ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 17734-1— 2017

АНАЛИЗ АЗОТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОЗДУХЕ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Часть 1

Определение изоцианатов по их дибутиламиновым производным

(ISO 17734-1:2013, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (АО «НИЦ КД») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии 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 14 сентября 2017 г. № 1119-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 17734-1:2013 «Анализ азоторганических соединений в воздухе методом жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. Часть 1. Определение изоцианатов по их дибутиламиновым производным» (ISO 17734-1:2013 «Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry — Part 1: Isocyanates using dibutylamine derivatives», IDT).

Международный стандарт разработан Техническим комитетом ТС 146/SC 2.

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

5 ВЗАМЕН ГОСТ Р ИСО 17734-1—2009

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». 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 Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2017

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

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Основные положения . . . 2
4 Реактивы и материалы . . . 3
5 Приготовление стандартных растворов . . . 3
5.1 Стандартные соединения . . . 3
5.2 Ди-*н*-бутиламиновые производные изоцианатов . . . 4
5.3 ДБА-производные изоцианатов из технической смеси . . . 5
5.4 ДБА-производные изоцианатов, являющихся продуктами термической деструкции полиуретанов или полимеров на основе мочевины . . . 6
5.5 Стабильность . . . 6
6 Аппаратура . . . 6
6.1 Устройство отбора проб . . . 6
6.2 Расходомер . . . 7
6.3 Жидкостный хроматограф . . . 7
6.4 Ультразвуковая ванна . . . 8
6.5 Испаритель . . . 8
7 Отбор проб воздуха . . . 9
7.1 Подготовка к отбору проб в условиях лаборатории . . . 9
7.2 Подготовка к отбору проб в условиях применения . . . 9
7.3 Отбор проб воздуха . . . 9
7.4 Холостые пробы . . . 11
7.5 Исходные материалы . . . 11
7.6 Транспортирование проб . . . 11
8 Подготовка проб в лаборатории . . . 11
8.1 Серия проб . . . 11
8.2 Процедура обработки проб . . . 11
9 Настройка приборов . . . 12
9.1 Программа для высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием масс-спектрометра . . . 12
9.2 Программа для высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием хемилюминесцентного азотного детектора . . . 12
9.3 Масс-спектрометр . . . 12
10 Обработка данных . . . 13
10.1 Идентификация . . . 13
10.2 Градуировочные кривые . . . 13
10.3 Количественное определение . . . 13
11 Мешающие вещества . . . 13
12 Определение рабочих характеристик . . . 13
12.1 Основные положения . . . 13
12.2 Соответствующие вклады в неопределенность и критерии . . . 13
12.3 Оценка метрологических характеристик в соответствии с подходом, приведенным в [18] . . . 14
Приложение А (справочное) Метрологические характеристики . . . 20
Приложение В (справочное) Примеры . . . 22
Приложение С (справочное) Доступные коммерческие продукты . . . 25
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам . . . 26
Библиография . . . 27

Введение

Изоцианаты используют в промышленности уже более 50 лет. Они являются важными химическими соединениями, находящими широкое применение в химической промышленности, главным образом в производстве полиуретанов (ПУ). Несмотря на предпринимаемые меры контроля предельных воздействий, в некоторых промышленных секторах последствия воздействия изоцианатов на здоровье людей могут быть неблагоприятными и выражаться в форме астмы, контактных дерматитов и аллергической пневмонии.

Аналитический метод определения изоцианатов в воздухе рабочей зоны должен обладать достаточной чувствительностью из-за их сильно раздражающих и сенсибилизирующих свойств. Во многих странах установлены низкие предельно допустимые уровни профессионального воздействия[1)], однако в большинстве случаев необходимо определять содержание значительно ниже этих уровней (< 1/100). Изоцианаты являются высоко реакционноспособными и поэтому не могут быть проанализированы напрямую. Для предотвращения реакций с мешающими веществами при отборе проб необходимо применить реакцию дериватизации (получение производных) изоцианатов. В промышленности используют сотни различных изоцианатов, но гораздо большее их число образуется при термической деструкции ПУ. Поэтому для получения точных результатов метод анализа должен быть высокоселективным.

Определение изоцианатов в воздухе рабочей зоны с использованием ди-*н*-бутиламина (ДБА) в качестве реагента с последующим анализом методом жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ЖХ-МС) оказалось достаточно надежным. Разработка нового метода была предпринята в связи с появлением трудностей при отборе проб на содержание изоцианатов в сложных газовых средах (например, при анализе продуктов термической деструкции ПУ, [1], [2], [3]) при использовании старых методов. Было обнаружено, что скорость реакции ДБА с изоцианатами высокая, при этом можно использовать высокие концентрации для обеспечения мгновенного протекания реакции и для того, чтобы избежать проблем с мешающими веществами [4], [5]. Использование импинджера с раствором реактива с последовательно подсоединенным фильтром позволяет эффективно улавливать и переводить изоцианаты в производные в газообразном состоянии и в виде твердых частиц [5]. Использование ЖХ-МС/МС метода анализа ди-*н*-бутиламиновых производных (ДБА-производных) изоцианатов обеспечивает высокоселективное и прецизионное определение изоцианатов до 10^{-6} при определении допустимого уровня профессионального воздействия [7].

Отбор проб без использования растворителя может быть осуществлен с использованием трубки со вставленным в нее фильтром из стекловолокна, пропитанным ДБА, следом за которым размещен еще один пропитанный ДБА фильтр. Для пропитки используют раствор, содержащий ДБА и кислоту, при этом образуется ионная пара, за счет чего понижается летучесть ДБА. В результате ДБА остается на фильтре даже спустя 8 ч после отбора пробы [8].

Мономерные изоцианаты, образующиеся в процессе термической деструкции полимеров [обычно полиуретанов и фенолформальдегидкарбамидных (ФФК) сополимеров], такие как изоциановая кислота и метилизоцианат, также могут быть определены методом, приведенным в [6], [7], [8], [9], [10]. Летучие ДБА-производные могут быть определены методом газовой хроматографии ГХ-МС [9]. Использование метода с применением ДБА и получение производных по реакции с этилхлорформиатом позволяют одновременно определять амины, аминоизоцианаты и изоцианаты в соответствии с ИСО 17734-2.

Для количественного определения необходимы стандартные соединения, но они имеются только для небольшого числа мономерных изоцианатов. Большинство изоцианатов, используемых в промышленности при производстве ПУ, могут быть получены только в виде технических смесей. Многие изоцианаты, образующиеся в процессе термической деструкции ПУ, недоступны для выделения и их сложно синтезировать. В настоящем стандарте установлен метод количественного определения изоцианатов в контрольных растворах с использованием чувствительного к азоту термоионного детектора. Было показано, что применение этого метода вместе с МС исследованием значительно облегчает процесс приготовления стандартных растворов [10], [11], [12].

Для количественного определения изоцианатов в сложных смесях необходимо применять МС-детектирование, как наилучший метод обнаружения, которое обеспечивает единственную возможность идентификации неизвестных соединений. Этот метод позволяет оценить новые области, для которых воздействие изоцианатов было неизвестно, и идентифицировать новые виды изоцианатов в воздухе рабочей зоны [6]—[12].

[1)] Допустимым уровням профессионального воздействия в Российской Федерации соответствуют предельно допустимые концентрации (ПДК). Прим. ТК 457 «Качество воздуха».

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

АНАЛИЗ АЗОТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОЗДУХЕ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Часть 1

Определение изоцианатов по их дибутиламиновым производным

Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry. Part 1. Isocyanates using dibutylamine derivatives

Дата введения — 2018—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает общие положения по отбору и анализу проб на содержание изоцианатов, присутствующих в воздухе рабочей зоны. Если предполагают, что может произойти выделение изоцианатов [например, при термической деструкции в производстве полиуретанов (ПУ)], то кроме аминов и аминоизоцианатов рекомендуется дополнительно определять амины и аминоизоцианаты с использованием ди-*н*-бутиламиновых производных (ДБА) и этилхлорформиата в качестве реагентов (ИСО 17734-2).

Метод применяют для определения широкого спектра разнообразных изоцианатов в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц. Типичные монофункциональные изоцианаты, которые могут быть определены с использованием этой методики, — изоциановая кислота (ИЦК), метилизоцианат (МИЦ), этилизоцианат (ЭИЦ), пропилизоцианат (ПИЦ), бутилизоцианат (БИЦ) и фенилизоцианат (ФИЦ). К типичным определяемым мономерным диизоцианатам относятся 1,6-гексаметилен диизоцианат (ГДИ), 2,4- и 2,6-толуол диизоцианат (ТДИ), 4,4′-дифенилметан диизоцианат (МДИ), 1,5-нафтил диизоцианат (НДИ), изофорон диизоцианат (ИФДИ) и 4,4′-дициклогексилметан диизоцианат (ГМДИ). Могут быть также определены многофункциональные изоцианаты — олигомеры полимерных МДИ, биуретовые, изоцианоуратные, аллофанатные аддукты и форполимерные формы изоцианатов.

Предел обнаружения для алифатических изоцианатов составляет около 5 нмоль на пробу, для ароматических — 0,22 нмоль на пробу. При объеме пробы воздуха 15 дм^3 для ГДИ и ТДИ эти величины составляют 0,6 нг/м^3 и 0,02 нг/м^3 соответственно.

При объеме пробы воздуха 5 дм^3 диапазон измерений настоящим методом составляет приблизительно от 0,001 мкг/м^3 до 200 мг/м^3 для ТДИ.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

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 [Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений]

ISO 16200-1:2001, Workplace air quality. Sampling and analysis of volatile organic compounds by solvent desorption/gas chromatography. Part 1: Pumped sampling method (Качество воздуха рабочей зоны. Отбор проб летучих органических соединений с последующей десорбцией растворителем и газохроматографическим анализом. Часть 1. Отбор проб методом прокачки)

Издание официальное

3 Основные положения

Пробы отбирают путем пропускания известного объема воздуха через миниатюрный импинджер, за которым расположен фильтр. Используют импинджер с 10 см^3 раствора ДБА в толуоле с концентрацией 0,01 моль/дм^3 и фильтр из стекловолокна без держателя.

Отбор проб без использования растворителя осуществляют путем пропускания воздуха через трубку со вставленным в нее свернутым фильтром из стекловолокна, пропитанным ДБА, с идущим за ним пропитанным фильтром. Для пропитки используют раствор, содержащий ДБА и уксусную кислоту; за счет образования ионной пары понижается летучесть ДБА и обеспечивается возможность проведения долговременного отбора проб.

После отбора проб к растворам проб добавляют дейтерированные ДБА-производные изоцианата (используемые в качестве внутреннего стандарта). Избыток реактива и растворителя выпаривают, а пробы растворяют в ацетонитриле. Пробы анализируют методом ЖХ с обращенной фазой и масс-спектрометрического детектора с электроспреем (ЭСП-МС) в режиме регистрации положительно заряженных ионов. Количественное определение проводят путем регистрации избранных ионов (см. рисунок 1).

