ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 17736— 2013

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Определение изоцианатов в воздухе с применением устройства отбора проб с двумя фильтрами и высокоэффективной жидкостной хроматографии

ISO 17736:2010
Workplace air quality – Determination of isocyanate in air using double-filter sampling device and analysis by high pressure liquid chromatography

(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации – ГОСТ Р 1.0 – 2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Автономной некоммерческой организацией «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (АНО «НИЦ КД») на основе собственного аутентичного, перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 457 «Качество воздуха»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 1650-ст

Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 17736:2010 «Воздух рабочей зоны. Определение изоцианатов в воздухе с применением устройства отбора проб с двумя фильтрами и высокоэффективной жидкостной хроматографии» (ISO 17736:2010 «Workplace air quality – Determination of isocyanate in air using double-filter sampling device and analysis by high pressure liquid chromatography»), IDT.

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.–2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте национального органа Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети интернет (gost.ru).

© Стандартинформ, 2014

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Введение

Изоцианаты – коммерчески важные химикаты, применяемые в производстве полиуретанов. Последствия воздействия изоцианатов на здоровье работников в некоторых промышленных секторах могут выражаться в форме астмы, контактных дерматитов и аллергических пневмонитов, даже при их низких уровнях содержания в воздухе рабочей зоны.

Поскольку изоцианаты являются высоко реакционноспособными соединениями, и предельно допустимые уровни профессионального воздействия[1)] в рабочей зоне очень низкие, отбор и анализ проб на содержание изоцианатов являются особенно важными.

Метод, установленный в настоящем стандарте, основан на стандартном методе, разработанном в Научно-исследовательском институте промышленной гигиены и безопасности города Квебека. Этот метод применялся в течение более 18 лет как стандартный, одобренный правительством этой провинции Канады. С 1996 года он был внедрен в США, Бразилии и в Соединенном Королевстве. После годичного исследования (см. [10]) метод был адаптирован для применения военно-воздушными силами США в качестве альтернативы методу NIOSH 5521 для отбора проб мономерных изоцианатов (в настоящее время отменен).

В настоящее время метод применяется в таких провинциях Канады, как Альберта, Британская Колумбия и Онтарио, а в США, в штате Вашингтон – в качестве метода, аттестованного для определения TDI. Данный метод анализа был внедрен в тринадцати лабораториях, трех – в Канаде, восьми – в США и Мексике, одной – в Бразилии, одной – в соединенном королевстве. Данный метод применялся в ряде стран в течение нескольких лет, а тринадцать лабораторий регулярно участвовали в круговых сличениях для подтверждения своей компетентности.

Метод отбора проб с применением двух фильтров был аттестован для использования в различных рабочих зонах, содержащих изоцианаты, например, где осуществляется их распыление (см. [11]), а также при производстве пеноматериалов. Его также сравнивали с другими методами, при этом были получены эквивалентные результаты (см. [10]).

Существуют другие методы с применением двух фильтров, например установленные в ASTM D6561 (см. [7]) и ASTM D6562 (см. [8]) для отбора проб HDI и в ASTM D5932 (см. [9]) – для отбора проб TDI.

ИСО обращает внимание на тот факт, что точное соблюдение соответствия данному документу может включать использование патента по описанию устройства отбора проб с двумя фильтрами для изоцианатов.

[1)] В Российской Федерации допустимым уровням профессионального воздействия соответствуют предельно допустимые концентрации (ПДК).

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Воздух рабочей зоны. Определение изоцианатов в воздухе с применением устройства отбора проб с двумя фильтрами и высокоэффективной жидкостной хроматографии

Workplace air quality. Determination of isocyanate in air using double-filter sampling device and analysis by high pressure liquid chromatography

Дата введения — 2014—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает общие положения по отбору и анализу проб на содержание изоцианатов, присутствующих в виде взвешенных частиц в воздухе рабочей зоны. Настоящий стандарт предназначен для определения различных органических соединений, содержащих функциональные изоцианатные группы, в том числе при количественном определении изоцианатных мономеров, полимеров и форполимеров, а также изоцианатов в виде паров и аэрозолей. Фракционный отбор проб воздуха проводят с использованием сегрегирующего устройства, которое обеспечивает установление физического состояния определяемого изоцианата в условиях применения. Однако, в некоторых случаях емкость такого устройства может быть ограничена, например, когда аэрозоли, собранные на первом фильтре, состоят из свободного мономера, который мигрирует на второй фильтр и затем количественно определяется как изоцианат в парообразном состоянии. Методика, приведенная в настоящем стандарте, включает определение ароматических мономеров, толуолдиизоцианата (TDI) и 4,4'-диизоцианатодифенилметана (MDI). К алифатическим мономерам, определяемым с применением методики, относятся изофорондиизоцианат (IPDI), 4,4'-метиленбис-(циклогексил)изоцианат (HMDI) и 1,6-гексаметилендиизоцианат (HDI). Также методика применима для определения изоцианатных олигомеров и форполимеров.

Метод отбора проб с применением двух фильтров разработан для кратковременного (15 мин) отбора проб органических изоцианатов в воздухе рабочей зоны при персональном мониторинге воздействия или мониторинге в определенной зоне. Однако, если ожидается, что воздействие будут оказывать изоцианаты только в парообразном состоянии, то продолжительность отбора проб может быть увеличена до 8 ч. Поскольку производные соединений, уловленных на фильтр, получают непосредственно после отбора проб в условиях применения, потери изоцианатного аэрозоля из-за его взаимодействия с другими химическими соединениями будут незначительны, за исключением очень быстро реагирующих изоцианатных систем, таких как пена распыляющего MDI при применениях полиуретана. Метод измерений, установленный в настоящем стандарте, пригоден для определения содержания органических изоцианатов, присутствующих в воздухе в виде твердых частиц, в пересчете на эквивалентное содержание NCO-групп в диапазоне от 0,01 до 2,1 мкг на пробу, что соответствует приблизительно от 0,67 до 140 мкг/м^3 для пробы объемом 15 л. Значение содержания, соответствующее границе указанного диапазона, приблизительно в восемь раз больше предельного порогового значения (ПДК) в 5 млрд$^{-1}$, установленного для мономеров в настоящее время многими национальными органами.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ИСО 5725-2 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений (включая техническую поправку 1:2002) [ISO 5725-2, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method]

ЕН 1232 Воздух рабочей зоны. Побудители расхода для индивидуального отбора проб химических агентов (веществ). Требования и методы испытаний (EN 1232, Workplace atmospheres – Pumps for personal sampling of chemical agents – Requirements and test methods).

Издание официальное

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия).Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия).Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Основные положения

Измеренный объем воздуха пропускают через устройство отбора проб с двумя фильтрами, первый из которых, изготовленный из политетрафторэтилена (ПТФЭ), улавливает аэрозоли, а затем второй, изготовленный из стекловолокна и пропитанный 9-(метиламинометил)анатраценом (МАМА), – пары. Изоцианаты, присутствующие в воздухе в виде аэрозоля, улавливают на фильтр из ПТФЭ и получают их производные непосредственно после отбора проб с помощью 5 мл раствора с массовой концентрацией 1-(2-метоксифенилпиперазина) (МР) в толуоле 0,1 мг/мл.

Растворы производных мочевины на основе мономерных и олигомерных изоцианатов разделяются методом обращенно-фазной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Парообразные мономеры анализируют методом ВЭЖХ с помощью ультрафиолетового (УФ) и флуоресцентного (ФЛ) детекторов. Флуоресцентный детектор применяют в том случае, если содержание изоцианатов составляет менее 25 % ПДК. При анализе методом ВЭЖХ для количественного определения аэрозолей мономерных и олигомерных изоцианатов применяют УФ детектор, а для идентификации – детектор на основе диодной матрицы. Количественное определение мономерных изоцианатов в виде аэрозолей осуществляют на основе сравнения с соответствующим стандартным образцом мономерного изоцианата. Общее содержание изоцианатов в воздухе вычисляют по сумме всех пиков изоционатных производных, рассчитанных как функция NCO-групп. В некоторых случаях для градуировки применяют пробу технологической смеси, а результаты представляют в единицах массовой концентрации.

Предел количественного определения для изоцианата, определяемый как $10s$, где s – стандартное отклонение, вычисленное по 10 измерениям, выполненным для стандартного раствора с содержанием изоцианата, близким к ожидаемому пределу обнаружения, составляет приблизительно 0,026, 0,029 и 0,036 мкг на пробу для парообразных HDI, TDI и MDI соответственно. Предел количественного определения для HDI, TDI и MDI в виде аэрозоля составляет 0,031 мкг на пробу.

Примечание – При определении содержания олигомерных изоцианатов в соответствии с настоящим стандартом его выражают через эквивалентное содержание NCO-групп, используя коэффициент отклика по соответствующему мономеру для вычисления содержания олигомера.

4 Реактивы и материалы

При проведении анализа, если не установлено другое, используют только химические реактивы с известной квалификацией чистоты и только дистиллированную или деминерализованную воду, или воду эквивалентной чистоты.

4.1 Вода квалификации для ВЭЖХ[1)] или эквивалентной чистоты.

4.2 1-(2-Метоксифенил)пиперазин (МР) [CAS[2)] № 35386-24-4] с массовой долей > 98 %.

[1)] В Российской Федерации обозначение степени чистоты «квалификации для ВЭЖХ» соответствует обозначение «ос. ч., для хроматографии».

[2)] CAS – численный идентификатор химических соединений, присвоенный химической реферативной службой (Chemical Abstract Service).

4.3 9-(Метиламинометил)антрацен (MAMA) [CAS № 73356-19-1] с массовой долей > 99 %.

