg/m³，测定下限为 0.008 mg/m³，符合 HJ 168 的规定，且均满足《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)和《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)的要求。各目标物的仪器检出限均低于方法检出限，表明仪器性能满足该标准要求。

5.10 方法精密度

由于无市售的有证标准物质，方法精密度实验采用加标测定进行。按照 HJ 168 附录 A 方法特性指标确定方法中 A.4 的规定计算方法精密度。

(1) 空白加标精密度实验

在 25 mL 空白吸收液中分别加入含量分别为 5.00 μg、50.0 μg、400 μg 的 MI，以 1.0 L/min 流量，采集 15 L 空白气体，MI 加标量为 0.333 mg/m³、3.33 mg/m³、26.7 mg/m³，用此方法制备空白加标样品低、中、高三个浓度各 6 个，制备好的试样不净化，直接进行测定，分别计算低、中、高浓度级别 6 次测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差，结果见表 41。相对标准偏差在 1.7%~3.1%之间，精密度良好。

表 41 MI 方法精密度实验数据（空白样品加标）

平行号	空白加标样品			
	浓度 1 (0.333 mg/m ³)	浓度 2 (3.33 mg/m ³)	浓度 3 (26.7 mg/m ³)	
测定结果	1	0.312	3.36	25.1

平行号		空白加标样品		
		浓度 1 (0.333 mg/m ³)	浓度 2 (3.33 mg/m ³)	浓度 3 (26.7 mg/m ³)
	2	0.324	3.39	26.6
	3	0.331	3.37	24.9
	4	0.327	3.34	26.4
	5	0.313	3.33	26.8
	6	0.331	3.23	25.9
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.323	3.34	26.0
标准偏差 S (mg/m ³)		0.0086	0.056	0.80
相对标准偏差 RSD (%)		2.7	1.7	3.1

在空白浸渍滤筒上分别滴加含量分别为 4.00 μg 、40.0 μg 、320 μg 的 TDI、MDI、IPDI、PAPI，待乙腈挥干后，立即以 15 L/min 流速采集 10 min 空白气体，加标量为 0.0267 mg/m³、0.267mg/m³、2.13mg/m³，用此方法制备空白加标样品低、中、高三个浓度各 6 个，制备好的试样不净化，直接进行测定，分别计算低、中、高浓度级别 6 次测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差，测定结果见表 42~表 46。2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 的相对标准偏差分别在 0.9%~6.1%、1.0%~2.5%、0.9%~2.4%、1.5%~5.5%、1.3%~6.3%之间，精密度良好。

表 42 2,6-TDI 方法精密度实验数据（空白样品加标）

平行号		空白加标样品		
		浓度 1 (0.0267 mg/m ³)	浓度 2 (0.267 mg/m ³)	浓度 3 (2.13 mg/m ³)
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	0.0216	0.245	1.99
	2	0.0217	0.244	2.01
	3	0.0222	0.256	2.00
	4	0.0238	0.245	2.02
	5	0.0228	0.257	2.03
	6	0.0253	0.258	2.04
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.0229	0.251	2.02
标准偏差 S (mg/m ³)		0.0014	0.0068	0.019
相对标准偏差 RSD (%)		6.1	2.7	0.9

表 43 2,4-TDI 方法精密度实验数据（空白样品加标）

平行号		空白加标样品		
		浓度 1 (0.0267 mg/m ³)	浓度 2 (0.267 mg/m ³)	浓度 3 (2.13 mg/m ³)
测定结果	1	0.0229	0.243	1.97

平行号		空白加标样品		
		浓度 1 (0.0267 mg/m ³)	浓度 2 (0.267 mg/m ³)	浓度 3 (2.13 mg/m ³)
	2	0.0231	0.242	1.98
	3	0.0236	0.252	1.98
	4	0.0234	0.242	2.00
	5	0.0239	0.253	2.01
	6	0.0228	0.255	2.02
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.0233	0.248	1.99
标准偏差 S (mg/m ³)		0.0004	0.0061	0.02
相对标准偏差 RSD (%)		1.7	2.5	1.0

表 44 IPDI 方法精密度实验数据 (空白样品加标)

平行号		空白加标样品		
		浓度 1 (0.0267 mg/m ³)	浓度 2 (0.267 mg/m ³)	浓度 3 (2.13 mg/m ³)
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	0.0262	0.230	1.78
	2	0.0265	0.229	1.78
	3	0.0269	0.219	1.79
	4	0.0261	0.226	1.75
	5	0.0271	0.218	1.79
	6	0.0277	0.220	1.76
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.0268	0.224	1.78
标准偏差 S (mg/m ³)		0.0006	0.0053	0.016
相对标准偏差 RSD (%)		2.2	2.4	0.9

表 45 MDI 方法精密度实验数据 (空白样品加标)

平行号		空白加标样品		
		浓度 1 (0.0267 mg/m ³)	浓度 2 (0.267 mg/m ³)	浓度 3 (2.13 mg/m ³)
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	0.0247	0.251	1.90
	2	0.0222	0.257	2.01
	3	0.0249	0.254	1.98
	4	0.0220	0.250	2.02
	5	0.0246	0.248	2.01
	6	0.0230	0.247	2.03
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.0236	0.251	1.99
标准偏差 S (mg/m ³)		0.0013	0.0038	0.048
相对标准偏差 RSD (%)		5.5	1.5	2.4

表 46 PAPI 方法精密度实验数据（空白样品加标）

平行号		空白加标样品		
		浓度 1 (0.0267 mg/m ³)	浓度 2 (0.267 mg/m ³)	浓度 3 (2.13 mg/m ³)
测定结果 (μg/m ³)	1	0.0301	0.259	2.05
	2	0.0348	0.250	2.06
	3	0.0320	0.255	2.07
	4	0.0301	0.254	2.09
	5	0.0301	0.243	2.01
	6	0.0333	0.263	2.05
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.0317	0.254	2.06
标准偏差 S (mg/m ³)		0.0020	0.0070	0.027
相对标准偏差 RSD (%)		6.3	2.8	1.3

(2) 实际样品加标精密度实验

在河北某异氰酸酯类生产企业采集的废气实际样品吸收液及提取液中,分别用微量注射器加入不同体积的异氰酸酯类标准溶液,加标量分别为 0.200 mg/L、2.00 mg/L、16.0 mg/L,用此方法制备加标样品低、中、高三个浓度各 6 个,制备好的试样不净化,直接进行测定,分别计算每个浓度级别 6 次测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差,测定结果见表 47~表 52。MI、2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 的相对标准偏差分别在 0.4%~3.2%、1.9%~4.6%、3.2%~5.8%、1.8%~4.3%、1.0%~5.8%、1.7%~5.4%之间,精密度良好。

表 47 MI 方法精密度实验数据（实际样品加标）

平行号		实际样品加标		
		浓度 1 (0.200 mg/L)	浓度 2 (2.00 mg/L)	浓度 3 (16.0 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.211	1.81	14.1
	2	0.212	1.82	14.1
	3	0.228	1.83	14.1
	4	0.225	1.81	14.0
	5	0.223	1.87	14.0
	6	0.226	1.84	14.0
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.221	1.83	14.0
标准偏差 S (mg/m ³)		0.007	0.023	0.055
相对标准偏差 RSD (%)		3.2	1.3	0.4

表 48 2,6-TDI 方法精密度实验数据（实际样品加标）

平行号		实际样品加标		
		浓度 1 (0.200 mg/L)	浓度 2 (2.00 mg/L)	浓度 3 (16.0 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.212	1.91	13.0
	2	0.206	1.89	12.6
	3	0.228	1.83	13.0
	4	0.216	1.93	12.9
	5	0.204	1.92	13.9
	6	0.228	1.91	12.9
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.216	1.898	13.1
标准偏差 S (mg/L)		0.010	0.036	0.487
相对标准偏差 RSD (%)		4.6	1.9	3.7

表 49 2, 4-TDI 方法精密度实验数据 (实际样品加标)

平行号		实际样品加标		
		浓度 1 (0.200 mg/L)	浓度 2 (2.00 mg/L)	浓度 3 (16.0 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.214	1.85	12.9
	2	0.220	1.87	12.6
	3	0.244	1.86	12.9
	4	0.212	1.88	12.9
	5	0.238	1.74	13.8
	6	0.228	1.73	12.8
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.226	1.822	13.0
标准偏差 S (mg/L)		0.013	0.068	0.417
相对标准偏差 RSD (%)		5.8	3.7	3.2

表 50 IPDI 方法精密度实验数据 (实际样品加标)

平行号		实际样品加标		
		浓度 1 (0.200 mg/L)	浓度 2 (2.00 mg/L)	浓度 3 (16.0 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.222	1.77	13.4
	2	0.220	1.80	13.4
	3	0.244	1.77	13.7
	4	0.234	1.84	14.0
	5	0.240	1.84	14.9

平行号		实际样品加标		
		浓度 1 (0.200 mg/L)	浓度 2 (2.00 mg/L)	浓度 3 (16.0 mg/L)
	6	0.222	1.82	13.6
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.23	1.807	13.8
标准偏差 S (mg/L)		0.010	0.032	0.568
相对标准偏差 RSD (%)		4.3	1.8	4.1

表 51 MDI 方法精密度实验数据 (实际样品加标)

平行号		实际样品加标		
		浓度 1 (0.200 mg/L)	浓度 2 (2.00 mg/L)	浓度 3 (16.0 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.194	1.89	14.3
	2	0.193	1.93	15.1
	3	0.189	1.79	13.1
	4	0.192	1.9	13.3
	5	0.191	1.94	14.7
	6	0.193	1.93	13.6
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.192	1.9	14.0
标准偏差 S (mg/L)		0.002	0.056	0.806
相对标准偏差 RSD (%)		1.0	2.9	5.8

表 52 PAPI 方法精密度实验数据 (实际样品加标)

平行号		实际样品加标		
		浓度 1 (0.200 mg/L)	浓度 2 (2.00 mg/L)	浓度 3 (16.0 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.206	1.71	14.2
	2	0.218	1.60	13.8
	3	0.220	1.81	14.1
	4	0.200	1.84	14.3
	5	0.206	1.85	14.0
	6	0.210	1.80	13.7
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.210	1.77	14.0
标准偏差 S (mg/L)		0.008	0.096	0.232
相对标准偏差 RSD (%)		3.8	5.4	1.7

5.11 方法正确度

由于无市售的有证标准物质，方法正确度实验采用加标测定进行。按照 HJ 168 附录 A 方法特性指标确定方法中 A.5 的规定计算方法正确度。

(1) 空白加标正确度实验

在 25 mL 空白吸收液中分别加入含量分别为 5.00 μg 、50.0 μg 、400 μg 的 MI，以 1.0 L/min 流量，采集 15 L 空白气体，MI 加标量为 0.333 mg/m^3 、3.33 mg/m^3 、26.7 mg/m^3 ，用此方法制备空白加标样品低、中、高三个浓度各 6 个，制备好的试样不净化，直接进行测定，分别计算低、中、高浓度级别 6 次测定的加标回收率。

在空白浸渍滤筒上分别滴加含量分别为 4.00 μg 、40.0 μg 、320 μg 的 TDI、MDI、IPDI、PAPI，待乙腈挥干后，立即以 15 L/min 流速采集 10 min 空白气体，加标量为 0.0267 mg/m^3 、0.267 mg/m^3 、2.13 mg/m^3 ，用此方法制备空白加标样品低、中、高三个浓度各 6 个，制备好的试样不净化，直接进行测定，分别计算低、中、高浓度级别 6 次测定的加标回收率。

根据实验结果表 53 可知，MI、2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 的平均回收率在 97.0%~100%、85.8%~94.6%、87.2%~93.6%、83.3%~100%、88.2%~94.1%、95.1%~119%、之间，回收率良好。

表 53 方法正确度实验数据（空白吸收液及空白浸渍滤筒加标）

目标物名称	加标浓度 (mg/m^3)	加标后测定浓度 (mg/m^3)		加标回收率 P (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)
MI	0.333	1	0.312	93.7	97.0
		2	0.324	97.3	
		3	0.331	99.4	
		4	0.327	98.2	
		5	0.313	94.0	
		6	0.331	99.4	
	3.33	1	3.36	101	100
		2	3.39	102	
		3	3.37	101	
		4	3.34	100	
		5	3.33	100	
		6	3.23	97.0	
	26.7	1	25.1	94.0	97.1
		2	26.6	99.6	
		3	24.9	93.3	
		4	26.4	98.9	
		5	26.8	100	
		6	25.9	97.0	
2,6-TDI	0.0267	1	0.0216	80.9	85.8
		2	0.0217	81.3	

目标物名称	加标浓度 (mg/m ³)	加标后测定浓度 (mg/m ³)		加标回收率 <i>P</i> (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)	
		3	0.0222	83.1	94.0	
		4	0.0238	89.1		
		5	0.0228	85.4		
		6	0.0253	94.8		
	0.267	1	0.245	91.8		
		2	0.244	91.4		
		3	0.256	95.9		
		4	0.245	91.8		
		5	0.257	96.3		
		6	0.258	96.6		
	2.13	1	1.99	93.4		94.6
		2	2.01	94.4		
		3	2.00	93.9		
		4	2.02	94.8		
		5	2.03	95.3		
		6	2.04	95.8		
	2,4-TDI	0.0267	1	0.0229	85.8	87.2
			2	0.0231	86.5	
3			0.0236	88.4		
4			0.0234	87.6		
5			0.0239	89.5		
6			0.0228	85.4		
0.267		1	0.243	91.0	92.8	
		2	0.242	90.6		
		3	0.252	94.4		
		4	0.242	90.6		
		5	0.253	94.8		
		6	0.255	95.5		
2.13		1	1.97	92.5	93.6	
		2	1.98	93.0		
		3	1.98	93.0		
		4	2.00	93.9		
		5	2.01	94.4		
		6	2.02	94.8		
IPDI	0.0267	1	0.0262	98.1	100	
		2	0.0265	99.3		
		3	0.0269	101		
		4	0.0261	97.7		

目标物名称	加标浓度 (mg/m ³)	加标后测定浓度 (mg/m ³)		加标回收率 <i>P</i> (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)	
		5	0.0271	101		
		6	0.0277	104		
	0.267	1	0.23	86.1	83.8	
		2	0.229	85.8		
		3	0.219	82.0		
		4	0.226	84.6		
		5	0.218	81.6		
		6	0.22	82.4		
	2.13	1	1.78	83.6	83.3	
		2	1.78	83.6		
		3	1.79	84.0		
		4	1.75	82.2		
		5	1.79	84.0		
		6	1.76	82.6		
	MDI	0.0267	1	0.0247	92.5	88.2
			2	0.0222	83.1	
			3	0.0249	93.3	
			4	0.022	82.4	
5			0.0246	92.1		
6			0.023	86.1		
0.267		1	0.251	94.0	94.1	
		2	0.257	96.3		
		3	0.254	95.1		
		4	0.25	93.6		
		5	0.248	92.9		
		6	0.247	92.5		
2.13		1	1.90	89.2	93.5	
		2	2.01	94.4		
		3	1.98	93.0		
		4	2.02	94.8		
		5	2.01	94.4		
		6	2.03	95.3		
PAPI	0.0267	1	0.0301	113	119	
		2	0.0348	130		
		3	0.032	120		
		4	0.0301	113		
		5	0.0301	113		
		6	0.0333	125		

目标物名称	加标浓度 (mg/m ³)	加标后测定浓度 (mg/m ³)		加标回收率 <i>P</i> (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)
	0.267	1	0.259	97.0	95.1
		2	0.250	93.6	
		3	0.255	95.5	
		4	0.254	95.1	
		5	0.243	91.0	
		6	0.263	98.5	
	2.13	1	2.05	96.2	96.5
		2	2.06	96.7	
		3	2.07	97.2	
		4	2.09	98.1	
		5	2.01	94.4	
		6	2.05	96.2	

(2) 实际样品加标正确度实验

在河北某异氰酸酯类生产企业采集的废气实际样品吸收液及提取液中,分别用微量注射器加入不同体积的异氰酸酯类标准溶液,加标量分别为 0.200 mg/L、2.00 mg/L、16.0 mg/L,用此方法制备加标样品低、中、高三个浓度各 6 个,制备好的试样不净化,直接进行测定,分别计算每个浓度级别 6 次测定的加标回收率。

根据实验结果表 54 可知,MI、2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 的平均回收率在 87.8%~110%、81.6%~108%、81.1%~113%、86.5%~115%、87.6%~96.0%、87.6%~105% 之间,回收率良好。

表 54 方法正确度实验数据 (实际样品吸收液及提取液加标)

目标物名称	实际样品测定浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		加标回收率 <i>P</i> (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)
MI	未检出	0.200	1	0.211	106	110
			2	0.212	106	
			3	0.228	114	
			4	0.225	113	
			5	0.223	112	
			6	0.226	113	
	未检出	2.00	1	1.81	90.5	91.5
			2	1.82	91.0	
			3	1.83	91.5	
			4	1.81	90.5	
			5	1.87	93.5	

目标物名称	实际样品测定浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		加标回收率 <i>P</i> (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)
	未检出	16.0	6	1.84	92.0	87.8
			1	14.1	88.1	
			2	14.1	88.1	
			3	14.1	88.1	
			4	14.0	87.5	
			5	14.0	87.5	
			6	14.0	87.5	
2,6-TDI	未检出	0.200	1	0.212	106	108
			2	0.206	103	
			3	0.228	114	
			4	0.216	108	
			5	0.204	102	
			6	0.228	114	
	未检出	2.00	1	1.91	95.5	94.9
			2	1.89	94.5	
			3	1.83	91.5	
			4	1.93	96.5	
			5	1.92	96.0	
			6	1.91	95.5	
	未检出	16.0	1	13.0	81.2	81.6
			2	12.6	78.8	
			3	13.0	81.2	
			4	12.9	80.6	
			5	13.9	86.9	
			6	12.9	80.6	
2,4-TDI	未检出	0.200	1	0.214	107	113
			2	0.220	110	
			3	0.244	122	
			4	0.212	106	
			5	0.238	119	
			6	0.228	114	
	未检出	2.00	1	1.85	92.5	91.1
			2	1.87	93.5	

目标物名称	实际样品测定浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		加标回收率 <i>P</i> (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)
			3	1.86	93.0	81.1
			4	1.88	94.0	
			5	1.74	87.0	
			6	1.73	86.5	
	未检出	16.0	1	12.9	80.6	
			2	12.6	78.8	
			3	12.9	80.6	
			4	12.9	80.6	
			5	13.8	86.3	
			6	12.8	80.0	
IPDI	未检出	0.200	1	0.222	111	115
			2	0.220	110	
			3	0.244	122	
			4	0.234	117	
			5	0.240	120	
			6	0.222	111	
	未检出	2.00	1	1.77	88.5	90.3
			2	1.80	90.0	
			3	1.77	88.5	
			4	1.84	92.0	
			5	1.84	92.0	
			6	1.82	91.0	
	未检出	16.0	1	13.4	83.8	86.5
			2	13.4	83.8	
			3	13.7	85.6	
			4	14.0	87.5	
			5	14.9	93.1	
			6	13.6	85.0	
MDI	未检出	0.200	1	0.194	97.0	96.0
			2	0.193	96.5	
			3	0.189	94.5	
			4	0.192	96.0	
			5	0.191	95.5	

目标物名称	实际样品测定浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		加标回收率 <i>P</i> (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)
	未检出	2.00	6	0.193	96.5	94.8
			1	1.89	94.5	
			2	1.93	96.5	
			3	1.79	89.5	
			4	1.90	95.0	
			5	1.94	97.0	
	未检出	16.0	1	14.3	89.4	87.6
			2	15.1	94.4	
			3	13.1	81.9	
			4	13.3	83.1	
			5	14.7	91.9	
			6	13.6	85.0	
PAPI	未检出	0.200	1	0.206	103	105
			2	0.218	109	
			3	0.220	110	
			4	0.200	100	
			5	0.206	103	
			6	0.210	105	
	未检出	2.00	1	1.71	85.5	88.4
			2	1.60	80.0	
			3	1.81	90.5	
			4	1.84	92.0	
			5	1.85	92.5	
			6	1.80	90.0	
	未检出	16.0	1	14.2	88.8	87.6
			2	13.8	86.2	
			3	14.1	88.2	
			4	14.3	89.4	
			5	14.0	87.5	
			6	13.7	85.6	