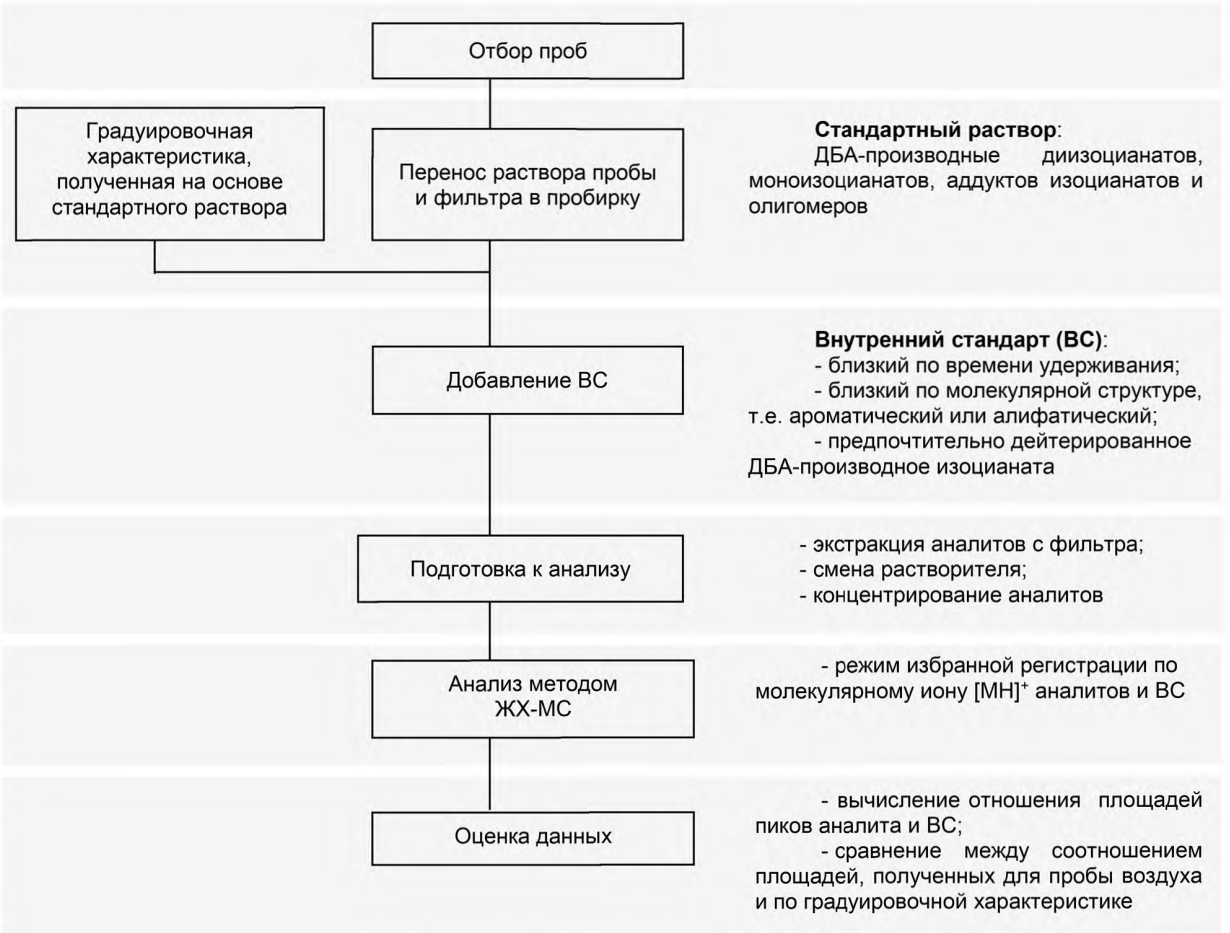


Рисунок 1 — Описание основных принципов методики

Количественное определение и качественные оценки могут быть выполнены методами ЖХ в сочетании с МС или ЖХ-МС/МС по различным методикам. Для определения высоких концентраций изоцианатов используют хемилюминесцентный детектор (ЖХ-ХЛД) или, в случае ароматических изоцианатов, — ультрафиолетовый детектор (ЖХ-УФД).

Количественный анализ образцов сравнения может быть получен с помощью ЖХ-ХЛД. Для определения летучих соединений также может быть использован газохроматографический термоионный детектор (ТИД).

4 Реактивы и материалы

4.1 Реагент ДБА

Серийно выпускаемый ди-*н*-бутиламин, ч. д. а.

4.2 Растворители

Растворитель для реагента, обычно толуол, и другие растворители, такие как ацетонитрил, изооктан и метанол, должны быть класса чистый для жидкостной хроматографии.

4.3 Муравьиная кислота

Используют концентрированную муравьиную кислоту (ч. д. а).

4.4 Уксусная кислота

Используют концентрированную уксусную кислоту (ч. д. а).

4.5 Серная кислота

Используют серную кислоту концентрацией 5 ммоль. Для этого в 1000 $см^3$ воды добавляют 0,27 $см^3$ концентрированной серной кислоты (98 %).

4.6 Раствор реагента

В мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ растворяют 1,69 $см^3$ ДБА в толуоле и доводят объем раствора до метки. Раствор является стабильным, поэтому при хранении не обязательно принимать специальные меры.

4.7 Раствор реагента для отбора проб без растворителя

4.7.1 Раствор ДБА 1 с концентрацией 0,74 моль/$дм^3$

Смешивают 80 $см^3$ метанола и 12,5 $см^3$ ДБА в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$. Затем при помешивании постепенно добавляют в колбу 4,16 $см^3$ уксусной кислоты. Затем объем раствора доводят до метки метаном.

4.7.2 Раствор ДБА 2 с концентрацией 1,5 моль/$дм^3$

Смешивают 60 $см^3$ метанола и 25 $см^3$ ДБА в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$. Затем при помешивании постепенно добавляют в колбу 8,32 $см^3$ уксусной кислоты. Затем объем раствора доводят до метки метаном.

4.8 Подвижные фазы для высокоэффективной жидкостной хроматографии

4.8.1 Жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

Слабая подвижная фаза (подвижная фаза А) представляет собой смесь воды/ацетонитрила (с объемным отношением 95/5) и 0,05 % муравьиной кислоты. Сильная подвижная фаза (подвижная фаза В) представляет собой смесь воды/ацетонитрила (с объемным отношением 5/95) и 0,05 % муравьиной кислоты. Перед использованием подвижные фазы дегазируют.

4.8.2 Жидкостная хроматография с использованием хемилюминесцентного азотного детектора

Слабая подвижная фаза (подвижная фаза С) представляет собой смесь воды/метанола (с объемным отношением 95/5) и 0,05 % муравьиной кислоты. Сильная подвижная фаза (подвижная фаза D) представляет собой смесь воды/метанола (с объемным отношением 5/95) и 0,05 % муравьиной кислоты. Перед использованием подвижные фазы дегазируют.

5 Приготовление стандартных растворов

5.1 Стандартные соединения

Стандартные соединения необходимы для определения производных изоцианатов ЖХ-МС методом. Для серийно выпускаемых изоцианатов ДБА-производные легко приготовить путем прямой дериватизации по реакции с ДБА. ДБА-производные изоцианатов, которые не имеются в продаже, могут быть приготовлены на основе исходных сыпучих веществ, используемых при производстве полиуретанов (ПУ), или на основе продуктов термической деструкции ПУ или карбамидных сополимеров, используе-

мых в рабочей зоне. В качестве альтернативы могут быть использованы стандартные растворы, доступные коммерчески (см. приложение С).

5.2 Ди-*н*-бутиламиновые производные изоцианатов

5.2.1 Приготовление ДБА-производных изоцианатов из серийно выпускаемых изоцианатов

Многие часто используемые изоцианаты, такие как ГДИ, 2,4- и 2,6-ТДИ, 4,4′-МДИ, 4,4′-ГМДИ, 1,5-НДИ, ИФДИ, ФИЦ, МИЦ, ЭИЦ, ПИЦ и БИЦ, выпускаются серийно фирмами, поставляющими лабораторные реактивы. Такие изоцианаты имеют различную чистоту, некоторые содержат изомеры.

Стандартные растворы приготавливают путем введения точно взвешенных количеств или определенных объемов (приблизительно 0,1 ммоль) изоцианатов в 100 см^3 изооктана. Далее 1 см^3 полученного раствора добавляют к 100 см^3 раствора ДБА в толуоле с концентрацией 0,01 моль/дм^3 (приблизительно 0,01 мкмоль/см^3 ДБА-производного).

Процедура для синтеза производных следующая:

- растворяют аликвоту, соответствующую 6 ммоль изоцианата, в 2 см^3 изооктана;
- растворяют аликвоту, соответствующую 60 ммоль ДБА, в 20 см^3 изооктана;
- добавляют раствор изоцианата к раствору ДБА по капле при непрерывном перемешивании;
- выпаривают полученную реакционную смесь до сухого остатка в роторном испарителе;
- сушат остаток под вакуумом для удаления избытка ДБА.

Также можно приготовить ДБА-производные изоцианатов путем улавливания продуктов термической деструкции соответствующих эфиров карбаминовой кислоты в импинджерной колбе, содержащей раствор ДБА (см. 5.2.3.3).

5.2.2 Приготовление ДБА-производных ИЦК и МИЦ

При термическом разложении мочевины образуется изоциановая кислота (ИЦК).

Нагревают некоторое количество мочевины (20 мг) до приблизительно 300 °С в стеклянной пробирке. Улавливают продукты разложения в импинджерной колбе, содержащей раствор ДБА в толуоле (0,5 моль/дм^3). Смывают раствор толуола, содержащий ДБА-производные ИЦК водой, после чего органическую фракцию выпаривают в вакуумной центрифуге, а остаток растворяют в метаноле. Определяют качественный и количественный состав раствора в соответствии с 5.2.4.

Аналогичную методику можно применять для приготовления ДБА-производных МИЦ путем улавливания продуктов термического разложения 1,3-диметил-мочевины.

5.2.3 Приготовление ДБА-производных дейтерированных изоцианатов

5.2.3.1 Внутренние стандарты

Для точного количественного определения при применении метода ЖХ-МС важно использовать соответствующие внутренние стандарты не только для компенсации возможных отклонений в процедуре подготовки, но также для компенсации флуктуации выходного сигнала масс-спектрометра. В идеальном случае каждый аналит должен иметь дейтерированный аналог. Для определения ДБА-производных изоцианатов в качестве внутренних стандартов можно использовать ДБА-производные дейтерированных изоцианатов или d_9- и d_{18}-ДБА-производные изоцианатов.

На качество количественного определения влияет число замещенных на дейтерий атомов водорода внутреннего стандарта (меньшее число атомов дейтерия в молекуле позволяет получить более высокую прецизионность). Проведение структурной идентификации с использованием массовой спектрометрии и тандемной массовой спектрометрии имеет преимущества в том случае, когда атомы водорода замещены на атомы дейтерия в изоцианате, а не в ДБА. Тогда можно различать меченые и немеченые фрагменты, которые происходят от самого изоцианата. Поэтому идеальными внутренними стандартами являются ДБА-производные дейтерированных изоцианатов. Однако их приготовление очень трудоемко, и они имеются в наличии только для небольшого числа изоцианатов.

Легко приготовить d_9- и d_{18}-ДБА-производные изоцианатов, а любой изоцианат технической смеси или изоцианат, являющийся продуктом термического разложения, может быть переведен в производное и использован в качестве внутреннего стандарта.

5.2.3.2 d_9-ДБА- и d_{18}-ДБА-производные дейтерированных изоцианатов

Растворяют аликвоту, содержащую 10 ммоль соответствующего дейтерированного амина, в 20 см^3 толуола. После этого добавляют 150 мм^3 пиридина и 40 см^3 раствора NaOH (концентрация 5 моль/дм^3). Затем по капле добавляют 1,5 см^3 этилхлорформиата при непрерывном помешивании. По истечении 10 мин отделяют толуоловую фракцию и выпаривают растворитель.

Помещают остаток, содержащий образовавшийся аминокарбаминовый эфир (10 мм^3), в стеклянную пробирку. Нагревают пробирку приблизительно до 300 °С. Подсоединив пробирку к импинджерной

колбе, содержащей раствор ДБА с концентрацией 0,5 моль/дм^3 в толуоле, улавливают образовавшийся дейтерированный изоцианат в виде ДБА-производного. Выпаривают растворитель и растворяют остаток в метаноле для получения соответствующей концентрации. Получают характеристики раствора в соответствии с 5.2.4.

5.2.3.3 d_9- и d_{18}-ДБА-производные изоцианатов

Приготавливают d_9- и d_{18}-ДБА-производные изоцианатов, растворяя точно взвешенные количества изоцианатов в 10 см^3 толуола для получения раствора d_9-ДБА или d_{18}-ДБА в толуоле с концентрацией 0,1 моль/дм^3.