4.4 Уксусная кислота ледяная [CAS № 64-19-7] квалификации для ВЭЖХ.

4.5 Уксусный ангидрид [CAS № 108-24-7], аттестованный Американским химическим обществом[1)] или эквивалентной чистоты.

4.6 Триэтиламин [CAS № 121-44-8] с массовой долей > 98 %, аттестованный методом газовой хроматографии (ГХ).

4.7 Фосфорная кислота [CAS № 7664-38-2], аттестованная Американским химическим обществом или эквивалентной чистоты.

4.8 Растворители для реактивов, обычно толуол [CAS № 108-88-3], диметилформамид [CAS № 68-12-2] и ацетонитрил [CAS № 75-05-8], должны быть квалификации для ВЭЖХ. Они не должны содержать соединений, элюирование которых происходит вместе с определяемым(и) изоцианатом(ами). Для предотвращения мешающего влияния растворителя выполняют проверку качества каждой новой партии.

4.9 Буферный раствор и подвижные фазы для высокоэффективной жидкостной хроматографии

4.9.1 Триэтиламиновый буферный раствор – для анализа паров. В мерной колбе с одной меткой вместимостью 1 л растворяют 30 мл триэтиламина (см. 4.6) в воде и доводят водой до метки. Доводят pH этого раствора до трех с использованием фосфорной кислоты (см. 4.7). Фильтруют полученный раствор под вакуумом через фильтр с размером пор 0,22 мкм.

4.9.2 Буферный раствор ацетата натрия – для анализа аэрозолей. Растворяют приблизительно 12,5 г ацетата натрия в 1 л воды (см. 4.1). Доводят pH этого раствора до шести с использованием ледяной уксусной кислоты (см. 4.4). Фильтруют полученный раствор под вакуумом через фильтр с размером пор 0,22 мкм.

4.9.3 Подвижная фаза – для анализа паров. Смесь ацетонитрила (см. 4.8) и триэтиламинового буферного раствора (см. 4.9.1). Соотношение растворителей зависит от определяемого изоцианата (см. таблицу 1).

4.9.4 Подвижная фаза – для анализа аэрозолей. Смесь ацетонитрила (см. 4.8) и буферного раствора ацетата натрия (см. 4.9.2). Соотношение растворителей зависит от определяемого изоцианата (см. таблицу 2).

4.10 Растворы реактивов

4.10.1 Раствор для проведения десорбции при анализе паров. Смесь диметилформамида (см. 4.8) и соответствующей подвижной фазы с объемным отношением 67:33.

4.10.2 Раствор для получения MP-производных при анализе аэрозолей. Взвешивают 10 мг MP (см. 4.2) и переносят в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 мл. Растворяют и доводят до метки толуолом (см. 4.8). Массовая концентрация полученного раствора составляет 0,1 мг/мл.

5 Аппаратура

5.1 Устройство отбора проб. Используют трехсекционный картридж с закрытой фронтальной частью под фильтр диаметром 37 мм. Устройство отбора проб состоит из фильтра из ПТФЭ диаметром 37 мм номинальной тонкостью фильтрации 5 мкм, следом за которым расположен фильтр без связующего материала диаметром 37 мм из стекловолокна, пропитанный MAMA (см. 4.3) и поддерживаемый прокладкой из целлюлозы (см. рисунок 1).

Такое устройство отбора проб выпускается под торговым названием ISO-CHEK®[2)].

5.2 Побудитель расхода. Побудитель расхода должен соответствовать требованиям ЕН 1232 или эквивалентного стандарта. Побудитель расхода также должен соответствовать национальным требованиям безопасности, установленным местными органами власти.

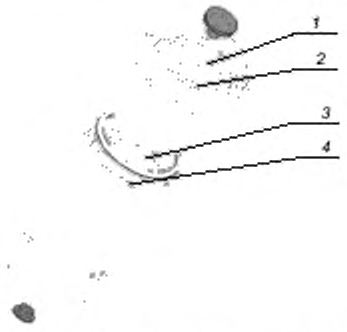
5.3 Трубки из фторопласта или поливинилхлорида, резины или другого подходящего материала, длиной приблизительно 900 мм и подходящего диаметра для обеспечения герметичного соединения к побудителю расхода (см. 5.2) и к картриджу с двумя фильтрами (см. 5.1). Следует предусмотреть наличие зажимов для крепления картриджа и соединительных трубок к лацканам одежды работника на расстоянии не более 300 мм от его зоны дыхания.

[1)] В Российской Федерации квалификации «аттестованная Американским химическим обществом» эквивалентна квалификация «ос. ч.».

[2)] ISO-CHEK® – это торговое название продукции, выпускаемой SKC. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не устанавливает рекламу ИСО данной продукции. Может быть использована эквивалентная продукция, если может быть установлено, что с ее применением могут быть получены аналогичные результаты.

5.4 Расходомер, портативный, обеспечивающий измерение расхода в требуемом диапазоне с погрешностью в пределах ± 5 %, калиброванный по первичному эталону.

5.5 Стеклянный лабораторный стакан, представляющий собой стеклянный сосуд вместимостью 30 мл с крышкой футерованной ПТФЭ, подходящий для транспортирования фильтров диаметром 37 мм.



1 – фильтр с номинальной тонкостью фильтрации 5 мкм; 2 – уплотнительная прокладка; 3 – фильтр из стекловолокна, пропитанный МАМА; 4 – прокладка из целлюлозы

Рисунок 1 – Трехсекционный картридж для отбора проб под фильтры диаметром 37 мм

5.6 Хроматографическая система. Высокоэффективный жидкостной хроматограф (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым (УФ) и флуоресцентным (ФЛ) детекторами. ФЛ детекторы применяют для количественного определения паров мономерных изоцианатов, если содержание отдельного изоцианата в пробе составляет не более 180 мкг. Для подтверждения идентификации определяемых соединений также подходит детектор на основе диодной матрицы.

5.7 Могут быть использованы любые выпускаемые серийно автоматические дозирующие устройства с петлей вместимостью от 10 до 100 мкл.

5.8 ВЭЖХ колонка из нержавеющей стали с неподвижной фазой С-18, обеспечивающая разделение производных мочевины на основе определяемых изоцианатов.

6 Отбор проб воздуха

6.1 Градуировка системы контроля расхода пробы

Градуируют устройство отбора проб (см. 5.1) с использованием представительного устройства отбора проб, подсоединенного последовательно, и внешнего подходящего откалиброванного расходомера. Один выход откалиброванного расходомера (см. 5.4) должен находиться под атмосферным давлением для обеспечения его правильной работы.

6.2 Подготовка оборудования для отбора проб

Стеклянный лабораторный стакан (см. 5.5), содержащий 5 мл раствора МР для получения производных (см. 4.10.2), следует подготовить в лаборатории перед отбором проб. Приготовляют один стакан для каждой пробы.

6.3 Подготовка фильтра, пропитанного 9-(метиламинометил)антраценом

Приблизительно 100 фильтров из стекловолокна помещают в лабораторный стакан, содержащий 25 мг МАМА (см. 4.3), растворенного в 250 мл толуола (см. 4.8), на 30 мин. Вынимают фильтры из стакана с помощью пинцета и переносят их на лист алюминиевой фольги, находящийся в недоступном для света месте, для сушки на 12 ч. Объем раствора, поглощенного одним фильтром, оценивается в 500 мкл, что эквивалентно приблизительно 50 мкг МАМА на каждом фильтре. Это количество соответствует приблизительно 0,11 мкмоль и оно в 36 раз превышает количество МАМА, которое могло бы потребоваться во время отбора проб до полного израсходования реактива (когда

весь реактив израсходуется в ходе реакции) при содержании 5 млрд$^{-1}$, отобранном за 15 мин при расходе 1 л/мин.

6.4 Отбор проб

Рекомендуемый объем пробы воздуха для устройства отбора проб с двумя фильтрами (см. 5.1) составляет 15 л (отбор проб в течение 15 мин при расходе воздуха 1 л/мин). Этот объем воздуха применяют для контроля кратковременного воздействия и для смесей паров с твердыми частицами. Время отбора проб может быть увеличено до 8 ч, если ожидается, что все определяемые соединения находятся в парообразном состоянии.

В соответствии с ЕН 1232 устанавливают побудитель расхода (см. 5.2) на объемную скорость потока приблизительно 1 л/мин. Для компенсации перепада давлений на картридже убеждаются в том, что установка расхода осуществляется при подсоединенном устройстве отбора проб к системе. Выключают побудитель расхода и используют новый пробоотборник. Идентифицируют пробы и записывают всю необходимую информацию, относящуюся к отбору проб.

Примечание – Пробоотборник сохраняют и используют при дальнейшей калибровки побудителя расхода.

Закрепляют пробоотборник на лацкане одежды работника и размещают его как можно ближе к его зоне дыхания. Помещают побудитель расхода в подходящий карман работника (убеждаются в том, что выходное отверстие побудителя расхода не блокировано) или фиксируют его на ремне, расположенном на талии. Включают побудитель расхода и записывают время начала отбора проб. В конце отбора проб, проверяют и регистрируют расход перед отсоединением картриджа. Отклонение объемной скорости потока через побудитель расхода должно быть в пределах ± 5 % номинального значения, в противном случае пробу бракуют.

Вычисляют средний расход, в литрах в минуту, путем усреднения результатов измерений расхода в течение отбора проб и вычисляют объем отобранного воздуха, в литрах, умножив средний расход на продолжительность отбора проб, в минутах.

По окончании отбора проб сразу с помощью пинцета вынимают фильтр из ПТФЭ из устройства отбора проб и помещают его в стеклянный лабораторный стакан (см. 5.5), содержащий 5 мл раствора МР для получения производных (см. 4.10.2).

