

中华人民共和国卫生行业标准

作业场所空气中 二苯基甲烷二异氰酸酯的盐 酸萘乙二胺分光光度测定方法

WS/T 168—1999

Workplace air—Determination of diphenyl methane
4,4'-di-iso-cyanate-N-(1-naphthyl) ethylenediamine
dihydrochloride spectrophotometric method

1 范围

本标准规定了作业场所空气中二苯基甲烷二异氰酸酯的盐酸萘乙二胺分光光度测定方法。本标准适用于作业场所空气中二苯基甲烷二异氰酸酯浓度的测定。

2 原理

空气中的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)被盐酸及醋酸溶液吸收采集水解成亚甲基二苯胺,经亚硝酸钠-溴化钠重氮化后,与盐酸萘乙二胺偶合生成紫红色,比色定量。

3 仪器

- 3.1 冲击式吸收管。
- 3.2 空气采样器:0~5 L/min。
- 3.3 具塞比色管:25 mL。
- 3.4 分光光度计:20 mm 比色杯。

4 试剂

实验用水为重蒸馏水。

- 4.1 吸收液:取 35 mL 浓盐酸(优级纯)及 22 mL 冰乙酸(分析纯)于 600 mL 水中,加入 200 mL 丙酮(分析纯),用水稀释至 1 000 mL。
- 4.2 亚硝酸钠-溴化钠溶液:称取 3 g 亚硝酸钠(分析纯)和 5 g 溴化钠(分析纯),用约 80 mL 水溶解后稀释成 100 mL,此液于冰箱中可保存一周。
- 4.3 氨基磺酸溶液:分析纯,100 g/L。
- 4.4 碳酸钠溶液:分析纯,160 g/L。
- 4.5 盐酸萘乙二胺溶液:称取 1.0 g 盐酸萘乙二胺(分析纯)于 50 mL 水中,加 1 mL 浓盐酸(优级纯)溶解,用水稀释至 100 mL,此液于冰箱中可保存 5 天。
- 4.6 标准溶液:于 25 mL 容量瓶中准确加入 5 mL 丙酮,加入 1 滴或 2 滴已标定的工业精制 MDI,再准确称量,两次称量之差即为 MDI 的量,然后用丙酮稀释至刻度,计算 1 mL 溶液中 MDI 的含量,再用丙酮稀释成 300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准贮备液,临用时用吸收液稀释成 3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液。

MDI 含量的标定如下:准确称取工业精制 MDI 样品 0.2~0.3 g,置于 300 mL 锥形瓶中,加入

WS/T 168—1999

10.0 mL 三氯甲烷,使其全部溶解,然后加入 20.0 mL 0.2 mol/L 六氢吡啶-氯代苯溶液,摇动使其混合均匀,于室温放置 20 min,加入乙醇 150 mL 和溴酚蓝指示剂 7~8 滴,以 0.100 0 mol/L 盐酸溶液滴定至由蓝色变为草绿色即为终点,同时做空白试验,按式(1)计算含量。

$$A = \frac{(V_{\text{空白}} - V_{\text{样}}) \times M \times 0.125}{W} \dots\dots\dots(1)$$

式中: A——MDI 含量, %;

$V_{\text{空白}}$ ——空白实验耗用盐酸标准溶液的体积, mL;

$V_{\text{样}}$ ——样品耗用盐酸标准溶液的体积, mL;

M ——盐酸溶液的物质的量浓度;

W ——样品质量, g;

0.125——MDI 毫摩尔质量, g。

5 采样

串联两个各装 10 mL 吸收液的冲击式吸收管,以 3 L/min 的流量抽取 60 L 空气。

6 分析步骤

6.1 对照实验:将装好吸收液的吸收管带到采样点,除不采集空气外,其余操作同样品,作为样品的空白对照。

6.2 样品处理:用吸收管中的吸收液洗涤进气管内壁 3 次,将吸收液分别倒入两只比色管中,用少量吸收液洗涤吸收管,并补足 10 mL,供测定用。

6.3 标准曲线的绘制:取 6 支比色管,按表 1 配制标准管。

表 1 MDI 标准管的配制

| 管号 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| 标准溶液, mL | 0 | 0.5 | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 5.0 |
| 吸收液, mL | 10.0 | 9.5 | 9.0 | 8.0 | 7.0 | 5.0 |
| MDI 浓度, $\mu\text{g/mL}$ | 0 | 0.15 | 0.3 | 0.6 | 0.9 | 1.5 |

向各管加 0.5 mL 亚硝酸钠-溴化钠溶液混匀,放置 2 min;加 1.0 mL 氨基磺酸溶液,振摇 30 s,待气泡消失后放置 2 min;加 1.0 mL 碳酸钠溶液摇匀;加 1.0 mL 盐酸萘乙二胺溶液混匀,放置 20 min 后,将仪器按测定条件调节到最佳状态,于波长 555 nm 下用 20 mm 比色杯测定。每个浓度测定 3 次,求吸光度的均值,以吸光度均值为纵坐标,MDI 的浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标,绘制标准曲线。

6.4 样品测定:在标准曲线测定的同样条件下,测定样品和空白对照,以测得的样品吸光度值减去空白对照的吸光度值后,由标准曲线查得 MDI 的浓度($\mu\text{g/mL}$)。

7 计算

7.1 按式(2)将采样体积换算成标准状况下的体积 V_0 。

$$V_0 = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{p}{101.3} \dots\dots\dots(2)$$

式中: V_0 ——换算成标准状况下的采样体积, L;

V ——采样体积, L;

p ——采样场所的大气压力, kPa;

t ——采样场所的气温,℃。

7.2 按式(3)计算空气中 MDI 的浓度。

$$C = \frac{(c_1 + c_2)V}{V_0} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: C ——空气中 MDI 的浓度, mg/m^3 ;

c_1, c_2 ——测得 MDI 浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

V ——样品处理后所得样品溶液的体积, mL ;

V_0 ——换算成标准状况下的采样体积, L 。

8 说明

8.1 本方法的检出限为 $0.067 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$, 最低检出浓度为 $1.1 \times 10^{-3} \text{ mg}/\text{m}^3$, 线性范围为 $1.5 \sim 15 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$; 当 MDI 浓度为 $2.25, 4.5, 7.5 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 时, 相对标准偏差分别为 $4.7\%, 2.4\%, 1.6\%$ 。

8.2 空气中 MDI 浓度为 $0.17 \sim 1.66 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 采样效率为 $93.5\% \sim 99.4\%$ 。

8.3 用含有 20% 丙酮的吸收液采集 MDI 样品, 其水解产物亚甲基二苯胺在此体系中较稳定, 于室温放置七天, 损失率小于 6% , 所显颜色 20 min 发色完全, 颜色在 1 h 内稳定。

8.4 测定步骤中所选定的各种试剂的浓度、用量是适宜的。加入氨基磺酸和碳酸钠时, 注意应充分振摇、放气。如果振摇、放气不彻底, 比色时会出现气泡而影响测定。任何游离的芳香胺和甲苯二异氰酸酯 (TDI) 对 MDI 测定有干扰。