УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главный государственный санитарный врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
18 августа 2004 г.
МУК 4.1.1930—04
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ по измерению массовых концентраций 4-метилфенилен-1,3- диизоцианата (толуилендиизоцианата) в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии

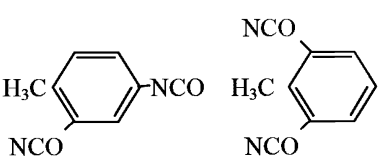
## 1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание толуилендиизоцианата в диапазоне массовых концентраций 0,025—1,25 мг/м$^3$.

## 2. Характеристика вещества

Толуилендиизоцианат (ТДИ) – смесь изомеров 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата в процентном отношении 65 : 35 или 80 : 20 соответственно.

2.1. Структурная формула




2,4 - ТДИ 2,6- ТДИ



gost.e-ecolog.ru

2.2. Эмпирическая формула $C_9H_6N_2O_2$

2.3. Молекулярная масса 174,15

2.4. Регистрационный номер CAS 584—84—9

2.5. Физико-химические свойства

ТДИ – представляет собой прозрачную, бесцветную или светло-желтую жидкость с характерным запахом. $T_{кип.}$ изомера ТДИ 65 : 35 120 °С при 10 мм рт. ст., 800 °С – при 1 мм рт. ст., изомера ТДИ 80 : 20 1200 °С при 6 мм рт. ст. Растворим в большинстве органических растворителей. С водой образует полимочевины, щелочами гидролизуется с образованием ароматических диаминов. В воздухе находится в виде паров.

2.6. Токсикологическая характеристика

ТДИ сильно раздражает дыхательные пути, вызывает астмоподобные заболевания с дальнейшим хроническим поражением легких. Вызывает сенсибилизацию. Нарушает липоидный обмен, окислительные процессы. Класс опасности первый.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны 0,05 мг/м$^3$.

## 3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений ТДИ с погрешностью не превышающей ± 23 % при доверительной вероятности 0,95.

## 4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации ТДИ выполняют методом газожид-костной хроматографии.

Определение основано на переводе толуилендиизоцианата в толуилендиамин (ТДА) в процессе отбора пробы воздуха, получении с помощью пентафторпропионового ангидрида производного ТДА и хроматографировании последнего на приборе с электроннозахватным детектором.

Нижний предел измерения концентрации ТДИ в анализируемом объеме раствора 0,000002 мкг.

Нижний предел измерения ТДИ в воздухе 0,025 мг/м$^3$ при отборе 0,4 дм$^3$ воздуха.

Определению не мешают диметилэтаноламин, триэтиламин и триэтилендиамин.

## 5. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы.

5.1.1. Хроматограф лабораторный газовый «Цвет-500» с детектором по захвату электронов.

5.1.2. Весы аналитические 2-го класса ВЛА-200, ГОСТ 24104—88Е

5.1.3. Меры массы, ГОСТ 7328—82Е

5.1.4. Секундомер, класс 3, ГОСТ 5072—79Е

5.1.5.Колбы мерные, вместимостью 25—100см$^3$ , ГОСТ 1770—74Е

5.1.6. Пипетки, вместимостью 0,1—2,5, 10 см$^3$, ГОСТ 29169—91

5.1.7. Микрошприц МШ-10, ГОСТ 8043—74

5.1.8. Колонка хроматографическая стеклянная 100 х 0,3 см, ГОСТ 16285—80

5.1.9. Воронка делительная (25 см$^3$), ГОСТ 8613—75

5.1.10. Пробирки вместимостью 1 см$^3$, ГОСТ 25336—82Е

5.1.11. Стекловолокно, ГОСТ 10146—79

5.1.12. Поглотительные приборы Зайцева, ТУ 25—11—1081—75

5.1.13. Аспирационное устройство, марка 822, ГОСТ 2.6.01—86

5.2. Реактивы

5.2.1. Толуилендиизоцианат – продукт Т80, содержание основного вещества 98 %, ТУ 113—00—05761643—17—85