Следят за тем, чтобы предотвратить контакт фильтра из ПТФЭ при его выемке из устройства отбора проб с фильтром из стекловолокна. Маркируют стакан с фильтром, используя соответствующий идентификационный номер устройства отбора проб. Потери аэрозолей изоцианатов из-за их реакций с другими реактивами незначительны за исключением работы с реакционно-способными системами изоцианатов, такими как распыление пен на основе MDI-полиуретанов (см. [12]).

6.5 Холостые пробы

Холостые пробы для условий применения следует приготовлять с применением картриджей, аналогичных тем, которые используют при отборе проб, с которыми обращаются так же, как с обычными пробами, но при отборе проб через них не пропускают воздух. Маркируют эти картриджи как холостые пробы для условий применения. На каждые десять проб должна приходиться одна холостая проба, также холостую пробу отбирают при переходе к новой партии пробоотборников.

7 Методика

7.1 Меры безопасности

При проведении анализа для защиты глаз и рук от токсичных растворителей и реактивов, а также для снижения вероятности загрязнения реактивов применяют подходящие защитные очки и одноразовые перчатки.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ – В настоящем стандарте приведены не все требования безопасности, которые следует соблюдать при его применении. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за разработку соответствующих мер безопасности и охраны здоровья с учетом требований национальных законодательных актов.

7.2 Градуировочные растворы

7.2.1 Приготовление градуировочных растворов производных мономера

Медленно добавляют соответствующий диизоцианат к раствору МАМА в соотношении 1 ммоль диизоцианата на 2 ммоль МАМА или 1 ммоль моноизоцианата на 1 ммоль МАМА; МАМА может быть использован в небольшом избытке. Выбор растворителя зависит от определяемого изоцианата, обычно подходит дихлорметан, но было показано, что реакции с участием некоторых изоцианатов лучше протекают при применении диэтилового эфира. Большинство реакций являются экзотермическими, поэтому для охлаждения реакционной смеси используют ледяную баню.

Отбор белого кристаллического осадка мочевины выполняют с помощью фильтровальной бумаги [например Ватмана № 42[3)]]. Полученный осадок промывают толуолом (см. 4.8) для удаления избытка МАМА. Производные мочевины слабо растворимы в толуоле. При необходимости осадок может быть очищен путем его растворения в подогретом метаноле и затем, используя ледяную баню для охлаждения, раствор повторно осаждают, фильтруют и сушат очищенное производное мочевины. Чистоту полученного производного мочевины определяют по его температуре плавления или методом ВЭЖХ.

7.2.2 Приготовление стандартных растворов из производных мочевины (МАМА) на основе мономерных изоцианатов

Точно взвешивают 25 мг производного мочевины в мерной колбе с одной меткой вместимостью 100 мл, а затем приливают диметилформамид (см. 4.8) до метки. Отбирают аликвоты полученного раствора и разбавляют с учетом объемного отношения раствором для десорбции для получения серии рабочих стандартных растворов с массовой концентрацией NCO-групп от 0,01 до 2,1 мкг/мл. Приготовляют дополнительные стандартные растворы, если диапазон массовой концентрации определяемых соединений в пробах выходит за пределы диапазона, полученного для стандартных растворов.

Массовую концентрацию изоцианата в градуировочном растворе $\rho_{NCO,std}$, мкг/мл, вычисляют по формуле

$$\rho_{NCO,std} = \frac{\rho_{ud,std} M_{NCO} N}{M_{ud}}, \quad (1)$$

где $\rho_{ud,std}$ – массовая концентрация производного мочевины в градуировочном растворе, мкг/мл;

M_{NCO} – молярная масса NCO-группы;

N – число изоцианатных (функциональных) групп в молекуле изоцианата;

M_{ud} – молярная масса производного мочевины.

7.2.3 Стабильность растворов изоцианатных производных мочевины

Исходные растворы производных мочевины на основе мономерных изоцианатов стабильны в течение года при хранении в холодильной камере. Рабочие растворы производных мочевины на основе мономерных изоцианатов стабильны в течение 90 дней.

7.2.4 Приготовление стандартного раствора для анализа изоцианатов аэрозолей

Для каждого определяемого изоцианата приготовляют исходный раствор мономерного изоцианата путем его растворения в известном объеме толуола (см. 4.8) для получения раствора с массовой концентрацией приблизительно 10 мг/л. Стандартные растворы приготовляют путем дальнейшего разбавления исходного раствора толуолом для получения рабочего диапазона измерений массовой концентрации от 0,1 до 1,0 мкг/мл.

Было показано, что исходные растворы стабильны в течение нескольких месяцев при хранении в холодильной камере. Однако рабочие стандартные растворы следует приготовлять еженедельно.

8 Обработка проб

8.1 Анализ паров

С анализируемыми пробами, пробами для контроля качества, а также холостыми пробами следует обращаться одинаково.

Вынимают фильтр из стекловолокна из картриджа и помещают его в стеклянный лабораторный стакан вместимостью 30 мл (см. 5.5). Туда же добавляют 2 мл раствора для десорбции (см. 4.10.1).

[3)] Ватман № 42 – торговое название продукции, выпускаемой фирмой Ватман. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не устанавливает рекламу ИСО данной продукции. Может быть применена эквивалентная продукция, если может быть доказано, что ее применение обеспечивает получение аналогичных результатов.

Закрывают стакан крышкой и встряхивают в течение 30 мин с применением лабораторного шейкера с возвратно-поступательным движением платформы. Фильтруют раствор в виалу для автоматического дозирующего устройства (см. 5.7) с использованием насадки на шприц с фильтром, имеющим поры размером 0,22 мкм. Анализируют раствор на ВЭЖХ при условиях анализа паров, установленных в 9.2.

8.2 Анализ аэрозолей

С анализируемыми пробами, пробами для контроля качества, а также холостыми пробами следует обращаться одинаково.

Переносят раствор из стеклянного лабораторного стакана (см. 6.2) в виалу испарителя. Промывают стакан и фильтр три раза 1 мл толуола (см. 4.8).

Для анализа стандартного раствора переносят 5 мл раствора МР для получения производных (см. 4.10.2) в виалу испарителя. Добавляют 1 мл рабочего стандартного раствора (см. 7.2.4) в виалу и осторожно перемешивают для получения производного мочевины на основе мономерного изоцианата.

Пробы для анализа, холостые пробы и стандартные растворы затем обрабатывают следующим образом.

Помещают виалы в предварительно нагретый до 50 °С вакуумный испаритель и проводят испарение до сухого остатка. Дают виалам остыть до комнатной температуры. Растворяют сухой остаток в 1 мл раствора с объемной долей 0,5 % уксусного ангидрида (см. 4.5) в ацетонитриле (см. 4.8). Фильтруют раствор в виалу для автоматического дозирующего устройства (см. 5.7) с использованием фильтрующей насадки на шприц с размером пор 0,22 мкм. Анализируют полученный раствор методом ВЭЖХ при условиях, установленных для изоцианатных олигомеров в 9.3.

9 Условия проведения высокоэффективной жидкостной хроматографии

9.1 Общие положения

Для определения органических изоцианатов в растворе хроматографию проводят при различных условиях. Выбор условий в значительной степени зависит от природы мешающих соединений, которые могут повлиять на хроматографический анализ.

9.2 Условия проведения высокоэффективной жидкостной хроматографии при анализе изоцианатов в виде паров

Типичные условия для анализа паров изоцианатов следующие:

Тип колонки — Неподвижная фаза С-18 (ODS – октадецилкремний, например ODS-1), диаметр частиц напол-нителя 3 мкм, размер колонки 150 мм × 3,2 мм

Температура колонки — окружающей среды

Расход — 0,6 мл/мин

Объем вводимой пробы — 15 мкл

Длина волны настройки УФ детектора 254 нм

Длина волны ФЛ детектора: испускания 412 нм

возбуждения 254 нм

Примечание – С целью стабилизации температуры колонки для получения более достоверного времени удерживания может быть использован термостат для колонок.

Состав подвижной фазы для элюирования и ожидаемое время удерживания наиболее распространенных мономерных изоцианатов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав подвижной фазы и ожидаемое время удерживания наиболее распространенных мономерных изоцианатов

Методика	Изоцианат					
	HDI	MDI	2,4-TDI	2,6-TDI	IPDI[a)]	HMDI
Подвижная фаза (см. 4.9.3): буферный раствор на основе триэтиламина (см. 4.9.1) + ацетонитрил (см. 4.8)	25 + 75	30 + 70	35 + 65	35 + 65	25 + 75	20 + 80
Ожидаемое время удерживания, мин	4,6	6,0	6,8	9,0	6,7	12,2[b)]

[a]	Методика была проверена с использованием одного изомера IPDI.
[b]	Время удерживания основного изомера HMDI.