Приготавливают дейтерированные производные ИЦК и МИЦ, поместив некоторое количество (20 мг) мочевины (для ИЦК) и 1,3-диметилмочевины (для МИЦ) в стеклянную пробирку. Нагревают пробирку до приблизительно 300 °С и улавливают образовавшиеся ИЦК и МИЦ в импинджерных колбах с раствором d_9-ДБА или d_{18}-ДБА с концентрацией 0,1 моль/дм^3 в толуоле. Выпаривают растворы d_9-ДБА- или d_{18}-ДБА-производных изоцианатов до сухого остатка и растворяют остатки в метаноле. Получают характеристики раствора в соответствии с 5.2.4.

5.2.4 Качественный и количественный анализ растворов

Растворы разбавляют метанолом до соответствующих концентраций и проводят качественный анализ методом ЖХ-МС и количественный анализ, применяя ЖХ-ХЛД. Метод является специфичным по отношению к азоту, и любое азотсодержащее соединение может быть использовано в качестве внутреннего стандарта, например кофеин. Подобный метод для других аналитических задач приведен в рамках различных областей применений [13], [14], [15]. Количественно летучие ДБА-производные изоцианатов могут быть также определены с использованием ГХ-ТСД.

5.3 ДБА-производные изоцианатов из технической смеси

5.3.1 Приготовление растворов ДБА-производных изоцианатов

Технические изоцианаты, используемые в промышленности, обычно серийно выпускаются в виде смесей, таких как олигомеры полимерных МДИ, биурет-, изоцианоурат- и алофанатных аддуктов и форполимерных форм изоцианатов. Эти изоцианаты, как правило, являются многофункциональными.

Если сопроводительные документы имеются и они корректно составлены, то для изоцианатов технического сорта стандартные растворы могут быть приготовлены способом, описанным в 5.2.1, путем добавления известного количества изоцианата к раствору ДБА в толуоле. Если качество данных по составу и содержанию различных изоцианатов вызывает сомнение или они отсутствуют, то должен быть проведен качественный и количественный анализ технической смеси изоцианатов и должен быть охарактеризован изоцианатный продукт.

Методика приготовления стандартных растворов изоцианатов технического сорта следующая:

- добавляют 10 мг изоцианатного продукта в виалу вместимостью 10 см^3 с раствором ДБА концентрацией 0,5 моль/дм^3;
- воздействуют на раствор ультразвуком и после этого выпаривают его до сухого остатка, который затем растворяют в метаноле;
- разбавляют раствор метанолом для получения соответствующих концентраций;
- получают характеристики раствора в соответствии с 5.3.2.

5.3.2 Качественный и количественный анализ

Если известно, какие изоцианаты входят в состав изоцианатного продукта или имеются в наличии стандартные соединения, то стандартные растворы приготавливают в соответствии с 5.2.1.

Если не известно, какие изоцианаты входят в состав изоцианатного продукта, то проводят качественный анализ на основе хроматограмм дериватизованного изоцианатного продукта, полученных в режиме полного сканирования по масс-спектру. Полученные данные по составу продукта вместе с данными, полученными с применением ЖХ-ХЛД, позволяют вычислить концентрации различных компонентов в растворе. Проанализированный раствор пробы изоцианатного продукта используют в качестве градуировочного раствора для ЖХ-МС.

При определении форполимерных форм изоцианатов или изоцианатных комплексов количественное определение каждого индивидуального изоцианата методом ЖХ-МС может быть затруднено, однако один или несколько компонентов могут быть использованы в качестве основных соединений. Общее содержание изоцианатных групп (ОСИЦ) в продукте может быть найдено путем титрования ДБА [16] и могут быть приготовлены стандартные растворы (путем разбавления). Концентрацию изоцианатов в пробе воздуха оценивают на основе сравнения площадей пиков. Это может быть осуществлено в том случае, если в состав изоцианатного продукта входят те же изоцианаты, которые присутствуют в воздухе. Полученный результат представляет собой общее содержание изоцианатов в воздухе. При этом

пределы обнаружения увеличиваются пропорционально на коэффициент отношения общего содержания изоцианатов к предполагаемому содержанию основного изоцианата. Тем не менее, в большинстве случаев можно определить уровень содержания ниже 1/10 предельно допустимой концентрации.

5.4 ДБА-производные изоцианатов, являющихся продуктами термической деструкции полиуретанов или полимеров на основе мочевины

5.4.1 Приготовление

При термической деструкции, например ПУ или полимеров на основе мочевины, образуются изоцианаты, которые не выпускают серийно. ПУ или полимеры на основе мочевины могут быть разрушены при соответствующей температуре. Выделяемые при разложении продукты улавливают в импинджерной колбе (с подсоединенным последовательно фильтром) с раствором ДБА концентрацией 0,5 моль/дм^3. Растворы выпаривают до сухого остатка, а остатки растворяют в метаноле.

5.4.2 Качественный и количественный анализ

Качественный анализ проводят методом ЖХ-МС. Полученные структурные данные вместе с данными, полученными с применением ЖХ-ХЛД, позволяют вычислить массовые концентрации различных компонентов раствора. Разбавленный раствор пробы с известными характеристиками используют в качестве градуировочного стандарта для ЖХ-МС.

5.5 Стабильность

Растворы ДБА-производных изоцианатов (МДИ, 2,4- и 2,6-ТДИ, ГДИ, ИФДИ, ФИЦ, БИЦ, ПИЦ, ЭИЦ, МИЦ и ИЦК) в толуоле, ацетонитриле и метаноле остаются стабильными в течение 6 мес хранения при температуре 8 °С. ДБА-производное НДИ имеет ограниченную стабильность, поэтому необходимо готовить и определять его количественный состав перед каждым использованием в качестве градуировочного раствора.

6 Аппаратура

6.1 Устройство отбора проб

В качестве устройства для отбора проб можно использовать любой импинджер (6.1.3), соединенный последовательно с фильтром (6.1.1) и насосом для отбора проб (6.1.5) через устройство для улавливания пара (6.1.7), или пробоотборник без растворителя (6.1.4), соединенный с насосом (6.1.5).

6.1.1 Фильтр

Используют фильтр из стекловолокна диаметром 13 мм (без связующего вещества) с размером пор 0,3 мкм.

6.1.2 Фильтродержатель

Используют фильтродержатель, изготовленный из полипропилена, диаметром 13 мм с наконечником Люэра.

6.1.3 Миниатюрный импинджер

Миниатюрный импинджер состоит из емкости и конусообразной входной трубки. Соединяют две его части таким образом, чтобы расстояние между входным отверстием и дном приемника импинджера составляло от 1 до 2 мм. Держатель фильтра присоединяют к выходному отверстию импинджера при помощи импинджера с наконечником Люэра. В качестве альтернативы держатель фильтра присоединяют к выходному отверстию импинджера гибкими трубками.

6.1.4 Устройство отбора проб без растворителя

Вырезают фильтры двух типов из листа стекловолокна типа MG 160 с размером пор 0,3 мкм:

- прямоугольный фильтр размером 2,5 × 5,7 см;
- прямоугольный фильтр размером 1,4 × 5,7 см;
- круглый фильтр диаметром 13 мм.

При подготовке устройства для отбора проб различные фильтры вставляют в трубки и фильтродержатель непропитанными. Внутренняя часть трубки выровнена в одну линию с фильтром *1* (2,5 см × 5,7 см) таким образом, чтобы закрывались внутренние стенки трубки. Фильтр *2* (1,4 см × 5,7 см) сгибают в форме «*V*» и также помещают в трубку для повышения эффективности улавливания, увеличивая число каналов в трубке.

Далее фильтры в высушенном пробоотборнике по каплям пропитывают 1,5 см^3 1,4-молярного раствора ДБА-уксусной кислоты в метаноле. После пропитывания трубку сушат путем продувания азота до испарения метанола.

Фильтры со скругленным концом (диаметром 13 мм) пропитывают 100 мм^3 0,7-молярного раствора ДБА-уксусной кислоты и высушивают азотом в открытых кассетах. Когда растворитель полностью испарится, конец фильтра вставляют в сепаратор. Затем наполненный пробоотборник изолируют с обоих концов. Пропитывание и высушивание фильтров выполняют в камере с азотом, чтобы избежать загрязнения.

В качестве альтернативы можно использовать коммерчески доступный пробоотборник (см. приложение С).

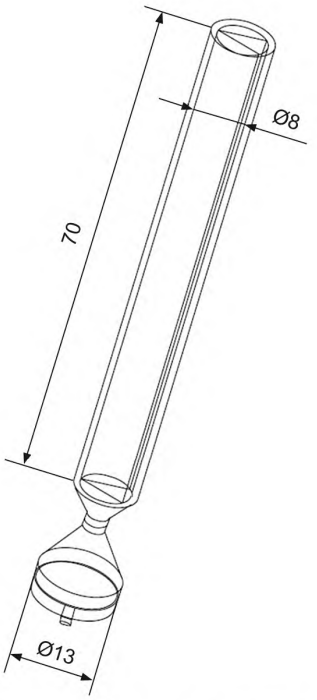


Рисунок 2 — Схема устройства отбора проб без растворителя

6.1.5 Насос для отбора проб, соответствующий требованиям [21], способный к поддержанию расхода 1 дм^3/мин для отбора проб с использованием импинджера и фильтра и расхода 0,2 дм^3/мин для отбора проб без растворителя в течение отбора проб.

6.1.6 Трубки

Используют резиновые трубки подходящей длины и соответствующего диаметра, обеспечивающие герметичное подсоединение к насосу и к выходному отверстию устройства отбора проб.

6.1.7 Ловушка для пара

Используют ловушку (внутренним диаметром 17 мм и длиной 140 мм), заполненную активированным углем (со средним размером частиц не более 3 мм), размещенную между устройством для отбора проб (импинджером и фильтром) и насосом для отбора проб. Это необходимо для предохранения насоса от паров толуола. Активированный уголь в ловушке для пара необходимо часто заменять и перерабатывать в зависимости от времени отбора проб.

6.2 Расходомер

Используют портативный расходомер, обеспечивающий измерение соответствующего расхода с приемлемой погрешностью.

6.3 Жидкостный хроматограф

Для повышения чувствительности метода, сокращения времени технического обслуживания масс-спектрометра и сведения к минимуму расхода подвижной фазы используют жидкостный микрохроматограф. Описание используемого жидкостного микрохроматографа приведено ниже. При необходимости данный прибор может быть заменен на обычный жидкостный хроматограф.

6.3.1 Автоматический пробоотборник

6.3.1.1 ЖХ-МС

Фокусировку пробы в колонке осуществляют с помощью петель с частичным заполнением (обычно общей вместимостью 10 мм^3) путем дозирования 2 мм^3 анализируемого раствора в промежутках между впрыскиванием (4 + 4) мм^3 смеси вода/метанол/ацетонитрил с объемным отношением компонентов 50/20/30. Могут быть использованы любые автоматические дозирующие устройства, выпускаемые серийно, обеспечивающие впрыскивание раствора с частичным заполнением петли и впрыскивание пробы с приемлемой точностью и прецизионностью.

6.3.1.2 ЖХ-ХЛД

Фокусировку пробы в колонке осуществляют с помощью петель с частичным заполнением (обычно общей вместимостью 10 мм^3) путем дозирования 2 мм^3 анализируемого раствора в промежутках между впрыскиванием 4 + 4 мм^3 смеси метанол/вода с объемным отношением компонентов 50/50. Могут быть использованы любые автоматические дозирующие устройства, выпускаемые серийно, обеспечивающие впрыскивание раствора с частичным заполнением петли и впрыскивание пробы с приемлемой погрешностью и прецизионностью.

6.3.2 Система насосов (ЖХ-МС и ЖХ-ХЛД)

Используют насос для ВЭЖХ, обеспечивающий градиентное элюирование с расходом 100 мм^3/мин.