5.2.2. Кислота серная, х.ч., концентрированная, ГОСТ 4204—77

5.2.3. Гидроксид натрия, х.ч., насыщенный водный раствор, ГОСТ 4328—77

5.2.4. Кислота уксусная, х.ч, ГОСТ 61—75

5.2.5. Кислота соляная, х.ч., ГОСТ 3118—77

5.2.6. Пентафторпропионовый ангидрид (пр-во Швейцария, Fluka)

5.2.7. Толуол, ч.д.а., ГОСТ 5789—78

5.2.8. Хлороформ, х.ч., ГОСТ 215—74

5.2.9. Ацетон, х.ч., ГОСТ 2603—71

5.2.10. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72

5.2.11. Дигидрофосфат калия, х.ч., ГОСТ 4198—75

5.2.12. Гидрофосфат натрия, х.ч., ГОСТ 4172—76

5.2.13. Натрия сульфат, безводный, ч., ГОСТ 4166—76

5.2.14. Насадка для хроматографической колонки: 5 % OV-17 на Инертоне Супер (0,125—0,16 мм)

5.2.15. Азот особой чистоты газообразный, МРТУ 6—02—375—66

5.2.16. Аргон особой чистоты, МРТУ 6—09—377—66

Допускается применение иных средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, обеспечивающих показатели точности, установленные для данной МВИ.

## 6. Требования безопасности

6.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсическими, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

6.2. При работе с легковоспламеняющимися веществами должны соблю-даться меры противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91.

6.3. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

6.4. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МРа (150 кgf/см$^2$), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» (ПБ 10-115—96. Утверждены постановлением Госгортехнадзора России от 18.04.95, № 20, ГОСТ 12.2.085.

## 7. Требования к квалификации оператора

К работе по выполнению измерений и обработке результатов допускают лиц со специальным химическим образованием, имеющих навык работы в химической лаборатории и на газовом хроматографе.

## 8. Условия измерений

8.1. При проведении измерений в лаборатории должны быть выполнены следующие условия:

- температура (25 ± 5) °С
- атмосферное давление 84—106 кПа
- относительная влажность воздуха от 30 до 80 %.

8.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят при следующих условиях:

- напряжение питания 220 (+ 22—33)В
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц

Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях рекомендованных технической документацией к прибору.

## 9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовку измерительной аппаратуры, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. Основной стандартный раствор ТДИ № 1. В предварительно взвешенную колбу вместимостью 100 $см^3$, содержащую 10 $см^3$ поглотительного раствора, вносят 1 каплю ТДИ и проводят повторное взвешивание. Доводят до метки поглотительным раствором и рассчитывают концентрацию полученного раствора. Раствор устойчив 5 суток.

9.1.2. Стандартный раствор ТДИ № 2 с концентрацией 1 $мкг/см^3$ готовят разбавлением основного стандартного раствора поглотительным раствором.

Раствор устойчив в течение трех суток.

9.1.3. Градуировочные растворы ТДИ в поглотительном растворе с концентрацией от 0,002 до 0,1 $мкг/см^3$ готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 2 поглотительным раствором в мерных колбах, вместимостью 25 $см^3$.

9.1.4. Раствор дигидрофосфата калия. Растворяют 9 г вещества в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

9.1.5. Раствор дигидрофосфата натрия. Растворяют 12 г вещества в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

9.1.6. Буферный раствор с pH 7. Готовят смешением соответственно 39 $см^3$ и 61 $см^3$ растворов дигидрофосфата калия и гидрофосфата натрия.

9.1.7. Поглотительный раствор. К 100 $см^3$ дистиллированной воды приливают 22 $см^3$ уксусной и 35 $см^3$ соляной кислот и до 1 $дм^3$ доводят дистиллированной водой.

9.2. Подготовка прибора

9.2.1. Подготовку прибора осуществляют согласно инструкции по его эксплуатации.

9.2.2. Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную колонку промывают дистиллированной водой, ацетоном, хлороформом и затем высушивают ее в токе азота или воздуха.