9.3 Условия проведения высокоэффективной жидкостной хроматографии при анализе изоцианатов в виде аэрозолей

Типичные условия для анализа изоцианатов в виде аэрозолей следующие:

Тип колонки — Неподвижная фаза С-18 (ODS – октадецилкремний, например ODS-1), диаметр частиц наполнителя 3 мкм, размер колонки 150 мм × 3,2 мм (для HDI, TDI, IPDI и HMDI)

Неподвижная фаза С-18 (ODS – октадецилкремний, например ODS-2), диаметр частиц наполнителя 3 мкм, размер колонки 150 мм × 3,2 мм (для MDI)

Температура колонки — окружающей среды

Расход — 0,6 мл/мин

Объем вводимой пробы От 30 до 40 мкл

Длина волны настройки УФ детектора 242 нм

Состав подвижной фазы для элюирования и ожидаемое время удерживания наиболее распространенных мономерных и олигомерных изоцианатов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Состав подвижной фазы и ожидаемое время удерживания наиболее распространенных мономерных и олигомерных изоцианатов

Методика	Изоцианат						
	HDI	Олиго-меры HDI	MDI	Олиго-меры MDI	2,4-TDI	2,6-TDI	IPDI
Подвижная фаза (см. 4.9.3): буферный раствор на основе ацетата натрия (см. 4.9.2) + ацетонитрил (см. 4.8)	45 + 55	45 + 55	40 + 60	40 + 60	50 + 50	50 + 50	40 + 60
Ожидаемое время удерживания, мин	5,7	От 6 до 35	4,7	От 7 до 45	6,5	6,0	4,7

10 Анализ

10.1 Градуировочный график

Для каждой серии анализов строят градуировочный график не менее, чем по трем рабочим стандартным растворам, приготовленным в соответствии с 7.2, и обработанным в соответствии с разделом 8. Строят график зависимости выходного сигнала по производному мочевины на основе определяемого мономерного изоцианата от эквивалентного содержания NCO-групп. Коэффициент корреляции должен составлять не менее 0,99. Рабочий стандартный раствор вводят после анализа каждых десяти проб для проверки стабильности выходного сигнала детекторов в серии анализов.

Хотя в настоящем стандарте метод внутреннего стандарта не рассмотрен, его применение, скорее всего, будет улучшать характеристики метода в целом. С помощью внутреннего стандарта можно выявить или скорректировать такие переменные, как непостоянство вводимого объема пробы и дрейф времени удерживания. Убеждаются в том, что внутренние стандарты изначально не присутствуют в пробе и выходят на хроматограмме в той области, где не наблюдается пиков для определяемых соединений.

10.2 Контроль качества

10.2.1 Изоцианаты в виде паров

Для проверки УФ детектора вводят на пропитанный реактивом фильтр из стекловолокна 15 мкл исходного стандартного раствора, приготовленного в соответствии с 7.2.2. Переносят фильтр из стекловолокна в стеклянный лабораторный стакан (см. 5.5); дают ему высохнуть при открытой крышке и обращаются с ним так же, как с пробами (см. 8.1). Для проверки ФЛ детектора выполняют аналогичные операции, но исходный стандартный раствор разбавляют в соотношении 1 : 10 раствором для десорбции (см. 4.10.1).

10.2.2 Изоцианаты в виде аэрозолей

Приготовляют пробы для контроля качества, повторяя процедуры, установленные в 7.2.4, с использованием мономерных изоцианатов из разных партий. Содержание изоцианата в контрольной пробе должно находиться в середине рабочего диапазона измерений.

10.3 Количественный анализ пробы

10.3.1 Вычисление содержания изоцианатов в виде паров

Массовую концентрацию изоцианата в воздухе, $\rho_{v,air}$, мкг/м^3, вычисляют по формуле

$$\rho_{v,air} = \frac{m_{mono}}{V}, \quad (2)$$

где m_{mono} – масса изоцианатного мономера в экстракте, полученная по градуировочному графику, мкг;

V – объем отобранного воздуха, м^3.

10.3.2 Вычисление содержания изоцианатов в виде аэрозолей

Содержание изоцианатов в виде аэрозолей вычисляют с использованием градуировочного графика, полученного для производного мочевины на основе мономерного изоцианата (см. 7.2.4), и выражают через массу эквивалентов мономерного изоцианата в единице объема. Общее содержание NCO-групп в микрограммах эквивалентов мономерного изоцианата получают, суммируя сигналы по всем пикам олигомерных изоцианатов на хроматограмме и подставляя результат в уравнение градуировочной кривой (см. 7.2.2). Спектр, полученный с помощью детектора на основе диодной матрицы, обеспечивает идентификацию и подтверждение отнесения хроматографического пика соответствующему изоцианатному олигомеру. Чтобы определить массу, в микрограммах эквивалентов NCO-групп, необходимо использовать формулу, в которую входят: молярная масса функциональной NCO-группы (42 г/моль), число NCO-групп в молекуле мономера (обычно две) и молярная масса определяемого изоцианата (например, TDI, 174 г/моль). Массовую концентрацию изоцианата в виде аэрозоля в воздухе, $\rho_{a,air}$, в микрограммах эквивалентов NCO-групп на кубический метр, вычисляют по формулам

$$m_{NCO} = \frac{m_{mono.eq} M_{NCO} N}{M_1}, \quad (3)$$

$$\rho_{a,air} = \frac{m_{NCO}}{V}, \quad (4)$$

где m_{NCO} – масса олигомерного изоцианата, в микрограммах эквивалентов NCO-групп;

$m_{mono.eq}$ – масса олигомерных изоциантов, полученная суммированием по всем пикам, в микрограммах эквивалентов NCO-групп мономерного изоцианата;

M_{NCO} – молярная масса функциональной NCO-группы (42 г/моль);

N – число изоцианатных (функциональных) групп в молекуле мономерного изоцианата, используемого для количественного анализа;

M_1 – молярная масса мономерного изоцианата, используемого для количественного анализа, г/моль;

V – объем отобранного воздуха, м^3.

11 Мешающие соединения

Отбираемый воздух может содержать соединения, в результате чего могут появиться хроматографические пики, наложенные на пик(и) аналита при выбранных условиях ВЭЖХ. Особенно, наиболее часто вместе с изоцианатами в воздухе присутствуют алифатические и ароматические амины. Однако применение детектора на основе диодной матрицы, ФЛ детектора или масс-спектрометра должно обеспечить идентификацию и исключение пиков мешающих веществ на хроматограмме. Если известно, что в отбираемом воздухе присутствуют мешающие вещества, то об этом должен быть проинформирован специалист, проводящий анализ.

12 Определение характеристик эффективности

12.1 Введение

Измерение содержания изоцианатов в воздухе рабочей зоны имеет соответствующую неопределенность, которая может быть выражена как суммарная неопределенность (см. [6]) или расширенная неопределенность (см. [5]). Поэтому оценку неопределенности необходимо выполнять в соответствии с одним из этих двух способов ее выражения. В обоих случаях она состоит из определения вкладов в неопределенность, оцененных средствами лаборатории или испытаниях, воспроизводящих условия применения, или на основе имеющейся информации. Полученное значение неопределенности измерения затем может быть сравнено с критериями, установленными например в [6] или предусмотренными национальным или международным законодательством.

Этот раздел по определению характеристик эффективности заимствован из [4] с внесением небольшого числа изменений. Основные факторы, вносящие вклад в неопределенность методов, описанных в [4] и в настоящем стандарте, одинаковы, а некоторые изменения обусловлены различиями этих методов.

12.2 Наиболее значимые вклады в неопределенность и критерии

См. таблицу 3.

Таблица 3 – Наиболее значимые вклады в неопределенность и критерии

Вклад в неопределенность	Обозначение величины или аббревиатура	Пункт	Критерий
Объем пробы	V_{sam}	12.3.2	-
Расход при отборе проб – калибровка	q_{cal}	-	Относительная неопределенность < 2 %
Расход при отборе проб – вариация	Δq	-	< 5 %
Продолжительность отбора проб	t	-	Относительная неопределенность 3 %
Температура во время отбора проб	T	-	Относительная неопределенность < 4 %
Давление во время отбора проб	p	-	Относительная неопределенность < 2 %
Масса аналита	m_{ana}	12.3.3	
Стабильность аналита во время хранения	AS	-	Не наблюдается существенной разницы между результатами измерений для проб, полученными до и после хранения
Эффективность реакции/экстракции	η_{RE}	-	> 90 % при преде-льном значении с относительной неопределенностью < 3 %
Коэффициент отклика	ϕ	12.3.3. 12	Относительная неопределенность < 20 %
Масса изоцианата в градуировочных растворах	m_{CS}	-	Относительная неопределенность < 2 %
Несоответствие градуировочного графика	LOF	-	Относительные разности в пределах диапазона градуировки < 3 %; при предельном значении < 2%
Прецизионность анализа	r	-	< 1 %
Селективность	s	-	Разрешающая способность > 1 при применении детектора на основе диодной матрицы
Уровень холостых показаний	m_{BL}	12.3.4	< 50 нг при относительной неопределенности < 5 %
Межлабораторная вариация	-	12.3.5	Относительная неопределенность < 7,5 %

12.3 Оценка характеристик[1)] эффективности

12.3.1 Эффективность улавливания в зависимости от распределения частиц по размеру

12.3.2 Отбор проб воздуха

12.3.2.1 Объем отобранного воздуха

[1)] Оценка характеристик эффективности основана на подходе, подробно описанном в [5].

Объем отобранного воздуха V_{sam} вычисляют на основе расхода воздуха, измеренного до и после отбора проб, по формуле

$$V_{sam} = \frac{q_0 + q_t}{2} t , \quad (5)$$

где q_0 – расход в начале отбора пробы, мл/мин;

q_t – расход, в конце отбора пробы, мл/мин;

t – продолжительность отбора проб, мин.

Неопределенность результатов измерения объема отобранного воздуха формируется из вкладов в неопределенность, связанных с:

a) измерениями расхода до и после отбора проб,

b) определением продолжительности отбора проб,

c) изменениями расхода во время отбора проб

и может быть вычислена по формуле

$$\frac{u^2(V_{sam})}{V_{sam}^2} = \frac{u^2(q_0) + u^2(q_t)}{(q_0 + q_t)^2} + \frac{u_t^2}{t^2} + \frac{u_{var,q}^2}{\left[(q_0 + q_t)/2\right]^2} , \quad (6)$$

в которой последний член представляет собой вклад в неопределенность, связанный с изменениями расхода во время отбора проб.