6.3.3 Аналитическая колонка (ЖХ-МС и ЖХ-ХЛД)

Используют колонку для ВЭЖХ, обеспечивающую разделение различных производных изоцианатов.

Пример — Подходящей колонкой является РерМар® C_{18}[2] (размером 50 × 1,0 мм и частицами наполнителя размером 3 мкм).

6.3.4 Капиллярные трубки

Используют короткие (не более 40 см) трубки с небольшим внутренним диаметром (обычно не более 0,1 мм).

6.3.5 Детекторы

6.3.5.1 Масс-спектрометр для жидкостного хроматографа

Любой современный МС, оборудованный надежной и стабильно работающей системой управления электроспреем, будет иметь необходимую производительность. Детектирование с помощью МС осуществляют посредством регистрации положительно заряженных ионов при ионизации в условиях атмосферного давления. Для количественного определения проводят регистрацию избранных ионов. Полные спектры для идентификации неизвестных изоцианатов получают в режиме непрерывного сканирования (обычно в диапазоне от 50 до 1500 а. е. м.). При желании может быть использован УФД, установленный перед МС. УФД должен быть снабжен проточной микрокюветой (обычно вместимостью 0,3 мм^3) для минимизации уширения пиков.

6.3.5.2 Хемилюминесцентный детектор для жидкостного хроматографа

Используют детектор, характеризующийся чувствительностью по отношению к связанному азоту.

6.4 Ультразвуковая ванна

Обработка проб ультразвуком необходима для того, чтобы убедиться, что ДБА-производные изоцианатов растворились в растворе для экстракции и что проба после испарения должным образом растворилась в растворителе.

6.5 Испаритель

Необходимо использовать оборудование для испарения растворителя, предпочтительно вакуумную центрифугу. Процедуру испарения следует проводить аккуратно, поскольку существует риск, что при интенсивном испарении большинство ДБА-производных изоцианатов может улетучиться.

6.6 Стеклянная посуда, стеклянные пробирки и мерные колбы (мерные колбы должны соответствовать ИСО 1042).

---

[2] Пример серийно выпускаемой продукции. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой данной продукции со стороны ИСО.

7 Отбор проб воздуха

7.1 Подготовка к отбору проб в условиях лаборатории

7.1.1 Очистка оборудования для отбора проб

Импинджеры разбирают на части и помещают в раствор щелочного моющего средства минимум на 2 ч. Верхнюю часть промывают раствором щелочного моющего средства, затем чистой водой и окончательно деионизированной водой. При закупорке насадки ее помещают в ультразвуковую ванну, а затем продолжают очистку. Нижнюю часть очищают в лабораторной посудомоечной машине. Обе части сушат в сушильном шкафу.

Кассеты фильтров и прокладки погружают в стеклянный лабораторный стакан с этанолом, обрабатывают ультразвуком в течение по крайней мере 15 мин, промывают деионизированной водой и сушат в сушильном шкафу.

7.1.2 Приготовление раствора реагента и пробирок с раствором для экстракции

Подготавливают пробирки с раствором реагента для импинджеров, содержащие 10 $см^3$ раствора ДБА концентрацией 0,01 моль/$дм^3$. Если изоцианаты в газообразном и в твердом состоянии улавливают раздельно, то подготавливают пробирки с раствором для экстракции фильтров, содержащие 10 $см^3$ раствора ДБА концентрацией 0,01 моль/$дм^3$.

7.2 Подготовка к отбору проб в условиях применения

Собирают систему отбора проб, присоединяя к выходу импинджера кассету с фильтрами из стекловолокна. Переносят раствор реагента в импинджер.

Насосы с подключенной системой отбора проб, содержащей импинджер с фильтром, калибруют с помощью портативного расходомера. На время калибровки заполняют импинджер раствором реагента соответствующего объема. Расход при отборе проб должен составлять 1 $дм^3$/мин.

7.3 Отбор проб воздуха

7.3.1 Отбор проб

Для соотнесения результатов измерений с предельно допустимыми уровнями профессионального воздействия пробы отбирают в зоне дыхания работника. Для определения риска для работника быть подвергнутым воздействию изоцианатов отбирают стационарные пробы на любом участке рабочего места, где возможно их выделение в воздух. Также важно учитывать процедуры, которые выполняют не часто, например техническое обслуживание или ремонт. Различия материалов и партий материалов являются факторами, которые также следует учитывать при отборе проб. Отбирают достаточное число проб, чтобы получить представительную оценку воздействия.

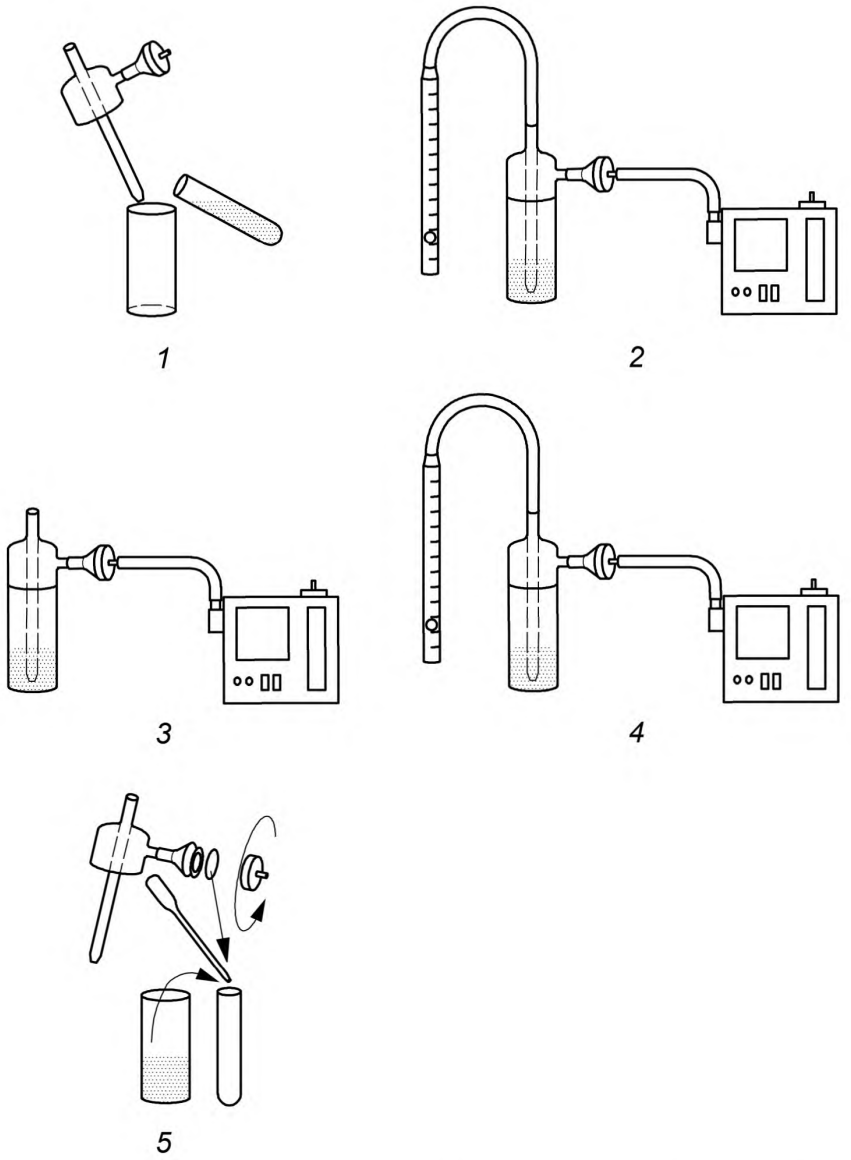
Для отбора фоновых проб и отбора в условиях опасного излучения можно применять стационарный отбор проб. Фоновые пробы обычно отбирают на уровне головы, принимая во внимание позиции рабочих, выполняющих рабочие задания. Пробы для обнаружения источников выбросов или для определения наихудших вариантов часто отбирают в точках, находящихся близко к процессу, и не обязательно представительных для определения воздействия на рабочих, но представительных для идентификации «горячих точек», в которых в течение рабочего процесса выделяются вредные вещества.

7.3.2 Отбор проб с использованием импинджера и фильтра

Устанавливают систему отбора проб, прикрепляя оборудование к одежде работника таким образом, чтобы входное отверстие находилось в зоне дыхания при персональном отборе проб или стационарно при отборе проб в конкретной зоне. Подсоединяют насос к системе отбора проб и размещают ловушку для паров с активированным углем на линии между насосом и системой отбора проб для защиты насоса от паров растворителя. Убеждаются в том, что оборудование не нарушает нормальный ход работы и что импинджер может удерживаться в вертикальном положении во время всего периода отбора проб.

При готовности к отбору проб включают насос. Записывают время начала отбора проб. По окончании периода отбора проб измеряют расход и выключают насос. Ополаскивают импинджер 0,01-молярным раствором ДБА в толуоле. Переносят ополаскивающий раствор и раствор из импинджера в пробирку и, взяв фильтр из стекловолокна пинцетом, погружают его в пробирку с раствором пробы или в пробирку с раствором для экстракции. Если фильтр переносят в раствор для экстракции, то можно определить количество изоцианатов в твердом состоянии, проходящих через импинджер отдельно от изоцианатов в газообразном состоянии (т. е. частицы диаметром приблизительно от 0,01 до 1,5 $мм^3$), и крупных частиц (более 1,5 $мм^3$), уловленных в импинджере.

Схема процедуры отбора проб приведена на рисунке 3. Вычисляют объем воздуха, пропущенного через устройство отбора проб, учитывая время отбора проб и среднее значение расхода во время отбора проб. Общее время отбора проб ограничено (приблизительно 30 мин), если только во время отбора проб в импинджер не добавляют раствор реагента.



1 — раствор для импинджера переносят в импинджерную колбу; *2* — измеряют расход и калибруют насос для отбора проб на расход 1 дм^3/мин; *3* — отбор пробы воздуха; *4* — измеряют расход; *5* — раствор для импинджера и ополаскивающий раствор переносят в пробирку. Фильтр переносят в эту пробирку или в другую пробирку с раствором для экстракции

Рисунок 3 — Схема процедуры отбора проб

Если отбор проб проводят более 30 мин или при температуре выше 25 °С, то необходимо проследить, чтобы раствор для отбора проб не испарился. Если это произошло, то следует добавить новую порцию раствора. В колбу импинджера достаточно добавить 0,01 М раствор ДБА в толуоле.

7.3.3 Отбор проб без использования растворителя

Снимают заглушки с обоих концов трубки устройства отбора проб непосредственно перед отбором воздуха. Подсоединяют насос для отбора проб к выходному отверстию фильтродержателя, при этом ловушку с активированным углем для защиты от паров размещают между устройством отбора проб и насосом. Перед отбором проб и по его окончании расход воздуха должен составлять 0,2 л/мин. После отбора проб отсоединяют устройство отбора проб от насоса и закрывают оба конца трубки полипропиленовыми заглушками. Экстракция в условиях применения не требуется. Длительный отбор проб (более 8 ч) может быть выполнен без потери характеристик отбора проб.

7.3.4 Подготовительные действия после отбора проб

Насосы должны быть откалиброваны до и после отбора проб для вычисления среднего потока (12.3.2.1).

7.4 Холостые пробы

В каждой серии проб должно быть соответствующее число, например 3, холостых проб, а именно холостых проб для условий применения и лабораторных холостых проб (n = 3). Холостые пробы для условий применения — это пробы, с которыми обращаются так же, как и с другими пробами на месте применения, за исключением самого процесса прокачивания воздуха. Лабораторные холостые пробы необходимы для идентификации загрязнения, если оно имело место в лаборатории или в условиях применения.

7.5 Исходные материалы

На каждом рабочем месте желательно отобрать пробы исходных материалов при подозрении, что они выделяют изоцианаты в процессе работы с ними. Если исходный материал представляет собой изоцианатный продукт, насыпной или жидкий, то он может быть использован для качественного определения изоцианатных групп в пробах воздуха. Эти продукты также можно применять для приготовления градуировочных растворов при количественном определении неизвестных изоцианатов (см. 5.2 и 5.3).