Колонку заполняют с помощью вакуумного насоса хроматографической насадкой, устанавливают в термостате хроматографа без подсоединения к детектору и кондиционируют в течение 8 ч при повышении температуры от 100 до 250 °С со скоростью 30 $см^3$/мин. Затем колонку подсоединяют к детектору и записывают нулевую линию на шкале электрометра 32 x $10^{10}$А. В случае необходимости проводят повторное кондиционирование.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику ТДИ устанавливают методом абсолютной градуировки. Для этого вводят в хроматограф по 1 $мм^3$ каж-

дого градуировочного раствора. Градуировку выполняют не менее, чем по пяти точкам и холостой пробы, приводя три параллельных измерений для каждой концентрации согласно таблицы 1.

Таблица 1

**Растворы для установления градуировочной характеристики при определении ТДИ**

| № стандарта для градуировки | Стандартный раствор ТДИ № 2, $см^3$ | Поглотительный раствор, $см^3$ | Массовая концентрация стандартнго раствора ТДИ, $мкг/см^3$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 25,0 | 0 |
| 2 | 0,05 | 24,95 | 0,002 |
| 3 | 0,1 | 24,9 | 0,004 |
| 4 | 0,25 | 24,75 | 0,01 |
| 5 | 1,25 | 23,75 | 0,05 |
| 6 | 2,5 | 22,5 | 0,1 |

Стандартные растворы устойчивы в течение 2 суток.

9.2.4. Проведение градуировки

1 $см^3$ градуировочного раствора помещают в делительную воронку, добавляют 1 $см^3$ насыщенного раствора гидроксида натрия, 1 $см^3$ толуола и проводят экстракцию в течение 1 мин. После полного расслоения фаз отделяют толуольный слой, переводят его в пробирку вместимостью 1 $см^3$, добавляют 5 $мм^3$ пентафторпропионового ангидрида микрошприцем, предварительно продутым аргоном, закрывают пробкой и встряхивают. Через 10 мин толуольный экстракт помещают в делительную воронку, добавляют 1 $см^3$ буферного раствора с pH 7, встряхивают несколько раз. Толуольный слой отделяют и переводят в пробирку вместимостью 1 $см^3$, добавляют 0,3—0,4 г сернокислого натрия и через 10 мин хроматографируют 1 $мм^3$. Проводят по три параллельных измерений анализируемого раствора. По полученным результатам определяют градуировочный коэффициент, выражающий зависимость высоты хроматографического пика (мм) от концентрации раствора ($мкг/см^3$).

По полученным результатам рассчитывают градуировочные коэффициенты «$K_i$» ($мкг/см^3 \cdot мм$):

$$K_i = \frac{C_i}{h_i},$$

где: $C_i$ – концентрация раствора, $мкг/см^3$;

$h_i$ – высота хроматографического пика, мм

Рабочий градуировочный коэффициент «К» (мкг/см$^3$·мм) рассчитывают как среднеарифметическое значение единичных градуировочных коэффициентов:

$$K = \frac{\Sigma K_i}{5}$$

Условия хроматографирования градуировочных растворов и анализируемых проб.

| | |
|---|---|
| Температура испарителя | 250 °С |
| Температура детектора | 270 °С |
| Температура колонки | 160 °С |
| Скорость потока газа-носителя | 30 см$^3$/мин |
| Скорость протяжки диаграммной ленты | 240 мм/ч |
| Время удерживания | 2 мин 10 сек |
| Объем вводимой пробы | 1 мм$^3$ |

9.3. Отбор проб воздуха

Анализируемый воздух со скоростью 0,2 дм$^3$/мин аспирируют через поглотительный прибор, содержащий 5 см$^3$ поглотительного раствора. Для измерения концентраций ТДИ на уровне ½ ПДК следует отобрать 0,4 дм$^3$ воздуха. Отобранная проба храниться в холодильнике 2 суток.

## 10. Выполнение измерения

1 см$^3$ поглотительного раствора помещают в делительную воронку, доводят 1 см$^3$ насыщенного раствора гидроксида натрия, тщательно перемешивают, добавляют 1 см$^3$ толуола и проводят экстракцию в течение 1 мин. После полного расслоения фаз отделяют толуольный слой, переводят его в пробирку вместимостью 1 см$^3$, добавляют 5 мм$^3$ пентафторпропионового ангидрида микрошприцем, предварительно продутый аргоном, закрывают пробкой и встряхивают. Через 10 мин толуольный экстракт помещают в делительную воронку, добавляют 1 см$^3$ буферного раствора с pH 7, встряхивают несколько раз, толуольный слой отделяют и переводят в пробирку вместимостью 1 см$^3$, добавляют 0,3—0,4 г сернокислого натрия и через 10 мин 1 мм$^3$ хроматографируют. При содержании в пробе более 0,1 мкг/см$^3$ ТДИ толуольный экстракт разбавляют толуолом в 2,5 раза.