12.3.2.2 Продолжительность отбора проб

Продолжительность отбора проб t может быть определена с погрешностью в пределах ± 0,5 мин. При продолжительности отбора проб 15 мин относительная неопределенность измерения t составит 3 %.

12.3.2.3 Вариации расхода во время отбора проб

Мгновенное значение расхода во время отбора проб неизвестно. Неопределенность, обусловленная колебаниями расхода во время отбора проб, $u_{var,q}$ может быть оценена на основе предположения о равномерном распределении по формуле

$$u_{var,q}^2 = \frac{(q_0 - q_t)^2}{12} . \quad (7)$$

12.3.2.4 Приведение значений объема пробы к стандартным температуре и давлению

Для приведения значений объема пробы к стандартным температуре и давлению необходимо знать действительные средние значения температуры и давления во время отбора пробы. Неопределенности значений температуры T и давления p, используемых для приведения к стандартным условиям, могут быть получены на основе:

a) результатов реальных измерений, принимая во внимание неопределенность, калибровки используемых датчиков температуры и давления, по формуле

$$u^2 = u_{cal}^2 + \frac{s_{meas}^2}{n} , \quad (8)$$

где u_{cal} – неопределенность, обусловленная калибровкой датчиков;

s_{meas} – стандартное отклонение результатов измерений температуры или давления;

n – число результатов измерений температуры или давления;

b) информации о предельных значениях температуры и давления во время отбора проб в предположении их равномерного распределения.

Например, если предельные значения температуры T_{min} и T_{max} известны, то неопределенность, обусловленную изменением температуры T, вычисляют по формуле

$$u_T^2 = u_{cal}^2 + \frac{(T_{max} - T_{min})^2}{12} . \quad (9)$$

Как правило, первый член в формуле незначителен по сравнению со вторым.

12.3.2.5 Суммарная неопределенность объема пробы

Вклады в неопределенность, полученные по 12.2.2.4 суммируют, и неопределенность объема пробы, приведенного к стандартным условиям, вычисляют по формуле

$$\frac{u^2(V_{\text{sam,SPT}})}{V^2_{\text{sam,SPT}}} = \frac{u^2(V_{\text{sam}})}{V^2_{\text{sam}}} + \frac{u^2(T)}{\overline{T}^2} + \frac{u^2(p)}{\overline{p}^2}. \quad (10)$$

12.3.3 Анализ

12.3.3.1 Отобранная масса

Массу изоцианата в пробе воздуха m_{sam} вычисляют по формуле

$$m_{\text{sam}} = \frac{m_{\text{anal}}}{\eta_{\text{coll}} \cdot \Delta S \cdot k_{\text{AS}} \cdot \eta_{\text{RE}}}, \quad (11)$$

где η_{coll} – эффективность улавливания;

ΔS – нестабильность пробоотборника;

k_{AS} – стабильность аналита в пробе;

η_{RE} – эффективность реакции и экстракции;

m_{anal} – нескорректированная аналитическая масса изоцианата в анализи-руемой пробе.

12.3.3.2 Стабильность аналита

Стабильность аналита должна быть установлена экспериментально для условий хранения (время, температура и другие условия окружающей среды), типичных для конкретной лаборатории. Испытания следует проводить при уровне содержания изоцианата, соответствующем концентрации, эквивалентной предельно допустимому значению.

При времени $t = 0$ и $t = t$ должно быть проанализировано n проб в условиях повторяемости ($n \geq 6$). Для обоих значений времени пробы следует выбирать случайным образом из партии репрезентативных проб, чтобы свести к минимуму возможные систематические изменения содержания. Для проверки стабильности используют t-критерий Стьюдента (двусторонний критерий при уровне доверительной вероятности 95 %). Неопределенность определения стабильности состоит из вкладов, обусловленных:

a) десорбцией (случайная составляющая эффективности десорбции);

b) градуировкой (случайная составляющая градуировки);

c) прецизионностью анализа;

d) неоднородностью партии проб.

По существу, вклад в неопределенность, обусловленный определением стабильности аналита, k_{AS}, уже включен в другие вклады в неопределенность и нет необходимости его учитывать.

12.3.3.3 Эффективность реакции и экстракции

Значения эффективности реакции и экстракции изоцианата и их неопределенность, как правило, получают на основе повторных измерений концентрации аттестованных стандартных образцов (АСО) изоцианата или продукта(ов) его реакции. Неопределенность, обусловленную неполнотой реакции и экстракции, для уровня содержания изоцианата, соответствующего предельно допустимому значению, вычисляют на основе вкладов:

a) неопределенности содержания стандартного образца;

b) стандартного отклонения средней степени улавливания;

c) отклонения средней массы изоцианата в пробе по отношению к массе изоцианата в АСО.

Неопределенность, обусловленную неполнотой реакции и экстракции, вычисляют по формуле

$$\frac{u^2_{\text{RE}}}{\eta^2_{\text{RE}}} = \frac{u^2_{\text{CRM}}}{m^2_{\text{CRM}}} + \frac{s^2(m_{\text{DE}})}{m^2_{\text{DE}}} + \frac{(m_{\text{DE}} - m_{\text{CRM}})^2}{m^2_{\text{CRM}}}, \quad (12)$$

где m_{CRM} – аттестованная масса изоцианата в АСО;

u_{CRM} – неопределенность аттестованной массы изоцианата в АСО;

m_{DE} – средняя масса изоцианата, определенная при анализе;

$s(m_{\text{DE}})$ – стандартное отклонение среднего значения массы, полученной на основе результатов повторных измерений.

Последним членом в формуле, представляющим собой неопределенность, обусловленную значимым систематическим смещением значения измеренной массы от аттестованного значения, можно пренебречь, если

a) смещение статистически незначимо при уровне доверительной вероятности 95 %;

b) введена поправка на смещение.

Если АСО нет в наличии, то следует использовать материал наивысшего метрологического качества.

12.3.3.4 Коэффициент отклика

Поскольку метод количественного определения изоцианатных олигомеров основан на использовании градуировочной зависимости для производных мономеров, в неопределенность коэффициента отклика будет вносить вклад разница коэффициента отклика для производных мономера и олигомеров. Относительная неопределенность коэффициента отклика оценивается в 10 %.

12.3.3.5 Нескорректированная аналитическая масса аналита

Неопределенность нескорректированной аналитической массы соединения обусловлена:

a) неопределенностью концентрации градуировочных растворов;

b) несоответствием градуировочной функции;

c) дрейфом выходного сигнала детектора между градуировками;

d) прецизионностью анализа;

e) селективностью хроматографической системы.

12.3.3.6 Градуировочные растворы

Неопределенность содержания изоцианата в используемых градуировочных растворах зависит от типа стандартного раствора.

Для градуировочных растворов в толуоле или ацетонитриле (см. 4.8) неопределенность состоит из следующих вкладов:

a) неопределенности чистоты изоцианата, известной из сопроводительной документации изготовителя, как правило, приводимой как минимальный уровень чистоты w, например, массовая доля w = 99 % или $w \geq 99$ %. В первом случае относительная неопределенность, обусловленная наличием примесей задается как $(100 - w)$ %; во втором случае – это относительная неопределенность, оцениваемая в предположении равномерного распределения по формуле

$$u_{pur}^2 = \frac{(100 - w)^2}{12}; \quad (13)$$

b) неопределенности взвешивания веществ и растворов т. е. неопределенности взвешивания.

При взвешивании по методу разности масс неопределенность взвешивания u_{weigh} вычисляют по формуле

$$u_{weigh}^2 = 2u_{bal}^2, \quad (14)$$

где u_{bal} – неопределенность используемых весов.

12.3.3.7 Несоответствие градуировочной функции

Неопределенность, обусловленную несоответствием градуировочной функции, можно вычислить для содержания изоцианата (соответствующего массе изоцианата, отобранного при предельном значении) по остаткам градуировочной функции, полученной методом линейной регрессии взвешенной по его содержанию в градуировочном растворе по формуле

$$u_{lof}^2 = \frac{(m_{regr} - m_{std})^2}{m_{std}^2} = \rho_{rel}^{\ 2}, \quad (15)$$

где m_{regr} – масса изоцианата, вычисленная по уравнению регрессии, при уровне содержания градуировочного раствора, соответствующего наиболее близкому к массе изоцианата, представляющего пробу при предельном значении;

m_{std} – масса изоцианата, содержащегося в соответствующем градуировочном растворе;

ρ_{rel} – относительный остаток для конкретного уровня концентрации.

Примечание – Несоответствие градуировочной функции вносит вклад в неопределенность, обусловленную неполнотой экстракции или реакции, если их эффективность значительно отличается от единицы. В этом случае независимо от того, вводилась ли поправка на неполноту реакции и экстракции, неопределенность, обусловленную несоответствием градуировочной функции, можно не учитывать при оценке неопределенности.

12.3.3.8 Дрейф выходного сигнала детектора

Неопределенность, обусловленную дрейфом выходного сигнала детектора, можно оценить на основе относительных разностей выходных сигналов между последовательными градуировками по формуле

$$u^2_{\text{drift}} = \frac{(r_n - r_{n-1})^2}{12\left[(r_n - r_{n-1})/2\right]^2}, \quad (16)$$

где r_n – выходной сигнал детектора для градуировочного раствора, наиболее точно соответствующий массе изоцианата при его предельном содержании в пробе.

