

4.1.1930-04

Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Измерение концентраций вредных веществ
в воздухе рабочей зоны**

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1922—4.1.1934—04

Выпуск 47

Издание официальное

Москва • 2005

КОНТРОЛЬНЫЙ
ЭКЗЕМПЛЯР
ФБУЗ

ФЦГИЭ РОСПОТРЕБНАДЗОРА

822

УТВЕРЖАЮ

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.

Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций

4-метилфенилен-1,3-диизоцианата

(толуилنديизоцианата) в воздухе рабочей зоны
методом газовой хроматографии

Методические указания

МУК 4.1.1930—04

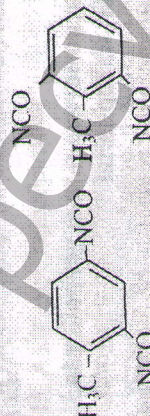
1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный
газохроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание
толуилنديизоцианата в диапазоне массовых концентраций 0,025—
1,25 мг/м³.

2. Характеристика вещества

Толуилنديизоцианат (ТДИ) — смесь изомеров 2,4- и 2,6-толуил-
диизоцианата в процентном отношении 65 : 35 или 80 : 20 соответст-
венно.

2.1. Структурная формула



2,4-ТДИ

2,6-ТДИ

2.2. Эмпирическая формула C₉H₇N₂O₂

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. $T_{\text{кип}}$ изомера ТДИ 65 : 35 120 °С при 10 мм рт. ст., 80 °С — при 1 мм рт. ст., изомера ТДИ 80 : 20 120 °С при 6 мм рт. ст. Растворим в большинстве органических растворителей. С водой образует полиmeric-винны, шелочам гидролизуются с образованием ароматических диаминнов. 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 липонный обмен, окислительные процессы. Класс опасности первый.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны — 0,05 мг/м³.

3. Погрешность измерений

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

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации ТДИ выполняют методом газожидкостной хроматографии.

Определение основано на переводе толулиденизацианата в толулидениамин (ТДА) в процессе отбора пробы воздуха, получения 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/м³ при отборе 0,4 дм³ воздуха.

Определению не мешают диметилэтанолламин, 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 класса ВЛА-200 ГОСТ 24104—88Е

5.1.3. Меры массы

5.1.4. Секундомер, класс 3

5.1.5. Колбы мерные, вместимостью 25—100 см³

5.1.6. Пипетки, вместимостью 0,1—2,5, 10 см³

5.1.7. Микрошприц МШ-10

5.1.8. Колонка хроматографическая стеклянная

100 × 0,3 см

5.1.9. Воронка делительная (25 см³)

5.1.10. Пробирки вместимостью 1 см³

5.1.11. Стекловолокно

5.1.12. Погложительные приборы Зайцева

5.1.13. Аспирационное устройство, марка 822

5.2. Реактивы

5.2.1. Толулиденизацианат — продукт Т80,

содержание основного вещества 98 %

5.2.2. Кислота серная, хч, концентрированная

5.2.3. Гидроксид натрия, хч, насыщенный

водный раствор

5.2.4. Кислота уксусная, хч

5.2.5. Кислота соляная, хч

5.2.6. Пентафторпропионовый ангидрид (пр-во

Швейцария, Fluka)

5.2.7. Толуол, чда

5.2.8. Хлороформ, хч

5.2.9. Ацетон, хч

5.2.10. Вода дистиллированная

5.2.11. Дигидрофосфат калия, хч

5.2.12. Гидрофосфат натрия, хч

5.2.13. Натрия сульфат, безводный, ч

5.2.14. Насадка для хроматографической

колонки: 5 % OV-17 на Инертоне Супер (0,125—

0,16 мм)

5.2.15. Азот, осуш., газообразный

5.2.16. Аргон, осуш.

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

ГОСТ 7338—82Е

ГОСТ 5072—79Е

ГОСТ 1770—74Е

ГОСТ 29169—91

ГОСТ 8043—74

ГОСТ 16285—80

ГОСТ 8613—75

ГОСТ 25336—82Е

ГОСТ 10146—79

ТУ 25-11-1081—75

ГОСТ 2.6.01—86

ТУ 113-00-05761643-17—85

ГОСТ 4204—77

ГОСТ 4328—77

ГОСТ 61—75

ГОСТ 3118—77

ГОСТ 5789—78

ГОСТ 215—74

ГОСТ 2603—71

ГОСТ 6709—72

ГОСТ 4198—75

ГОСТ 4172—76

ГОСТ 4166—76

МРТУ 6-02-375—66

МРТУ 6-09-377—66

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 легко воспламеняющимися веществами должны соблюдаться 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 инструкцию по эксплуатации прибора.

6.4. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 kgf/cm^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 навыки работы в химической лаборатории и на газовом хроматографе.

8. Условия измерений

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

- температура $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление $84\text{—}106 \text{ кПа}$;
- относительная влажность воздуха от 30 до 80 %.

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

- напряжение питания $220 (+22\text{—}33)\text{В}$;
- частота переменного тока $(50 \pm 1) \text{ Гц}$.