## 11. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию ТДИ в пробе воздуха «С» (мг/м$^3$) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{K \cdot h \cdot a}{V_{20}},$$

где: К – градуировочный коэффициент, мкг/ мм;

h – высота хроматографического пика, мм;

а – общий объем пробы, см$^3$;

$V_{20}$ – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, дм$^3$ (см прилож. № 1).

## 12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде:

$$C \pm \Delta \text{ мг/м}^3 \ (P = 0{,}95),$$

где: Δ – характеристика погрешности

Значение $\Delta = 0{,}23 \cdot C$

## 13. Контроль погрешности

Значения характеристики погрешности, норматива оперативного контроля погрешности и норматива оперативного контроля воспроизводимости.

Таблица 2

| Диапазон измеряемых массовых концентраций, мкг/дм$^3$ | Наименование метрологической характеристики при P=0,95 | | |
|---|---|---|---|
| | характеристика погрешности, Δ, % отн. | Норматив оперативного контроля погрешности К, % отн. | Норматив оперативного контроля воспроизводимости D, % отн. |
| 0,025 до 1,25 | 23 | 25 | 15 |

13.1. Оперативный контроль воспроизводимости.

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны.

Из отобранного объема пробы берут на анализ две аликвоты по 1 см$^3$ и анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, в разных лабораториях или одной, используя при этом разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов. Два результата анализа не должны отличаться друг от друга на величину допускаемых расхождений между результатами анализа:

$$\frac{|C_1 - C_2|}{\overline{C}} \cdot 100 \le D,$$

где: $C_1$ – результат анализа рабочей пробы;

$C_2$ – результат анализа этой же пробы, сделанный с использованием других реактивов или набора мерной посуды;

$\overline{C}$ – среднеарифметическое значение $C_1$ и $C_2$;

D – допускаемые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы.

Норматив воспроизводимости вычисляют по формуле:

$$D = Q(P_m) \cdot \delta(\Delta),$$

где: $Q(P_m) = 2{,}77$, при $m = 2$, $P = 0{,}95$

$\delta(\Delta)$ – показатель воспроизводимости (характеристика случайной сос тавляющей погрешности, соответствующая содержанию ком понента в пробе

$$- \frac{x_1 + x_2}{2}$$

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля и устраняют их.

1.3.2. Оперативный контроль погрешности

Оперативный контроль погрешности выполняют в одной серии с КХА рабочих проб по мере необходимости, но не реже одного раза в квартал.

Сравнивают результат контрольной процедуры $К_к$, равный разности между результатом контрольного измерения содержания определяемого компонента в пробе с известной добавкой $С_д$, в пробе без добавки $С_п$ и величиной добавки С (добавка должна составлять 50-150 % от содержания компонента в пробе) с нормативом ВОК точности – К.

Точность результатов измерений признают удовлетворительной, если выполняется неравенство

$$K_к = / \frac{C_Д - C_п - C}{\overline{C}'} / \cdot 100 \le K,$$

где: $\overline{C}' = / \frac{C_Д + C_п + C}{2} /$ – среднеарифметическое значение

$С_д$ – результат анализа рабочей пробы с добавкой;

$С_п$ – результат анализа пробы без добавки;

С – величина добавки анализируемого компонента.

При превышении норматива контроля точности эксперимент повторяют, При повторном превышении норматива выясняют причины и принимают меры к их устранению.

## 14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения одного анализа, включая отбор проб, требуется 60 мин.

Методические указания разработаны: –канд.биол.наук Е.А.Комраковой и канд.биол.наук Л.В.Мельниковой (Нижегородский НИИ гигиены и профпатологии).

gost.e-ecolog.ru