12.3.3.9 Прецизионность анализа

Неопределенность, обусловленную недостаточной прецизионностью анализа, u_r оценивают в условиях повторяемости, анализируя градуировочные растворы одного и того же состава; проводят минимум шесть повторных анализов. Затем неопределенность вычисляют по формуле

$$u^2_r = \frac{s^2_{\text{anal}}}{n\bar{r}^2}, \quad (17)$$

где s_{anal} – стандартное отклонение выходных сигналов при повторных анализах;

n – число повторных анализов;

$\bar{r}$ – среднее значение выходного сигнала.

Этот вклад в неопределенность был учтен при вычислении составляющих неопределенности эффективности реакции и экстракции и поэтому его не определяют отдельно.

12.3.3.10 Селективность анализа

12.3.3.10.1 Используемая система разделения (колонка для ВЭЖХ) должна быть оптимизирована для сведения к минимуму неопределенности, обусловленной необнаруженным совместным элюированием потенциальных мешающих соединений.

Разрешение *R*, вычисленное по формуле (18), должно быть больше единицы.

В этом случае максимальная неопределенность, обусловленная совместным элюированием, равна 2,5 %. Типичный вклад в неопределенность составит ± 0,7 %.

Разрешение используемой ВЭЖХ системы R вычисляют по формуле

$$R = \frac{\Delta t_r}{0{,}85\,(w_B + w_I)}, \quad (18)$$

где Δt_r – разность времени удерживания изоцианата и мешающего соединения, с;

w_B – ширина пика изоцианата на полувысоте, с;

w_I – ширина пика мешающего соединения на полувысоте, с.

12.3.3.10.2 Детектор должен обеспечивать возможность различать аналит и потенциальные мешающие вещества.

При идентификации производных изоцианатов обычно используют детектор на основе диодной матрицы.

12.3.3.11 Суммарная неопределенность аналитической массы изоцианата

Приведенные выше вклады в неопределенность объединяют, и неопределенность измерения массы соединения $u(m_{\text{anal}})$, (исключая неопределенность, обусловленную недостаточной прецизионностью), вычисляют по формуле

$$\frac{u^2(m_{\text{anal}})}{m^2_{\text{anal}}} = \frac{u^2_{\text{std}}}{m^2_{\text{std}}} + u^2_{\text{lof}} + u^2_{\text{drift}} + u^2_{\text{sel}}. \quad (19)$$

где u_{sel} – неопределенность селективности анализа.

12.3.3.12 Суммарная неопределенность массы отобранных изоцианатов в пробе

Вклады в неопределенность, приведенные в 12.3.3.3 – 12.3.3.8, 12.3.3.10 и в 12.3.3.11, объединяют, и неопределенность измерения массы отобранных изоцианатов в пробе воздуха $u(m_{\text{sam}})$ вычисляют по формуле

$$\frac{u^2(m_{\text{sam}})}{m^2_{\text{sam}}} = \frac{u^2(m_{\text{anal}})}{m^2_{\text{anal}}} + \frac{u^2_{\eta_{\text{RE}}}}{\eta^2_{\text{RE}}} + \frac{u^2_{\text{RF}}}{\phi^2}. \quad (20)$$

12.3.4 Масса соединения в холостой пробе

Массу изоцианата в холостой пробе m_{BL} определяют проведением анализа серии холостых проб в условиях повторяемости; проводят не менее шести повторных анализов. Неопределенность вычисляют с использованием углового коэффициента градуировочной функции, экстраполированной к нулевому уровню выходного сигнала, по формуле

$$u^2(m_{BL}) = \frac{s_{BL}^2}{n b_{BL}}, \quad (21)$$

где s_{BL} – стандартное отклонение результатов повторных анализов;

n – число повторных анализов.

b_{BL} – угловой коэффициент градуировочного графика, экстраполированного к уровню холостых показаний;

Если сигнал в холостом опыте меньше утроенного уровня шума детектора при времени удерживания изоцианата, то массу изоцианата в холостой пробе m_{BL} и ее неопределенность $u(m_{BL})$ следует вычислять на основе уровня шума детектора с использованием коэффициента градуировочной функции, экстраполированной к нулевому уровню выходного сигнала, в предположении о его равномерном распределении по формулам

$$m_{BL} = \frac{3r_0}{2b_0}, \quad (22)$$

$$u^2(m_{BL}) = \frac{9r_0^2}{12}, \quad (23)$$

где r_0 – уровень шума;

b_0 – угловой коэффициент градуировочной функции при нулевом уровне выходного сигнала.

12.3.5 Межлабораторные вклады в неопределенность

Возможно отступление от установленной выше процедуры оценки составляющих неопределенности анализа, приведенной в настоящем стандарте, при применении его в различных лабораториях. Окончательно дополнительные вклады в неопределенность могут быть определены количественно при проведении межлабораторных сличений, охватывающих:

a) полную процедуру измерений, включая отбор проб;

b) аналитическую часть процедуры измерений.

Межлабораторные сличения организуют в соответствии с ИСО 5725-2 с использованием образцов достаточной гомогенности для обеспечения того, чтобы вклад в межлабораторную неопределенность, обусловленный негомогенностью, был незначительным. На практике, как правило, достаточно, чтобы неопределенность из-за негомогенности составляла < 2 %.

12.3.6 Суммарная неопределенность

Суммарную неопределенность содержания изоцианата в пробе воздуха $u_c(\rho_m)$ получают объединением вкладов в неопределенность, вычисленных по формулам (10), (20) и (23), прибавляя (при необходимости) межлабораторный вклад в неопределенность, по формуле

$$u_c^2(\rho_m) = u^2(V_{sam,STP}) + u^2(m_{sam}) + u^2(m_{BL}) + u_{ii}^2, \quad (24)$$

где u_{ii} – межлабораторный вклад (составляющая) в неопределенность.

12.3.7 Расширенная неопределенность

Расширенную неопределенность измерений содержания изоцианата в пробе воздуха, ρ_m, при уровне доверительной вероятности 95 % получают умножением $u_c(\rho_m)$ на коэффициент охвата, равный двум.

12.3.8 Неопределенность критериев качества

При суммировании стандартных неопределенностей, связанных с характеристиками эффективности (см. 12.2), рассматривают наихудший случай. Полученная суммарная относительная неопределенность, вычисленная по 12.3.6, будет составлять ± 10 %. Расширенная неопределенность составит ± 20 %.

Приложение А
(справочное)

Характеристики эффективности

А.1 Суммарная неопределенность

При вычислении на основе данных, приведенных в таблице А.1, оценка суммарной неопределенности [см. формулу (24)] составит 25 % для изоцианатов в виде паров и 45 % – для изоцианатов в виде аэрозолей (для суммарного содержания мономеров и олигомеров).

Таблица А.1 – Оценки неопределенности

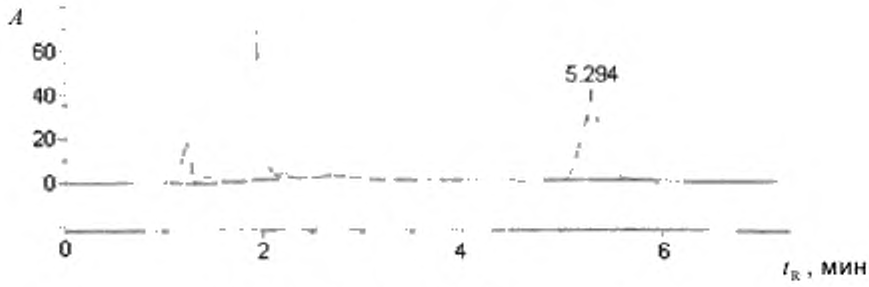
Вклад в неопределенность	Неопределенность, %	Комментарии
Объем пробы	4	Для пробы воздуха, отобранной в течение 15 мин при расходе 1 л/мин
Расход при отборе проб – калибровка	2	Свидетельство о калиб-ровке прибора
Размах расхода при отборе пробы	3	Оценка
Продолжительность отбора проб	0,2	–
Данные о температуре во время отбора проб	1	Оценка
Данные о давлении во время отбора проб	1	Оценка
Масса аналита Мономер Олигомер	 8 13	Без комментариев
Стабильность аналита при хранении	Пренебрежимо мала	При необходимости продления срока хранения. См. [8]
Эффективность реакции и экстракции	6	См [5]
Коэффициент преобразования	10	Оценка применима при определении олигомеров
Масса изоцианата в градуировочных растворах (определенная взвешиванием + разбавлением)	1	Оценка
Несоответствие градуировочной характеристики	4	Вычисленная для диапазона градуировки
Дрейф выходного сигнала в промежутках между градуировками	Пренебрежимо мала	Дрейф прибора небольшой и проверяется при введении градуировочных растворов через определенное число проб в серии анализов
Аналитическая прецизионность	2	См. [15]
Селективность	3	Оценка
Уровень холостых показаний	1	Оценка
Межлабораторный разброс значенийа); изоцианаты в виде паров (производные MAMA) Определение мономера 13 разных лабораторий, 483 пробы	24 23 23	HDI TDI (два изомера) MDI
Вклад в неопределенность	Неопределенность, %	Комментарии
Межлабораторные вариациа); изоцианаты в виде аэрозолей (производные MP) Определение мономера и олигомера 10 разных лабораторий, 96 проб	45 Нет данных 45	HDI (Desmodur N-3200)b) TDI MDI (Mondur MR-200)b)
a) Продолжающееся лабораторное исследование, приведенные значения получены в период с 2000 по 2005 г. b) Desmodur N-3200 и Mondur MR-200 – торговые наименования продукции, выпускаемой компанией Bayer. Информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО этой продукции.		

А.2 Расширенная неопределенность

При коэффициенте охвата два расширенная неопределенность составляет 50 % для изоцианатов в виде паров и 90 % – для изоцианатов в виде аэрозолей (при объединении мономеров и олигомеров).