Если точно известно или есть подозрения, что материалы могут выделять изоцианаты, то для оценки воздействия проводят отбор проб и последующее испытание материалов в лаборатории. Испытание материалов может состоять в экстракции, нагревании или другой обработке материала, выполненных по возможности так же, как и в процессе рабочей операции.

7.6 Транспортирование проб

Пробирки с растворами проб ДБА в толуоле транспортируют в индивидуальных футлярах и предпочтительно в вертикальном положении. Пробирки с растворами проб должны быть размещены вдали от любых отобранных исходных материалов. Должны быть выполнены соответствующие требования для транспортирования вредных (опасных) материалов.

8 Подготовка проб в лаборатории

8.1 Серия проб

Каждая серия проб (обычно 50 проб) включает некоторое число холостых проб, полученных в условиях применения, две холостые пробы реактивов, две холостые пробы внутренних стандартов и соответствующее число градуировочных растворов. Холостые пробы внутренних стандартов представляют собой растворы реагента из той же партии, что и раствор реагента, используемый для отбора проб, в которые в процессе подготовки был добавлен внутренний стандарт. Холостые пробы реактивов — это пробы чистого толуола, в которые в процессе подготовки не был добавлен внутренний стандарт.

8.2 Процедура обработки проб

8.2.1 Общие положения

Для приготовления градуировочных растворов в аликвоты растворов ДБА в толуоле с концентрацией 0,01 моль/дм^3 и объемом 10 см^3 вводят соответствующее количество ДБА-производных изоцианатов для построения градуировочной кривой (обычно от пяти до семи градуировочных растворов в диапазоне от 0 мкг/на пробу до 0,5 мкг/на пробу).

При приемке проб воздуха, отобранных в условиях применения, внутренние стандарты (дейтерированные производные изоцианатов) добавляют в пробы воздуха, в стандартные растворы, в холостые пробы для условий применения и в холостые пробы внутренних стандартов. Помещают пробы в ультразвуковую ванну на 15 мин. Если в растворах находятся фильтры, то пробы помещают в центрифугу на 10 мин (3000 об/мин). Переносят пипеткой растворы пробы, полученные из фильтров, в новые пробирки.

Выпаривают растворитель из растворов проб и стандартных растворов. Растворяют остатки в 0,5 $см^3$ ацетонитрила и помещают их в ультразвуковую ванну на 15 мин.

8.2.2 Обработка проб, отобранных без использования растворителя

Чтобы извлечь ДБА-производное изоцианата из фильтров из стекловолокна, проводят двойную экстракцию органическим растворителем. Фильтры осторожно с использованием пинцета отделяют от сепаратора и наконечника. Их сворачивают и помещают в испытательные пробирки с винтовой пробкой. Далее приливают 3 $см^3$ 5 ммоль/$дм^3$ H_2SO_4, 3 $см^3$ метанола и 6 $см^3$ толуола. Также добавляют раствор внутреннего стандарта, содержащий маркированное дейтерием ДБА-производное изоцианата. Подготавливают в пробирках стандартные градуировочные растворы, содержащие те же растворы для экстракции и внутренние стандарты, что и пробы воздуха. Фильтр встряхивают в течение 5 мин, в ультразвуковой ванне обрабатывают ультразвуком в течение 10 мин и затем снова 20 мин встряхивают. После центрифугирования в течение 10 мин при 3000 об/мин раствор толуола отделяют в новую пробирку. К трубке, содержащей фильтр и смесь метанола и кислоты, добавляют 6 $см^3$ другого толуола и повторяют процедуру экстракции. Толуол отделяют и приливают к первой пробирке с толуолом; суммарный объем раствора толуола должен быть приблизительно равен 12 $см^3$. Удаляют растворитель и избыточные реагенты проб испарением. Растворяют остаток в 0,5 $см^3$ ацетонитрила и помещают в ультразвуковую ванну на 15 мин.

9 Настройка приборов

9.1 Программа для высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием масс-спектрометра

Для одновременного определения ДБА-производных моноизоцианатов и диизоцианатов может быть использована подвижная фаза при следующих условиях:

- расход: 100 $мм^3$/мин;
- 0—15 мин: линейный градиент от 50 % до 90 % подвижной фазы *B*;
- 15—20 мин: повторно приводят в равновесие при 50 % подвижной фазы *B*.

Если определяют одно или несколько производных, то хроматограмма может быть получена в режиме изократического элюирования или градиентного элюирования с подвижной фазой подходящего состава.

Если вместе с ДБА-производными мономеров определяют высокомолекулярные ДБА-производные (например, форполимеры, изоцианатные аддукты), то необходимо продолжать градиентное элюирование вплоть до 100 % подвижной фазы В и поддерживать 100 % фазы В для изократического элюирования.

9.2 Программа для высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием хемилюминесцентного азотного детектора

- Расход: 100 $мм^3$/мин;
- 0—15 мин: линейный градиент от 40 % до 100 % подвижной фазы *D*;
- 15—30 мин: 100 % подвижной фазы *D*;
- 30—35 мин: повторно приводят в равновесие 40 % подвижной фазы *D*.

В зависимости от свойств аналита в пробе, может быть проведено элюирование при более сильном или слабом градиенте подвижной фазы или изократическое элюирование.

9.3 Масс-спектрометр

Настройки масс-спектрометра зависят в большой степени от типа используемого прибора. Оптимизацию режима работы обычно выполняют при подаче подвижной фазы, содержащей производные низко- и высокомолекулярных ароматических и алифатических изоцианатов, при расходе 100 $мм^3$/мин. Оптимальные настройки отличаются для конкретных аналитов и определяемых ионов. Фактические настройки не являются оптимальными для всех исследуемых соединений.

Для количественного определения проводят регистрацию избранных ионов, например, молекулярного иона $[MH]^+$, но также могут быть использованы и другие типичные ионы: $[(ДБА)H]^+$ (m/z[3)] = 130), $[(ДБА)CO]^+$ (m/z = 156), $[MH-129]^+$ и $[MNa]^+$ (см. В.4). Для количественного определения методом ЖХ с использованием МС проводят регистрацию вторичных ионов $[(ДБА)H]^+$, $[(ДБА)CO]^+$ или $[MH-129]^+$, образовавшихся из протонированных молекул $[MH]^+$.

[3)] m/z — отношение массы заряженного фрагмента молекулы к его заряду.

Для идентификации неизвестных изоцианатов, получают полные спектры в режиме непрерывного сканирования (обычно от 50 до 1500 а. е. м.).

10 Обработка данных

10.1 Идентификация

Для идентификации изоцианатов время удерживания избранных ионов на хроматограммах, полученное для проб, сравнивают со временем удерживания, полученным для стандартных растворов и внутренних стандартов.

10.2 Градуировочные кривые

Измеряют площади пиков, соответствующих ДБА-производным изоцианатов и внутреннему стандарту, и вычисляют их отношение. Затем строят график зависимости полученного отношения от концентрации. Коэффициент корреляции должен составлять не менее 0,98. Значения ниже 0,98 увеличивают неопределенность, как показано в 12.2. Примеры градуировочных данных приведены в [5—12].

Иногда в случае большого динамического диапазона может применяться квадратичная аппроксимация грудуировочных кривых. Тип и условие используемого инструмента могут влиять на линейность градуировки. Квадратичные кривые градуировки могут быть достроены до некоторого необходимого значения. Однако необходимо с осторожностью использовать квадратичную аппроксимацию, чтобы она не повлияла на эффективность метода.

10.3 Количественное определение

Количественно соединения определяют по градуировочной кривой на основе отношения площадей пиков пробы и внутреннего стандарта.

11 Мешающие вещества

Ранее были изучены реакции между ароматическими и алифатическими изоцианатами и ДБА в присутствии некоторых потенциальных мешающих веществ (вода, морфолин, фенол, этанол, ТДА, МДА, ГДА и ГМДИ) [4], [5]. При этом не наблюдались потери определяемых изоцианатов.

12 Определение рабочих характеристик

12.1 Основные положения

Измерение содержания изоцианатов в воздухе рабочей зоны имеет связанную с этим неопределенность, которая может быть выражена как суммарная неопределенность [17] или расширенная неопределенность [18]. Поэтому оценку неопределенности необходимо выполнять в соответствии с одним из этих двух определений неопределенности. В обоих случаях эта оценка включает определение вкладов в неопределенность, оцененных в рамках лабораторных испытаний или испытаний, воспроизводящих условия применения, или на основе имеющейся информации. Полученные значения неопределенности измерения затем могут быть сравнены с критериями, предварительно установленными, например, в [17], или определенными в национальном или международном законодательстве.

12.2 Соответствующие вклады в неопределенность и критерии

Таблица 1 — Соответствующие вклады в неопределенность и критерии

Вклад в неопределенность	Величина	Подпункт	Критерий
Объем пробы	V_{sam}	12.3.2	
Расход при отборе проб — градуировка	q_{cal}		Относительная неопределенность не более 2 %
Расход при отборе проб — разброс	Δq_{cal}		Не более 5 %
Время отбора проб	t		Относительная неопределенность не более 0,1 %
Температура во время отбора проб	T		Относительная неопределенность не более 4 %
Давление во время отбора проб	p		Относительная неопределенность не более 2 %

Окончание таблицы 1

Вклад в неопределенность	Величина	Подпункт	Критерий
Масса аналита	m_{sam}	12.3.3	
Стабильность аналита во время хранения	k_{AS}		Не наблюдается существенной разницы между результатами измерений для проб, полученными до и после хранения
Эффективность реакции/экстракции	E_{RE}		Более 90 % при предельном значении с относительной неопределенностью не более 3 %
Масса изоцианата в градуировочных растворах	m_{CS}		Относительная неопределенность не более 2 %
Несоответствие градуировочного графика	LOF		Относительные разности в пределах диапазона градуировки не более 3 %; при предельном значении не более 2 %
Дрейф выходного сигнала в промежутках между градуировками	D_R		Не более 3 %
Прецизионность аналитической процедуры	r	12.3.3	Не более 1 %
Селективность	s		Коэффициент разрешения не менее 1
Уровень холостых показаний	m_{BL}	12.3.4	Не более 50 нг при относительной неопределенности не более 5 %
Межлабораторные вариации	bl	12.3.5	Относительная неопределенность не более 7,5 %

12.3 Оценка метрологических характеристик в соответствии с подходом, приведенным в [18]

12.3.1 Эффективность улавливания в зависимости от распределения частиц по размеру

Подробное описание требований и методов определения данной характеристики приведено в [18].

12.3.2 Отбор проб воздуха

12.3.2.1 Объем отобранного воздуха

Отобранный объем воздуха V_{sam} вычисляют на основе расхода воздуха, измеренного до и после отбора проб, как установлено в ИСО 16200 по формуле

$$V_{sam} = \frac{(q_{start} + q_{end})}{2} \cdot t, \quad (1)$$

где q_{start} — расход в начале периода отбора пробы (обычно см^3/мин);

q_{end} — расход в конце периода отбора пробы (обычно см^3/мин);

t — продолжительность отбора проб, мин.

Неопределенность результатов измерения объема отобранного воздуха складывается из неопределенностей, связанных с

- измерениями расхода до и после отбора проб,
- измерениями времени отбора проб и
- изменениями расхода во время отбора проб,

и может быть вычислена с использованием формулы

$$\frac{u^2(V_{sam})}{V_{sam}^2} = \frac{u^2(q_{start}) + u^2(q_{end})}{(q_{start} + q_{end})^2} + \frac{u_t^2}{t^2} + \frac{u_{var,q}^2}{\left[\frac{(q_{start} + q_{end})}{2}\right]^2}, \quad (2)$$

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

12.3.2.2 Время отбора проб

Время отбора проб t может быть измерено с погрешностью в пределах ±0,5 мин. Для продолжительности отбора проб 8 ч относительная неопределенность измерений t составляет приблизительно 0,1 % и ею можно пренебречь.

12.3.2.3 Изменения расхода во время отбора проб

Расход во время отбора проб неизвестен. Неопределенность, обусловленная изменениями расхода во время отбора проб, может быть оценена на основе предположения о равномерном распределении по формуле

$$u^2_{\text{var},q} = \frac{(q_{\text{start}} - q_{\text{end}})^2}{12}. \quad (3)$$

12.3.2.4 Приведение значений объема пробы к заданным температуре и давлению

Для приведения значений содержания к заданным температуре и давлению необходимо знать действительные средние значения температуры и давления во время отбора проб. Значения неопределенностей, обусловленных характеристиками средств измерений температуры T и давления p, используемых для приведения к заданным условиям, могут быть получены на основе:

- результатов реальных измерений с учетом неопределенности, обусловленной градуировкой датчиков температуры и давления, по формуле

$$u^2 = u^2_{\text{cal}} + \frac{s^2_{\text{meas}}}{n}, \quad (4)$$

где u_{cal} — неопределенность, обусловленная градуировкой датчиков;

s_{meas} — стандартное отклонение результатов измерений температуры/давления;

n — число результатов измерений температуры/давления; и

- информации о предельных значениях температуры и давления во время отбора проб, предполагая их равномерное распределение.

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

$$u^2_{\text{T}} = u^2_{\text{cal}} + \frac{(T_{\text{max}} - T_{\text{min}})^2}{12}. \quad (5)$$

Обычно первый член в формуле является незначительным по сравнению со вторым.

12.3.2.5 Суммарная неопределенность объема пробы

Приведенные выше вклады в неопределенность суммируют и неопределенность объема пробы, приведенного к заданным условиям, вычисляют по формуле

$$\frac{u^2(V_{\text{sam,SPT}})}{V^2_{\text{sam,SPT}}} = \frac{u^2(V_{\text{sam}})}{V^2_{\text{sam}}} + \frac{u^2(T)}{\overline{T}^2} + \frac{u^2(p)}{\overline{p}^2}, \quad (6)$$

где $\overline{T}$ — среднее значение температуры во время отбора проб;

$\overline{p}$ — среднее значение давления во время отбора проб.

12.3.3 Анализ

12.3.3.1 Масса аналита в пробе

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

$$m_{\text{sam}} = \frac{m_{\text{anal}}}{E_{\text{coll}} \cdot \Delta S \cdot k_{\text{AS}} \cdot E_{\text{RE}}}, \quad (7)$$

где E_{coll} — эффективность улавливания;

ΔS — нестабильность устройства отбора проб;

k_{AS} — стабильность аналита в пробе;

E_{RE} — эффективность реакции/экстракции;

m_{anal} — масса изоцианата в пробе без учета поправки.

12.3.3.2 Стабильность аналита

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

При начальном времени t, равном 0, и текущем времени t должен быть проанализирован ряд проб ($n \geq 6$) в условиях повторяемости. Для обоих значений времени пробы следует выбирать случайным образом из партии репрезентативных проб, чтобы свести к минимуму возможные систематические изменения содержаний. Для проверки стабильности используют t-критерий Стьюдента (двусторонний крите-

рий при уровне доверительной вероятности 95 %). Неопределенность определения стабильности состоит из вкладов, обусловленных:

- десорбцией (случайная составляющая эффективности десорбции);
- градуировкой (случайная составляющая градуировки);
- прецизионностью, относящейся к аналитической процедуре;
- неоднородностью партии проб.

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

12.3.3.3 Эффективность реакции/экстракции

Эффективность реакции/экстракции изоцианата и ее неопределенность обычно получают на основе повторных измерений аттестованных образцов сравнения (АОС) изоцианата или продукта(ов) его реакции. Неопределенность, обусловленную неполнотой реакции/экстракции, для уровня содержания изоцианата, соответствующего предельно допустимому значению, вычисляют на основе вкладов:

- неопределенности концентрации стандартного раствора;
- стандартного отклонения среднего извлечения;
- смещения средней массы изоцианата в пробе по отношению к массе изоцианата в АОС, вычисляемого по формуле

$$\frac{u^2_{E_{RE}}}{E^2_{RE}} = \frac{u^2_{m_{CRM}}}{m^2_{CRM}} + \frac{s^2(\overline{m}_{DE})}{\overline{m}^2_{DE}} + \frac{(\overline{m}_{DE} - m_{CRM})^2}{m^2_{CRM}}, \quad (8)$$

где $u_{m_{CRM}}$ — неопределенность аттестованной массы изоцианата в АОС;

m_{CRM} — аттестованная масса изоцианата в АОС;

$\overline{m}_{DE}$ — средняя масса изоцианата, определенная при анализе;

$s(\overline{m}_{DE})$ — стандартное отклонение средней 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:

- смещение является статистически незначимым при уровне доверительной вероятности 95 %;
- введена поправка на смещение.

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

12.3.3.4 Неисправленная масса аналита

Неопределенность неисправленной массы аналита обусловлена:

- неопределенностью массовой концентрации аналита в используемых градуировочных стандартных образцах;
- несоответствием градуировочной функции;
- дрейфом выходного сигнала детектора между градуировками;
- прецизионностью анализа;
- селективностью хроматографической системы.

12.3.3.5 Градуировочные растворы

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

Для градуировочных растворов, состоящих из растворов стандартных образцов в толуоле или ацетонитриле, неопределенность будет складываться из следующих вкладов:

- чистота изоцианата, которая известна из сопроводительной документации производителя и обычно приводится как минимальный уровень чистоты P:

- $P = 99$ %, относительная неопределенность, обусловленная наличием примесей, задается как $(100 - p)$ % или

- $P \geq 99$ %, относительную неопределенность можно оценить, полагая наличие равномерного распределения, по формуле

$$u^2_{pur} = \frac{(100 - P)^2}{12}; \quad (9)$$

- неопределенность взвешиваний веществ и растворов, т. е. погрешность используемых весов.

При получении результатов по разности взвешиваний вклад неопределенности результата взвешивания обычно вычисляют по формуле

$$u^2_{weigh} = 2u^2_{bal}, \quad (10)$$

где u_{bal} — погрешность используемых весов.

Если метод, установленный настоящим стандартом, используют для определения других соединений, кроме изоцианатов, то содержание изоцианата в используемых реактивах и его неопределенность должны быть установлены и использованы при оценке неопределенности, описанной выше.

12.3.3.6 Несоответствие градуировочной функции

Неопределенность, обусловленную несоответствием градуировочной функции, вычисляют для соответствующей концентрации (соответствующей массе изоцианата, отобранного при предельном значении концентрации) по отклонениям от градуировочной функции, полученной методом наименьших квадратов для линейной регрессии, деленным на концентрацию в градуировочном растворе, по формуле

$$u^2_{LOF} = \frac{(m_{regr} - m_{std})^2}{m^2_{std}} = \rho^2, \quad (11)$$

где m_{regr} — масса изоцианата, вычисленная по уравнению линейной регрессии, при уровне концентрации градуировочного стандартного образца, наиболее точно соответствующей массе изоцианата в пробе при предельном значении концентрации;

m_{std} — масса изоцианата, присутствующего в соответствующем градуировочном стандартном образце;

ρ — относительная разность для заданного уровня массовой концентрации.

Примечание — Несоответствие градуировочной характеристики будет вносить вклад в неопределенность, обусловленную неполнотой протекания экстракции или реакции, если последняя эффективность реакции/экстракции значительно отличается от 1. В этом случае независимо от того, была ли введена поправка на неполноту реакции/экстракции, неопределенность, обусловленную несоответствием градуировочной характеристики, не нужно учитывать при оценке неопределенности.

12.3.3.7 Дрейф выходного сигнала детектора

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

$$u^2_{D_R} = \frac{(r_n - r_{n-1})^2}{12[(r_n + r_{n-1})/2]^2}, \quad (12)$$

где n — число повторных анализов;

r_n — выходной сигнал детектора для градуировочного стандартного образца, наиболее точно соответствующий массе изоцианата при его предельном содержании в пробе.

12.3.3.8 Прецизионность анализа

Неопределенность, обусловленную (недостаточной) прецизионностью анализа u_r, определяют проведением анализа градуировочных стандартных образцов одного и того же состава в условиях повторяемости; при этом проводят не менее шести повторных анализов. Неопределенность вычисляют по формуле

$$u^2_{\bar{r}} = \frac{s^2_{anal}}{\bar{r}^2}, \quad (13)$$

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

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

При оценке неопределенности данный вклад уже включен во вклады в неопределенность при определении эффективности десорбции и нет необходимости его учитывать.

12.3.3.9 Селективность анализа

Используемая система разделения (колонка для ВЭЖХ, градиентная программа) должна быть оптимизирована для сведения к минимуму неопределенности, обусловленной (незамеченным) совместным элюированием потенциальных мешающих веществ.

Разрешение используемой ВЭЖХ системы R вычисляют по формуле

$$R = \frac{\Delta t_r}{0{,}85(w_B + w_i)}, \quad (14)$$

где Δt_r — разность времени удерживания аналита и мешающего вещества, с;

w_B — ширина пика изоцианата на полувысоте, с, индекс B относится к изоцианату;

w_i — ширина пика мешающего вещества на полувысоте, с, индекс i относится к мешающему веществу.

Разрешение R должно быть больше 1. В этом случае максимальная неопределенность, обусловленная совместным элюированием, составляет 2,5 %. Типичный вклад в неопределенность составит ±0,7 %.

12.3.3.10 Суммарная неопределенность измерения массы изоцианата

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

$$\frac{u^2(m_{anal})}{m^2_{anal}} = \frac{u^2_{cstd}}{c^2_{std}} + u^2_{LOF} + u^2_{drift} + u^2_{sel}. \quad (15)$$

12.3.3.11 Суммарная неопределенность измерения массы изоцианатов в пробе

Вклады в неопределенность, приведенные в 12.3.3.4—12.3.3.8 и в 12.3.3.10, объединяют и вычисляют неопределенность измерения массы соединения в пробе воздуха $u(m_{sam})$ по формуле

$$\frac{u^2(m_{sam})}{m^2_{sam}} = \frac{u^2(m_{anal})}{m^2_{anal}} + \frac{u^2_{E_{RE}}}{E^2_{RE}}. \quad (16)$$

12.3.4 Масса соединения в холостой пробе

Массу изоцианата в холостой пробе определяют путем проведения анализа ряда холостых проб в условиях повторяемости; необходимо провести не менее шести повторных анализов. Неопределенность вычисляют с использованием градуировочной функции, экстраполированной в точку, соответствующую уровню показаний холостой пробы, по формуле

$$u^2(m_{BL}) = \frac{s^2_{BL}}{b_{BL}}, \quad (17)$$

где s_{BL} — стандартное отклонение результатов повторных анализов холостых проб;

b_{BL} — угловой коэффициент градуировочного графика, экстраполированного к уровню холостых показаний.

Если сигнал холостого опыта в три раза меньше уровня шумов детектора при времени удерживания изоцианата, то уровень сигнала холостого опыта и его неопределенность следует вычислять на основе уровня шумов детектора с использованием градуировочной функции при нулевом выходном сигнале, учитывая его равномерное распределение по формулам

$$m_{BL} = \frac{3r_0}{2b_0}, \quad (18)$$

$$u^2(m_{BL}) = \frac{9r^2_0}{12}, \quad (19)$$

где r_0 — уровень шумов;

b_0 — угловой коэффициент градуировочной функции при нулевом выходном сигнале.

12.3.5 Межлабораторные вклады в неопределенность

Возможно отступление от установленной процедуры проведения анализа, описанной в настоящем стандарте, при применении его в различных лабораториях. Окончательные дополнительные вклады в неопределенность можно определить количественно проведением межлабораторных сличений, полностью охватывающих

- методику выполнения измерений, включая отбор проб;
- аналитическую часть методики измерений.

Межлабораторные сравнения должны быть организованы 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 обычно будет достаточным, чтобы неопределенность из-за негомогенности составляла менее 2 %.

12.3.6 Суммарная неопределенность

Суммарную неопределенность измерения массовой концентрации соединения в пробе воздуха получают объединением вкладов в неопределенность, вычисленных по формулам (6), (14), (18) и (19), прибавляя (при необходимости) межлабораторную неопределенность, по формуле

$$u_C^2(C_m) = u^2(m_{sam}) + u^2(m_{BL}) + u^2(V_{sam,SPT}) + u_{bl}^2, \quad (20)$$

где u_{bl} — межлабораторный вклад в неопределенность.

12.3.7 Расширенная неопределенность

Расширенную неопределенность измерений C для уровня доверительной вероятности 95 % получают умножением $u_C(C_m)$ на коэффициент охвата 2.

12.3.8 Неопределенность исходя из значений критериев

Объединение неопределенностей, установленных для метрологических характеристик (12.2), приведет к наихудшему случаю. Полученная суммарная относительная неопределенность, вычисленная по 12.3.6, будет составлять около 10 %. Расширенная неопределенность — 20 %.

Приложение А
(справочное)

Метрологические характеристики

А.1 Оценка неопределенности

Данные, приведенные в таблице А.1, представляют собой оценки вкладов в неопределенность, полученные по литературным источникам и в соответствии с настоящим стандартом.

Таблица А.1 — Вклады в неопределенность

Вклад в неопределенность	Неопределенность, %	Комментарии
Объем пробы	4	Для пробы воздуха, отобранной в течение 15 мин при расходе 1 дм^3/мин
Расход при отборе проб — градуировка расходомера	2	Инструкции по градуировке прибора
Разброс расхода при отборе проб	3	Оценка
Время отбора проб	0,2	
Температура во время отбора проб	1	Оценка
Давление во время отбора проб	1	Оценка
Масса аналита (определенная взвешиванием) Масса аналита (определенная по результатам анализа с использованием ХЛД)	6 12	Содержание изоцианата в градуировочных растворах, определенное взвешиванием или методом ЖХ с использованием ХЛД
Стабильность аналита при хранении	Пренебрежимо мала	См. [5], [9] и [19]
Эффективность реакции/экстракции	6	Вычислена по результатам титрования стандартного соединения
Масса изоцианата в градуировочных растворах (определенная взвешиванием)	1	Содержание изоцианата в градуировочных растворах, определенное взвешиванием или методом ЖХ с использованием ХЛД [20]
Масса изоцианата в градуировочных растворах (определенная по результатам анализа с использованием ХЛД)	10	Содержание изоцианата в градуировочных стандартных образцах, определенное взвешиванием или методом ЖХ с использованием ХЛД [20]
Несоответствие градуировочной характеристики	1	
Дрейф выходного сигнала в промежутках между градуировками	Пренебрежимо мала	Поправка на дрейф прибора вводится с использованием внутренних стандартов [6], [7]
Прецизионность аналитической процедуры	2	
Селективность	Пренебрежимо мала	Метод ЖХ с использованием МС обеспечивает высокоселективное определение
Уровень холостых показаний	Пренебрежимо мала	
Межлабораторный разброс	10	Оценка, данных нет

А.2 Суммарная неопределенность

Если содержание изоцианата в градуировочных растворах рассчитано на основе точно взвешенных количеств изоцианатов, из которых получены производные ДБА, оценка суммарной неопределенности будет состав-

лять 12 %. Если содержание изоцианата в градуировочных образцах получено по результатам количественного определения методом ЖХ с использованием ХЛД, то суммарная неопределенность будет составлять 16 %.

А.3 Расширенная неопределенность

При коэффициенте охвата 2 расширенная неопределенность составляет 24 %, если используется точно взвешенное количество изоцианатов, дереватизированных ДБА. При использовании метода ЖХ с ХЛД для определения содержания изоцианата в градуировочных стандартных образцах расширенная неопределенность составляет 32 %. В этом случае будет дополнительный вклад в неопределенность, не учитываемый до настоящего момента, связанный с эффективностью улавливания, если необходимо улавливание в соответствии с условиями отбора проб.

В случае определения форполимерных изоцианатов считают, что расширенная неопределенность и суммарная неопределенность будут такими же, как и для других изоцианатов, если состав исходного материала и пробы воздуха одинаков. Это может быть подтверждено с помощью ЖХ-МС.

При анализе форполимерных изоцианатов, олигомерных МДИ и технических смесей изоцианатов, для которых недоступны образцы стандартных веществ соответствующей чистоты, может быть определен титр проб исходных материалов. Таким образом, может быть вычислено общее содержание функциональных групп изоцианатов. Для оценки массовой концентрации изоцианатов в пробах воздуха один или несколько пиков на хроматограммах могут быть использованы в качестве «индикаторов» массовой концентрации изоцианата в пробе, если хроматограмма для проб воздуха отражает состав первичных проб. Межлабораторное сравнение (ИСО/ТК 146/ПК 2/РГ 4) показало, что для смеси ТДИ (смесь изомеров 2,4-ТДИ и 2,6-ТДИ в отношении состава 80 %/20 %) и ГДИ результаты титрования практически аналогичны результатам, полученным с использованием нескольких испытываемых хроматографических методов. Однако для олигомерных МДИ смещение составит до 30 %. В настоящее время причины этого смещения неизвестны. В необработанные результаты была введена поправка путем деления на (1 + смещение). В этом случае дополнительный вклад в суммарную неопределенность составит 5 %.

Приложение В
(справочное)

Примеры

В.1 Пример 1: склеивание

Выделение изоцианатов исследовано на примере 17 мг клея на основе МДИ, который нагревали до температуры 80 °С.

При этой температуре выделение МДИ не происходило, однако зафиксировано выделение 0,004 мкг ГДИ и 2,2 мкг ИФДИ (см. рисунок В.1).

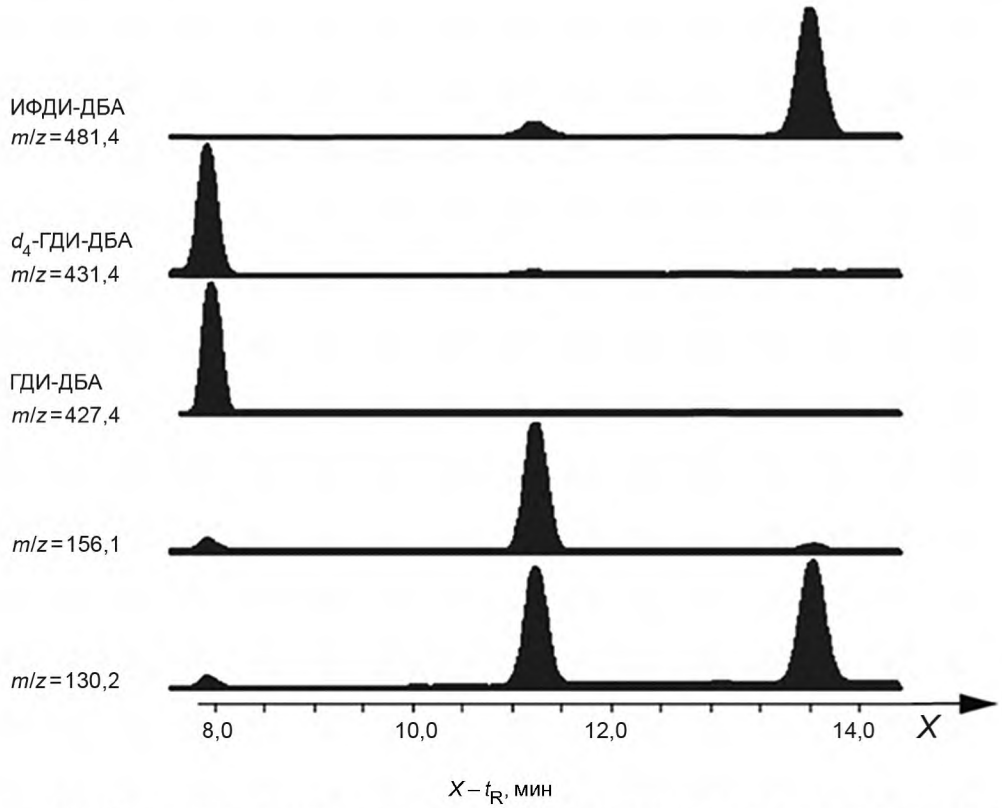


Рисунок В.1 — ЖХ-МС хроматограмма в единицах времени удерживания t_R, полученная в режиме регистрации избранных ионов, для пробы воздуха, описанной в примере 1

Примечание — Высота пиков, как функция времени удерживания t_R, принята за 100 % (в произвольном масштабе).

В.2 Пример 2: Сварка металлических листов, покрытых ПУ, используемых в конструкции автомашин

Проба воздуха была отобрана в авторемонтной мастерской во время сварки металлическим электродом в среде газа (или дуговая сварка плавящимся электродом) металлических листов, покрытых ПУ. Отбор проб проводился на расстоянии 20 см от места сварки в течение 15 мин при расходе 1 дм^3/мин.

В пробе воздуха были обнаружены следующие изоцианаты (см. рисунок В.2):

изоциановая кислота (ИЦК):	500 мкг/м^3;
метилизоцианат (МИЦ):	57 мкг/м^3;
этилизоцианат (ЭИЦ):	21 мкг/м^3;
пропилизоцианат (ПИЦ):	24 мкг/м^3;
гексаметилендиизоцианат (ГДИ):	72 мкг/м^3;
2,4-толуолдиизоцианат (ТДИ):	290 мкг/м^3;
2,6-ТДИ:	100 мкг/м^3;
метилендифенилдиизоцианат (МДИ):	2 мкг/м^3.

В пробах воздуха, отобранных в процессе рабочих операций данного типа, могут быть также обнаружены амины и аминоизоцианаты (см. ИСО 17334-2, устанавливающий методику совместного определения изоцианатов, аминоизоцианатов и аминов).

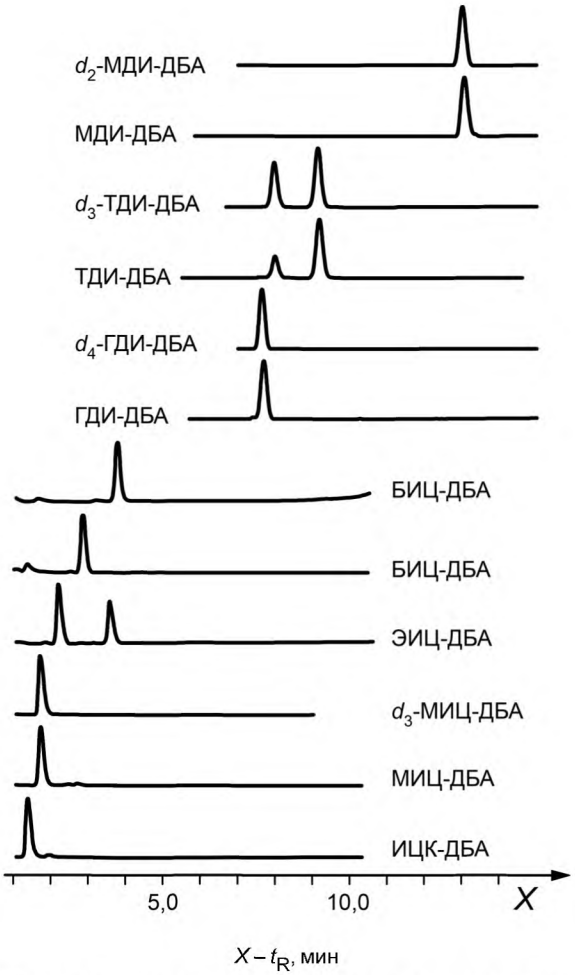


Рисунок В.2 — ЖХ-МС хроматограмма, полученная в режиме регистрации избранных ионов, для пробы воздуха, описанной в примере 2

Примечание — Высота пиков, как функция времени удерживания t_R принята за 100 % (в произвольном масштабе).