5.12 方法适用性分析（实际样品分析）

5.12.1 实际样品测试

采集河南某异氰酸酯类使用企业的固定污染源废气实际样品 2 批次共计 12 个，按上述优化后的方法进行试样制备，制备好试样不净化直接进行测定，2,4-TDI 和 2,6-TDI 均有检出，MI、IPDI、MDI 和 PAPI 均未检出，测定结果见表 55 和表 56。两批次实际样品有检出的目标物测定结果的相对标准偏差范围在 12.8%~25.8%之间。实际固定污染源废气，易受生产工艺、排放设施等因素影响，样品中异氰酸酯类在连续的不同时间段内浓度差别较大。

表 55 实际样品测定实验数据-1

平行样品编号		MI	2,4-TDI	2,6-TDI	IPDI	MDI	PAPI
测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	0.176	0.124	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	0.123	0.105	未检出	未检出	未检出
	3	未检出	0.247	0.167	未检出	未检出	未检出
	4	未检出	0.209	0.153	未检出	未检出	未检出
	5	未检出	0.260	0.204	未检出	未检出	未检出
	6	未检出	0.171	0.173	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		未检出	0.198	0.154	未检出	未检出	未检出
标准偏差 S (mg/m ³)		/	0.051	0.036	/	/	/
相对标准偏差 RSD (%)		/	25.8	23.4	/	/	/

表 56 实际样品测定实验数据-2

平行样品编号		MI	2,4-TDI	2,6-TDI	IPDI	MDI	PAPI
测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	0.155	0.008	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	0.199	0.010	未检出	未检出	未检出
	3	未检出	0.168	0.008	未检出	未检出	未检出
	4	未检出	0.221	0.011	未检出	未检出	未检出
	5	未检出	0.183	0.009	未检出	未检出	未检出
	6	未检出	0.198	0.010	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		未检出	0.187	0.009	未检出	未检出	未检出
标准偏差 S (mg/m ³)		/	0.024	0.0012	/	/	/
相对标准偏差 RSD (%)		/	12.8	13.3	/	/	/

5.12.2 实际样品基体加标实验

MI 选取 6 个实际样品吸收液进行加标实验，其他异氰酸酯类选取 6 个实际样品提取液进行加标实验，分别用微量注射器加入不同体积的异氰酸酯类标准溶液，加标量分别为 0.600

mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L，按上述优化后的方法进行试样制备，制备好试样不净化直接进行测定。按照 HJ 168 附录 A 方法特性指标确定方法中的 A.4 和 A.5 规定计算扣除基体后测定值的精密度和正确度。实验数据见表 57 和表 58。6 种异氰酸酯类实际样品加标测定相对标准偏差在 1.0%~11%之间，加标回收率在 75.8%~104%之间，表明本标准的目标物衍生反应、样品提取、分析测试全过程均稳定可靠。

表 57 实际样品加标精密度实验

目标物名称	实际样品基体浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		扣除基体后测定浓度平均值 \bar{x} (mg/L)	扣除基体后测定浓度标准偏差 S (mg/L)	扣除基体后测定浓度相对标准偏差 RSD (%)
MI	未检出	0.600	1	0.455	0.502	0.045	9.0
	未检出		2	0.487			
	未检出		3	0.477			
	未检出		4	0.527			
	未检出		5	0.581			
	未检出		6	0.486			
	未检出	2.00	1	1.86	1.94	0.13	6.7
	未检出		2	1.85			
	未检出		3	2.18			
	未检出		4	1.87			
	未检出		5	1.89			
	未检出		6	1.96			
	未检出	10.0	1	9.95	9.85	0.14	1.4
	未检出		2	9.73			
	未检出		3	9.71			
	未检出		4	9.99			
	未检出		5	9.99			
	未检出		6	9.74			
2,6-TDI	0.896	0.600	1	1.47	0.60	0.027	4.5
	0.592		2	1.19			
	0.597		3	1.23			
	0.199		4	0.76			
	0.468		5	1.08			
	0.464		6	1.08			
	3.51	2.00	1	5.32	1.86	0.032	1.7

目标物名称	实际样品基体浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		扣除基体后测定浓度平均值 \bar{x} (mg/L)	扣除基体后测定浓度标准偏差 S (mg/L)	扣除基体后测定浓度相对标准偏差 RSD (%)
	2.37		2	4.24	9.1	0.23	2.5
	2.35		3	4.19			
	0.72		4	2.60			
	1.92		5	3.81			
	1.77		6	3.66			
	16.9		10.0	1			
	11.6	2		20.4			
	11.7	3		20.7			
	3.48	4		12.6			
	9.32	5		18.4			
	8.83	6		17.9			
	2,4-TDI	1.02	0.600	1			
0.820		2		1.43			
0.765		3		1.41			
0.308		4		0.862			
0.630		5		1.25			
0.594		6		1.22			
3.76		2.00	1	5.50	1.85	0.057	3.1
3.25			2	5.12			
2.99			3	4.82			
0.95			4	2.82			
2.57			5	4.46			
2.22			6	4.11			
17.8		10.0	1	27.7	9.3	0.32	3.4
15.7			2	24.9			
14.6			3	23.8			
4.58			4	13.6			
12.3			5	21.7			
11.3			6	20.4			
IPDI	未检出	0.600	1	0.433	0.455	0.028	6.2
	未检出		2	0.497			

目标物名称	实际样品基体浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		扣除基体后测定浓度平均值 \bar{x} (mg/L)	扣除基体后测定浓度标准偏差 S (mg/L)	扣除基体后测定浓度相对标准偏差 RSD (%)	
	未检出		3	0.468				
	未检出		4	0.419				
	未检出		5	0.444				
	未检出		6	0.468				
	未检出	2.00	1	2.03	1.80	0.15	8.3	
	未检出		2	1.69				
	未检出		3	1.66				
	未检出		4	1.74				
	未检出		5	1.95				
	未检出		6	1.72				
	未检出	10.0	1	11.7	9.61	1.0	11	
	未检出		2	9.26				
	未检出		3	9.26				
	未检出		4	8.96				
	未检出		5	9.25				
	未检出		6	9.24				
	MDI	未检出	0.600	1	0.576	0.565	0.015	2.7
		未检出		2	0.550			
未检出		3		0.581				
未检出		4		0.547				
未检出		5		0.557				
未检出		6		0.579				
未检出		2.00	1	1.77	1.82	0.099	5.4	
未检出			2	1.78				
未检出			3	1.82				
未检出			4	1.77				
未检出			5	1.77				
未检出			6	2.02				
未检出		10.0	1	8.35	8.33	0.083	1.0	
未检出			2	8.26				
未检出			3	8.21				

目标物名称	实际样品基体浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		扣除基体后测定浓度平均值 \bar{x} (mg/L)	扣除基体后测定浓度标准偏差 S (mg/L)	扣除基体后测定浓度相对标准偏差 RSD (%)
PAPI	未检出		4	8.42			
	未检出		5	8.41			
	未检出		6	8.31			
	未检出	0.600	1	0.525	0.622	0.051	8.2
	未检出		2	0.662			
	未检出		3	0.618			
	未检出		4	0.659			
	未检出		5	0.640			
	未检出		6	0.629			
	未检出	2.00	1	1.88	1.97	0.051	2.6
	未检出		2	1.94			
	未检出		3	1.98			
	未检出		4	2.02			
	未检出		5	1.96			
	未检出		6	2.01			
	未检出	10.0	1	9.62	9.30	0.16	1.7
	未检出		2	9.24			
	未检出		3	9.21			
未检出	4		9.29				
未检出	5		9.19				
未检出	6		9.26				

表 58 实际样品提取液加标正确度实验数据

目标物名称	实际样品测定浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		加标回收率 P (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)
MI	未检出	0.600	1	0.455	75.8	83.7
	未检出		2	0.487	81.2	
	未检出		3	0.477	79.5	
	未检出		4	0.527	87.8	
	未检出		5	0.581	96.8	
	未检出		6	0.486	81.0	

目标物名称	实际样品测定浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		加标回收率 P (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)
	未检出	2.00	1	1.86	93.0	96.8
	未检出		2	1.85	92.5	
	未检出		3	2.18	109	
	未检出		4	1.87	93.5	
	未检出		5	1.89	94.5	
	未检出		6	1.96	98.0	
	未检出	10.0	1	9.95	99.5	98.5
	未检出		2	9.73	97.3	
	未检出		3	9.71	97.1	
	未检出		4	9.99	99.9	
	未检出		5	9.99	99.9	
	未检出		6	9.74	97.4	
2,6-TDI	0.896	0.600	1	1.47	95.7	99.8
	0.592		2	1.19	99.7	
	0.597		3	1.23	106	
	0.199		4	0.76	93.5	
	0.468		5	1.08	102	
	0.464		6	1.08	103	
	3.51	2.00	1	5.32	90.5	93.2
	2.37		2	4.24	93.5	
	2.35		3	4.19	92.0	
	0.72		4	2.60	94.0	
	1.92		5	3.81	94.5	
	1.77		6	3.66	94.5	
	16.9	10.0	1	26.4	95.0	91.0
	11.6		2	20.4	88.0	
	11.7		3	20.7	90.0	
	3.48		4	12.6	91.2	
	9.32		5	18.4	90.8	
	8.83		6	17.9	90.7	
2,4-TDI	1.02	0.600	1	1.59	95.0	101
	0.820		2	1.43	102	
	0.765		3	1.41	108	

目标物名称	实际样品测定浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		加标回收率 <i>P</i> (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)	
	0.308		4	0.862	92.3		
	0.630		5	1.25	103		
	0.594		6	1.22	104		
	3.76	2.00	1	5.50	87.0	92.4	
	3.25		2	5.12	93.5		
	2.99		3	4.82	91.5		
	0.95		4	2.82	93.5		
	2.57		5	4.46	94.5		
	2.22		6	4.11	94.5		
	17.8	10.0	1	27.7	99.0	93.0	
	15.7		2	24.9	92.0		
	14.6		3	23.8	92.0		
	4.58		4	13.6	90.2		
	12.3		5	21.7	94.0		
	11.3		6	20.4	91.0		
	IPDI	未检出	0.600	1	0.433	72.2	75.8
		未检出		2	0.497	82.8	
		未检出		3	0.468	78.0	
未检出		4		0.419	69.8		
未检出		5		0.444	74.0		
未检出		6		0.468	78.0		
未检出		2.00	1	2.03	102	89.9	
未检出			2	1.69	84.5		
未检出			3	1.66	83.0		
未检出			4	1.74	87.0		
未检出			5	1.95	97.5		
未检出			6	1.72	86.0		
未检出		10.0	1	11.7	117	96.1	
未检出			2	9.26	92.6		
未检出			3	9.26	92.6		
未检出			4	8.96	89.6		
未检出			5	9.25	92.5		
未检出			6	9.24	92.4		

目标物名称	实际样品测定浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		加标回收率 P (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)
MDI	未检出	0.600	1	0.576	96.0	94.2
	未检出		2	0.550	91.7	
	未检出		3	0.581	96.8	
	未检出		4	0.547	91.2	
	未检出		5	0.557	92.8	
	未检出		6	0.579	96.5	
	未检出	2.00	1	1.77	88.5	91.0
	未检出		2	1.78	89.0	
	未检出		3	1.82	91.0	
	未检出		4	1.77	88.5	
	未检出		5	1.77	88.5	
	未检出		6	2.02	101	
	未检出	10.0	1	8.35	83.5	83.3
	未检出		2	8.26	82.6	
	未检出		3	8.21	82.1	
	未检出		4	8.42	84.2	
	未检出		5	8.41	84.1	
	未检出		6	8.31	83.1	
PAPI	未检出	0.600	1	0.525	87.5	104
	未检出		2	0.662	110	
	未检出		3	0.618	103	
	未检出		4	0.659	110	
	未检出		5	0.640	107	
	未检出		6	0.629	105	
	未检出	2.00	1	1.88	94.0	98.3
	未检出		2	1.94	97.0	
	未检出		3	1.98	99.0	
	未检出		4	2.02	101	
	未检出		5	1.96	98.0	
	未检出		6	2.01	101	
	未检出	10.0	1	9.62	96.2	93.0
	未检出		2	9.24	92.4	
	未检出		3	9.21	92.1	

目标物名称	实际样品测定浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后测定浓度 (mg/L)		加标回收率 P (%)	平均加标回收率 \bar{P} (%)
	未检出		4	9.29	92.9	
	未检出		5	9.19	91.9	
	未检出		6	9.26	92.6	

5.13 质量保证和质量控制

本方法制订主要依据《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397)、《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》(HJ/T 373)等,同时按照实际样品测试及仪器测试工作流程,结合方法验证所得结果,特规定在测定固定污染源废气时,应执行以下质量保证与质量控制措施。

5.13.1 采样

采样前应对烟气采样器和烟尘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,烟气采样器在采样期间流量波动应在 $\pm 10\%$ 以内,烟尘采样器等速跟踪相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

5.13.2 空白

在分析样品的同时,应做空白试验,按照与样品测定相同步骤分析,检查分析过程中是否有污染。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。

5.13.3 校准

5.13.3.1 初始校准

经统计6家验证实验室及编制组数据,用本方法测定异氰酸酯类时,各目标物标准曲线线性相关系数均能达到0.999以上,见表59。因此,本标准规定标准曲线至少应有5个浓度点,线性相关系数应 ≥ 0.999 。否则,应重新绘制标准曲线。在仪器维修、更换色谱柱或连续校准不合格时需要进行初始校准。

表 59 标准曲线线性方程及相关系数汇总

实验室		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
1 北京环监	线性方程	$y = 148x + 112.8$	$y = 152x + 4.6$	$y = 193x + 4.0$	$y = 88x + 3.5$	$y = 184x + 0.6$	$y = 72x + 0.7$
	相关系数	0.9998	0.9999	0.9999	0.9999	0.9994	0.9999
2 河南环监	线性方程	$y = 170268x + 115136$	$y = 189380x - 3168.1$	$y = 227979x + 12136$	$y = 90613x - 245.2$	$y = 159101x + 2383.5$	$y = 25989x + 537.2$
	相关系数	0.9991	0.9994	0.9999	0.9999	0.9998	0.9999
3 新乡环监	线性方程	$y = 128x - 1.3$	$y = 152x + 1.5$	$y = 179x - 0.8$	$y = 72x - 0.3$	$y = 129x - 0.1$	$y = 80x + 0.2$
	相关系数	0.9999	0.9998	0.9996	0.9999	0.9999	0.9999
4 沧州环监	线性方程	$y = 142725x + 51567$	$y = 136731x + 1823.1$	$y = 176283x + 119.4$	$y = 114654x + 1327.4$	$y = 187570x + 680.1$	$y = 116295x - 5797.3$
	相关系数	0.9995	0.9996	0.9996	0.9999	0.9999	0.9999
5 河南质检	线性方程	$y = 138093x + 15859$	$y = 146906x + 17926$	$y = 184516x + 24465$	$y = 85503x + 13640$	$y = 171547x + 5545.9$	$y = 38462x + 1195.4$
	相关系数	0.9995	0.9994	0.9993	0.9988	0.9995	0.9997
6 郑州谱尼	线性方程	$y = 152159x + 68645.3$	$y = 155204x + 17118.9$	$y = 192237x + 1834.5$	$y = 76282x - 95.9$	$y = 173752x - 3724$	$y = 97314x + 5823.5$
	相关系数	0.9998	0.9999	0.9999	0.9998	0.9992	0.9996
7 编制组	线性方程	$y = 155973x + 83.7$	$y = 163582x - 733.9$	$y = 207735x + 17200$	$y = 193704x + 503.3$	$y = 98169x - 7182.6$	$y = 40513x - 771.3$
	相关系数	0.9999	0.9998	0.9996	0.9999	0.9999	0.9999

5.13.3.2 连续校准

EPA 207 标准规定，每 10 个样品或每批次应进行 1 次标准物质分析。编制组对浓度为 2.00 mg/L、10.0 mg/L、16.0 mg/L 的标准溶液，在四周内进行连续分析，异氰酸酯类标准曲线中间浓度点测定数据见表 60。6 家验证实验室标准曲线中间浓度点测定数据见表 61。

表 60 标准曲线中间浓度点测定数据汇总表

测定时间	浓度水平 (mg/L)	相对误差绝对值 (%)					
		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
第一周	2.00	8.5	2.0	3.5	5.5	12.0	12.0
	10.0	2.5	2.0	4.5	4.0	5.0	11.0
	16.0	2.5	1.3	1.9	1.9	6.9	8.7
第二周	2.00	7.5	8.0	7.5	6.0	8.0	6.0
	10.0	4.4	6.3	3.1	4.4	3.8	3.1
	16.0	4.4	0.6	1.3	1.3	8.1	10.0
第三周	2.00	9.5	6.5	5.0	4.0	1.0	4.0
	10.0	5.0	5.0	1.9	3.8	0.6	2.5
	16.0	9.0	6.5	7.0	4.5	9.0	8.5
第四周	2.00	10.6	5.0	4.4	2.5	7.5	4.4
	10.0	5.0	9.0	3.0	8.5	8.5	1.5
	16.0	3.1	3.8	2.5	3.8	7.5	3.1

表 61 6 家实验室标准曲线中间浓度点测定数据汇总表

实验室号	浓度水平 (mg/L)	最大相对误差绝对值 (%)					
		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
1 北京环监	2.00	6.5	2.0	3.5	5.5	12.0	12.0
	10.0	2.0	2.0	4.5	4.0	5.0	11.0
	16.0	2.5	1.3	1.9	1.9	6.9	8.7
2 河南环监	2.00	10.0	8.5	9.0	9.0	11.2	10.0
	10.0	7.5	8.0	7.5	6.0	11.5	6.0
	16.0	4.4	6.3	2.5	3.5	9.4	4.0
3 新乡环监	2.00	9.5	6.5	5.0	4.0	1.0	4.0
	10.0	5.0	5.0	1.9	3.8	0.6	2.5
	16.0	9.0	6.5	7.0	4.5	9.0	8.5
4 沧州环监	2.00	9.0	5.0	10.0	15.0	13.0	4.0
	10.0	9.5	6.5	10.0	4.0	1.0	6.5

实验室号	浓度水平 (mg/L)	最大相对误差绝对值 (%)					
		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
	16.0	5.0	5.0	3.8	3.8	7.5	2.5
5 河南质检	2.00	9.5	7.5	12.0	6.5	12.5	7.5
	10.0	9.0	6.5	7.0	5.0	9.0	8.5
	16.0	10.6	5.0	4.4	2.5	7.5	4.4
6 郑州谱尼	2.00	9.0	9.0	12.5	2.5	11.5	4.4
	10.0	5.0	9.0	3.0	8.5	8.5	1.5

ISO 和 EPA 有机物分析方法一般规定相对误差控制在 $\pm 15\% \sim \pm 20\%$ 之间,我国已发布的有机物分析方法标准曲线中间浓度点测定值与标准值的相对误差在 $\pm 10\% \sim \pm 30\%$ 之间。由表 60 和表 61 中统计数据可知,异氰酸酯类标准曲线中间浓度点在不同时间下的测定值与标准值的相对误差绝对值均小于 15%。由于单个样品测定的时间大约 40 min,考虑到科学性和效率,本标准规定每 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。

5.13.4 空白加标试验

以 6 种异氰酸酯类空白加标为基础,经统计,6 家验证实验室加标回收率最终值在 $84.2\% \pm 15.4\% \sim 107\% \pm 12.2\%$ ($68.8\% \sim 119\%$) 之间,见表 62。因此,本标准规定每 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。

表 62 6 家验证实验室空白样品加标回收率汇总表

目标物	加标量 (mg/m ³)	6 家实验室空白样品加标回收率 P_i (%)						平均加 标回收 率 \bar{P} (%)	标准 偏差 S_P (%)	加标回收 率最终值 $\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
MI	0.333	94.0	85.6	83.5	88.3	106	64.9	87.1	13.5	87.1 \pm 27.0
	3.33	93.0	81.4	89.3	84.8	96.8	71.3	86.1	9.1	97.5 \pm 18.2
	26.7	77.0	90.0	93.7	79.2	89.3	75.8	84.2	7.7	84.2 \pm 15.4
2,6-TDI	0.027	105	109	82.4	82.4	97.4	82.4	93.1	12.3	93.1 \pm 24.6
	0.267	105	93.3	105	96.6	102	92.5	99.1	5.7	99.1 \pm 11.4
	2.13	93.1	86.9	94.5	96.6	95.3	89.6	92.7	3.7	92.7 \pm 7.4
2,4-TDI	0.027	93.6	78.7	82.4	86.1	109	71.2	86.8	13.2	86.8 \pm 26.4
	0.267	101	89.1	88.4	91.8	94.4	85.8	91.8	5.4	91.8 \pm 10.8
	2.13	91	88.5	88.3	91.7	90.0	83.7	88.9	2.9	88.9 \pm 5.8
IPDI	0.027	109	116	89.9	89.9	105	89.9	100	11.6	100 \pm 23.2

	0.267	111	100	100	98.5	120	97.8	105	9.0	105±18.0
	2.13	97.5	95.2	101	101	105	94.3	99.0	4.1	99.0±8.2
MDI	0.027	105	101	109	82.4	93.6	89.9	96.8	10.0	96.8±20.0
	0.267	101	89.5	91.0	104	95.9	92.5	95.7	5.8	95.7±11.6
	2.13	97.4	91.5	92.6	105	98.7	93.5	96.5	5.0	96.5±10.0
PAPI	0.027	105	116	105	97.4	109	109	107	6.1	107±12.2
	0.267	104	97.8	94.8	100	97.8	97.4	98.6	3.1	98.6±6.2
	2.13	103	95.6	94.5	97.5	98.0	95.0	97.3	3.1	97.3±6.2

5.13.5 穿透试验

依据 HJ/T 373 规定，使用吸收瓶或吸附管系统采样时，吸收或吸附装置应尽可能靠近采样管出口，并采用多级吸收或吸附。当末级吸收或吸附检测结果大于吸收或吸附总量 10% 时，应重新设定采样参数进行监测。结合实验结果，本标准规定第 2 支吸收瓶中目标化合物含量应小于目标化合物总量的 10%，否则样品无效。

浸渍后的滤筒质量增重范围为 0.1382 g~0.2140 g，假设滤筒增重量为 0.13 g，理论上能分别反应的目标物最大量约为：TDI 80 mg、MDI 114 mg、IPDI 102 mg 和 PAPI 146 mg，计算到 20 mL 提取液中时，目标物浓度约为：TDI 4.0 mg/mL、MDI 5.7 mg/mL、IPDI 5.1mg/mL 和 PAPI 7.3 mg/mL（以 150 L 采样体积计算气体浓度约为：TDI 533 mg/m³、MDI 760 mg/m³、IPDI 680 mg/m³ 和 PAPI 973 mg/m³），远大于《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）和《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）的排放限值。假设采样时因烟温导致 1,2-PP 损失 90% 的极端情况，且排气筒中同时存在 TDI、MDI、IPDI 和 PAPI 时，理论上被 1,2-PP 衍生固定的目标物提取液浓度约为：TDI 80.0 mg/L、MDI 114 mg/L、IPDI 102 mg/L 和 PAPI 146 mg/L（以 150 L 采样体积计算气体浓度约为：TDI 10.7 mg/m³、MDI 15.2 mg/m³、IPDI 13.6 mg/m³ 和 PAPI 19.5 mg/m³），最低浓度为 TDI 80.0 mg/L，故当提取液中目标物浓度大于 80.0 mg/L 时，可能存在目标物未完全被 1,2-PP 衍生固定在滤筒上的情形。因此，在本标准规定的条件下，当滤筒提取液中目标物浓度大于 80.0 mg/L 时，样品无效。

6 方法验证

按照 HJ 168 规定，组织 6 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度和正确度等。

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证实验室和验证人员

选择有丰富实践经验的单位进行实验室间方法验证工作，分别是北京市生态环境监测中心（1 北京环监）、河南省生态环境监测和安全中心（2 河南环监）、河南省新乡生态环境

监测中心（3 新乡环监）、河北省沧州生态环境监测中心（4 沧州环监）、河南省产品质量检验技术研究院（5 河南质检）及郑州谱尼测试技术有限公司（6 郑州谱尼）。6 家验证实验室涵盖直辖市、省级、地市级和第三方检测机构，在区域和水平上具有广泛代表性，分析人员均具有较好的操作水平和液相色谱分析经验，实验设备符合方法要求。参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表 63。

表 63 参与方法验证的实验室、验证人员基本情况

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关工作年限
1	北京市生态环境监测中心	张琳	女	32	工程师	环境科学与工程	5
		赵红帅	女	40	高级工程师	分析化学	14
		王小菊	女	40	高级工程师	分析化学	12
		沈秀娥	女	38	高级工程师	环境工程	10
		岳焯	女	28	助理工程师	环境工程	1
2	河南省生态环境监测和安全中心	吴立业	男	33	助理工程师	分析化学	6
		赵新娜	女	37	工程师	分析化学	10
3	河南省新乡生态环境监测中心	程远	女	34	工程师	分析化学	9
		吴青松	女	32	助理工程师	无机化学	4
		朱书银	女	30	工程师	环境科学	8
4	河北省沧州生态环境监测中心	范睿	男	41	高级工程师	精细化工	18
		侯文杰	男	31	助理工程师	环境工程	5
		杨永	男	39	工程师	环境工程	12
5	河南省产品质量检验技术研究院	徐鹏	男	40	主任	分析化学	15
		杨然存	男	32	工程师	分析化学	7
6	郑州谱尼测试技术有限公司	田俊俊	男	26	实验员	生态学	2
		王梦茹	女	25	实验员	化学工程	3
		陈存进	男	48	高级主管	药学	26

6.1.2 验证方案

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)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI)共5种异氰酸酯类的测定。在方法规定的色谱条件下,2,4-TDI衍生物和2,6-TDI衍生物能够完全分离,且可购置对应的标准物质分别进行定量;MDI工业应用品为4,4'-MDI和2,4'-MDI,市场上当前仅可购置到4,4'-MDI标准物质。因此,TDI方法验证需分别对2,4-TDI和2,6-TDI进行验证,MDI选择4,4'-MDI进行验证。方法验证的目标物为:MI、2,4-TDI、2,6-TDI、4,4'-MDI、IPDI、PAPI共6种目标物。

6.1.2.1 方法检出限验证

按照 HJ 168 附录 A.1 的规定, 用浓度为预期方法检出限 3 倍~5 倍的空白加标样品, 按照给定分析方法的全过程进行处理, 进行 7 次平行测定, 计算方法检出限。

对空白吸收液加标 0.8 $\mu\text{g MI}$, 对空白浸渍滤筒分别加标其他异氰酸酯类各 0.8 μg , 按照实际样品采样方法进行空白样品的采集, 依照上述流程重复制备 7 个平行样品, 按照制备试样的全过程制备样品, 样品不净化, 按照样品分析的全部步骤, 平行测定 7 个加标样, 计算标准偏差 S , 方法检出限 $MDL = 3.143 \times S$, 以 4 倍方法检出限为测定下限。

6.1.2.2 精密度验证

各验证实验室分别在 25 mL 空白吸收液中加入含量为 5.00 μg 、50.0 μg 、400 μg 的 MI, 分别在空白浸渍滤筒上加入含量为 4.00 μg 、40.0 μg 、320 μg 的其他异氰酸酯类, 按照实际样品采样方法进行空白样品的采集, 相当于模拟固定污染源有组织排放废气中 MI 浓度为 0.333 mg/m^3 、3.33 mg/m^3 、26.7 mg/m^3 , 2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 浓度为 0.0267 mg/m^3 、0.267 mg/m^3 、2.13 mg/m^3 , 依照上述流程重复制备 6 个空白加标样品, 按照制备试样的全过程制备样品, 样品不净化, 每个浓度样品按照样品分析的全部步骤进行测定, 计算实验室内平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

各验证实验室在统一的异氰酸酯类废气样品中 (MI 为制备好的吸收液试样, 2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 为制备好的提取液试样) 加入异氰酸酯类标准溶液, 加标浓度分别为 0.20 mg/L 、2.00 mg/L 、16.0 mg/L , 各异氰酸酯类与吸收液和提取液中的 1,2-PP 衍生反应, 加标量相当于模拟固定污染源有组织排放废气中 MI 浓度为 0.333 mg/m^3 、3.33 mg/m^3 、26.7 mg/m^3 , 2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 浓度为 0.0267 mg/m^3 、0.267 mg/m^3 、2.13 mg/m^3 , 样品不净化, 每个浓度样品按照样品分析的全部步骤进行 6 次重复测定, 计算实验室内平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

6.1.2.3 正确度验证

各验证实验室分别在 25 mL 空白吸收液中加入含量为 5.00 μg 、50.0 μg 、400 μg 的 MI, 分别在空白浸渍滤筒上加入含量为 4.00 μg 、40.0 μg 、320 μg 的其他异氰酸酯类, 按照实际样品采样方法进行空白样品的采集, 相当于模拟固定污染源有组织排放废气中 MI 浓度为 0.333 mg/m^3 、3.33 mg/m^3 、26.7 mg/m^3 , 2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 浓度为 0.0267 mg/m^3 、0.267 mg/m^3 、2.13 mg/m^3 , 依照上述流程重复制备 6 个空白加标样品, 按照制备试样的全过程制备样品, 样品不净化, 每个浓度样品按照样品分析的全部步骤进行测定, 每个浓度样品按照样品分析的全部步骤进行测定, 计算实验室内加标回收率、平均加标回收率等各项参数。

各验证实验室在统一制备好的异氰酸酯类废气试样中 (MI 为制备好的吸收液试样, 2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 为制备好的滤筒提取液试样) 加入异氰酸酯类标准溶液, 加标浓度分别为 0.20 mg/L 、2.00 mg/L 、16.0 mg/L , 各异氰酸酯类与吸收液和提取液中的 1,2-PP 衍生反应, 加标量相当于模拟固定污染源有组织排放废气中 MI 浓度为 0.333 mg/m^3 、3.33 mg/m^3 、26.7 mg/m^3 , 2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 浓度为 0.0267 mg/m^3 、

0.267 mg/m³、2.13 mg/m³，样品不净化，每个浓度样品按照样品分析的全部步骤进行 6 次重复测定，计算实验室内加标回收率、平均加标回收率等各项参数。

6.2 方法验证过程及结论

6.2.1 验证过程

(1) 筛选有资质的 6 家验证实验室。向验证单位提供方法文本草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照方法文本草案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前，编制组对参加验证的操作人员进行了培训，参加验证的操作人员均熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

(2) 6 家验证实验室按照方法验证方案开展验证实验工作，对验证过程中遇到的问题及时沟通、交流和解决。

(3) 验证数据收集、确认、汇总和统计。

6.2.2 验证结论

验证过程中 6 家验证实验室均未报告异常值的情况。编制组在进行方法验证报告数据统计时，对部分数据有效位数进行了修约，所有数据全部采用，未进行取舍。

(1) 检出限及测定下限

6 家验证实验室和编制组分别对 7 个空白加标样品进行测定，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 2,6-TDI、2,4-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。

方法检出限和测定下限满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）和《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）中异氰酸酯类污染物排放限值要求。

(2) 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/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：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/m³、0.147 mg/m³、2.02 mg/m³；再现性限分别为 0.112 mg/m³、0.721 mg/m³、5.18 mg/m³。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：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。

精密度满足方法特性指标要求。

(3) 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%。

正确度满足方法特性指标要求。

具体验证数据见附件一《方法验证报告》。

7 与开题报告的差异说明

根据开题论证会意见,方法名称由《固定污染源废气 异氰酸甲酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI)的测定 高效液相色谱法》改为《固定污染源废气 异氰酸酯类的测定 液相色谱法》。

谱法》。

根据征求意见稿技术审查会意见，方法名称由《固定污染源废气 异氰酸酯类的测定 液相色谱法》改为《固定污染源废气 5 种异氰酸酯类的测定 液相色谱法》。

8 标准实施建议

用液相色谱紫外法测定异氰酸酯类，流动相和 1,2-PP 等试剂中的杂质会对目标物测定产生一定的干扰，鉴于液相色谱-三重四极杆质谱仪越来越普及，建议后续制订《固定污染源废气 异氰酸酯类的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》。

根据行业调研报告，异氰酸酯类生产企业多采用碱性溶液吸收法来针对性处理工业废气，且该处理方法处理效率较高，因此异氰酸酯类通过固定源排放易于控制。而在异氰酸酯类的灌装、运输、储藏等过程中，通过无组织方式排放或释放到空气中的量也需进行重点监测和监管。对于异氰酸酯类的使用企业，使用多为间断性，且无针对性的废气处理装置，异氰酸酯类的排放更多可能是通过无组织方式排放。建议后续制订《环境空气 异氰酸酯类的测定 液相色谱法》《环境空气 异氰酸酯类的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》。

9 参考文献

- [1] 刘益军.聚氨酯原料及助剂手册（第二版）[M].北京:化学工业出版社,2012,11.
- [2] 朱吕民,刘益军等.聚氨酯泡沫塑料（第三版）[M].北京:化学工业出版社,2004,8.
- [3] Gui Wei. et al. Inception cohort study of workers exposed to toluene diisocyanate at a polyurethane foam factory: initial one-year follow-up.[J]. American journal of industrial medicine,2014,57(11):1207-15.
- [4] 曹冬冬,胡晓宇,常晓燕,等.甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯对职业暴露人群健康的影响[J].职业与健康,2017,33(15):2037-2039,2042.
- [5] 张静波,赵兰,孙道远,等.甲苯二异氰酸酯作业工人肺功能和血清 S-IgE 的变化[J].同济大学学报（医学版）,2014,35(01):90-93.
- [6] 郭孔荣,杨文兰,郭健,等.低浓度二苯基甲烷二异氰酸酯对作业工人呼吸功能的影响[J].国际呼吸杂志,2017,37(12):942-947.
- [7] 白刚.塑胶运动场与绿色健身环境的构建[J].浙江传媒学院学报,2006(06):62-63.
- [8] 秦椿华,张招弟,蒋芸.空气中异氰酸酯类检测方法的进展与评价[J].国外医学（卫生学分册）,1993(1):5-9.
- [9] Karroll Booth,Barbara Cummings,William J. Karoly,et al. Measurements of Airborne Methylene Diphenyl Diisocyanate Concentration in the U.S. Workplace[J]. Journal of Occupational and Environmental Hygiene,2009,6(4):228-238.
- [10] 赵长虹,陈迈若,彭鲁英,等.多异氰酸酯作业环境空气分析[J].职业医学,1995(06):25-27.
- [11] 代勇,郝美玉,李燕燕,等.校园塑胶体育场空气中甲苯二异氰酸酯的释放特征研究[J].湖北农业科学,2011,50(19):3960-3962.

- [12] 宫经会.工作场所空气中甲苯二异氰酸酯 (TDI) 采集与测定方法的研究[J].长江大学学报 (自然科学版),2011,8(05):14-15.
- [13] 韩伟,王利兵,赵青,等.聚氨酯涂料中 13 种二异氰酸酯类单体的气相色谱检测方法[J].分析化学,2010,38(09):1337-1341.
- [14] 宣靛.空气中异氰酸酯类化合物的检测方法研究[D].华北理工大学,2015.
- [15] Wei-Qi Xie,Xin-Sheng Chai. Determination of isocyanate groups in the organic intermediates by reaction-based headspace gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A,2016,1468:241-244.
- [16] 张伟亚,李英,刘丽.甲苯二异氰酸酯的气相色谱-质谱分析[J].分析测试学报,2001(04):62-64.
- [17] 薛希妹,薛秋红,刘心同,等.溶剂型涂料中 16 种有害物质的气相色谱-质谱同时检测方法[J].分析测试学报,2011,30(05):522-526.
- [18] 洪锋,贾滨,韩超,等.快速检测空气中游离甲苯-2,4-二异氰酸酯污染的质谱方法[J].环境化学,2014,33(01):157-158.
- [19] 向仲朝,先德强,刘鹏程,等.空气中甲苯二异氰酸酯的高效液相色谱测定法[J].环境与健康杂志,2011,28(11):1002-1003.
- [20] 向仲朝,罗赟,岳蕴瑶,等.空气中甲苯二异氰酸酯异构体的高效液相色谱测定法[J].中国卫生检验杂志,2013,23(08):1869-1871.
- [21] 李婷婷,赵潮,蔡坤河,等.工作场所空气中 1,6-己二异氰酸酯和异氟尔酮二异氰酸酯的高效液相色谱同时测定法[J].职业与健康,2018,34(07):888-892.
- [22] 王翔,张晶,赵忠林.工作场所空气中甲苯二异氰酸酯的浸渍滤纸采集-高效液相色谱法[J].职业卫生与应急救援,2019,37(06):574-577.
- [23] 温忆敏,沈朝烨,梁卫玖,等.工作场所空气中 1,6-己二异氰酸酯的吸收液衍生-液相色谱检测方法[J].环境与职业医学,2015,32(05):481-485.
- [24] 张先蕊,赖道荣,吴东升,等.高效液相色谱法测定工作场所空气中甲苯二异氰酸酯[J].中国职业医学,2015,42(06):661-663.
- [25] 麦剑平,许启荣,舒友梅,等.反相高效液相色谱法测定空气中 1,6-亚己基二异氰酸酯[J].中国工业医学杂志,2015,28(05):359-361.
- [26] 姚洁,胡晓佳,王庆印,等.4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯的高效液相色谱分析[J].化学通报,2008(6):457-460.
- [27] 吴健,李小娟,周长美,等.液相色谱法测定工作场所空气中游离六亚甲基二异氰酸酯[J].中国卫生检验杂志,2014,24(21):3065-3069.
- [28] 栾杨,李翎,王晓云,等.高效液相色谱测定车间空气中 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯[J].中国公共卫生,1999(10):3-5.
- [29] 杨静,李珮斯,聂炎炎,等.超高效液相色谱串联质谱法-柱前衍生同时测定食品接触产品中的 5 种异氰酸酯[J].食品安全质量检测学报,2018,9(03):635-640.
- [30] 赵田甜,席绍峰,李慧勇,等.高效液相色谱/荧光检测法同时测定合成革中的 6 种异氰酸酯[J].分析实验室,2014,33(07):835-838.

- [31] 贺春梅,陈国强,陈蓝天.高效液相色谱对二苯甲烷 4,4'-二异氰酸酯及中间产物的快速测定[J].化学工程师,2014(08):40-42,78.
- [32] 熊中强,王利兵,李宁涛,等.高效液相色谱/荧光检测法同时测定高分子材料中 6 种异氰酸酯[J].分析测试学报,2012,31(01):104-108.
- [33] Christopher J. McEntyre,Sandy Slow,Michael Lever. Measurement of plasma free choline by high performance liquid chromatography with fluorescence detection following derivatization with 1-naphthyl isocyanate[J]. Analytica Chimica Acta,2009,644(1):90-94.
- [34] Albert L. Peyton,Russell Carpenter,Kathleen Rutkowski.The Stereospecific Determination of Fluoxetine and Norfluoxetine Enantiomers in Human Plasma by High-Pressure Liquid Chromatography (HPLC) with Fluorescence Detection[J]. Pharmaceutical Research,1991,8(12):1528-1532.
- [35] Yohei Sakaguchi,Hideyuki Yoshida,Tadashi Hayama,et al. Selective liquid-chromatographic determination of native fluorescent biogenic amines in human urine based on fluoruous derivatization[J]. Journal of Chromatography A,2011,1218(33):5581-5586.
- [36] He Li,Jae Ran Lee,Do Quynh Anh Nguyen,et al. Quantitative analysis of valiolamine through pre-column derivatization with phenylisocyanate using high-performance liquid chromatography with UV detection: Selection of reagent, identification of derivative and optimization of derivatization conditions[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis,2009,49(4):957-563.
- [37] Mattsson Christian,Lindh Christian H,Tinnerberg Håkan. Underestimation of toluene diisocyanate concentration using long-term sampling with 1-(2-methoxyphenyl) piperazine impregnated filters[J]. International journal of hygiene and environmental health,2008,211(3-4):458-462.
- [38] Karlsson D,Dalene M,Skarping G, et al. Determination of isocyanic acid in air[J]. Journal of environmental monitoring : JEM,2001,3(4):432-6.
- [39] Bettina Seiwert,Hartmut Henneken,Uwe Karst. Ferrocenoyl piperazide as derivatizing agent for the analysis of isocyanates and related compounds using liquid chromatography/electrochemistry/mass spectrometry (LC/EC/MS)[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry,2004,15(12):1727-1736.
- [40] Dahlin Jakob,Karlsson Daniel,Skarping Gunnar,et al. Determination of airborne anhydrides using LC-MS monitoring negative ions of di-n-butylamine derivatives[J]. Journal of environmental monitoring,2004,6(7):624-629.
- [41] Karlsson Daniel,Dahlin Jakob,Skarping Gunnar,et al. Determination of isocyanates, aminoisocyanates and amines in air formed during the thermal degradation of polyurethane[J]. Journal of environmental monitoring,2002,4(2):216-222.
- [42] Vangronsveld Erik,Mandel Friedrich. Workplace monitoring of isocyanates using ion trap liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. Rapid communications in mass spectrometry : RCM, 2003, 17(15) : 1685-1690.

- [43] 王成云,李丽霞,林君峰,等.超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱法同时测定合成革中8种异氰酸酯残留[J].色谱,2016,34(09):888-894.
- [44] Sabbioni,Dongari,Kumar. Determination of a new biomarker in subjects exposed to 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate[J]. Biomarkers,2010,15(6):508-515.
- [45] Justin M. Hettick,Tinashe B. Ruwona,Paul D. Siegel. Structural Elucidation of Isocyanate-Peptide Adducts Using Tandem Mass Spectrometry[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry,2009,20(8):1567-1575.
- [46] P. M. Hext,K. Booth,V. Dharmarajan,et al.A Comparison of the Sampling Efficiencies of a Range of Atmosphere Samplers When Collecting Polymeric Diphenylmethane Di-Isocyanate (MDI) Aerosols[J]. Applied Occupational and Environmental Hygiene,2003,18(5):346-357.
- [47] Jennifer M. Thomassen,Kenneth W. Fent,Carolyn Reeb-Whitaker,et al. Field Comparison of Air Sampling Methods for Monomeric and Polymeric 1,6-Hexamethylene Diisocyanate[J]. Journal of Occupational and Environmental Hygiene,2011,8(3):161-178.
- [48] Robert P. Streicher,Christopher M. Reh,Rosa J. Key-Schwartz,et al. Determination of Airborne Isocyanate Exposure: Considerations in Method Selection[J]. AIHAJ-American Industrial Hygiene Association,2000,61(4):544-556.
- [49] Method for measuring isocyanates in stationary source emissions:OTM-14[S].
- [50] METHYL ISOCYANATE (MIC):OSHA Method-054[S].
- [51] Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometryIsocyanates using dibutylamine derivatives Part 1: Isocyanates using dibutylamine derivatives:ISO 17734-1-2013[S].
- [52] Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry-Part 2:Amines and aminoisocyanates using dibutylamine and ethyl chloroformate derivatives:ISO 17734-2-2017[S].
- [53] Workplace atmospheres-Determination of toluene isocyanate vapours using 1-(2-pyridyl) piperazine-coated glass fibre filters and analysis by high performance liquid chromatography with ultraviolet and fluorescence detectors:ISO 14382-2012[S].
- [54] Workplace air quality-Determination of total organic isocyanate groups in air using 1-(2-methoxyphenyl)piperazine and liquid chromatography:ISO 16702-2007[S].
- [55] Workplace air quality-Determination of isocyanate in air using a double-filter sampling device and analysis by high pressure liquid chromatography:ISO 17736-2010[S].
- [56] Method for Measuring Isocyanates in Stationary Source Emissions:EPA METHOD 207[S].
- [57] Workplace atmospheres-Determination of total isocyanate groups in air using 1-(9-anthraceny-lmethyl)piperazin-e (MAP) reagent and liquid chromatography:ISO 17735-2019,[S].
- [58] 中华人民共和国国家卫生部.作业场所空气中二苯基甲烷二异氰酸酯的盐酸萘乙胺分光光度法:WS/T 168-1999[S].北京:中国标准出版社,1999.

- [59] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.工作场所空气有毒物质测定 第 132 部分: 甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯:GBZ/T 300.132-2017 [S].北京:中国标准出版社,2017.
- [60] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.工作场所空气有毒物质测定 第 163 部分: 甲苯二异氰酸酯:GBZ/T 300.163-2018[S].北京:中国标准出版社,2018.
- [61] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.工作场所空气有毒物质测定 第 164 部分: 二苯基甲烷二异氰酸酯:GBZ/T 300.164-2018[S].北京:中国标准出版社,2018.

附件一

方法验证报告

方法名称： 固定污染源废气 5 种异氰酸酯类的测定 液相色谱法

项目主编单位： 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

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

项目负责人及职称： 王万祥 高级工程师

通讯地址及电话： 河南省洛阳市老城区九都路 328 号 电话： 0379-63481331

报告编写人及职称： 井文杰 高级工程师、靳朝喜 高级工程师

报告日期： 2024 年 9 月 6 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本方法的 6 家验证实验室分别为：北京市生态环境监测中心（1 北京环监）、河南省生态环境监测和安全中心（2 河南环监）、河南省新乡生态环境监测中心（3 新乡环监）、河北省沧州生态环境监测中心（4 沧州环监）、河南省产品质量检验技术研究院（5 河南质检）及郑州谱尼测试技术有限公司（6 郑州谱尼）。参加验证人员、仪器、主要试剂及溶剂情况见附表 1-1~表 1-3。

附表 1-1 参加验证人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	北京市生态环境监测中心	张琳	女	32	工程师	环境科学与工程	5
		赵红帅	女	40	高级工程师	分析化学	14
		王小菊	女	40	高级工程师	分析化学	12
		沈秀娥	女	38	高级工程师	环境工程	10
		岳焯	女	28	助理工程师	环境工程	1
2	河南省生态环境监测和安全中心	吴立业	男	33	助理工程师	分析化学	6
		赵新娜	女	37	工程师	分析化学	10
3	河南省新乡生态环境监测中心	程远	女	34	工程师	分析化学	9
		吴青松	女	32	助理工程师	无机化学	4
		朱书银	女	30	工程师	环境科学	8
4	河北省沧州生态环境监测中心	范睿	男	41	高级工程师	精细化工	18
		侯文杰	男	31	助理工程师	环境工程	5
		杨永	男	39	工程师	环境工程	12
5	河南省产品质量检验技术研究院	徐鹏	男	40	主任	分析化学	15
		杨然存	男	32	工程师	分析化学	7
6	郑州谱尼测试技术有限公司	田俊俊	男	26	实验员	生态学	2
		王梦茹	女	25	实验员	化学工程	3
		陈存进	男	48	高级主管	药学	26

附表 1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
北京市生态环境监测中心	液相色谱仪	HP 1100	DE80303122	良好
河南省生态环境监测和安全中心	液相色谱仪	Waters e2695	TY YQ-039-2009	正常
河南省新乡生态环境监测中心	液相色谱仪	Agilent 1260 Infinity	TYDX-33-2015	正常
河北省沧州生态环境监测中心	液相色谱仪	Waters e2695	JC060	正常

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
河南省产品质量检验技术研究院	液相色谱仪	waters e2695	7-130	正常
郑州谱尼测试技术有限公司	液相色谱仪	SHIMADU LC-20AT	IE-0116	正常

附表 1-3 使用的主要试剂及溶剂登记表

验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
北京市生态环境监测中心	乙腈	中国迪马科技有限公司, 色谱纯, 4 L	/	/
	乙酸铵	上海安谱实验科技股份有限公司, 色谱纯, 100 g	/	/
	乙酸	美国 Fisher 公司, 色谱纯, 100 mL	/	/
河南省生态环境监测和安全中心	乙腈	德国默克公司, 色谱纯, 4 L	/	/
	冰乙酸	天津市风船化学试剂科技有限公司, 分析纯, 500 mL	/	/
	乙酸铵	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯, 500 g	/	/
河南省新乡生态环境监测中心	乙腈	上海安谱实验科技股份有限公司, 农残级, 4 L	/	/
	乙酸铵	天津市光复科技发展有限公司, 优级纯, 500 g	/	/
	乙酸	上海安谱实验科技股份有限公司, LC-MS 级, 100 mL	/	/
河北省沧州生态环境监测中心	乙腈	天津市科密欧化学试剂有限公司, 色谱纯, 500 mL	/	/
	冰乙酸	天津市科密欧化学试剂有限公司, 优级纯, 500 mL	/	/
	乙酸铵	天津市科密欧化学试剂有限公司, 优级纯, 500 g	/	/
河南省产品质量检验技术研究院	乙腈	美国密理博有限公司, 色谱纯, 4 L	/	/
	乙酸	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯, 500 mL	/	/
	乙酸铵	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯, 500 g	/	/
郑州谱尼测试技术有限公司	乙腈	德国默克集团, 色谱纯, 4 L	/	/
	乙酸铵	德国默克集团, 色谱纯, 500 g	/	/

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

6 家实验室对样品进行检出限测试, 各目标物的检出限和测定下限原始数据见附表 1-4~表 1-9。

附表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 北京市生态环境监测中心

测试日期: 2024.7.18~2024.8.8

平行样品编号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.100	0.0086	0.0096	0.0080	0.0086	0.0091
	2	0.086	0.0090	0.010	0.0080	0.0079	0.0078
	3	0.085	0.0087	0.010	0.0083	0.0084	0.0080
	4	0.110	0.0090	0.0098	0.0075	0.0092	0.0091

平行样品编号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
	5	0.100	0.0089	0.0100	0.0068	0.0084	0.0089
	6	0.092	0.0080	0.0078	0.0076	0.0091	0.0089
	7	0.096	0.0092	0.0098	0.0071	0.0092	0.0094
平均值 \bar{x}_1 (mg/m ³)	0.100	0.009	0.010	0.008	0.009	0.009	
标准偏差 S_1 (mg/m ³)	0.0088	0.0004	0.0008	0.00053	0.00050	0.00060	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 (mg/m ³)	0.03	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	
测定下限 (mg/m ³)	0.12	0.008	0.012	0.008	0.008	0.008	

附表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：河南省生态环境监测和安全中心

测试日期：2024.7.18~2024.8.1

平行样品编号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.16	0.0070	0.0059	0.0110	0.0090	0.017
	2	0.13	0.0062	0.0053	0.0110	0.0086	0.014
	3	0.16	0.0058	0.0052	0.0092	0.0100	0.013
	4	0.14	0.0060	0.0061	0.0110	0.0099	0.016
	5	0.14	0.0053	0.0049	0.0091	0.0080	0.016
	6	0.16	0.0057	0.0056	0.0100	0.0093	0.014
	7	0.13	0.0060	0.0059	0.0093	0.0100	0.014
平均值 \bar{x}_2 (mg/m ³)	0.15	0.006	0.006	0.010	0.009	0.015	
标准偏差 S_2 (mg/m ³)	0.014	0.00053	0.00044	0.0009	0.00077	0.0015	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 (mg/m ³)	0.05	0.002	0.002	0.003	0.003	0.005	
测定下限 (mg/m ³)	0.15	0.008	0.008	0.012	0.012	0.020	

附表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2024.7.18~2024.8.6

平行样品编号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.099	0.0071	0.0084	0.0072	0.0072	0.0073
	2	0.100	0.0071	0.0080	0.0082	0.0060	0.0080
	3	0.092	0.0073	0.0080	0.0073	0.0072	0.0071
	4	0.088	0.0072	0.0079	0.0084	0.0068	0.0066
	5	0.078	0.0061	0.0066	0.0086	0.0076	0.0062

平行样品编号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
6	0.098	0.0072	0.0080	0.0086	0.0074	0.0073
7	0.099	0.0077	0.0082	0.0084	0.0062	0.0073
平均值 \bar{x}_3 (mg/m ³)	0.090	0.007	0.008	0.008	0.007	0.007
标准偏差 S_3 (mg/m ³)	0.0081	0.00049	0.00059	0.00060	0.00061	0.00058
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (mg/m ³)	0.03	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
测定下限 (mg/m ³)	0.12	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008

附表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：河北省沧州生态环境监测中心

测试日期：2024.7.18~2024.8.6

平行样品编号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.13	0.0083	0.0093	0.0110	0.0071	0.0094
	2	0.13	0.0088	0.0097	0.0110	0.0071	0.0091
	3	0.14	0.0081	0.0094	0.0110	0.0062	0.0086
	4	0.15	0.0090	0.0095	0.0110	0.0072	0.0088
	5	0.13	0.0086	0.0092	0.0090	0.0056	0.0093
	6	0.15	0.0091	0.0098	0.0120	0.0069	0.0094
	7	0.14	0.0087	0.0071	0.0110	0.0069	0.0086
平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)	0.14	0.009	0.009	0.011	0.007	0.009	
标准偏差 S_4 (mg/m ³)	0.0090	0.00036	0.00093	0.00090	0.00059	0.00036	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 (mg/m ³)	0.03	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	
测定下限 (mg/m ³)	0.12	0.008	0.012	0.012	0.008	0.008	

附表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：河南省产品质量检验技术研究院

测试日期：2024.7.18~2024.7.27

平行样品编号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.060	0.0092	0.0080	0.0067	0.0069	0.0085
	2	0.065	0.0092	0.0077	0.0072	0.0092	0.0089
	3	0.057	0.0080	0.0069	0.0059	0.0088	0.0089
	4	0.055	0.0085	0.0064	0.0079	0.0088	0.0071
	5	0.050	0.0079	0.0077	0.0067	0.0091	0.0083

平行样品编号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
	6	0.053	0.0087	0.0071	0.0071	0.0088	0.0084
	7	0.065	0.0096	0.0072	0.0068	0.0085	0.0081
平均值 \bar{x}_5 (mg/m ³)	0.060	0.009	0.007	0.007	0.009	0.008	
标准偏差 S_5 (mg/m ³)	0.0058	0.00064	0.00055	0.00061	0.00078	0.00061	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 (mg/m ³)	0.02	0.003	0.002	0.002	0.003	0.002	
测定下限 (mg/m ³)	0.08	0.012	0.008	0.008	0.012	0.008	

附表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：郑州谱尼测试技术有限公司

测试日期：2024.7.18~2024.7.26

平行样品编号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.11	0.0068	0.0068	0.0097	0.0091	0.0088
	2	0.10	0.0065	0.0069	0.0100	0.0100	0.0100
	3	0.11	0.0067	0.0071	0.0100	0.0110	0.0086
	4	0.11	0.0055	0.0073	0.0110	0.0110	0.0083
	5	0.11	0.0065	0.0059	0.0090	0.0100	0.0085
	6	0.12	0.0057	0.0060	0.0084	0.0110	0.0081
	7	0.09	0.0056	0.0073	0.0093	0.0100	0.0085
平均值 \bar{x}_6 (mg/m ³)	0.11	0.006	0.007	0.010	0.010	0.009	
标准偏差 S_6 (mg/m ³)	0.0095	0.00056	0.00058	0.00083	0.00073	0.00062	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 (mg/m ³)	0.03	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	
测定下限 (mg/m ³)	0.12	0.008	0.008	0.012	0.012	0.008	

1.3 方法精密度测试数据

(1) 空白加标精密度测试数据

6家实验室分别对加标量为 5.00 μg、50.0 μg、400 μg 的 MI 空白吸收液样品（相当于模拟固定污染源有组织排放废气中目标物浓度为 0.333 mg/m³、3.33 mg/m³、26.7 mg/m³）进行 6 次重复测定，分别对加标量为 4.00 μg、40.0 μg、320 μg 的 2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 空白浸渍滤筒样品（相当于模拟固定污染源有组织排放废气中目标物浓度为 0.027 mg/m³、0.267 mg/m³、2.13 mg/m³）进行 6 次重复测定。各目标物的精密度原始数据见附表 1-10~表 1-27。

附表 1-10 空白低浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2019.12.24~2019.12.27

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.322	0.0275	0.0257	0.0289	0.0276	0.0275
	2	0.325	0.0284	0.0251	0.0303	0.0275	0.0266
	3	0.324	0.0277	0.0249	0.0292	0.0281	0.0290
	4	0.319	0.0271	0.0250	0.0293	0.0268	0.0271
	5	0.312	0.0281	0.0252	0.0287	0.0292	0.0315
	6	0.275	0.0271	0.0250	0.0290	0.0286	0.0290
平均值 \bar{x}_1 (mg/m ³)	0.313	0.0277	0.0252	0.0292	0.0280	0.0285	
标准偏差 S_1 (mg/m ³)	0.019	0.00053	0.00029	0.00056	0.00085	0.0018	
相对标准偏差 RSD_1 (%)	6.1	1.9	1.2	1.9	3.0	6.3	

附表 1-11 空白中浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2019.12.24~2019.12.27

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.96	0.274	0.267	0.287	0.266	0.283
	2	3.09	0.270	0.260	0.286	0.284	0.268
	3	3.24	0.287	0.274	0.300	0.274	0.282
	4	3.15	0.275	0.264	0.298	0.265	0.280
	5	3.04	0.292	0.278	0.312	0.267	0.268
	6	3.07	0.284	0.270	0.294	0.263	0.287
平均值 \bar{x}_1 (mg/m ³)	3.09	0.280	0.269	0.296	0.270	0.278	
标准偏差 S_1 (mg/m ³)	0.096	0.0086	0.0066	0.0096	0.0079	0.0081	
相对标准偏差 RSD_1 (%)	3.1	3.1	2.5	3.2	2.9	2.9	

附表 1-12 空白高浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2019.12.24~2019.12.27

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	20.3	1.95	1.90	2.04	1.97	2.19
	2	20.9	1.98	1.93	2.11	2.10	2.21
	3	19.6	1.96	1.92	2.02	2.06	2.22

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
4	21.0	2.00	1.95	2.12	2.12	2.21
5	21.0	1.99	1.95	2.08	2.08	2.15
6	20.5	2.01	1.98	2.09	2.12	2.20
平均值 \bar{x}_1 (mg/m ³)	20.6	1.98	1.94	2.08	2.08	2.20
标准偏差 S_1 (mg/m ³)	0.55	0.023	0.028	0.039	0.056	0.025
相对标准偏差 RSD_1 (%)	2.7	1.2	1.4	1.9	2.7	1.2

附表 1-13 空白低浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省生态环境监测和安全中心

测试日期：2019.12.16~2019.12.24

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.292	0.0289	0.0202	0.0314	0.0277	0.0318
	2	0.281	0.0289	0.0218	0.0308	0.0268	0.0291
	3	0.263	0.0293	0.0198	0.0312	0.0254	0.0289
	4	0.259	0.0281	0.0199	0.0309	0.0251	0.0326
	5	0.320	0.0283	0.0226	0.0318	0.0300	0.0308
	6	0.293	0.0282	0.0203	0.0316	0.0278	0.0303
平均值 \bar{x}_2 (mg/m ³)	0.285	0.0286	0.0208	0.0313	0.0271	0.0306	
标准偏差 S_2 (mg/m ³)	0.022	0.00048	0.0012	0.00039	0.0018	0.0015	
相对标准偏差 RSD_2 (%)	7.7	1.7	5.8	1.2	6.6	4.9	

附表 1-14 空白中浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省生态环境监测和安全中心

测试日期：2019.12.16~2019.12.24

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.69	0.250	0.240	0.267	0.237	0.263
	2	2.73	0.248	0.236	0.266	0.249	0.257
	3	2.72	0.246	0.237	0.268	0.237	0.258
	4	2.71	0.252	0.239	0.268	0.237	0.259
	5	2.68	0.249	0.238	0.266	0.236	0.262
	6	2.74	0.249	0.240	0.272	0.236	0.265
平均值 \bar{x}_2 (mg/m ³)	2.71	0.249	0.238	0.268	0.239	0.261	
标准偏差 S_2 (mg/m ³)	0.023	0.0020	0.0016	0.0022	0.0051	0.0031	

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
相对标准偏差 RSD_2 (%)	0.8	0.8	0.7	0.8	2.1	1.2

附表 1-15 空白高浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省生态环境监测和安全中心

测试日期：2019.12.16~2019.12.24

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m^3)	1	24.0	1.86	1.89	2.04	1.95	1.99
	2	23.6	1.83	1.87	2.06	1.99	1.98
	3	24.5	1.86	1.87	2.00	1.94	2.07
	4	24.1	1.89	1.93	2.02	1.94	2.06
	5	24.4	1.83	1.89	2.02	1.93	2.08
	6	23.6	1.83	1.86	2.02	1.95	2.04
平均值 \bar{x}_2 (mg/m^3)	24.0	1.85	1.89	2.03	1.95	2.04	
标准偏差 S_2 (mg/m^3)	0.38	0.024	0.025	0.021	0.021	0.042	
相对标准偏差 RSD_2 (%)	1.6	1.3	1.3	1.0	1.1	2.1	

附表 1-16 空白低浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2019.12.17~2019.12.19

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m^3)	1	0.273	0.0211	0.0239	0.0240	0.0273	0.0285
	2	0.287	0.0220	0.0221	0.0248	0.0293	0.0288
	3	0.287	0.0221	0.0219	0.0245	0.0284	0.0273
	4	0.272	0.0220	0.0215	0.0237	0.0295	0.0273
	5	0.268	0.0224	0.0204	0.0235	0.0297	0.0277
	6	0.278	0.0204	0.0199	0.0228	0.0279	0.0272
平均值 \bar{x}_3 (mg/m^3)	0.278	0.0217	0.0216	0.0239	0.0287	0.0278	
标准偏差 S_3 (mg/m^3)	0.0080	0.00076	0.0014	0.00072	0.00097	0.00069	
相对标准偏差 RSD_3 (%)	2.9	3.5	6.5	3.0	3.4	2.5	

附表 1-17 空白中浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2019.12.17~2019.12.19

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
-----	----	---------	---------	------	-----	------

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.93	0.297	0.235	0.267	0.243	0.251
	2	3.02	0.300	0.236	0.268	0.243	0.256
	3	3.00	0.264	0.229	0.261	0.245	0.249
	4	2.92	0.281	0.247	0.277	0.244	0.251
	5	3.00	0.279	0.244	0.275	0.237	0.251
	6	2.97	0.261	0.225	0.257	0.247	0.259
平均值 \bar{x}_3 (mg/m ³)	2.97	0.280	0.236	0.268	0.243	0.253	
标准偏差 S_3 (mg/m ³)	0.041	0.016	0.0084	0.0077	0.0034	0.0038	
相对标准偏差 RSD_3 (%)	1.4	5.8	3.6	2.9	1.4	1.5	

附表 1-18 空白高浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2019.12.17~2019.12.19

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	25.3	2.03	1.88	2.15	1.99	1.96
	2	24.3	2.08	1.92	2.20	1.99	1.97
	3	24.8	1.99	1.81	2.11	1.97	2.01
	4	25.0	2.01	1.91	2.16	1.96	2.04
	5	25.2	1.97	1.87	2.11	1.96	2.00
	6	25.5	2.00	1.89	2.16	1.96	2.09
平均值 \bar{x}_3 (mg/m ³)	25.0	2.01	1.88	2.15	1.97	2.01	
标准偏差 S_3 (mg/m ³)	0.43	0.038	0.039	0.034	0.015	0.048	
相对标准偏差 RSD_3 (%)	1.7	1.9	2.1	1.6	0.8	2.4	

附表 1-19 空白低浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河北省沧州生态环境监测中心

测试日期：2019.12.19~2019.12.26

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.296	0.0211	0.0219	0.0232	0.0206	0.0254
	2	0.300	0.0213	0.0240	0.0245	0.0216	0.0265
	3	0.280	0.0210	0.0215	0.0236	0.0211	0.0262
	4	0.325	0.0246	0.0228	0.0237	0.0216	0.0251
	5	0.280	0.0241	0.0240	0.0254	0.0228	0.0273

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
6	0.283	0.0228	0.0229	0.0251	0.0214	0.0274
平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)	0.294	0.0225	0.0229	0.0243	0.0215	0.0263
标准偏差 S_4 (mg/m ³)	0.017	0.0016	0.0010	0.00089	0.00073	0.00095
相对标准偏差 RSD_4 (%)	5.8	7.1	4.4	3.7	3.4	3.6

附表 1-20 空白中浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位: 河北省沧州生态环境监测中心

测试日期: 2019.12.19~2019.12.26

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.83	0.256	0.240	0.256	0.262	0.276
	2	2.86	0.252	0.238	0.259	0.310	0.256
	3	2.84	0.263	0.249	0.268	0.306	0.271
	4	2.84	0.251	0.241	0.258	0.266	0.273
	5	2.84	0.264	0.250	0.269	0.270	0.249
	6	2.74	0.264	0.251	0.270	0.262	0.282
平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)	2.83	0.258	0.245	0.263	0.279	0.267	
标准偏差 S_4 (mg/m ³)	0.043	0.0061	0.0058	0.0063	0.022	0.013	
相对标准偏差 RSD_4 (%)	1.5	2.4	2.4	2.4	7.9	4.9	

附表 1-21 空白高浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位: 河北省沧州生态环境监测中心

测试日期: 2019.12.19~2019.12.26

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	20.4	2.02	1.92	2.12	2.20	2.08
	2	21.6	2.06	1.95	2.18	2.24	2.08
	3	20.2	2.04	1.94	2.12	2.22	2.1
	4	21.8	2.06	1.97	2.17	2.26	2.11
	5	21.8	2.08	1.97	2.16	2.20	2.02
	6	21.1	2.08	1.97	2.14	2.28	2.07
平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)	21.1	2.06	1.95	2.15	2.23	2.08	
标准偏差 S_4 (mg/m ³)	0.71	0.023	0.021	0.026	0.033	0.031	
相对标准偏差 RSD_4 (%)	3.3	1.1	1.1	1.2	1.5	1.5	

附表 1-22 空白低浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省产品质量检验技术研究院

测试日期：2019.12.13~2019.12.16

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.365	0.0273	0.0287	0.0273	0.0247	0.0297
	2	0.357	0.0280	0.0295	0.0277	0.0245	0.0283
	3	0.342	0.0237	0.0261	0.0272	0.0245	0.0292
	4	0.340	0.0255	0.0300	0.0283	0.0249	0.0293
	5	0.343	0.0263	0.0300	0.0276	0.0243	0.0297
	6	0.362	0.0244	0.0268	0.0289	0.0247	0.0295
平均值 \bar{x}_5 (mg/m ³)	0.352	0.0259	0.0285	0.0278	0.0246	0.0293	
标准偏差 S_5 (mg/m ³)	0.011	0.0017	0.0017	0.00065	0.00021	0.00052	
相对标准偏差 RSD_5 (%)	3.1	6.6	6.0	2.3	0.9	1.8	

附表 1-23 空白中浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省产品质量检验技术研究院

测试日期：2019.12.13~2019.12.16

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	3.16	0.267	0.248	0.315	0.253	0.263
	2	3.23	0.272	0.252	0.321	0.254	0.262
	3	3.23	0.272	0.252	0.321	0.254	0.260
	4	3.17	0.268	0.249	0.316	0.257	0.262
	5	3.28	0.274	0.255	0.321	0.257	0.260
	6	3.27	0.274	0.255	0.320	0.258	0.261
平均值 \bar{x}_5 (mg/m ³)	3.22	0.271	0.252	0.319	0.256	0.261	
标准偏差 S_5 (mg/m ³)	0.050	0.0030	0.0030	0.0028	0.0021	0.0012	
相对标准偏差 RSD_5 (%)	1.6	1.1	1.2	0.9	0.8	0.5	

附表 1-24 空白高浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省产品质量检验技术研究院

测试日期：2019.12.13~2019.12.16

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	25.3	2.03	1.91	2.23	2.08	2.08
	2	22.1	2.06	1.95	2.25	2.11	2.12
	3	23.9	2.00	1.88	2.21	2.12	2.08

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
4	22.7	2.03	1.93	2.22	2.09	2.03
5	25.6	2.03	1.92	2.27	2.12	2.10
6	23.4	2.03	1.92	2.23	2.10	2.12
平均值 \bar{x}_3 (mg/m ³)	23.8	2.03	1.92	2.24	2.10	2.09
标准偏差 S_3 (mg/m ³)	1.40	0.019	0.023	0.022	0.016	0.033
相对标准偏差 RSD_3 (%)	5.9	0.9	1.2	1.0	0.8	1.6

附表 1-25 空白低浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位: 郑州谱尼测试技术有限公司

测试日期: 2019.12.15

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.217	0.0203	0.0189	0.0235	0.0241	0.0285
	2	0.219	0.0213	0.0200	0.0243	0.0247	0.0287
	3	0.215	0.0208	0.0189	0.0232	0.0247	0.0284
	4	0.213	0.0224	0.02	0.0243	0.0237	0.0300
	5	0.215	0.0224	0.0185	0.0224	0.0237	0.0285
	6	0.215	0.0223	0.0189	0.0244	0.0236	0.0296
平均值 \bar{x}_6 (mg/m ³)	0.216	0.0216	0.0192	0.0237	0.0241	0.0290	
标准偏差 S_6 (mg/m ³)	0.0021	0.00092	0.00064	0.00080	0.00051	0.00068	
相对标准偏差 RSD_6 (%)	1.0	4.3	3.3	3.4	2.1	2.3	

附表 1-26 空白中浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位: 郑州谱尼测试技术有限公司

测试日期: 2019.12.15

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.35	0.248	0.231	0.263	0.254	0.261
	2	2.36	0.248	0.229	0.259	0.242	0.259
	3	2.35	0.247	0.231	0.263	0.255	0.262
	4	2.37	0.245	0.226	0.258	0.244	0.259
	5	2.41	0.245	0.225	0.264	0.244	0.263
	6	2.41	0.248	0.230	0.258	0.244	0.257
平均值 \bar{x}_6 (mg/m ³)	2.38	0.247	0.229	0.261	0.247	0.260	
标准偏差 S_6 (mg/m ³)	0.028	0.0015	0.0026	0.0028	0.0057	0.0022	

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
相对标准偏差 RSD_6 (%)	1.2	0.6	1.1	1.1	2.3	0.8

附表 1-27 空白高浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位: 郑州谱尼测试技术有限公司

测试日期: 2019.12.15

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m^3)	1	20.2	1.87	1.74	1.98	1.98	2.01
	2	20.2	1.86	1.73	1.94	2.00	2.03
	3	20.6	1.93	1.81	2.03	2.00	2.05
	4	20.2	1.93	1.81	2.07	1.98	2.03
	5	20.0	1.92	1.80	1.98	2.00	2.01
	6	20.2	1.94	1.81	2.05	1.99	2.01
平均值 \bar{x}_6 (mg/m^3)	20.2	1.91	1.78	2.01	1.99	2.02	
标准偏差 S_6 (mg/m^3)	0.20	0.034	0.038	0.050	0.010	0.016	
相对标准偏差 RSD_6 (%)	1.0	1.8	2.1	2.5	0.5	0.8	

(2) 实际样品加标精密度测试数据

6家实验室分别对加标量为 0.200 mg/L、2.00 mg/L 和 16.0 mg/L 的统一 MI 废气吸收液试样 (相当于加标浓度为 0.333 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, 分别对加标量为 0.200 mg/L、2.00 mg/L 和 16.0 mg/L 的统一 2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 废气浸渍滤筒提取液试样 (相当于加标浓度为 0.027 mg/m^3 、0.267 mg/m^3 、2.13 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。各目标物的精密度原始数据见附表 1-28~表 1-45。

附表 1-28 实际样品吸收液 (提取液) 低浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位: 北京市生态环境监测中心

测试日期: 2019.12.30~2020.1.2

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	0.21	0.20	0.20	0.20	0.22	0.21
	2	0.20	0.20	0.20	0.21	0.22	0.21
	3	0.21	0.20	0.21	0.21	0.22	0.20
	4	0.21	0.20	0.19	0.21	0.22	0.20
	5	0.21	0.20	0.20	0.21	0.22	0.22
	6	0.22	0.20	0.20	0.21	0.22	0.22
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)	0.21	0.20	0.20	0.21	0.22	0.21	

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
标准偏差 S_1 (mg/L)	0.0059	0.0026	0.0045	0.0048	0.0025	0.0087
相对标准偏差 RSD_1 (%)	2.8	1.3	2.3	2.3	1.1	4.1

附表 1-29 实际样品吸收液（提取液）中浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2019.12.30~2020.1.2

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	1.99	2.04	2.04	2.07	2.02	2.15
	2	2.00	1.97	2.09	2.00	2.07	2.15
	3	2.02	2.03	2.09	2.08	2.05	2.11
	4	1.95	2.03	2.03	2.07	2.03	2.22
	5	1.99	2.01	2.06	2.06	2.10	2.15
	6	1.98	2.02	2.01	2.00	2.07	2.16
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)	1.99	2.02	2.05	2.05	2.06	2.16	
标准偏差 S_1 (mg/L)	0.0232	0.0250	0.0327	0.0367	0.0294	0.0356	
相对标准偏差 RSD_1 (%)	1.2	1.2	1.6	1.8	1.4	1.7	

附表 1-30 实际样品吸收液（提取液）高浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2019.12.30~2020.1.2

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	16.3	16.0	16.3	16.2	16.1	17.4
	2	16.4	16.2	16.2	16.2	16.7	17.0
	3	16.3	16.1	16.1	16.2	17.0	17.0
	4	16.3	16.2	16.1	16.0	17.1	17.1
	5	16.2	16.2	16.2	16.3	16.8	17.1
	6	16.0	16.0	16.1	16.3	16.8	17.2
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)	16.3	16.1	16.2	16.2	16.8	17.1	
标准偏差 S_1 (mg/L)	0.1378	0.0983	0.0816	0.1095	0.3507	0.1506	
相对标准偏差 RSD_1 (%)	0.8	0.6	0.5	0.7	2.1	0.9	

附表 1-31 实际样品吸收液（提取液）低浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省生态环境监测和安全中心

测试日期：2019.12.16~2019.12.24

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	0.217	0.202	0.189	0.162	0.238	0.222
	2	0.215	0.199	0.192	0.235	0.234	0.216
	3	0.223	0.204	0.168	0.167	0.235	0.219
	4	0.219	0.17	0.206	0.179	0.182	0.215

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
5	0.211	0.209	0.214	0.178	0.192	0.221
6	0.226	0.212	0.163	0.177	0.233	0.219
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)	0.219	0.199	0.189	0.183	0.219	0.219
标准偏差 S_2 (mg/L)	0.0054	0.0151	0.0202	0.0264	0.0250	0.0027
相对标准偏差 RSD_2 (%)	2.5	7.6	10.7	14.4	11.4	1.2

附表 1-32 实际样品吸收液（提取液）中浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省生态环境监测和安全中心

测试日期：2019.12.16~2019.12.24

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	1.97	1.95	1.93	2.01	2.16	2.05
	2	1.85	1.84	1.85	1.98	1.96	2.07
	3	1.92	1.89	1.91	2.04	1.95	2.07
	4	1.98	1.87	1.96	1.93	1.96	2.12
	5	1.96	1.89	1.93	1.88	2.00	2.06
	6	2.00	1.95	1.98	1.98	1.96	2.10
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)	1.947	1.90	1.93	1.97	2.00	2.08	
标准偏差 S_2 (mg/L)	0.0543	0.0440	0.0450	0.0573	0.0811	0.0264	
相对标准偏差 RSD_2 (%)	2.8	2.3	2.3	2.9	4.1	1.3	

附表 1-33 实际样品吸收液（提取液）高浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省生态环境监测和安全中心

测试日期：2019.12.16~2019.12.24

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	15.3	17.0	16.4	15.3	15.9	15.7
	2	15.3	17.0	16.4	15.3	15.4	15.7
	3	15.4	16.9	16.5	15.4	15.5	15.8
	4	15.3	16.9	16.5	15.4	15.4	15.5
	5	15.3	16.9	16.4	15.4	15.6	15.7
	6	15.3	16.9	16.4	15.3	15.7	15.6
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)	15.3	16.9	16.4	15.4	15.6	15.7	
标准偏差 S_2 (mg/L)	0.0408	0.0516	0.0516	0.0548	0.1941	0.1033	
相对标准偏差 RSD_2 (%)	0.3	0.3	0.3	0.4	1.2	0.7	

附表 1-34 实际样品吸收液（提取液）低浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2019.12.25~2020.1.10

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果	1	0.159	0.188	0.179	0.246	0.178	0.234

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
(mg/L)	2	0.160	0.189	0.181	0.256	0.173	0.253
	3	0.157	0.187	0.176	0.251	0.175	0.251
	4	0.158	0.188	0.179	0.245	0.175	0.244
	5	0.160	0.190	0.179	0.242	0.175	0.245
	6	0.158	0.187	0.177	0.245	0.173	0.244
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)	0.159	0.188	0.179	0.248	0.175	0.245	
标准偏差 S_3 (mg/L)	0.0012	0.0012	0.0018	0.0051	0.0018	0.0067	
相对标准偏差 RSD_3 (%)	0.8	0.6	1.0	2.1	1.0	2.7	

附表 1-35 实际样品吸收液（提取液）中浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2019.12.25~2020.1.10

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	1.80	1.96	1.95	2.02	1.80	1.80
	2	1.50	2.00	1.99	2.06	1.88	1.50
	3	1.87	1.95	1.94	2.02	1.79	1.87
	4	1.81	1.99	1.98	2.06	1.83	1.81
	5	1.94	2.04	2.04	2.11	1.82	1.94
	6	1.91	1.98	1.97	2.04	1.82	1.91
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)	1.81	1.99	1.98	2.05	1.82	1.81	
标准偏差 S_3 (mg/L)	0.1591	0.0320	0.0354	0.0337	0.0314	0.1591	
相对标准偏差 RSD_3 (%)	8.8	1.6	1.8	1.6	1.7	8.8	

附表 1-36 实际样品吸收液（提取液）高浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2019.12.25~2020.1.10

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	15.7	16.1	16.0	16.2	14.9	14.6
	2	15.5	16.0	15.9	16.1	14.9	14.5
	3	15.3	15.9	15.8	16.0	14.8	14.5
	4	15.4	15.9	15.9	16.0	14.7	14.6
	5	15.3	15.9	15.9	16.0	14.7	14.4
	6	15.4	15.9	15.9	16.0	14.7	14.4
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)	15.4	16.0	15.9	16.1	14.8	14.5	
标准偏差 S_3 (mg/L)	0.1506	0.0837	0.0632	0.0837	0.0983	0.0894	
相对标准偏差 RSD_3 (%)	1.0	0.5	0.4	0.5	0.7	0.6	

附表 1-37 实际样品吸收液（提取液）低浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河北省沧州生态环境监测中心

测试日期：2019.12.19~2019.12.26

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	0.257	0.190	0.199	0.170	0.174	0.21
	2	0.238	0.191	0.199	0.182	0.182	0.211
	3	0.239	0.192	0.202	0.180	0.185	0.212
	4	0.241	0.193	0.203	0.185	0.182	0.207
	5	0.240	0.195	0.214	0.184	0.182	0.215
	6	0.240	0.193	0.202	0.185	0.179	0.240
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)	0.243	0.192	0.203	0.181	0.181	0.216	
标准偏差 S_4 (mg/L)	0.0072	0.0018	0.0056	0.0057	0.0038	0.0121	
相对标准偏差 RSD_4 (%)	3.0	0.9	2.8	3.1	2.1	5.6	

附表 1-38 实际样品吸收液（提取液）中浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河北省沧州生态环境监测中心

测试日期：2019.12.19~2019.12.26

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	2.19	2.13	2.10	2.08	2.02	1.98
	2	2.18	2.12	2.09	2.08	2.02	1.96
	3	2.17	2.11	2.08	2.07	2.01	1.92
	4	2.14	2.09	2.06	2.04	1.98	1.97
	5	2.19	2.12	2.09	2.08	1.98	2.02
	6	2.14	2.09	2.05	2.04	2.01	2.04
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)	2.168	2.11	2.08	2.07	2.00	1.98	
标准偏差 S_4 (mg/L)	0.0232	0.0167	0.0194	0.0197	0.0186	0.0431	
相对标准偏差 RSD_4 (%)	1.1	0.8	0.9	1.0	0.9	2.2	

附表 1-39 实际样品吸收液（提取液）高浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河北省沧州生态环境监测中心

测试日期：2019.12.19~2019.12.26

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	16.7	16.6	16.2	16.5	15.9	16.3
	2	16.6	16.6	16.1	16.4	15.9	16.2
	3	16.8	16.8	16.3	16.6	15.9	16.3
	4	16.8	16.8	16.3	16.5	16.0	16.4
	5	16.8	16.7	16.3	16.6	16.0	16.4
	6	16.8	16.7	16.3	16.6	16.0	16.3
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)	16.8	16.7	16.3	16.5	16.0	16.3	
标准偏差 S_4 (mg/L)	0.0837	0.0894	0.0837	0.0816	0.0548	0.0753	
相对标准偏差 RSD_4 (%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5	

附表 1-40 实际样品吸收液（提取液）低浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省产品质量检验技术研究院

测试日期：2019.12.25~2019.12.26

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	0.219	0.189	0.181	0.208	0.228	0.215
	2	0.198	0.208	0.181	0.197	0.226	0.214
	3	0.203	0.195	0.183	0.212	0.235	0.213
	4	0.199	0.185	0.202	0.199	0.232	0.214
	5	0.217	0.202	0.181	0.198	0.235	0.212
	6	0.211	0.204	0.176	0.204	0.233	0.214
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)	0.208	0.197	0.184	0.203	0.232	0.214	
标准偏差 S_5 (mg/L)	0.0091	0.0090	0.0091	0.0061	0.0037	0.0010	
相对标准偏差 RSD_5 (%)	4.4	4.6	4.9	3.0	1.6	0.5	

附表 1-41 实际样品吸收液（提取液）中浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省产品质量检验技术研究院

测试日期：2019.12.25~2019.12.26

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	1.83	2.01	2.06	1.90	2.09	2.10
	2	1.83	2.10	2.06	1.98	2.17	2.12
	3	1.85	2.10	2.11	2.01	2.11	2.17
	4	1.97	2.13	2.12	2.05	2.17	2.10
	5	1.82	2.10	2.07	1.99	2.16	2.11
	6	1.89	1.96	2.14	2.09	2.18	2.11
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)	1.865	2.07	2.09	2.00	2.15	2.12	
标准偏差 S_5 (mg/L)	0.0572	0.0662	0.0344	0.0650	0.0372	0.0264	
相对标准偏差 RSD_5 (%)	3.1	3.2	1.6	3.2	1.7	1.2	

附表 1-42 实际样品吸收液（提取液）高浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：河南省产品质量检验技术研究院

测试日期：2019.12.25~2019.12.26

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	14.3	16.8	16.6	16.0	17.0	16.6
	2	15.2	16.7	16.5	16.0	17.0	16.6
	3	15.0	16.6	16.7	16.2	16.9	16.6
	4	15.1	16.6	16.5	16.3	16.9	16.4
	5	14.3	16.5	16.4	16.4	17.2	16.7
	6	15.0	16.4	16.4	16.0	17.1	16.4
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)	14.8	16.6	16.5	16.2	17.0	16.6	
标准偏差 S_5 (mg/L)	0.4070	0.1414	0.1169	0.1761	0.1169	0.1225	

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
相对标准偏差 RSD_5 (%)	2.7	0.9	0.7	1.1	0.7	0.7

附表 1-43 实际样品吸收液（提取液）低浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：郑州谱尼测试技术有限公司

测试日期：2019.12.15

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	0.200	0.192	0.192	0.257	0.181	0.262
	2	0.187	0.183	0.175	0.246	0.185	0.256
	3	0.182	0.18	0.178	0.249	0.185	0.255
	4	0.186	0.182	0.178	0.252	0.178	0.262
	5	0.191	0.190	0.184	0.252	0.178	0.262
	6	0.185	0.188	0.184	0.234	0.177	0.262
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)	0.189	0.186	0.182	0.248	0.181	0.260	
标准偏差 S_6 (mg/L)	0.0063	0.0048	0.0061	0.0079	0.0036	0.0034	
相对标准偏差 RSD_6 (%)	3.3	2.6	3.4	3.2	2.0	1.3	

附表 1-44 实际样品吸收液（提取液）中浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：郑州谱尼测试技术有限公司

测试日期：2019.12.15

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	1.93	1.85	1.96	2.02	1.91	2.03
	2	1.94	1.87	1.94	2.02	1.81	2.00
	3	1.96	1.94	1.99	2.03	1.91	2.01
	4	1.90	1.82	1.94	1.97	1.83	2.03
	5	1.93	1.84	1.96	2.00	1.83	2.03
	6	1.92	1.94	1.97	1.83	1.83	2.01
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)	1.930	1.88	1.96	1.98	1.85	2.02	
标准偏差 S_6 (mg/L)	0.0200	0.0516	0.0190	0.0757	0.0446	0.0133	
相对标准偏差 RSD_6 (%)	1.0	2.7	1.0	3.8	2.4	0.7	

附表 1-45 实际样品吸收液（提取液）高浓度加标样品精密度测试数据表

验证单位：郑州谱尼测试技术有限公司

测试日期：2019.12.15

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/L)	1	15.5	15.4	15.6	15.7	14.8	15.7
	2	15.8	15.7	15.9	15.9	15.0	15.6
	3	16.0	16.0	16.1	16.1	15.0	15.7
	4	15.5	15.4	15.7	15.4	14.9	15.5
	5	15.7	15.7	15.9	15.7	15.0	15.5

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
6	15.5	15.7	15.9	15.8	14.9	15.8
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)	15.7	15.7	15.9	15.8	14.9	15.6
标准偏差 S_6 (mg/L)	0.2066	0.2258	0.1761	0.2338	0.0816	0.1211
相对标准偏差 RSD_6 (%)	1.3	1.4	1.1	1.5	0.5	0.8

1.4 方法正确度测试数据

(1) 空白加标正确度测试数据

6家实验室分别对加标量为5.00 μg、50.0 μg、400 μg的MI空白吸收液样品（相当于模拟固定污染源有组织排放废气中目标物浓度为0.333 mg/m³、3.33 mg/m³、26.7 mg/m³）进行6次重复测定，分别对加标量为4.00 μg、40.0 μg、320 μg的2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI空白浸渍滤筒样品（相当于模拟固定污染源有组织排放废气中目标物浓度为0.027 mg/m³、0.267 mg/m³、2.13 mg/m³）进行6次重复测定。各目标物的正确度原始数据见表1-46~附表1-63。

附表 1-46 空白低浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2019.12.24~2019.12.27

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_1 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品测定结果 (mg/m ³)	1	0.322	0.0275	0.0257	0.0289	0.0276
	2	0.325	0.0284	0.0251	0.0303	0.0275
	3	0.324	0.0277	0.0249	0.0292	0.0281
	4	0.319	0.0271	0.0250	0.0293	0.0268
	5	0.312	0.0281	0.0252	0.0287	0.0292
	6	0.275	0.0271	0.0250	0.0290	0.0286
平均值 \bar{y}_1 (mg/m ³)	0.313	0.0277	0.0252	0.0292	0.0280	0.0284
加标量 μ (mg/m ³)	0.333	0.0267	0.0267	0.0267	0.0267	0.0267
加标回收率 P_1 (%)	94.0	104	94.2	109	105	106

附表 1-47 空白中浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2019.12.24~2019.12.27

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_1 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
加标样品 测定结果 (mg/m ³)	1	2.96	0.274	0.267	0.287	0.266	0.283
	2	3.09	0.270	0.260	0.286	0.284	0.268
	3	3.24	0.287	0.274	0.300	0.274	0.282
	4	3.15	0.275	0.264	0.298	0.265	0.280
	5	3.04	0.292	0.278	0.312	0.267	0.268
	6	3.07	0.284	0.270	0.294	0.263	0.287
平均值 \bar{y}_1 (mg/m ³)	3.09	0.280	0.269	0.296	0.270	0.278	
加标量 μ (mg/m ³)	3.33	0.267	0.267	0.267	0.267	0.267	
加标回收率 P_1 (%)	92.8	105	101	111	101	104	

附表 1-48 空白高浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2019.12.24~2019.12.27

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
平均值 \bar{x}_1 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
加标样品 测定结果 (mg/m ³)	1	20.3	1.95	1.90	2.04	1.97	2.19
	2	20.9	1.98	1.93	2.11	2.10	2.21
	3	19.6	1.96	1.92	2.02	2.06	2.22
	4	21.0	2.00	1.95	2.12	2.12	2.21
	5	21.0	1.99	1.95	2.08	2.08	2.15
	6	20.5	2.01	1.98	2.09	2.12	2.20
平均值 \bar{y}_1 (mg/m ³)	20.6	1.98	1.94	2.08	2.08	2.20	
加标量 μ (mg/m ³)	26.7	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	
加标回收率 P_1 (%)	77.0	93.0	91.0	97.5	97.4	103	

附表 1-49 空白低浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省生态环境监测和安全中心

测试日期：2019.12.16~2019.12.24

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
平均值 \bar{x}_2 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
加标样品 测定结果 (mg/m ³)	1	0.292	0.0289	0.0202	0.0314	0.0277	0.0318
	2	0.281	0.0289	0.0218	0.0308	0.0268	0.0291
	3	0.263	0.0293	0.0198	0.0312	0.0254	0.0289
	4	0.259	0.0281	0.0199	0.0309	0.0251	0.0326
	5	0.320	0.0283	0.0226	0.0318	0.0300	0.0308

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
6	0.293	0.0282	0.0203	0.0316	0.0278	0.0303
平均值 \bar{y}_2 (mg/m ³)	0.285	0.0286	0.0208	0.0313	0.0271	0.0306
加标量 μ (mg/m ³)	0.333	0.0267	0.0267	0.0267	0.0267	0.0267
加标回收率 P_2 (%)	85.6	107	77.9	117	101	115

附表 1-50 空白中浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省生态环境监测和安全中心

测试日期：2019.12.16~2019.12.24

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
实际样品测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
平均值 \bar{x}_2 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
加标样品测定结果 (mg/m ³)	1	2.69	0.250	0.240	0.237	0.263	2.69
	2	2.73	0.248	0.236	0.249	0.257	2.73
	3	2.72	0.246	0.237	0.237	0.258	2.72
	4	2.71	0.252	0.239	0.237	0.259	2.71
	5	2.68	0.249	0.238	0.236	0.262	2.68
	6	2.74	0.249	0.240	0.236	0.265	2.74
平均值 \bar{y}_2 (mg/m ³)	2.71	0.249	0.238	0.239	0.261	2.71	
加标量 μ (mg/m ³)	3.33	0.267	0.267	0.267	0.267	3.33	
加标回收率 P_2 (%)	81.4	93.3	89.1	89.5	97.8	81.4	

附表 1-51 空白高浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省生态环境监测和安全中心

测试日期：2019.12.16~2019.12.24

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
实际样品测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
平均值 \bar{x}_2 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
加标样品测定结果 (mg/m ³)	1	24.0	1.86	1.89	2.04	1.95	1.99
	2	23.6	1.83	1.87	2.06	1.99	1.98
	3	24.5	1.86	1.87	2.00	1.94	2.07
	4	24.1	1.89	1.93	2.02	1.94	2.06
	5	24.4	1.83	1.89	2.02	1.93	2.08
	6	23.6	1.83	1.86	2.02	1.95	2.04
平均值 \bar{y}_2 (mg/m ³)	24.0	1.85	1.88	2.03	1.95	2.04	
加标量 μ (mg/m ³)	26.7	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	
加标回收率 P_2 (%)	89.9	86.9	88.3	95.3	91.5	95.8	

附表 1-52 空白低浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2019.12.17~2019.12.19

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_3 (mg/m ³)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品 测定结果 (mg/m ³)	1	0.273	0.0211	0.0239	0.0240	0.0273	0.0285
	2	0.287	0.0220	0.0221	0.0248	0.0293	0.0288
	3	0.287	0.0221	0.0219	0.0245	0.0284	0.0273
	4	0.272	0.0220	0.0215	0.0237	0.0295	0.0273
	5	0.268	0.0224	0.0204	0.0235	0.0297	0.0277
	6	0.278	0.0204	0.0199	0.0228	0.0279	0.0272
平均值 \bar{y}_3 (mg/m ³)		0.278	0.0217	0.0216	0.0239	0.0287	0.0278
加标量 μ (mg/m ³)		0.333	0.0267	0.0267	0.0267	0.0267	0.0267
加标回收率 P_3 (%)		83.5	81.3	80.9	89.5	107	107

附表 1-53 空白中浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2019.12.17~2019.12.19

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_3 (mg/m ³)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品 测定结果 (mg/m ³)	1	2.93	0.297	0.235	0.267	0.243	0.251
	2	3.02	0.300	0.236	0.268	0.243	0.256
	3	3.00	0.264	0.229	0.261	0.245	0.249
	4	2.92	0.281	0.247	0.277	0.244	0.251
	5	3.00	0.279	0.244	0.275	0.237	0.251
	6	2.97	0.261	0.225	0.257	0.247	0.259
平均值 \bar{y}_3 (mg/m ³)		2.97	0.280	0.236	0.268	0.243	0.253
加标量 μ (mg/m ³)		3.33	0.267	0.267	0.267	0.267	0.267
加标回收率 P_3 (%)		89.2	105	88.4	100	91.0	94.8

附表 1-54 空白高浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2019.12.17~2019.12.19

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
-----	----	---------	---------	------	-----	------

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_3 (mg/m ³)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品 测定结果 (mg/m ³)	1	25.3	2.03	1.88	2.15	1.99	1.96
	2	24.3	2.08	1.92	2.20	1.99	1.97
	3	24.8	1.99	1.81	2.11	1.97	2.01
	4	25.0	2.01	1.91	2.16	1.96	2.04
	5	25.2	1.97	1.87	2.11	1.96	2.00
	6	25.5	2.00	1.89	2.16	1.96	2.09
平均值 \bar{y}_3 (mg/m ³)		25.0	2.01	1.88	2.15	1.97	2.01
加标量 μ (mg/m ³)		26.7	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13
加标回收率 P_3 (%)		93.6	94.4	88.3	101	92.5	94.4

附表 1-55 空白低浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河北省沧州生态环境监测中心

测试日期：2019.12.19~2019.12.26

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品 测定结果 (mg/m ³)	1	0.296	0.0211	0.0219	0.0232	0.0206	0.0254
	2	0.300	0.0213	0.0240	0.0245	0.0216	0.0265
	3	0.280	0.0210	0.0215	0.0236	0.0211	0.0262
	4	0.325	0.0246	0.0228	0.0237	0.0216	0.0251
	5	0.280	0.0241	0.0240	0.0254	0.0228	0.0273
	6	0.283	0.0228	0.0229	0.0251	0.0214	0.0274
平均值 \bar{y}_4 (mg/m ³)		0.294	0.0225	0.0229	0.0243	0.0215	0.0263
加标量 μ (mg/m ³)		0.333	0.0267	0.0267	0.0267	0.0267	0.0267
加标回收率 P_4 (%)		88.3	84.3	85.8	91.0	80.5	98.5

附表 1-56 空白中浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河北省沧州生态环境监测中心

测试日期：2019.12.19~2019.12.26

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品	1	2.83	0.256	0.240	0.256	0.262	0.276

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
测定结果 (mg/m ³)	2	2.86	0.252	0.238	0.259	0.310	0.256
	3	2.84	0.263	0.249	0.268	0.306	0.271
	4	2.84	0.251	0.241	0.258	0.266	0.273
	5	2.84	0.264	0.250	0.269	0.270	0.249
	6	2.74	0.264	0.251	0.270	0.262	0.282
平均值 \bar{y}_4 (mg/m ³)	2.83	0.258	0.245	0.263	0.279	0.268	
加标量 μ (mg/m ³)	3.33	0.267	0.267	0.267	0.267	0.267	
加标回收率 P_4 (%)	84.8	96.6	91.8	98.5	104	100	

附表 1-57 空白高浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河北省沧州生态环境监测中心

测试日期：2019.12.19~2019.12.26

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
加标样品 测定结果 (mg/m ³)	1	20.4	2.02	1.92	2.12	2.20	2.08
	2	21.6	2.06	1.95	2.18	2.24	2.08
	3	20.2	2.04	1.94	2.12	2.22	2.10
	4	21.8	2.06	1.97	2.17	2.26	2.11
	5	21.8	2.08	1.97	2.16	2.20	2.02
	6	21.1	2.08	1.97	2.14	2.28	2.07
平均值 \bar{y}_4 (mg/m ³)	21.15	2.06	1.95	2.15	2.23	2.08	
加标量 μ (mg/m ³)	26.7	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	
加标回收率 P_4 (%)	79.2	96.7	91.5	101	105	97.7	

附表 1-58 空白低浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省产品质量检验技术研究院

测试日期：2019.12.13~2019.12.16

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_5 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
加标样品 测定结果 (mg/m ³)	1	0.365	0.0273	0.0287	0.0273	0.0247	0.0297
	2	0.357	0.0280	0.0295	0.0277	0.0245	0.0283
	3	0.342	0.0237	0.0261	0.0272	0.0245	0.0292
	4	0.340	0.0255	0.0300	0.0283	0.0249	0.0293
	5	0.343	0.0263	0.0300	0.0276	0.0243	0.0297

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
6	0.362	0.0244	0.0268	0.0289	0.0247	0.0295
平均值 \bar{y}_5 (mg/m ³)	0.352	0.0259	0.0285	0.0278	0.0246	0.0293
加标量 μ (mg/m ³)	0.333	0.0267	0.0267	0.0267	0.0267	0.0267
加标回收率 P_5 (%)	106	97.0	107	104	92.1	110

附表 1-59 空白中浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省产品质量检验技术研究院

测试日期：2019.12.13~2019.12.16

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_5 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品 测定结果 (mg/m ³)	1	3.160	0.267	0.248	0.315	0.253
	2	3.230	0.272	0.252	0.321	0.254
	3	3.230	0.272	0.252	0.321	0.254
	4	3.170	0.268	0.249	0.316	0.257
	5	3.280	0.274	0.255	0.321	0.257
	6	3.270	0.274	0.255	0.320	0.258
平均值 \bar{y}_5 (mg/m ³)	3.223	0.271	0.252	0.319	0.256	0.261
加标量 μ (mg/m ³)	3.33	0.267	0.267	0.267	0.267	0.267
加标回收率 P_5 (%)	96.8	102.0	94.4	120	95.9	97.8

附表 1-60 空白高浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省产品质量检验技术研究院

测试日期：2019.12.13~2019.12.16

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_5 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品 测定结果 (mg/m ³)	1	25.3	2.03	1.91	2.23	2.08
	2	22.1	2.06	1.95	2.25	2.11
	3	23.9	2.00	1.88	2.21	2.12
	4	22.7	2.03	1.93	2.22	2.09
	5	25.6	2.03	1.92	2.27	2.12
	6	23.4	2.03	1.92	2.23	2.10
平均值 \bar{y}_5 (mg/m ³)	23.8	2.03	1.92	2.24	2.10	2.09
加标量 μ (mg/m ³)	26.7	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13
加标回收率 P_5 (%)	89.1	95.3	90.1	105	98.6	98.1

附表 1-61 空白低浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：郑州谱尼测试技术有限公司

测试日期：2019.12.15

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_6 (mg/m ³)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品 测定结果 (mg/m ³)	1	0.217	0.0203	0.0189	0.0235	0.0241	0.0285
	2	0.219	0.0213	0.0200	0.0243	0.0247	0.0287
	3	0.215	0.0208	0.0189	0.0232	0.0247	0.0284
	4	0.213	0.0224	0.0200	0.0243	0.0237	0.0300
	5	0.215	0.0224	0.0185	0.0224	0.0237	0.0285
	6	0.215	0.0223	0.0189	0.0244	0.0236	0.0296
平均值 \bar{y}_6 (mg/m ³)		0.216	0.0216	0.0192	0.0237	0.0241	0.0290
加标量 μ (mg/m ³)		0.333	0.0267	0.0267	0.0267	0.0267	0.0267
加标回收率 P_6 (%)		64.9	80.9	71.9	88.8	90.3	109

附表 1-62 空白中浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：郑州谱尼测试技术有限公司

测试日期：2019.12.15

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_6 (mg/m ³)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品 测定结果 (mg/m ³)	1	2.35	0.248	0.231	0.263	0.254	0.261
	2	2.36	0.248	0.229	0.259	0.242	0.259
	3	2.35	0.247	0.231	0.263	0.255	0.262
	4	2.37	0.245	0.226	0.258	0.244	0.259
	5	2.41	0.245	0.225	0.264	0.244	0.263
	6	2.41	0.248	0.230	0.258	0.244	0.257
平均值 \bar{y}_6 (mg/m ³)		2.38	0.247	0.229	0.261	0.247	0.260
加标量 μ (mg/m ³)		3.33	0.267	0.267	0.267	0.267	0.267
加标回收率 P_6 (%)		71.5	92.5	85.8	97.8	92.5	97.4

附表 1-63 空白高浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：郑州谱尼测试技术有限公司

测试日期：2019.12.15

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
测定结果 (mg/m ³)	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_6 (mg/m ³)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品 测定结果 (mg/m ³)	1	20.2	1.87	1.74	1.98	1.98	2.01
	2	20.2	1.86	1.73	1.94	2.00	2.03
	3	20.6	1.93	1.81	2.03	2.00	2.05
	4	20.2	1.93	1.81	2.07	1.98	2.03
	5	20.0	1.92	1.80	1.98	2.00	2.01
	6	20.2	1.94	1.81	2.05	1.99	2.01
平均值 \bar{y}_6 (mg/m ³)		20.2	1.91	1.78	2.01	1.99	2.02
加标量 μ (mg/m ³)		26.7	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13
加标回收率 P_6 (%)		75.7	89.7	83.6	94.4	93.4	94.8

(2) 实际样品加标正确度测试数据

6家实验室分别对加标量为0.200 mg/L、2.00 mg/L和16.0 mg/L的统一MI废气吸收液试样(相当于加标浓度为0.333 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,分别对加标量为0.200 mg/L、2.00 mg/L和16.0 mg/L的统一2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI废气浸渍滤筒提取液试样(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。各目标物的正确度原始数据见表1-64~附表1-81。

附表1-64 实际样品吸收液(提取液)低浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位:北京市生态环境监测中心

测试日期:2019.12.30~2020.1.2

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_1 (mg/m ³)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	0.211	0.2	0.198	0.197	0.221	0.212
	2	0.200	0.197	0.197	0.207	0.221	0.213
	3	0.213	0.196	0.207	0.208	0.224	0.202
	4	0.206	0.198	0.194	0.206	0.223	0.201
	5	0.210	0.197	0.200	0.208	0.217	0.216
	6	0.217	0.203	0.196	0.211	0.223	0.224
平均值 \bar{y}_1 (mg/L)		0.210	0.199	0.199	0.206	0.222	0.211
加标量 μ (mg/L)		0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
加标回收率 P_1 (%)	105	99.0	99.5	103	111	106

附表 1-65 实际样品吸收液（提取液）中浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2019.12.30~2020.1.2

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
实际样品 测定结果 (mg/m^3)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
平均值 \bar{x}_1 (mg/m^3)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	1.99	2.04	2.04	2.07	2.02	2.15
	2	2.00	1.97	2.09	2.00	2.07	2.15
	3	2.02	2.03	2.09	2.08	2.05	2.11
	4	1.95	2.03	2.03	2.07	2.03	2.22
	5	1.99	2.01	2.06	2.06	2.10	2.15
	6	1.98	2.02	2.01	2.00	2.07	2.16
平均值 \bar{y}_1 (mg/L)	1.99	2.02	2.05	2.05	2.06	2.16	
加标量 μ (mg/L)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	
加标回收率 P_1 (%)	100	101	102	102	103	108	

附表 1-66 实际样品吸收液（提取液）高浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2019.12.30~2020.1.2

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
实际样品 测定结果 (mg/m^3)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
平均值 \bar{x}_1 (mg/m^3)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	16.3	16.0	16.3	16.2	16.1	17.4
	2	16.4	16.2	16.2	16.2	16.7	17.0
	3	16.3	16.1	16.1	16.2	17.0	17.0
	4	16.3	16.2	16.1	16.0	17.1	17.1
	5	16.2	16.2	16.2	16.3	16.8	17.1
	6	16.0	16.0	16.1	16.3	16.8	17.2
平均值 \bar{y}_1 (mg/L)	16.3	16.1	16.2	16.2	16.8	17.1	

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
加标量 μ (mg/L)	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
加标回收率 P_1 (%)	102	101	101	101	105	107

附表 1-67 实际样品吸收液（提取液）低浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省生态环境监测和安全中心

测试日期：2019.12.16~2019.12.24

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
平均值 \bar{x}_2 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	0.217	0.202	0.189	0.162	0.238	0.222
	2	0.215	0.199	0.192	0.235	0.234	0.216
	3	0.223	0.204	0.168	0.167	0.235	0.219
	4	0.219	0.170	0.206	0.179	0.182	0.215
	5	0.211	0.209	0.214	0.178	0.192	0.221
	6	0.226	0.212	0.163	0.177	0.233	0.219
平均值 \bar{y}_2 (mg/L)	0.219	0.199	0.189	0.183	0.219	0.219	
加标量 μ (mg/L)	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	
加标回收率 P_2 (%)	110	100	94.5	91.5	110	110	

附表 1-68 实际样品吸收液（提取液）中浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省生态环境监测和安全中心

测试日期：2019.12.16~2019.12.24

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
平均值 \bar{x}_2 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	1.97	1.95	1.93	2.01	2.16	2.05
	2	1.85	1.84	1.85	1.98	1.96	2.07
	3	1.92	1.89	1.91	2.04	1.95	2.07
	4	1.98	1.87	1.96	1.93	1.96	2.12
	5	1.96	1.89	1.93	1.88	2.00	2.06
	6	2.00	1.95	1.98	1.98	1.96	2.10

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
平均值 \bar{y}_2 (mg/L)	1.95	1.90	1.93	1.97	2.00	2.08
加标量 μ (mg/L)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
加标回收率 P_2 (%)	97.5	95.0	96.5	98.5	100	104

附表 1-69 实际样品吸收液（提取液）高浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省生态环境监测和安全中心

测试日期：2019.12.16~2019.12.24

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_2 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	15.3	17.0	16.4	15.3	15.9
	2	15.3	17.0	16.4	15.3	15.4
	3	15.4	16.9	16.5	15.4	15.5
	4	15.3	16.9	16.5	15.4	15.4
	5	15.3	16.9	16.4	15.4	15.6
	6	15.3	16.9	16.4	15.3	15.7
平均值 \bar{y}_2 (mg/L)	15.3	16.9	16.4	15.4	15.6	15.7
加标量 μ (mg/L)	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
加标回收率 P_2 (%)	95.6	106	102	96.3	97.5	98.1

附表 1-70 实际样品吸收液（提取液）低浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2019.12.25~2020.1.10

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_3 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	0.159	0.188	0.179	0.246	0.178
	2	0.160	0.189	0.181	0.256	0.173
	3	0.157	0.187	0.176	0.251	0.175
	4	0.158	0.188	0.179	0.245	0.175
	5	0.160	0.190	0.179	0.242	0.175

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
	6	0.158	0.187	0.177	0.245	0.173	0.244
平均值 \bar{y}_3 (mg/L)		0.159	0.188	0.179	0.248	0.175	0.245
加标量 μ (mg/L)		0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
加标回收率 P_3 (%)		79.5	94.0	89.5	124	87.5	122

附表 1-71 实际样品吸收液（提取液）中浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2019.12.25~2020.1.10

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_3 (mg/m ³)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	1.80	1.96	1.95	2.02	1.80	1.80
	2	1.50	2.00	1.99	2.06	1.88	1.50
	3	1.87	1.95	1.94	2.02	1.79	1.87
	4	1.81	1.99	1.98	2.06	1.83	1.81
	5	1.94	2.04	2.04	2.11	1.82	1.94
	6	1.91	1.98	1.97	2.04	1.82	1.91
平均值 \bar{y}_3 (mg/L)		1.80	1.99	1.98	2.05	1.82	1.81
加标量 μ (mg/L)		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
加标回收率 P_3 (%)		90.0	99.3	98.9	103	91.2	90.3

附表 1-72 实际样品吸收液（提取液）高浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2019.12.25~2020.1.10

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_3 (mg/m ³)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	15.7	16.1	16.0	16.2	14.9	14.6
	2	15.5	16.0	15.9	16.1	14.9	14.5
	3	15.3	15.9	15.8	16.0	14.8	14.5
	4	15.4	15.9	15.9	16.0	14.7	14.6

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
	5	15.3	15.9	15.9	16.0	14.7	14.4
	6	15.4	15.9	15.9	16.0	14.7	14.4
平均值 \bar{y}_3 (mg/L)	15.4	16.0	15.9	16.0	14.8	14.5	
加标量 μ (mg/L)	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	
加标回收率 P_3 (%)	96.5	99.7	99.4	100	92.4	90.6	

附表 1-73 实际样品吸收液（提取液）低浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河北省沧州生态环境监测中心

测试日期：2019.12.19~2019.12.26

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	0.257	0.190	0.199	0.170	0.174	0.210
	2	0.238	0.191	0.199	0.182	0.182	0.211
	3	0.239	0.192	0.202	0.180	0.185	0.212
	4	0.241	0.193	0.203	0.185	0.182	0.207
	5	0.240	0.195	0.214	0.184	0.182	0.215
	6	0.240	0.193	0.202	0.185	0.179	0.240
平均值 \bar{y}_4 (mg/L)	0.242	0.192	0.203	0.181	0.181	0.216	
加标量 μ (mg/L)	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	
加标回收率 P_4 (%)	121	96.0	102	90.5	90.5	108	

附表 1-74 实际样品吸收液（提取液）中浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河北省沧州生态环境监测中心

测试日期：2019.12.19~2019.12.26

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	2.19	2.13	2.10	2.08	2.02	1.98
	2	2.18	2.12	2.09	2.08	2.02	1.96
	3	2.17	2.11	2.08	2.07	2.01	1.92

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
	4	2.14	2.09	2.06	2.04	1.98	1.97
	5	2.19	2.12	2.09	2.08	1.98	2.02
	6	2.14	2.09	2.05	2.04	2.01	2.04
平均值 \bar{y}_4 (mg/L)	2.17	2.11	2.08	2.06	2.00	1.98	
加标量 μ (mg/L)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	
加标回收率 P_4 (%)	108	106	104	103	100	99.0	

附表 1-75 实际样品吸收液（提取液）高浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河北省沧州生态环境监测中心

测试日期：2019.12.19~2019.12.26

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	16.7	16.6	16.2	16.5	15.9	16.3
	2	16.6	16.6	16.1	16.4	15.9	16.2
	3	16.8	16.8	16.3	16.6	15.9	16.3
	4	16.8	16.8	16.3	16.5	16	16.4
	5	16.8	16.7	16.3	16.6	16	16.4
	6	16.8	16.7	16.3	16.6	16	16.3
平均值 \bar{y}_4 (mg/L)	16.8	16.7	16.2	16.5	15.9	16.3	
加标量 μ (mg/L)	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	
加标回收率 P_4 (%)	105	104	102	103	99.4	102	

附表 1-76 实际样品吸收液（提取液）低浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省产品质量检验技术研究院

测试日期：2019.12.25~2019.12.26

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_5 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	0.219	0.189	0.181	0.208	0.228	0.215
	2	0.198	0.208	0.181	0.197	0.226	0.214

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
	3	0.203	0.195	0.183	0.212	0.235	0.213
	4	0.199	0.185	0.202	0.199	0.232	0.214
	5	0.217	0.202	0.181	0.198	0.235	0.212
	6	0.211	0.204	0.176	0.204	0.233	0.214
平均值 \bar{y}_5 (mg/L)	0.208	0.197	0.184	0.203	0.232	0.214	
加标量 μ (mg/L)	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	
加标回收率 P_5 (%)	104	98.5	92.0	102	116	107	

附表 1-77 实际样品吸收液（提取液）中浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省产品质量检验技术研究院

测试日期：2019.12.25~2019.12.26

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
平均值 \bar{x}_5 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	1.83	2.01	2.06	1.9	2.09	2.10
	2	1.83	2.10	2.06	1.98	2.17	2.12
	3	1.85	2.10	2.11	2.01	2.11	2.17
	4	1.97	2.13	2.12	2.05	2.17	2.10
	5	1.82	2.10	2.07	1.99	2.16	2.11
	6	1.89	1.96	2.14	2.09	2.18	2.11
平均值 \bar{y}_5 (mg/L)	1.86	2.07	2.09	2.01	2.15	2.12	
加标量 μ (mg/L)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	
加标回收率 P_5 (%)	93.0	104	104	100	108	106	

附表 1-78 实际样品吸收液（提取液）高浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：河南省产品质量检验技术研究院

测试日期：2019.12.25~2019.12.26

平行号	MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI	
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
平均值 \bar{x}_5 (mg/m ³)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	
加标样品	1	14.3	16.8	16.6	16.0	17.0	16.6

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
测定结果 (mg/L)	2	15.2	16.7	16.5	16.0	17.0	16.6
	3	15.0	16.6	16.7	16.2	16.9	16.6
	4	15.1	16.6	16.5	16.3	16.9	16.4
	5	14.3	16.5	16.4	16.4	17.2	16.7
	6	15.0	16.4	16.4	16.0	17.1	16.4
平均值 \bar{y}_5 (mg/L)		14.8	16.6	16.5	16.1	17.0	16.6
加标量 μ (mg/L)		16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
加标回收率 P_5 (%)		92.5	104	103	101	106	103

附表 1-79 实际样品吸收液（提取液）低浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：郑州谱尼测试技术有限公司

测试日期：2019.12.15

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_6 (mg/m ³)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	0.200	0.192	0.192	0.257	0.181	0.262
	2	0.187	0.183	0.175	0.246	0.185	0.256
	3	0.182	0.180	0.178	0.249	0.185	0.255
	4	0.186	0.182	0.178	0.252	0.178	0.262
	5	0.191	0.190	0.184	0.252	0.178	0.262
	6	0.185	0.188	0.184	0.234	0.177	0.262
平均值 \bar{y}_6 (mg/L)		0.188	0.186	0.182	0.248	0.181	0.260
加标量 μ (mg/L)		0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
加标回收率 P_6 (%)		94.4	92.9	90.9	125	90.4	130

附表 1-80 实际样品吸收液（提取液）中浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：郑州谱尼测试技术有限公司

测试日期：2019.12.15

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_6 (mg/m ³)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	1.93	1.85	1.96	2.02	1.91	2.03
	2	1.94	1.87	1.94	2.02	1.81	2.00
	3	1.96	1.94	1.99	2.03	1.91	2.01
	4	1.90	1.82	1.94	1.97	1.83	2.03
	5	1.93	1.84	1.96	2.00	1.83	2.03
	6	1.92	1.94	1.97	1.83	1.83	2.01
平均值 \bar{y}_6 (mg/L)		1.93	1.88	1.96	1.98	1.85	2.02
加标量 μ (mg/L)		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
加标回收率 P_6 (%)		96.5	94.0	98.0	99.0	92.5	101

附表 1-81 实际样品吸收液（提取液）高浓度加标样品正确度测试数据表

验证单位：郑州谱尼测试技术有限公司

测试日期：2019.12.15

平行号		MI	2,6-TDI	2,4-TDI	IPDI	MDI	PAPI
实际样品 测定结果 (mg/m ³)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_6 (mg/m ³)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标样品 测定结果 (mg/L)	1	15.5	15.4	15.6	15.7	14.8	15.7
	2	15.8	15.7	15.9	15.9	15.0	15.6
	3	16.0	16.0	16.1	16.1	15.0	15.7
	4	15.5	15.4	15.7	15.4	14.9	15.5
	5	15.7	15.7	15.9	15.7	15.0	15.5
	6	15.5	15.7	15.9	15.8	14.9	15.8
平均值 \bar{y}_6 (mg/L)		15.5	15.6	15.9	15.8	14.9	15.6
加标量 μ (mg/L)		16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
加标回收率 P_6 (%)		97.8	97.9	99.0	98.5	93.2	97.6

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

汇总编制组及 6 家验证实验室的方法验证检出限和测定下限数据，统计结果见附表 1-82。

附表 1-82 方法检出限和测定下限汇总表

单位: mg/m³

实验室号	MI		2,6-TDI		2,4-TDI		IPDI		MDI		PAPI	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1 北京环监	0.03	0.12	0.002	0.008	0.003	0.012	0.002	0.008	0.002	0.008	0.002	0.008
2 河南环监	0.05	0.20	0.002	0.008	0.002	0.008	0.003	0.012	0.003	0.012	0.005	0.020
3 新乡环监	0.03	0.12	0.002	0.008	0.002	0.008	0.002	0.008	0.002	0.008	0.002	0.008
4 沧州环监	0.03	0.12	0.002	0.008	0.003	0.012	0.003	0.012	0.002	0.008	0.002	0.008
5 河南质检	0.02	0.08	0.003	0.012	0.002	0.008	0.002	0.008	0.003	0.012	0.002	0.008
6 郑州谱尼	0.03	0.12	0.002	0.008	0.002	0.008	0.003	0.012	0.003	0.012	0.002	0.008
7 编制组	0.04	0.16	0.002	0.008	0.002	0.008	0.002	0.008	0.002	0.008	0.002	0.008
汇总	0.05	0.20	0.003	0.012	0.003	0.012	0.003	0.012	0.003	0.012	0.005	0.020

结论:

对 7 家实验室的检出限测定数据进行汇总可知, 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 2,6-TDI、2,4-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。经核查, 7 家实验室的空白加标样品均至少有 50% 的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内, 且均在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内, 符合 HJ 168 的规定。按照 HJ 168 规定, 取 7 家实验室的最高值为方法检出限, 以 4 倍检出限作为测定下限, 方法检出限和测定下限满足《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015) 和《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015) 中异氰酸酯类污染物排放限值要求。

2.2 方法精密度数据汇总

(1) 空白加标样品精密度数据汇总

汇总 6 家实验室的方法验证数据, 空白样品加标精密度统计结果见附表 1-83~表 1-88。

附表 1-83 MI 空白加标样品精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.333 mg/m ³)			浓度 2 (3.33 mg/m ³)			浓度 3 (26.7 mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
1 北京环监	0.313	0.019	6.1	3.09	0.096	3.1	20.6	0.55	2.7
2 河南环监	0.285	0.022	7.7	2.71	0.023	0.8	24.0	0.38	1.6
3 新乡环监	0.278	0.0080	2.9	2.97	0.041	1.4	25.0	0.43	1.7
4 沧州环监	0.294	0.017	5.8	2.83	0.043	1.5	21.1	0.71	3.3

实验室号	浓度 1 (0.333 mg/m ³)			浓度 2 (3.33 mg/m ³)			浓度 3 (26.7 mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
5 河南质检	0.352	0.011	3.1	3.22	0.050	1.6	23.8	1.40	5.9
6 郑州谱尼	0.216	0.0021	1.0	2.38	0.028	1.2	20.2	0.20	1.0
\bar{x} (mg/m ³)	0.290			2.87			22.4		
S' (mg/m ³)	0.045			0.30			2.05		
RSD' (%)	15.5			10.5			9.2		
重复性限 r (mg/m ³)	0.041			0.147			2.02		
再现性限 R (mg/m ³)	0.112			0.721			5.18		

附表 1-84 2, 6-TDI 空白加标样品精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.027 mg/m ³)			浓度 2 (0.267 mg/m ³)			浓度 3 (2.13 mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
1 北京环监	0.0277	0.00053	1.9	0.280	0.0086	3.1	1.98	0.023	1.2
2 河南环监	0.0286	0.00048	1.7	0.249	0.0020	0.8	1.85	0.024	1.3
3 新乡环监	0.0217	0.00076	3.5	0.280	0.016	5.8	2.01	0.038	1.9
4 沧州环监	0.0225	0.0016	7.1	0.258	0.0061	2.4	2.06	0.023	1.1
5 河南质检	0.0259	0.0017	6.6	0.271	0.0030	1.1	2.03	0.019	0.9
6 郑州谱尼	0.0216	0.00092	4.3	0.247	0.0015	0.6	1.91	0.034	1.8
\bar{x} (mg/m ³)	0.025			0.264			1.97		
S' (mg/m ³)	0.0031			0.015			0.079		
RSD' (%)	12.7			5.7			4.0		
重复性限 r (mg/m ³)	0.003			0.022			0.078		
再现性限 R (mg/m ³)	0.009			0.041			0.200		

附表 1-85 2, 4-TDI 空白加标样品精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.027 mg/m ³)			浓度 2 (0.267 mg/m ³)			浓度 3 (2.13 mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
1 北京环监	0.0252	0.00029	1.2	0.269	0.0066	2.5	1.94	0.028	1.4
2 河南环监	0.0208	0.0012	5.8	0.238	0.0016	0.7	1.89	0.025	1.3
3 新乡环监	0.0216	0.0014	6.5	0.236	0.0084	3.6	1.88	0.039	2.1
4 沧州环监	0.0229	0.0010	4.4	0.245	0.0058	2.4	1.95	0.021	1.1
5 河南质检	0.0285	0.0017	6.0	0.252	0.0030	1.2	1.92	0.023	1.2

实验室号	浓度 1 (0.027 mg/m ³)			浓度 2 (0.267 mg/m ³)			浓度 3 (2.13 mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
6 郑州谱尼	0.0192	0.00064	3.3	0.229	0.0026	1.1	1.78	0.038	2.1
\bar{x} (mg/m ³)	0.023			0.245			1.89		
S' (mg/m ³)	0.0036			0.014			0.062		
RSD' (%)	15.7			5.7			3.3		
重复性限 r (mg/m ³)	0.003			0.015			0.082		
再现性限 R (mg/m ³)	0.008			0.036			0.156		

附表 1-86 IPDI 空白加标样品精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.027 mg/m ³)			浓度 2 (0.267 mg/m ³)			浓度 3 (2.13 mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
1 北京环监	0.0292	0.00056	1.9	0.296	0.0096	3.2	2.08	0.039	1.9
2 河南环监	0.0313	0.00039	1.2	0.268	0.0022	0.8	2.03	0.021	1.0
3 新乡环监	0.0239	0.00072	3.0	0.268	0.0077	2.9	2.15	0.034	1.6
4 沧州环监	0.0243	0.00089	3.7	0.263	0.0063	2.4	2.15	0.026	1.2
5 河南质检	0.0278	0.00065	2.3	0.319	0.0028	0.9	2.24	0.022	1.0
6 郑州谱尼	0.0237	0.00080	3.4	0.261	0.0028	1.1	2.01	0.050	2.5
\bar{x} (mg/m ³)	0.027			0.279			2.11		
S' (mg/m ³)	0.0032			0.023			0.086		
RSD' (%)	11.9			8.2			4.1		
重复性限 r (mg/m ³)	0.002			0.017			0.096		
再现性限 R (mg/m ³)	0.008			0.057			0.222		

附表 1-87 MDI 空白加标样品精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.027 mg/m ³)			浓度 2 (0.267 mg/m ³)			浓度 3 (2.13 mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
1 北京环监	0.0280	0.00085	3.0	0.270	0.0079	2.9	2.08	0.056	2.7
2 河南环监	0.0271	0.0018	6.6	0.239	0.0051	2.1	1.95	0.021	1.1
3 新乡环监	0.0287	0.00097	3.4	0.243	0.0034	1.4	1.97	0.015	0.8
4 沧州环监	0.0215	0.00073	3.4	0.279	0.022	7.9	2.23	0.033	1.5
5 河南质检	0.0246	0.00021	0.9	0.256	0.0021	0.8	2.10	0.016	0.8
6 郑州谱尼	0.0241	0.00051	2.1	0.247	0.0057	2.3	1.99	0.010	0.5

\bar{x} (mg/m ³)	0.026	0.256	2.05
S' (mg/m ³)	0.0027	0.016	0.11
RSD' (%)	10.4	6.2	5.4
重复性限 r (mg/m ³)	0.003	0.028	0.083
再现性限 R (mg/m ³)	0.007	0.045	0.261

附表 1-88 PAPI 空白加标样品精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.027 mg/m ³)			浓度 2 (0.267 mg/m ³)			浓度 3 (2.13 mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
1 北京环监	0.0285	0.0018	6.3	0.278	0.0081	2.9	2.20	0.025	1.2
2 河南环监	0.0306	0.0015	4.9	0.261	0.0031	1.2	2.04	0.042	2.1
3 新乡环监	0.0278	0.00069	2.5	0.253	0.0038	1.5	2.01	0.048	2.4
4 沧州环监	0.0263	0.00095	3.6	0.267	0.013	4.9	2.08	0.031	1.5
5 河南质检	0.0293	0.00052	1.8	0.261	0.0012	0.5	2.09	0.033	1.6
6 郑州谱尼	0.0290	0.00068	2.3	0.260	0.0022	0.8	2.02	0.016	0.8
\bar{x} (mg/m ³)	0.029			0.263			2.07		
S' (mg/m ³)	0.0015			0.008			0.070		
RSD' (%)	5.2			3.0			3.4		
重复性限 r (mg/m ³)	0.003			0.019			0.095		
再现性限 R (mg/m ³)	0.004			0.026			0.186		

结论:

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/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: 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/m³、0.147 mg/m³、2.02 mg/m³; 再现性限分别为 0.112 mg/m³、0.721 mg/m³、5.18 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。

(2) 实际样品加标精密度数据汇总

汇总 6 家实验室的方法验证数据, 实际样品加标精密度统计结果见附表 1-89~表 1-94。

附表 1-89 MI 实际样品加标精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.333 mg/m ³)			浓度 2 (3.33 mg/m ³)			浓度 3 (26.7 mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
1 北京环监	0.210	0.0059	2.8	1.99	0.0232	1.2	16.3	0.1378	0.8
2 河南环监	0.219	0.0054	2.5	1.95	0.0543	2.8	15.3	0.0408	0.3
3 新乡环监	0.159	0.0012	0.8	1.81	0.1591	8.8	15.4	0.1506	1.0
4 沧州环监	0.243	0.0072	3.0	2.17	0.0232	1.1	16.8	0.0837	0.5
5 河南质检	0.208	0.0091	4.4	1.87	0.0572	3.1	14.8	0.4070	2.7
6 郑州谱尼	0.189	0.0063	3.3	1.93	0.0200	1.0	15.7	0.2066	1.3
\bar{x} (mg/m ³)	0.20			1.95			15.72		
S' (mg/m ³)	0.028			0.124			0.725		
RSD' (%)	13.9			6.3			4.6		
重复性限 r (mg/m ³)	0.018			0.208			0.581		
再现性限 R (mg/m ³)	0.069			0.346			1.79		

附表 1-90 2, 6-TDI 实际样品加标精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.027 mg/m ³)			浓度 2 (0.267 mg/m ³)			浓度 3 (2.13 mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
1 北京环监	0.199	0.0026	1.3	2.02	0.0250	1.2	16.1	0.0983	0.6
2 河南环监	0.199	0.0151	7.6	1.90	0.0440	2.3	16.9	0.0516	0.3
3 新乡环监	0.188	0.0012	0.6	1.99	0.0320	1.6	16.0	0.0837	0.5
4 沧州环监	0.192	0.0018	0.9	2.11	0.0167	0.8	16.7	0.0894	0.5
5 河南质检	0.197	0.0090	4.6	2.07	0.0662	3.2	16.6	0.1414	0.9
6 郑州谱尼	0.186	0.0048	2.6	1.88	0.0516	2.7	15.7	0.2258	1.4
\bar{x} (mg/m ³)	0.19			2.00			16.33		
S' (mg/m ³)	0.006			0.091			0.468		
RSD' (%)	2.9			4.6			2.9		
重复性限 r (mg/m ³)	0.021			0.119			0.358		
再现性限 R (mg/m ³)	0.023			0.241			1.15		

附表 1-91 2, 4-TDI 实际样品加标精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.027 mg/m ³)			浓度 2 (0.267 mg/m ³)			浓度 3 (2.13 mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
1 北京环监	0.199	0.0026	1.3	2.02	0.0250	1.2	16.1	0.0983	0.6
2 河南环监	0.199	0.0045	2.3	2.05	0.0327	1.6	16.2	0.0816	0.5
3 新乡环监	0.189	0.0202	10.7	1.93	0.0450	2.3	16.4	0.0516	0.3
4 沧州环监	0.179	0.0018	1.0	1.98	0.0354	1.8	15.9	0.0632	0.4
5 河南质检	0.203	0.0056	2.8	2.08	0.0194	0.9	16.3	0.0837	0.5
6 郑州谱尼	0.184	0.0091	4.9	2.09	0.0344	1.6	16.5	0.1169	0.7
\bar{x} (mg/m ³)	0.182	0.0061	3.4	1.96	0.0190	1.0	15.9	0.1761	1.1
S' (mg/m ³)	0.19			2.02			16.20		
RSD' (%)	0.010			0.067			0.253		
重复性限 r (mg/m ³)	5.0			3.3			1.6		
再现性限 R (mg/m ³)	0.028			0.234			0.291		

附表 1-92 IPDI 实际样品加标精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.027 mg/m ³)			浓度 2 (0.267 mg/m ³)			浓度 3 (2.13 mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
1 北京环监	0.206	0.0048	2.3	2.05	0.0367	1.8	16.2	0.1095	0.7
2 河南环监	0.183	0.0264	14.4	1.97	0.0573	2.9	15.4	0.0548	0.4
3 新乡环监	0.248	0.0051	2.1	2.05	0.0337	1.6	16.1	0.0837	0.5
4 沧州环监	0.181	0.0057	3.1	2.07	0.0197	1.0	16.5	0.0816	0.5
5 河南质检	0.203	0.0061	3.0	2.00	0.0650	3.2	16.2	0.1761	1.1
6 郑州谱尼	0.248	0.0079	3.2	1.98	0.0757	3.8	15.8	0.2338	1.5
\bar{x} (mg/m ³)	0.21			2.02			16.03		
S' (mg/m ³)	0.030			0.042			0.383		
RSD' (%)	14.2			2.1			2.4		
重复性限 r (mg/m ³)	0.034			0.145			0.387		
再现性限 R (mg/m ³)	0.077			0.163			0.970		

附表 1-93 IPDI 实际样品加标精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.027 mg/m ³)			浓度 2 (0.267 mg/m ³)			浓度 3 (2.13 mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
1 北京环监	0.222	0.0025	1.1	2.06	0.0294	1.4	16.8	0.3507	2.1

实验室号	浓度 1 (0.027 mg/m ³)			浓度 2 (0.267 mg/m ³)			浓度 3 (2.13 mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
2 河南环监	0.219	0.0250	11.4	2.00	0.0811	4.1	15.6	0.1941	1.2
3 新乡环监	0.175	0.0018	1.0	1.82	0.0314	1.7	14.8	0.0983	0.7
4 沧州环监	0.181	0.0038	2.1	2.00	0.0186	0.9	16.0	0.0548	0.3
5 河南质检	0.232	0.0037	1.6	2.15	0.0372	1.7	17.0	0.1169	0.7
6 郑州谱尼	0.181	0.0036	2.0	1.85	0.0446	2.4	14.9	0.0816	0.5
\bar{x} (mg/m ³)	0.20			1.98			15.85		
S' (mg/m ³)	0.025			0.125			0.929		
RSD' (%)	12.5			6.3			5.9		
重复性限 r (mg/m ³)	0.030			0.126			0.503		
再现性限 R (mg/m ³)	0.066			0.317			2.24		

附表 1-94 PAPI 实际样品加标精密度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.027 mg/m ³)			浓度 2 (0.267 mg/m ³)			浓度 3 (2.13 mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
1 北京环监	0.211	0.0087	4.1	2.16	0.0356	1.7	17.1	0.1506	0.9
2 河南环监	0.219	0.0027	1.2	2.08	0.0264	1.3	15.7	0.1033	0.7
3 新乡环监	0.245	0.0067	2.7	1.81	0.1591	8.8	14.5	0.0894	0.6
4 沧州环监	0.216	0.0121	5.6	1.98	0.0431	2.2	16.3	0.0753	0.5
5 河南质检	0.214	0.0010	0.5	2.12	0.0264	1.2	16.6	0.1225	0.7
6 郑州谱尼	0.260	0.0034	1.3	2.02	0.0133	0.7	15.6	0.1211	0.8
\bar{x} (mg/m ³)	0.23			2.03			15.97		
S' (mg/m ³)	0.020			0.125			0.911		
RSD' (%)	8.8			6.2			5.7		
重复性限 r (mg/m ³)	0.019			0.198			0.317		
再现性限 R (mg/m ³)	0.051			0.354			2.18		

结论:

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: 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 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。

2.3 方法正确度数据汇总

(1) 空白样品加标正确度数据汇总

汇总 6 家实验室的方法验证数据，空白样品加标正确度统计结果见附表 1-95。

附表 1-95 空白样品加标测定正确度验证数据汇总表

目标物	加标量 (mg/m ³)	6 家实验室空白样品加标回收率 P_i (%)						\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
MI	0.333	94.0	85.6	83.5	88.3	106	64.9	87.1	13.5	87.1±27.0
	3.33	93.0	81.4	89.3	84.8	96.8	71.3	86.1	9.1	97.5±18.2
	26.7	77.0	90.0	93.7	79.2	89.3	75.8	84.2	7.7	84.2±15.4
2,6-TDI	0.027	105	109	82.4	82.4	97.4	82.4	93.1	12.3	93.1±24.6
	0.267	105	93.3	105	96.6	102	92.5	99.1	5.7	99.1±11.4
	2.13	93.1	86.9	94.5	96.6	95.3	89.6	92.7	3.7	92.7±7.4
2,4-TDI	0.027	93.6	78.7	82.4	86.1	109	71.2	86.8	13.2	86.8±26.4
	0.267	101	89.1	88.4	91.8	94.4	85.8	91.8	5.4	91.8±10.8
	2.13	91	88.5	88.3	91.7	90.0	83.7	88.9	2.9	88.9±5.8
IPDI	0.027	109	116	89.9	89.9	105	89.9	100	11.6	100±23.2
	0.267	111	100	100	98.5	120	97.8	105	9.0	105±18.0
	2.13	97.5	95.2	101	101	105	94.3	99.0	4.1	99.0±8.2
MDI	0.027	105	101	109	82.4	93.6	89.9	96.8	10.0	96.8±20.0
	0.267	101	89.5	91.0	104	95.9	92.5	95.7	5.8	95.7±11.6
	2.13	97.4	91.5	92.6	105	98.7	93.5	96.5	5.0	96.5±10.0
PAPI	0.027	105	116	105	97.4	109	109	107	6.1	107±12.2
	0.267	104	97.8	94.8	100	97.8	97.4	98.6	3.1	98.6±6.2
	2.13	103	95.6	94.5	97.5	98.0	95.0	97.3	3.1	97.3±6.2

结论：

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 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%。

(2) 实际样品加标正确度数据汇总

汇总 6 家实验室的方法验证数据，实际样品加标正确度统计结果见表 1-96。

附表 1-96 实际样品加标测定正确度验证数据汇总表

目标物	加标量 (mg/m ³)	6 家实验室实际样品加标回收率 P_i (%)						\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
MI	0.333	105	110	79.5	121	104	94.4	102	14.2	102±28.4
	3.33	100	97.5	90.0	108	93.0	96.5	97.5	6.2	97.5±12.4
	26.7	102	95.6	96.5	105	92.5	97.8	98.2	4.5	98.2±9.0
2,6-TDI	0.027	99.0	100	94.0	96.0	98.5	92.9	96.7	2.9	96.7±5.8
	0.267	101	95.0	99.3	106	104	94.0	99.9	4.8	99.9±9.6
	2.13	101	106	99.7	104	104	97.9	102	3.1	102±6.2
2,4-TDI	0.027	99.5	94.5	89.5	102	92.0	90.9	94.7	5.0	94.7±10.0
	0.267	102	96.5	98.9	104	104	98.0	101	3.2	100±6.4
	2.13	101	102	99.4	102	103	99.0	101	1.6	101±3.2
IPDI	0.027	103	91.5	124	90.5	102	125	106	15.2	106±30.4
	0.267	102	98.5	103	103	100	99.0	101	2.0	101±4.0
	2.13	101	96.3	100	103	101	98.5	100	2.3	100±4.6
MDI	0.027	111	110	87.5	90.5	116	90.4	101	12.7	101±25.4
	0.267	103	100	91.2	100	108	92.5	99.1	6.4	99.1±12.8
	2.13	105	97.5	92.4	99.4	106	93.2	98.9	5.7	98.9±11.4
PAPI	0.027	106	110	122	108	107	130	114	9.8	114±19.6
	0.267	108	104	90.3	99.0	106	101	101	6.3	101±12.9
	2.13	107	98.1	90.6	102	103	97.6	99.7	5.6	99.7±11.2

结论：

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 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%。

3 方法验证结论

验证过程中 6 家验证实验室均未报告异常值的情况。编制组在进行方法验证报告数据统计时, 对部分数据有效位数进行了修约, 所有数据全部采用, 未进行取舍。

(1) 检出限及测定下限

6 家验证实验室和编制组分别对 7 个空白加标样品进行测定, 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 2,6-TDI、2,4-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。

方法检出限和测定下限满足《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015) 和《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015) 中异氰酸酯类污染物排放限值要求。

(2) 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/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: 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/m³、0.147 mg/m³、2.02 mg/m³; 再现性限分别为 0.112 mg/m³、0.721 mg/m³、5.18 mg/m³。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: 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/m^3 、 $0.119 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.234 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.291 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.530 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 $0.023 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.077 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.163 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.354 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.653 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 2.24 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

精密度满足方法特性指标要求。

(3) 正确度

6家实验室分别对 MI 加标量为 $5.00 \mu\text{g}$ 、 $50.0 \mu\text{g}$ 、 $400 \mu\text{g}$ 的空白吸收液样品（相当于浓度为 $0.33 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $3.33 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $26.7 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的固定污染源有组织排放废气样品）进行 6 次重复测定：加标回收率分别为 $64.9\% \sim 106\%$ 、 $71.3\% \sim 96.8\%$ 、 $75.8\% \sim 93.7\%$ ，加标回收率最终值分别为 $87.1\% \pm 27.0\%$ 、 $97.5\% \pm 18.2\%$ 、 $84.2\% \pm 15.4\%$ 。6家实验室分别对 MI 加标量为 $0.200 \text{ mg}/\text{L}$ 、 $2.00 \text{ mg}/\text{L}$ 和 $16.0 \text{ mg}/\text{L}$ 的统一废气吸收液样品（相当于加标浓度为 $0.33 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $3.33 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $26.7 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的固定污染源有组织排放废气样品）进行 6 次重复测定：加标回收率分别为 $79.5\% \sim 121\%$ 、 $90.0\% \sim 108\%$ 、 $92.5\% \sim 102\%$ ，加标回收率最终值分别为 $102\% \pm 28.4\%$ 、 $97.5\% \pm 12.4\%$ 、 $98.2\% \pm 9.0\%$ 。

6家实验室分别对 2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 加标量为 $4.00 \mu\text{g}$ 、 $40.0 \mu\text{g}$ 、 $320 \mu\text{g}$ 的空白浸渍滤筒样品（相当于浓度为 $0.027 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.267 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $2.13 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的固定污染源有组织排放废气样品）进行 6 次重复测定：加标回收率分别为 $71.2\% \sim 116\%$ 、 $85.8\% \sim 120\%$ 、 $83.7\% \sim 105\%$ ；加标回收率最终值分别为 $86.8\% \pm 26.4\% \sim 107\% \pm 12.2\%$ 、 $91.8\% \pm 10.8\% \sim 105\% \pm 18.0\%$ 、 $88.9\% \pm 5.8\% \sim 99.0\% \pm 8.2\%$ 。6家实验室分别对 2,6-TDI、2,4-TDI、IPDI、MDI、PAPI 加标量为 $0.200 \text{ mg}/\text{L}$ 、 $2.00 \text{ mg}/\text{L}$ 和 $16.0 \text{ mg}/\text{L}$ 的统一废气浸渍滤筒提取液样品（相当于加标浓度为 $0.027 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.267 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $2.13 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的固定污染源有组织排放废气样品）进行 6 次重复测定：加标回收率分别为 $87.5\% \sim 130\%$ 、 $90.3\% \sim 108\%$ 、 $90.6\% \sim 107\%$ ；加标回收率最终值分别为 $94.7\% \pm 10.0\% \sim 114\% \pm 19.6\%$ 、 $99.1\% \pm 12.8\% \sim 101\% \pm 12.9\%$ 、 $98.9\% \pm 11.4\% \sim 102\% \pm 6.2\%$ 。

方法具有良好的正确度。

(4) 方法各项特性指标达到预期要求。