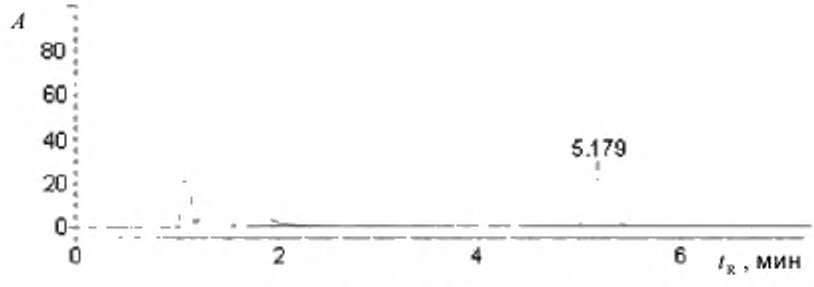
Приложение В
(справочное)

Хроматограммы проб



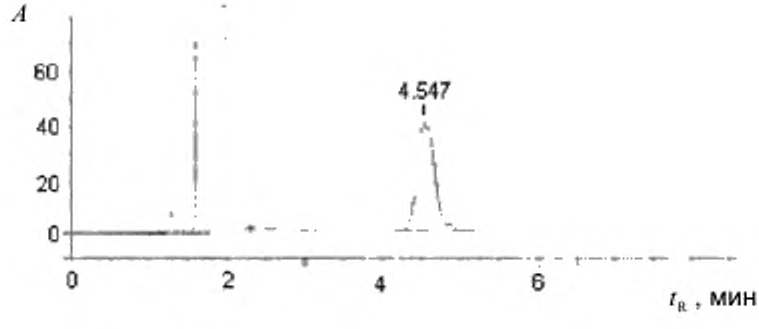
A – поглощение; t_R – время удерживания, мин

Рисунок В.1 – Хроматограмма, полученная на УФ детекторе при длине волны λ = 254 нм для МАМА-производного 2,4-TDI



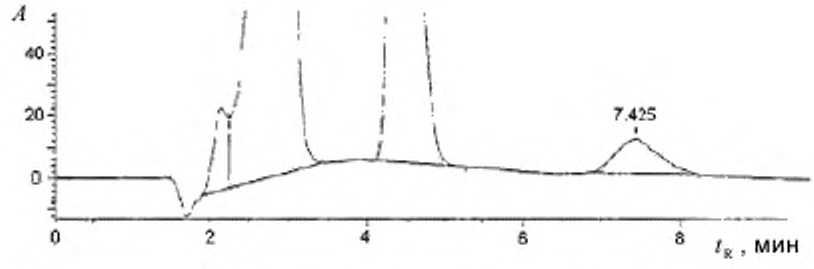
A – поглощение, t_R – время удерживания, мин

Рисунок В.2 – Хроматограмма, полученная на УФ детекторе при длине волны λ = 254 нм для МАМА-производного HDI



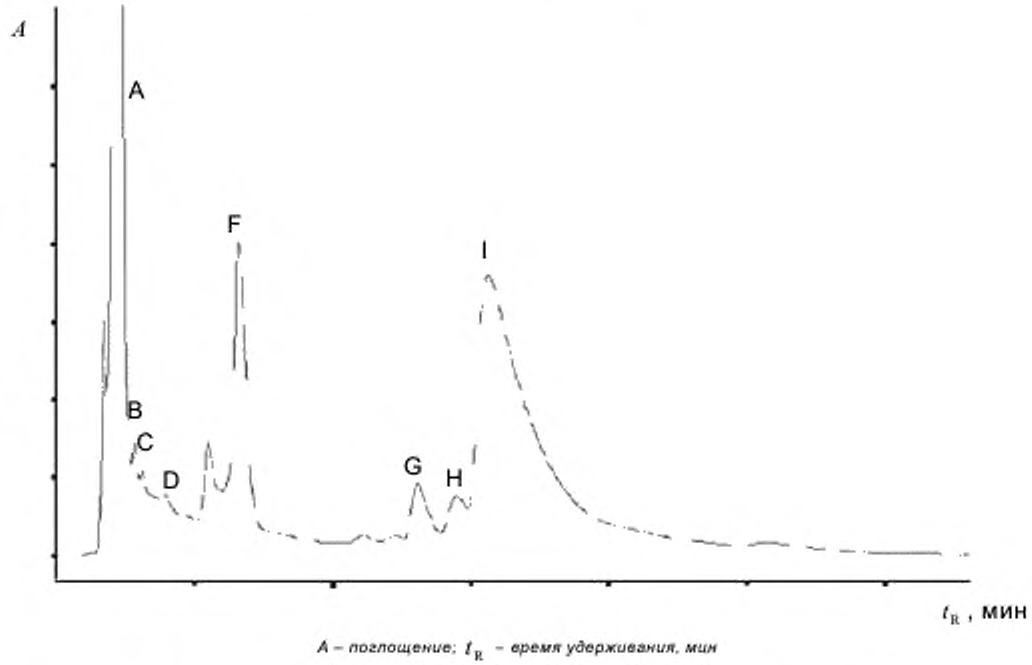
A – поглощение; t_R – время удерживания, мин

Рисунок В.3 – Хроматограмма, полученная на УФ детекторе при длине волны λ = 254 нм для МАМА-производного MDI



A – поглощение; t_R – время удерживания, мин

Рисунок В.4 – Хроматограмма, полученная на УФ детекторе при длине волны λ = 242 нм для МР-производного 2,4-TDI

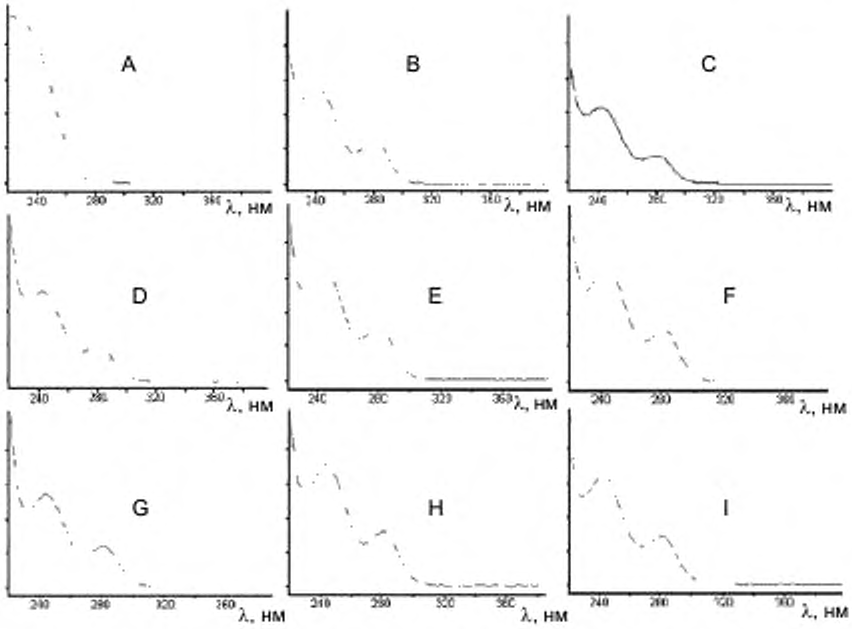


A – поглощение; t_R – время удерживания, мин

A, B, C, D, E, F, G, H, I – пики по производным

Рисунок В.5 – Хроматограмма, полученная на УФ детекторе (на основе диодной матрицы) для МР-производных (см. 4.10.2) Desmodur N-3200[1)] (полигексаметилендиизоцианат)

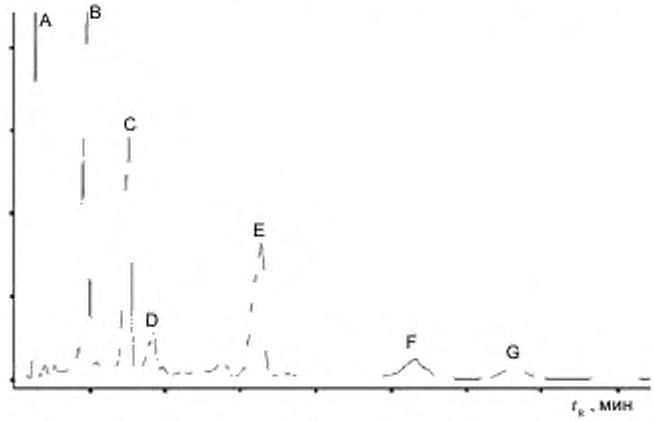
[1)] Desmodur N-3200 – торговое наименование продукции, выпускаемой компанией Bayer. Информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО этой продукции.



λ – длина волны, нм

Примечание – Все изоцианаты, кроме соединения А.