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 см³, содержащую 10 см³ погло-

тельного 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/см³ 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/см³ готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 2 поглотительным раствором в мерных колбах, вместимостью 25 см³.

9.1.4. Раствор дигидрофосфата калия. Растворяют 9 г вещества в 100 см³ дистиллированной воды.

9.1.5. Раствор дигидрофосфата натрия. Растворяют 12 г вещества в 100 см³ дистиллированной воды.

9.1.6. Буферный раствор с рН 7. Готовят смешением соответственных 39 и 61 см³ растворов дигидрофосфата калия и гидрофосфата натрия.

9.1.7. Поглотительный раствор. К 100 см³ дистиллированной воды приливают 22 см³ уксусной и 35 см³ соляной кислот и до 1 дм³ 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, устанавливая в термостате хроматографа без подведения к детектору и кондиционируют в течение 8 ч при повышенной температуре от 100 до 250 °С со скоростью 30 см³/мин. Затем колонку подсоединяют к детектору и записывают нулевую линию на шкале электрометра $32 \times 10^{10} \text{ А}$. 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 мм³ каждого градуировочного раствора. Градуировку выполняют не менее, чем по пяти точкам и холостой пробы, проводя три параллельных измерений для каждой концентрации согласно табл. 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 стандартного 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.

9.4. Проведение градуировки

1 см³ градуировочного раствора помещают в делительную воронку, добавляют 1 см³ насыщенного раствора гидроксида натрия, 1 см³ толуола и проводят экстракцию в течение 1 мин. После полного расслоения фаз отделяют толуольный слой, переводят его в пробирку вместимостью 1 см³, добавляют 5 мм³ пентафторпропионового ангидрида микрошприцем, предварительно продукт аргоном, закрывают пробкой и встряхивают. Через 10 мин толуольный экстракт помещают в делительную воронку, добавляют 1 см³ буферного раствора с рН 7, встряхивают несколько раз. Тогуольный слой отделяют и переводят в пробирку вместимостью 1 см³, добавляют 0,3—0,4 г серно-кислого натрия и через 10 мин хроматографируют 1 мм³. Проводят по три параллельных измерений анализируемого раствора. По полученным результатам определяют градуировочный коэффициент, выражающий зависимость высоты хроматографического пика (мм) от концентрации раствора (мкг/см³).

По полученным результатам рассчитывают градуировочные коэффициенты K_i (мкг/см³ · мм):

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

C_i — концентрация раствора, мкг/см³;

h_i — высота хроматографического пика, мм.

Рабочий градуировочный коэффициент K (мкг/см³ · мм) рассчитывают как среднеарифметическое значение единичных градуировочных коэффициентов:

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

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 с
Объем вводимой пробы	1 мм ³

9.5. Отбор проб воздуха

Анализируемый воздух со скоростью 0,2 дм³/мин аспирируют через поглотительный прибор, содержащий 5 см³ поглотительного раствора. Для измерения концентраций ТДИ на уровне ½ ПДК следует отобрать 0,4 дм³ воздуха. Отобранная проба храниться в холодильнике 2 суток.

10. Выполнение измерения

1 см³ поглотительного раствора помещают в делительную воронку, доводят 1 см³ насыщенного раствора гидроксида натрия, тщательно перемешивают, добавляют 1 см³ толуола и проводят экстракцию в течение 1 мин. После полного расслоения фаз отделяют толуольный слой, переводят его в пробирку вместимостью 1 см³, добавляют 5 мм³ пентафторпропионового ангидрида микрошприцем, предварительно продукт аргоном, закрывают пробкой и встряхивают. Через 10 мин толуольный экстракт помещают в делительную воронку, добавляют 1 см³ буферного раствора с рН 7, встряхивают несколько раз, толуольный слой отделяют и переводят в пробирку вместимостью 1 см³, добавляют 0,3—0,4 г серно-кислого натрия и через 10 мин 1 мм³ хроматографируют. При содержании в пробе более 0,1 мкг/см³ ТДИ толуольный экстракт разбавляют толуолом в 2,5 раза.

11. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию ТДИ в пробе воздуха (C , мг/м³) вычисляют по формуле:

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

K — градуировочный коэффициент, мкг/мм;

h — высота хроматографического пика, мм;

a — общий объем пробы, см³;

V_{20} — объем воздуха, отобранного для анализа и приведенного к стандартным условиям, дм³ (прилож. 1).

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде:

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

Δ — характеристика погрешности.

$$\text{Значение } \Delta = 0,23 \cdot C.$$

13. Контроль погрешности

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

Таблица 2

Диапазон измеряемых массовых концентраций, мг/дм ³	Наименование метрологической характеристики при $P = 0,95$		
	характеристика погрешности, Δ , % отн.	норматив оперативного контроля погрешности K , % 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 см³ 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 допустимых расхождений между результатами анализа:

$$\frac{C_1 - C_2}{C} \cdot 100 \leq D, \text{ где}$$

C_1 — результат анализа рабочей пробы;

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

C — среднеарифметическое значение C_1 и C_2 ;

D — допустимые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы.

Норматив воспроизводимости вычисляют по формуле:

$$D = Q(P_m) \cdot \delta(\Delta), \text{ где}$$

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

$\delta(\Delta)$ — показатель воспроизводимости (характеристика случайной составляющей погрешности, соответствующая содержанию компонента 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.

13.2. 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 K_n равный разности между результатом контрольного измерения содержания определяемого компонента в пробе с известной добавкой C_0 , в пробе без добавки C_n и величиной добавки C (добавка должна составлять 50—150 % от содержания компонента в пробе) с нормативом ВОК точности — K .

Точность результатов измерений признают удовлетворительной, если выполняется неравенство

$$K_n = \left| \frac{C_0 - C_n - C}{C} \right| \cdot 100 \leq \sqrt{K}, \text{ где}$$

$$\bar{C}' = \left| \frac{C_0 + C_n + C}{2} \right| - \text{среднеарифметическое значение}$$

C_0 — результат анализа рабочей пробы с добавкой;

C_n — результат анализа пробы без добавки;

C — 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: Нижегородским НИИ гигиены и профпатологии (к. б. н. Е. А. Комракова, к. б. н. Л. В. Мельникова).

Приведение объема воздуха к стандартным условиям

Приведение объема воздуха к стандартным условиям (температура 20 °С и давление 101,33 кПа) проводят по формуле:

$$V_{20} = \frac{V_t \cdot (273 + 20) \cdot P}{(273 + t) \cdot 101,33}, \text{ где}$$

V_t — объем воздуха, отобранного для анализа, дм^3 ;

P — барометрическое давление, кПа (101,33 кПа = 760 мм рт. ст.);

t — температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

Для удобства расчета V_{20} следует пользоваться таблицей коэффициентов (прилож. 2). Для приведения воздуха к стандартным условиям надо умножить V_t на соответствующий коэффициент.

Приложение 2

Коэффициенты для приведения объема воздуха к стандартным условиям

Давление P , кПа/мм рт. ст.

1°C	97,33/730	97,86/734	98,4/738	98,93/742	99,46/746	100/750	100,53/754	101,06/758	101,33/760	101,86/764
-30	1,1582	1,1646	1,1709	1,1772	1,1836	1,1899	1,1963	1,2026	1,2058	1,2122
-26	1,1393	1,1456	1,1519	1,1581	1,1644	1,1705	1,1768	1,1831	1,1862	1,1925
-22	1,1212	1,1274	1,1336	1,1396	1,1458	1,1519	1,1581	1,1643	1,1673	1,1735
-18	1,1036	1,1097	1,1158	1,1218	1,1278	1,1338	1,1399	1,1460	1,1490	1,1551
-14	1,0866	1,0926	1,0986	1,1045	1,1105	1,1164	1,1224	1,1284	1,1313	1,1373
-10	1,0701	1,0760	1,0819	1,0877	1,0936	1,0994	1,1053	1,1112	1,1141	1,1200
-6	1,0540	1,0599	1,0657	1,0714	1,0772	1,0829	1,0887	1,0945	1,0974	1,1032
-2	1,0385	1,0442	1,0499	1,0556	1,0613	1,0669	1,0726	1,0784	1,0812	1,0869
0	1,0309	1,0366	1,0423	1,0477	1,0535	1,0591	1,0648	1,0705	1,0733	1,0789
+2	1,0234	1,0291	1,0347	1,0402	1,0459	1,0514	1,0571	1,0627	1,0655	1,0712
+6	1,0087	1,0143	1,0198	1,0253	1,0309	1,0363	1,0419	1,0475	1,0502	1,0557
+10	0,9944	0,9999	0,0054	1,0108	1,0162	1,0216	1,0272	1,0326	1,0353	1,0407
+14	0,9806	0,9860	0,9914	0,9967	1,0027	1,0074	1,0128	1,0183	1,0209	1,0263
+18	0,9671	0,9725	0,9778	0,9830	0,9884	0,9936	0,9989	1,0043	1,0069	1,0122
+20	0,9605	0,9658	0,9711	0,9783	0,9816	0,9868	0,9921	0,9974	1,0000	1,0053
+22	0,9539	0,9592	0,9645	0,9696	0,9749	0,9800	0,9853	0,9906	0,9932	0,9985
+24	0,9475	0,9527	0,9579	0,9631	0,9683	0,9735	0,9787	0,9839	0,9865	0,9917
+26	0,9412	0,9464	0,9516	0,9566	0,9618	0,9669	0,9721	0,9773	0,9799	0,9851
+28	0,9349	0,9401	0,9453	0,9503	0,9555	0,9605	0,9657	0,9708	0,9734	0,9785
+30	0,9288	0,9339	0,9391	0,9440	0,9432	0,9542	0,9594	0,9645	0,9670	0,9723
+34	0,9167	0,9218	0,9268	0,9318	0,9368	0,9418	0,9468	0,9519	0,9544	0,9595
+38	0,9049	0,9099	0,9149	0,9199	0,9248	0,9297	0,9347	0,9397	0,9421	0,9471

Роспотребнадзор
Мониторинг ресурс