В.3 Пример 3: литье в песчаные формы

Пробы воздуха ($n = 8$) отобраны в чугунолитейном цехе во время литья в песчаные формы с фурановыми смолами. Четыре пробы из восьми отобраны в зоне дыхания работников, две — на высоте 0,5 м от формы во время литья. Еще две пробы отобраны на высоте около 0,2 м от трубы, по которой расплавленный металл подавался к литейному ковшу. Для изоляции трубы применялась минеральная вата.

Результаты анализа проб показали, что ИЦК выделяется в больших количествах при термической деструкции материала формы и минеральной ватой, окружающей транспортирующую трубу (таблица В.1).

Таблица В.1 — Массовая концентрация ИЦК и МИЦ в пробах воздуха, отобранных в чугунолитейном цехе во время литья в песчаные формы с фурановыми смолами

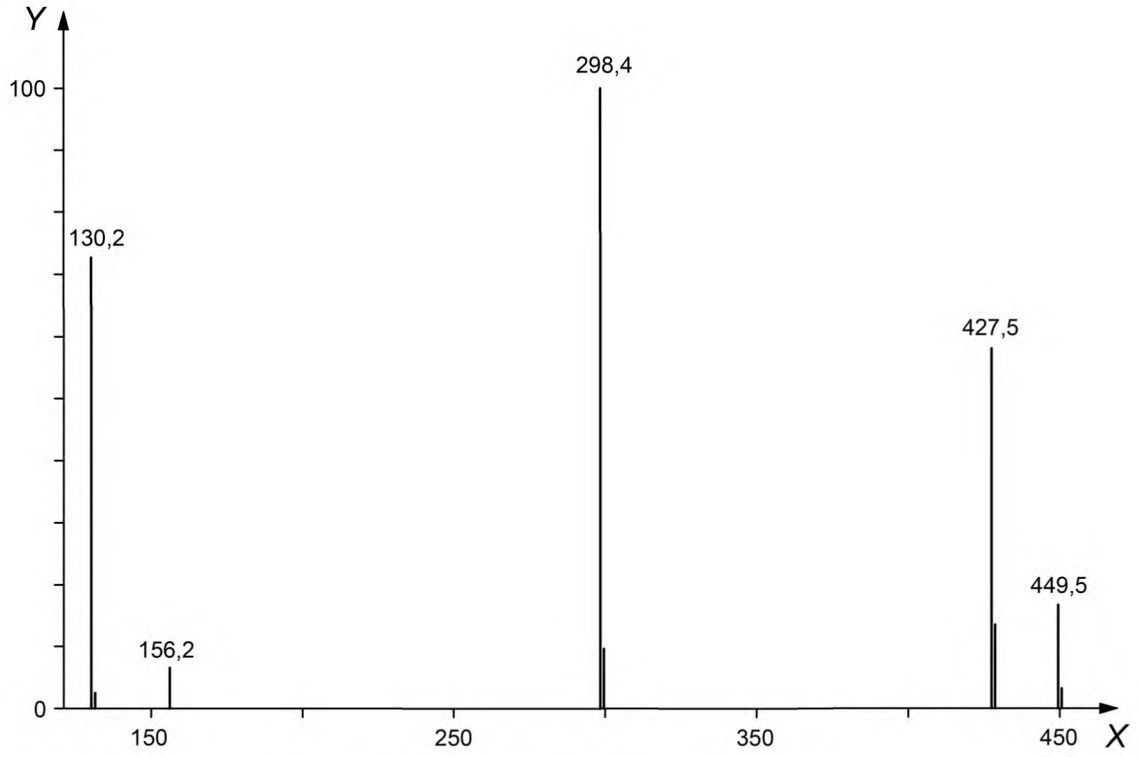
Проба	Объем отобранного воздуха, л	Массовая концентрация ИЦК, мкг/м^3	Массовая концентрация МИЦ, мкг/м^3
1 Зона дыхания, рабочий 1	6	50	—
2 Зона дыхания, рабочий 1	6	60	—
3 Зона дыхания, рабочий 2	5	300	—

Окончание таблицы В.1

Проба	Объем отобранного воздуха, л	Массовая концентрация ИЦК, мкг/м^3	Массовая концентрация МИЦ, мкг/м^3
4 Зона дыхания, рабочий 2	5	300	—
5 Над транспортирующей изолированной трубой	2	700	30
6 Над транспортирующей изолированной трубой	2	700	30
7 Над формой	3	300	—
8 Над формой	3	300	—

В.4 Пример 4: масс-спектры ДБА-производных изоцианатов

С помощью масс-спектрометрии может быть получена важная информация о соединениях, присутствующих в пробе. Идентификация производных возможна с помощью базы данных характеристик заряженных фрагментов молекул. Для ДБА-производных типично образование молекулярных ионов: $[MH]^+$ и заряженных частиц $[(ДБА)H]^+$ (m/z = 130), $[(ДБА)CO]^+$ (m/z = 156), $[MH-129]^+$ и $[MNa]^+$ (см. рисунок В.3).



X — *m*/*z*; *Y* — относительная интенсивность линии (ОИ), %

m/z = 130,2 $[(ДБА)H]^+$
m/z = 156,2 $[(ДБА)CO]^+$
m/z = 298,4 $[MH-129]^+$
m/z = 427,5 $[MH]^+$
m/z = 449,5 $[MNa]^+$

Рисунок В.3 — Масс-спектр для ДБА-производного ГДИ, полученный методом жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором с распылением электроспреем

Приложение С
(справочное)

Доступные коммерческие продукты

Продукт	Поставщик	Наименование продукции	Артикул
Стандартный раствор (1 мкг/см^3)	Sigma-Aldrich	Смесь ДБА изоцианатов	40141-U
Внутренний стандартный раствор (1 мкг/см^3)	Sigma-Aldrich	Внутренняя стандартная смесь d_9-ДБА изоцианатов	40142-U
Осушенный пробоотборник	Sigma-Aldrich	ASSET™ [a] EZ4-NCO пробоотборник для сухих образцов для изоцианатов, pk 10	5027-U
Осушенный пробоотборник	Sigma-Aldrich	ASSET™ [a] EZ4-NCO пробоотборник для сухих образцов для изоцианатов, pk 50	5028-U

[a] ASSET™ — пример серийно выпускаемой продукции. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой этой продукции со стороны ИСО.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ISO 5725-2:1994	IDT	ГОСТ Р 5725-2—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений»
ISO 16200-1:2001	IDT	ГОСТ Р ИСО 16200-1—2007 «Качество воздуха рабочей зоны. Отбор проб летучих органических соединений с последующей десорбцией растворителем и газохроматографическим анализом. Часть 1. Отбор проб методом прокачки»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: - IDT — идентичные стандарты.		

Библиография

[1] Brorson, T., Sangö, C., Skarping, G., and Renman, L., Evaluation of chromatographic methods for the determination of isocyanates in air. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 38, 1990, pp. 399—413

[2] Tinnerberg, H., Spanne, M., Dalene, M., and Skarping, G., Determination of Complex Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines. Part 3: Methylenediphenyl Diisocyanate, Methylenediphenylamino Isocyanate and Methylenediphenyldiamine and Structural Analogues after Thermal Degradation of Polyurethane. Analyst, 122 (3), 1997, pp. 275—278

[3] Tinnerberg, H., Karlsson, D., Dalene, M., and Skarping, G., Determination of toluene diisocyanate in air using di-n-butylamine and 9-N-methylaminomethyl-antracene as derivatization reagents. J. Liq. Chrom. Rel. Technol., 20 (14), 1997, pp. 2207—2219

[4] Spanne, M., Tinnerberg, H., Dalene, M., and Skarping, G., Determination of Complex Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines — Part 1: Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection of Monomeric and Polymeric Isocyanates as their Dibutylamine Derivatives. Analyst, 121 (8), 1996, pp. 1095—1099

[5] Karlsson, D., Spanne, M., Dalene, M., and Skarping, G., Determination of Complex Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines — Part 4: Determination of Aliphatic Isocyanates as Dibutylamine Derivatives Using Liquid Chromatography and Mass Spectrometry. Analyst, 123 (1), 1998, pp. 117—123

[6] Karlsson, D., Spanne, M., Dalene, M., and Skarping, G., Airborne thermal degradation products of polyurethane coatings in car repair shops. J. Environ. Monit., 2 (5), 2000, pp. 462—469

[7] Karlsson, D., Dahlin, J., Marand, A., Skarping, G., and Dalene, M., Determination of airborne isocyanates as di-n-butylamine derivatives using liquid chromatography and tandem mass spectrometry. Anal. Chim. Acta, 534, 2005, pp. 263—269

[8] Marand, A., Karlsson, D., Dalene, M., and Skarping, G., Solvent-free sampling with di-n-butylamine for monitoring of isocyanates in air. J. Environ. Monit., 7, 2005, pp. 335—343

[9] Karlsson, D., Dalene, M., and Skarping, G., Determination of Complex Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines — Part 5: Determination of low molecular weight aliphatic isocyanates as dibutylamine derivatives. Analyst, 123, 1998, pp. 1507—1512

[10] Karlsson, D., Dalene, M., Skarping, G., and Marand, A., Determination of isocyanic acid in air. J. Environ. Monitor., 3, 2001, pp. 432—436

[11] Karlsson, D., Dahlin, J., Skarping, G., and Dalene, M., Determination of isocyanates, aminocyanates and amines in air formed during the thermal degradation of polyurethane. J. Environ. Monit., 4, 2002, pp. 216—222

[12] Marand, A., Dahlin, J., Karlsson, D., Dalene, M., and Skarping, G., Determination of technical grade isocyanates used in the production of polyurethane plastics. J. Environ. Monit., 6, 2004, pp. 606—614

[13] ASTM D4629-02 Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection, American Society for Testing and Materials

[14] ASTM D5762-05 Standard Test Method for Nitrogen in Petroleum and Petroleum Products by Boat-Inlet Chemiluminescence Detection, American Society for Testing and Materials

[15] ENV 12260:2003 Water quality. Determination of nitrogen. Determination of bound nitrogen (TN+b), following oxidation to nitrogen oxides

[16] Dombrow, B., Polyurethanes, second edition, 1965, Reinhold Publishing Corporation, New York

[17] EN 482:1995 Workplace Atmospheres. General Requirements for performance of the procedures for the measurement of chemical agents

[18] EN 13205:2002 Workplace atmospheres. Assessment of performance of instruments for measurement of airborne particle concentrations

[19] Tinnerberg, H., Spanne, M., Dalene, M., and Skarping, G., Determination of Complex Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines. Part 2: Toluene Diisocyanate and Aminoisocyanate and Toluenediamine After Thermal Dagradation of a Toluene Diisocyanate-Polyurethane. Analyst, 121 (8), 1996, pp. 1101—1106

[20] Taylor, E.W., Qian, M.G., and Dollinger, G.D., Simultaneous On-Line Characterization of Small Organic Molecules Derived from Combinatorial Libraries for Identity, Quantity, and Purity by Reversed-Phase HPLC with Chemiluminescent Nitrogen, UV, and Mass Spectrometric Detection. Anal. Chem. 70 (16), 1998, pp. 3339—3347

[21] ISO 13137 Workplace atmospheres. Pumps for personal sampling of chemical and biological agents. Requirements and test methods

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.30 Т58

Ключевые слова: воздух рабочей зоны, отбор проб, анализ, азоторганические соединения, метод жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии, определение изоционатов, производные дибутиламина

БЗ 10—2017/159

Редактор *Л.С. Зимилова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 15.09.2017. Подписано в печать 16.10.2017. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,72. Уч.-изд. л. 3,62. Тираж 22 экз. Зак. 1998.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.

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

gost.e-ecolog.ru