Рисунок В.6 – УФ-спектры МР-производных Desmodur N-3200[1)] (полигексаметилендиизоцианата), отмеченных на рисунке В.5

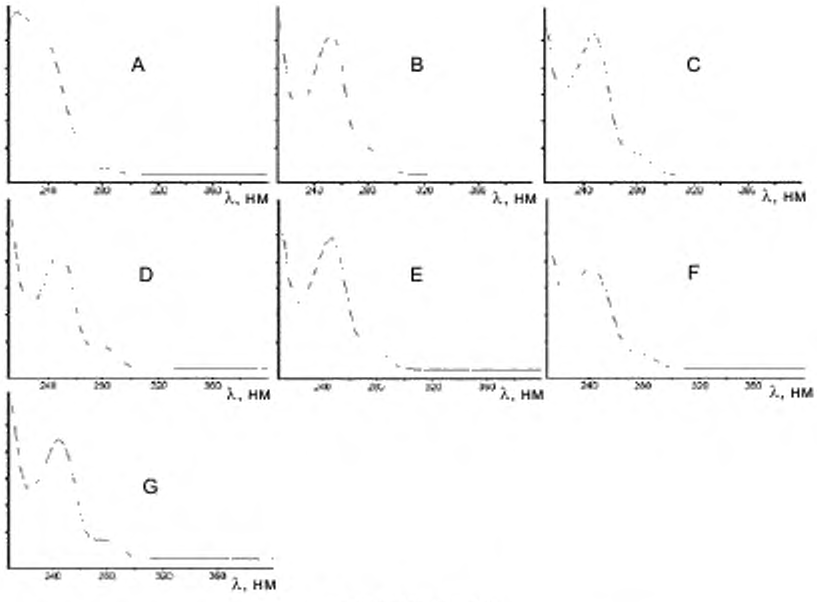


t_R *– время удерживания, мин; A, B, C, D, E, F, G – пики по производным*

Рисунок В.7 – Хроматограмма, полученная на УФ детекторе (на основе диодной матрицы) для МР-производных (см. 4.10.2) Mondur-200[2)] (поли-4,4'-диизоцианатодифенилметан)

[1)] Desmodur N-3200 – торговое наименование продукции, выпускаемой компанией Bayer. Информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО этой продукции.

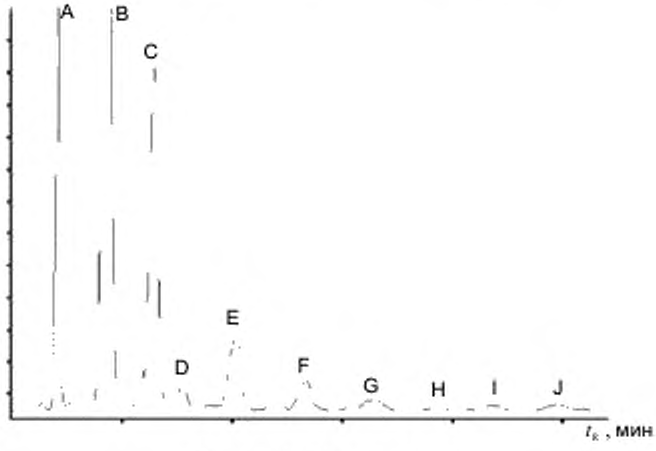
[2)] Mondur-200 – торговое наименование продукции, выпускаемой компанией Bayer. Информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО этой продукции.



λ – длина волны, нм

Примечание – Все изоцианаты, кроме соединения А.

Рисунок В.8 – УФ-спектры для МР-производных Mondur-200 (поли-4,4'-диизо-цианато-дифенилметана), отмеченных на рисунке В.7

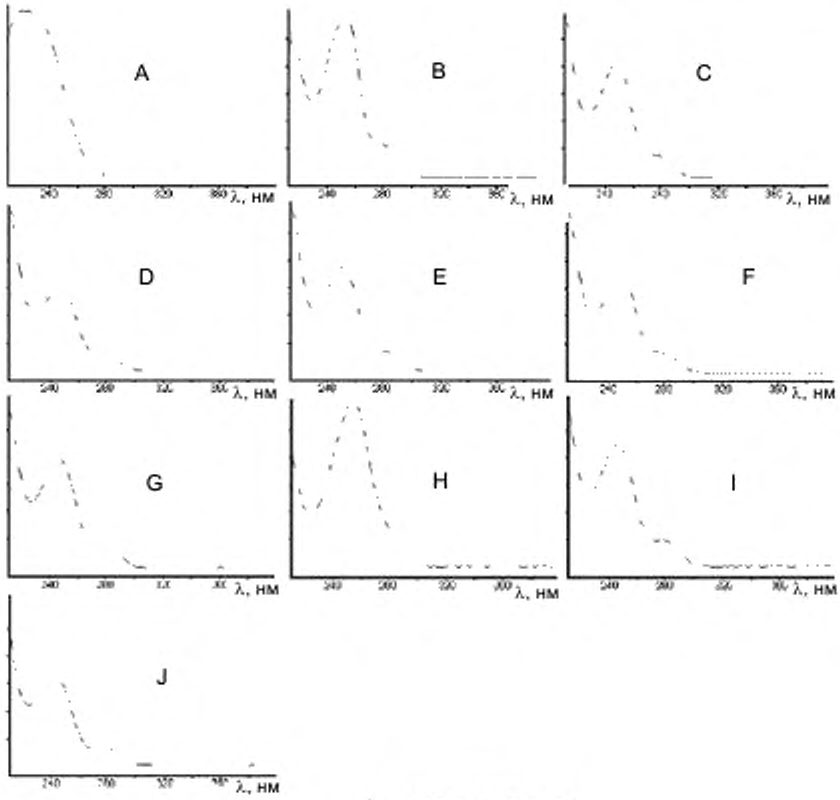


t_R – время удерживания, мин

A, B, C, D, E, F, G, H, I, J – пики по производным

Рисунок В.9 – Хроматограмма, полученная на УФ детекторе (на основе диодной матрицы) для МР-производных Rubinate[1)] (поли-4,4'-диизо-цианатодифенилметан)

[1)] Rubinate – торговое наименование продукции, выпускаемой компанией Huntsman. Информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО этой продукции.



λ – длина волны, нм

Примечание – Все изоцианаты, кроме соединения А.

Рисунок В.10 – УФ-спектры для МР-производных Rubinate (поли-4,4'-диизо-цианатодифенилметана), отмеченных на рисунке В.9

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 5725-2	IDT	ГОСТ Р ИСО 5725-2–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений
ЕН 1232	-	-

*) Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Примечание – В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT – идентичный стандарт.

Библиография

[1] ISO 6141 — Gas analysis — Requirements for certificates for calibration gases and gas mixtures (ИСО 6141:2000, Анализ газов. Требования к сертификатам на газы и поверочные газовые смеси)

[2] ISO 6145 (все части) — Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods (ИСО 6145 (все части). Анализ газов. Приготовление поверочных газовых смесей с применением динамических объемных методов)

[3] ISO 6349 — Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Permeation method (ИСО 6349:1979. Анализ газов. Приготовление поверочных газовых смесей. Проникающий метод)[1)]

[4] ISO 17734-1:2006 — Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry — Part 1: Isocyanates using dibutylamine derivatives (ИСО 17734-1, Анализ азоторганических соединений в воздухе методом жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. Часть 1. Определение изоцианатов по их дибутиламиновым производным)

[5] ISO/IEC Guide 98-3 — *Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement* (GUM:1995) [ИСО/МЭК, Неопределенность измерений. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерений (GUM:1995)]

[6] EN 482:2006 — *Workplace atmospheres – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents* (ЕН 482, Воздух рабочей зоны. Общие требования к характеристикам методик измерений содержания химических веществ)

[7] ASTM D6561 — *Standard test method for determination of aerosol monomeric and oligomeric hexamethylene diisocyanate (HDI) in air with (methoxy-2-phenyl-1) piperazine (MOPIP) in the workplace* (ASTM D6561 Стандартный метод испытаний для определения аэрозоля мономерного и олигомерного гексаметилендиизоцианата (HDI) в воздухе рабочей зоны с применением (метокси-2-фенил-1)пиперазина (МОФИП)

[8] ASTM D6562 — *Standard test method for determination of gaseous hexamethylene diisocyanate (HDI) in air with 9-(N-methylaminomethyl) anthracene method (MAMA) in the workplace* (ASTM D6562, Стандартный метод испытаний для определения газообразного гексаметилендиизоцианата (HDI) в воздухе рабочей зоны с применением 9-(N-метиламинметил)антрацена (MAMA)

[9] ASTM D5932 — *ASTM D5932, Standard test method for determination of 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI) and 2,6-toluene diisocyanate (2,6-TDI) in air [with 9-(N-methylaminomethyl) anthracene method] (MAMA) in the workplace* (ASTM D5932, Стандартный метод испытаний для определения 2,4-толуолдиизоцианата (2,4-TDI) и 2,6-толуолдиизоцианата (2,6-TDI) в воздухе рабочей зоны с применением 9-(N-метиламинметил)антрацена (MAMA)

[10] — England, E., Key-Schwartz, R., Lesage, J., Carlton, G., Streicher, R., Song, R. Comparison of sampling methods for monomer and polyisocyanates of 1,6-hexamethylene diisocyanate during spray finishing operations. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 2001, **16**, pp. 472-478

[11] — Lesage, J., Goyer, N., Desjardins, F., Vincent, J.-Y., Perrault, G. Workers' exposure to isocyanates. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1992, 53, pp. 146-153

[12] — Lesage, J., Stanley, J., Karoly, W.J., Lichtenberg, F.W. Airborne methylene diphenyl diisocyanate (MDI) concentrations associated with the application of polyurethane spray foam in residential construction. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2007, **4**, pp. 145-155

[13] — Tremblay, P. Validation and evaluation of analytical methods for 1,6-hexamethylene diisocyanate and its prepolymers (translated from French), Thesis for Master's degree, IRSST/UQAM, Montreal, 2001

[14] — Institut de Recherche en Santé et en Sécurité du Travail (IRSST). Method validation — Internal data, 1992

[15] — Institut de Recherche en Santé et en Sécurité du Travail (IRSST). Method validation — Internal data, 2006

[1)] Изъят.

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.30 Т58

Ключевые слова: воздух, зона рабочая, изоцианаты, взвешенные частицы, отбор проб, анализ, высокоэффективная жидкостная хроматография

Подписано в печать 01.04.2014. Формат 60x84 1/8.

Усл. печ. л. 3,26. Тираж 31 экз. Зак. 1110

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»,

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru