ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 53562— 2009/ISO/TR 17737:2007

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Основные положения по выбору методов отбора и анализа проб на содержание изоцианатов в воздухе

ISO/TR 17737:2007
Workplace air — Guidelines for selecting analytical methods for sampling and analyzing isocyanates in air (IDT)

Издание официальное

БЗ 3—2009/557

Москва
Стандартинформ
2010

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 документа, 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 15 декабря 2009 г. № 854-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному документу ИСО/ТО 17737:2007 «Воздух рабочей зоны. Основные положения по выбору методов отбора и анализа проб на содержание изоцианатов в воздухе» (ISO/TR 17737:2007 «Workplace air — Guidelines for selecting analytical methods for sampling and analyzing isocyanates in air»)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «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

© Стандартинформ, 2010

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 Изоцианаты . . . 1
3 Применение изоцианатов в промышленности . . . 2
4 Изоцианаты в воздухе . . . 3
5 Выбор метода отбора проб . . . 4
5.1 Общие положения . . . 4
5.2 Пропитанные фильтры . . . 4
5.3 Импинжер (и фильтр) . . . 4
5.4 Трубки с сорбентом . . . 4
5.5 Фильтр-ловушка . . . 5
5.6 Диффузионный отбор проб . . . 5
6 Измерительные устройства с непосредственным отсчетом показаний . . . 5
7 Краткое описание четырех планируемых и/или применяемых методов для взвешенных в воздухе изоцианатов . . . 6
7.1 Методика с использованием ди-*н*-бутиламина . . . 6
7.2 Методика с использованием двух фильтров . . . 6
7.3 Методика с использованием 1-(9-антраценилметил)пиперазина . . . 6
7.4 Методика с использованием 1-(2-метоксифенил)пиперазина . . . 6
8 Анализ . . . 8
9 Мешающие вещества . . . 8
10 Другие аспекты отбора и анализа проб . . . 8
11 Дополнительная информация . . . 9

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Основные положения по выбору методов отбора и анализа проб на содержание изоцианатов в воздухе

Workplace air. Guidelines for selecting analytical methods for sampling and analyzing isocyanates in air

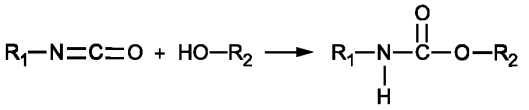
Дата введения — 2010—12—01

1 Область применения

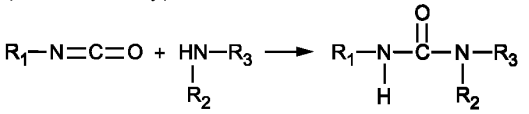
Определение изоцианатов, присутствующих в воздухе, является сложной проблемой. Выбор наиболее подходящих методов отбора проб и анализа для оценки содержания конкретного изоцианата в воздухе может быть затруднительным. В настоящем стандарте установлены основные положения, включающие общую информацию по изоцианатам, их применению в промышленности, методикам их определения, а также руководящие указания по выбору подходящего метода отбора проб, предназначенные для специалистов, работающих в области промышленной гигиены, руководителей и работников предприятий. В настоящем стандарте не рассмотрены все вопросы детально, но для специалистов, работающих в области промышленной гигиены, руководителей и работников предприятий, связанных с использованием изоцианатов, указаны случаи, когда необходимо обращать особое внимание на отбор проб и основные вопросы, рассматриваемые при выборе метода отбора проб в конкретной рабочей зоне. Стандарт также содержит рекомендации по поиску подробной информации по описанным выше вопросам.

2 Изоцианаты

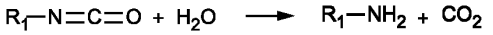
Изоцианаты представляют собой соединения, содержащие одну или более функциональных групп —N=C=O, присоединенных к молекуле ароматического или алифатического соединения. Соединения, содержащие нуклеофильные группы с активным водородом, легко вступают в реакции с изоцианатами, как с первичными, так и вторичными аминами — с образованием соединений мочевины, спирты и фенолы — с образованием уретановых соединений.



a) Реакция со спиртом с образованием уретана



b) Реакция с амином с образованием мочевины



c) Реакция с водой с образованием соответствующего амина

Рисунок 1 — Реакции изоцианатов

Издание официальное

Воздействие изоцианатов на работников, которое может проявиться в нарушениях работы дыхательных путей и сенсибилизации кожного покрова, является одной из основных причин профессиональной астмы. Поэтому изоцианаты относятся к соединениям с самыми низкими предельно допустимыми уровнями профессионального воздействия[1)], которые рекомендуется соблюдать во избежание необоснованного нанесения вреда здоровью или риска заболевания. Необходимо контролировать присутствие изоцианатов в воздухе в тех случаях, когда они могут воздействовать на незащищенных работников.

3 Применение изоцианатов в промышленности

Изоцианаты, содержащие две или более функциональные NCO-группы, используют при производстве полиуретанов (ПУ). Наиболее распространенными изоцианатами, используемыми при производстве эластичных и жестких пенополиуретанов, являются ароматические метилендифенилдиизоцианат (МДИ) и толуолдиизоцианат (ТДИ). Основными алифатическими изоцианатами, используемыми, как правило, в производстве покрытий и эластомеров, являются гексаметилендиизоцианат (ГДИ) и изофорондиизоцианат (ИФДИ).

В промышленности используют, в основном, изоцианаты технического сорта. В большинстве случаев эти соединения состоят из различных мономерных изоционатов и олигоизоцианатов, содержащих разное число функциональных групп, и их часто называют полиизоцианатами диизоцианатного мономера. Наиболее часто используют ТДИ, состоящие из двух изомеров, 2,4- и 2,6-ТДИ. Технические МДИ, часто называемые полимерными МДИ (пМДИ), представляют собой смеси мономерных изомеров МДИ и полиизоцианатов бóльшей молекулярной массой. Технические ГДИ, применяемые при окрашивании распылением, обычно содержат менее 1 % мономерного ГДИ с основным компонентом изоцианураторм ГДИ и/или биуретом ГДИ и их олигомерами. Другим способом получения полиизоцианатов является реакция ди- или полифункциональных спиртов с избытком изоцианатных молекул с образованием смесей форполимеров изоцианатов. Форполимеры не только лучше поддаются химической переработке, но также уменьшают риск воздействия паров изоцианатов за счет снижения содержания мономеров в соединении.

Таблица 1 — Примеры видов деятельности/отраслей промышленности, где применяют изоцианаты и/или они образуются

Вид деятельности / отрасль промышленности	«Холодная» обработка	«Горячая» обработка
Автомобиле-, корабле-, самолетостроение, производство железнодорожных составов	Покраска, заливка, герметизация, монтаж ветрозащитных экранов, клепка, производство композитов, прессование обивки крыши, обработка/изготовление акустических панелей, облицовка платформ грузовиков	Резка, сварка, дробление, снятие ветрозащитных экранов, удаление антикоррозионного покрытия
Строительство	Герметизация, склеивание, покраска, чеканка, покрытие полов и стен, изоляционные и кровельные работы	Обработка минеральной ваты, сварка арматуры, сварка медных труб, удаление краски, нанесение изоляционного покрытия на трубы
Швейная промышленность, организация досуга	Производство полиуретановых материалов для обуви, оборудования и инвентаря для спортивных площадок	«Пламенное» ламинирование
Электротехника и электроника	Упаковывание, склеивание, литье	Пайка монтажных плат, соединение оптических волокон и лакированных проводов, изолирование кабеля, нагревание бакелитовой смолы

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

Окончание таблицы 1

Вид деятельности / отрасль промышленности	«Холодная» обработка	«Горячая» обработка
Производство красок	Покраска в обрабатывающей промышленности, автомобилестроении и другой промышленности	Удаление красок и лаков при нагревании
Литейное производство	Изготовление стержней холодного отверждения	Процессы с применением технологии горячего отверждения, отливки со стержнями и ракушечного/речного песка
Типографское дело	Изготовление печатных красок, ламинирование	Отверждение, ламинирование
Пищевая промышленность	Упаковывание продуктов питания	Замена конвейеров, термосклеивание упаковочных материалов
Производство пластмасс	Изготовление пеноматериалов, фитингов для автомобилестроения	Резка горячей проволокой
Строительство тоннелей и горное дело	Уплотнение и укрепление горных пород	Возможно самовоспламенение
Деревообработка и изготовление мебели	Изготовление композиционных деревянных панелей, использование клеев, покрытие лаком, обивка и набивка мебели, покраска	Прессование, выкраивание и вырезание, удаление красок и лаков при помощи пистолета-распылителя теплого воздуха
Машиностроение	Склеивание, производство эластомеров, покраска, нанесение изоляционного покрытия, нанесение закрепителей	Восстановление и удаление материалов из полиуретана нагреванием
Производство бытовой техники	Изготовление холодильников и морозильных камер (с изоляцией из ПУ), покраска	Проверки по обеспечению качества, ремонт изолирующего слоя минеральной ваты
Медицинское обслуживание	Перевязочные работы, наложение фиксирующих повязок, пломбирование зубов, использование оборудования	
Пожаротушение		Воздействие температуры на минеральную вату, полиуретаны из мебели и внутренней отделки

4 Изоцианаты в воздухе

Изоцианаты в воздухе рабочей зоны могут присутствовать как в газообразном состоянии, так и в виде твердых частиц. Распределение по фазам зависит от физических свойств изоцианата и характера производственной деятельности, в результате которой изоцианаты выделяются в воздух. Давление насыщенного пара (при комнатной температуре) мономеров ТДИ и ГДИ достаточно для того, чтобы содержание изоцианатов в газообразном состоянии в воздухе превысило предельно допустимые уровни профессионального воздействия; тогда как вследствие более низкого давления насыщенного пара МДИ, аддуктов ГДИ и форполимеров содержание изоцианатов в газообразном состоянии будет ниже предельно допустимых уровней (при комнатной температуре). При производстве аэрозолей содержание изоцианатов в воздухе может превышать предельно допустимые уровни профессионального воздействия даже при низком давлении насыщенного пара. Взвешенные в воздухе частицы, на которых адсорбированы изоцианаты, также могут содержать полиолы и другие соединения, которые могут вступать в реакцию с изоцианатами (аэрозоль с высокой реакционной способностью).

Термическая деструкция полиуретанов начинается при температурах от 150 °С до 200 °С с возможным выделением мономерных диизоцианатов, моноизоцианатов, аминоизоцианатов и аминов, как в

газообразном состоянии, и в виде твердых частиц. При нагревании полимеров на основе мочевины, как и в случае полиуретанов, могут выделяться изоцианаты, но в паспорте безопасности материала может содержаться недостаточно информации по соединениям, которые могут образоваться в ходе термической деструкции.

5 Выбор метода отбора проб

5.1 Общие положения

Важно обеспечить, чтобы отбираемые пробы были представительными. Химик-аналитик и/или специалисты, работающие в области промышленной гигиены, должны учитывать физическое состояние изоцианата(ов), который может присутствовать в отбираемом воздухе. Например, изоцианат(ы) может присутствовать в воздухе в виде паров и/или аэрозолей, или молекулы изоцианатов могут сорбироваться на частицах, например, древесной пыли. Все вышеперечисленное необходимо учитывать при выборе метода контроля содержания изоцианатов на работников в рабочей зоне.

Принципы отбора проб соединений в газообразном состоянии и в виде твердых частиц отличаются друг от друга. Соединения в газообразном состоянии обычно улавливают за счет диффузии молекул на поверхность твердого или жидкого вещества, находящегося в устройстве отбора проб. Соединения в виде твердых частиц обычно улавливают методом фильтрования или осаждения.

5.2 Пропитанные фильтры

Для улавливания изоцианатов обычно используют фильтр, пропитанный дериватизирующим реагентом. Таким образом могут быть эффективно уловлены изоцианаты в газообразном состоянии и адсорбированные на твердых частицах. Однако в некоторых случаях при улавливании твердых частиц может произойти неполная дериватизация реагентом из-за присутствия на частицах молекул других соединений. В этом случае экстракция проб на месте сразу после их отбора способствует более полному переведению изоцианатов в производные и сводит к минимуму проблемы, связанные с мешающими соединениями. Если физико-химический состав отбираемого воздуха неизвестен, то пробы отбирают с использованием импинжера с раствором дериватизирующего реагента, следом за которым установлен фильтр (см. 5.3). При отборе проб изоцианатов в газообразном состоянии рекомендуется использовать фильтры, пропитанные раствором реагента.

5.3 Импинжер (и фильтр)

Отбор проб в миниатюрный импинжер, обычно используемый в области промышленной гигиены, с раствором реагента для дериватизации, следом за которым установлен фильтр, пропитанный раствором [за исключением ди-*н*-бутиламина (ДБА)], позволяет улавливать изоцианаты в газообразном состоянии и в виде твердых частиц. Содержащие изоцианат частицы размером менее 2 мкм, плохо улавливаются импинжером, но эффективно улавливаются фильтром. (Примерами частиц размером менее 2 мкм являются аэрозоли сконденсированных паров, образующиеся при охлаждении паров изоцианатов, аэрозоли, образующиеся при горении/термической деструкции и, в некоторой степени, распыляемые краски).

В случаях, когда физико-химический состав воздуха неизвестен, комбинация импинжер/фильтр является наиболее подходящей для обеспечения эффективного улавливания и дериватизации широкого спектра изоцианатов. Если природа аэрозоля известна и в нем присутствует незначительная доля частиц размером менее 2 мкм, то отбор проб можно проводить без фильтра (упрощенная процедура). Уловленные частицы растворяют и обрабатывают раствором реагента для дериватизации.

Отбор проб в импинжеры является затруднительным, и существует риск поломки или утечки. Кроме того, растворители, используемые в импинжерах, часто летучие (такие как толуол), из-за чего продолжительность отбора проб ограничена, а в непосредственной близости от устройства отбора проб образуются пары растворителя. При отборе проб аэрозолей с высокой реакционной способностью рекомендуется использовать комбинацию импинжер/фильтр.

5.4 Трубки с сорбентом

Ранее было принято использовать небольшую стеклянную цилиндрическую трубку, заполненную инертным материалом, например стекольным порошком или стекловатой, пропитанным дериватизирующим реагентом. Этот способ используют, в первую очередь, при отборе проб изоцианатов в паровой фазе. При отборе проб с помощью трубки с сорбентом, пропитанным раствором реагента, необходимо до трубки или после нее установить фильтр, пропитанный реагентом, для улавливания изоцианатов в

газообразном состоянии и в виде твердых частиц. Для эффективной дериватизации содержимое трубки необходимо экстрагировать сразу же после отбора проб.

5.5 Фильтр-ловушка

Устройство отбора проб с ловушкой состоит из цилиндрической трубки, через которую проходит воздух, при этом молекулы соединений в газообразном состоянии диффундируют из потока воздуха к стенкам трубки, покрытым реагентом, где происходит их адсорбция. Бóльшая часть содержащихся в потоке воздуха твердых частиц проходит через ловушку без препятствий и улавливается на фильтре, пропитанном реагентом. Если на внутренние стенки трубки нанесен подходящий дериватизирующий реагент, который впоследствии анализируют, то такое устройство отбора проб можно использовать для разделения соединений в виде паров и твердых частиц. Однако ограничения, приведенные выше для фильтров, пропитанных реагентом (5.2) в присутствии аэрозолей с высокой реакционной способностью, справедливы и для этой методики.

5.6 Диффузионный отбор проб

Фильтр, который пропитан реагентом, или другой абсорбирующий материал помещают после мембраны или диффузора. Изоцианаты в газообразном состоянии диффундируют с определенной скоростью в направлении реагента. Простота конструкции диффузионного устройства отбора проб позволяет использовать его для индивидуального отбора проб, но эти устройства применяют только для контроля содержания изоцианатов в парообразном состоянии. Некоторые системы пассивного пробоотбора, выполненные в виде бейджев, позволяют проводить анализ на месте отбора непосредственно по окончании отбора проб. При использовании других диффузионных устройств отбора проб требуется лабораторный анализ, аналогичный анализу проб, полученных с помощью импинжера и фильтра.

6 Измерительные устройства с непосредственным отсчетом показаний

Существуют различные измерительные устройства с непосредственным отсчетом показаний, в которых воздух при отборе проб непрерывно вступает в контакт с реагентом, которым пропитана бумажная лента. Полученный на ленте цвет считывается оптическим устройством или сохраняется в его памяти для будущего извлечения. С помощью измерительных устройств с бумажной лентой могут быть получены мгновенные или долговременные профили экспозиции; однако при этом может быть значительной неопределенность измерений. Обычно устройства с непосредственным отсчетом показаний градуируют по мономеру и применяют только для количественного определения изоцианатов в парообразном состоянии, но они не являются селективными и не позволяют определять отдельные мономеры, если имеется смесь соединений. Диапазон измерений этих устройств различен, и для них необходима отдельная градуировка по каждому изоцианату, но все они обладают требуемой чувствительностью, т.е. позволяют измерять содержание ниже значений, соответствующих предельно допустимым уровням профессионального воздействия и удобны в использовании.

Способ регистрации с использованием бумажной ленты применялся в рамках различных методик для получения быстрого ответа «да/нет» во многих критических ситуациях. Ниже приведены некоторые примеры:

- портативное точечно-колористическое устройство активного отбора проб, которое можно использовать для измерения содержания паров и количественно определять уровни содержания конденсируемых аэрозолей изоцианатов, таких как МДИ, ТДИ или ГДИ, до $1 \cdot 10^{-12}$ (т.е. одна часть на триллион). Для отбора пробы контрольную карту с бумажной лентой, которая пропитана реагентом, помещают в держатель и пропускают через нее в течение 5 мин пробу воздуха известного объема с помощью предварительно откалиброванного насоса. Интенсивность окраски полученного цветового пятна прямо пропорциональна содержанию изоцианата в парообразном состоянии. Полученное пятно визуально идентифицируется с помощью компаратора, содержащего вычислительный блок, с последующей выдачей показаний, обеспечивая отсчет содержания в триллионных долях;
- диффузионные бейджи выпускаются серийно для кратко- и долговременного персонального контроля содержания некоторых изоцианатов. Цветовое пятно на диффузионных бейджах может быть интерпретировано с использованием визуальных цветовых компараторов или оптического денситометра для получения более высокой точности и достоверности. Вышеприведенная информация по измерительным устройствам с бумажной лентой также относится и к диффузионным бейджам.

С помощью спектрометра ионной подвижности (СИП) проводят оперативный анализ воздуха рабочей зоны; однако он пригоден только для количественного определения содержания изоцианатов в парообразном состоянии.

7 Краткое описание четырех планируемых и/или применяемых методов для взвешенных в воздухе изоцианатов

7.1 Методика с использованием ди-*н*-бутиламина

ИСО 17734-1[1)] «Анализ азоторганических соединений в воздухе методом жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. Часть 1. Определение изоцианатов по их дибутиламиновым производным».

ИСО 17734-2[2)] «Анализ азоторганических соединений в воздухе методом жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. Часть 2. Определение аминов и аминоизоцианатов по их дибутиламиновым и этилхлорформиатным производным».

Устройство отбора проб состоит из импинжера с раствором ДБА в толуоле, следом за которым установлен фильтр из стекловолокна. Отбор проб без растворителя проводят с помощью устройства отбора проб, состоящего из трубки, внутренние стенки которой покрыты фильтрующим материалом, и следом за которой установлен фильтр. Фильтры пропитывают эквимолярными количествами ДБА и уксусной кислоты, что снижает испарение летучего ДБА.

7.2 Методика с использованием двух фильтров

ASTM D5932-96 «Стандартный метод определения 2,4-толуолдиизоцианата (2,4-ТДИ) и 2,6-толуолдиизоцианата (2,6-ТДИ) в воздухе рабочей зоны с использованием 9-(N-метиламинометил)-антрацена (МАМА)».

(См. также ASTM D6561-00 Стандартный метод определения аэрозолей мономерного и олигомерного гексаметилендиизоцианата (ГДИ) в воздухе рабочей зоны с использованием 1-(2-метоксифенил)пиперазина (МП) и ASTM D6562-00 «Стандартный метод определения газообразного гексаметилендиизоцианата (ГДИ) в воздухе рабочей зоны с использованием 9-(N-метиламинометил)-антрацена (МАМА)». Следующий стандарт находится в стадии подготовки: ИСО 17736 «Воздух рабочей зоны. Определение изоцианатов в воздухе с использованием устройства отбора проб с двумя фильтрами и последующим анализом методом жидкостной хроматографии».

Устройство отбора проб состоит из двух последовательно установленных фильтров. Первый фильтр из политетрафторэтилена (ПТФЭ), который механически улавливает взвешенные в воздухе частицы, сразу после отбора проб погружают в раствор МП для дериватизации (стабилизации) всех уловленных изоцианатов. Второй фильтр из стекловолокна (СВФ), который пропитан 9-(метиламинометил)-антраценом (МАМА), устанавливают после фильтра из ПТФЭ, и в нем происходит мгновенная дериватизация всех парообразных изоцианатов, присутствующих в отбираемом воздухе. Как и другие методы с использованием фильтров, данный метод позволяет эффективно улавливать изоцианаты в газообразном состоянии и в виде твердых частиц; однако поскольку первый фильтр (ПТФЭ) не пропитан реагентом для дериватизации (стабилизации изоцианатов), то подобное устройство отбора проб не следует использовать, если существует вероятность улавливания из воздуха изоцианатов, вступающих в реакцию с другими соединениями, например при отборе проб аэрозолей с высокой реакционной способностью или отборе проб в течение длительных периодов времени.

7.3 Методика с использованием 1-(9-антраценилметил)пиперазина

NIOSH «Изоцианаты, общее содержание (МАП): Метод 5525». Следующий стандарт находится в стадии подготовки: ИСО 17735[3)] «Воздух рабочей зоны. Определение общего содержания изоцианатных групп в воздухе с использованием реагента 1-(9-антраценилметил)пиперазина (МАП) с последующим анализом методом жидкостной хроматографии».

В зависимости от состава отбираемого воздуха устройство отбора проб может состоять из фильтра, пропитанного реагентом МАП, импинжера, содержащего раствор МАП в бутилбензоате, или импинжера с раствором МАП, следом за которым установлен фильтр, пропитанный реагентом МАП.

7.4 Методика с использованием 1-(2-метоксифенил)пиперазина

ИСО 16702[4)] Качество воздуха рабочей зоны. Определение общего содержания изоцианатных групп органических соединений в воздухе методом жидкостной хроматографии с использованием 1-(2-метоксифенил)пиперазина.

[1)] Опубликован 2006-03-01. Соответствует национальному стандарту Российской Федерации ГОСТ Р ИСО 17734-1—2009.

[2)] Опубликован 2006-03-01. Соответствует национальному стандарту Российской Федерации ГОСТ Р ИСО 17734-2—2009.

[3)] Опубликован 2009-03-11.

[4)] Опубликован 2007-12-15. Соответствует национальному стандарту Российской Федерации ГОСТ Р ИСО 16702—2008.

Устройство отбора проб состоит из импинжера с раствором 1-(2-метоксифенил)пиперазина (МП) в толуоле, следом за которым установлен фильтр, пропитанный МП. Отбор проб без растворителя проводят с использованием фильтра из стекловолокна, пропитанного МП.

Таблица 2 — Сводка методов отбора и анализа проб на содержание изоцианатов

Процедура	Метод с использованием			
	ДБА	двух фильтров	МАП	МП
Отбор проб				
Разделение по фазам (пары/твердые частицы)	—	+[a]	—	—
Эффективное улавливание (частицы малого размера)	+[b]	+[b]	+[b]	+[b]
Возможность отбора проб без импинжера[c]	+	+	+	+
Максимальная продолжительность отбора проб (ч)	0,25—8[d]	0,25	10	0,25—8[d]
Точный анализ:				
Неизвестные соединения (идентификация)[e]	+	+ / –	+ / –	+ / – [e]
Соединения с низкой молекулярной массой (например, метил NCO)[f]	+	+ / –	+ / –	+ / –
Нестабильные соединения	+	+[g]	+	+
Летучие соединения	+	+[a]	+	+
Частицы большого размера	+	+[h]	+	+
Аминоизоцианаты	+	—	—	—
Форполимеры	—	—	—	—
NCO-группы (прямое измерение)	+[i]	–[e]	+[j]	+[k]
Оценка:	+ / –	+	+ / –	+

[a] Летучие аэрозоли, уловленные первым фильтром, могут быть потеряны на втором. Хотя разделение по фазам не происходит, летучие изоцианаты обнаруживаются на втором фильтре. Подобным образом активные мешающие соединения (например, спирты) в отдельных случаях могут взаимодействовать с недериватизованными изоцианатами на первом фильтре даже при кратковременном отборе проб.

[b] Во всех методиках конечный фильтр применяют для снижения потерь частиц малого размера. Десорбцию фильтра необходимо проводить на месте отбора проб.

[c] Методики с применением фильтров более удобны в использовании. Однако проскок паров некоторых изоцианатов с низкой молекулярной массой будет менее вероятен при использовании импинжеров. Методика с применением двух фильтров — это уже методика без использования импинжера.

[d] Отбор проб в течение непродолжительного периода времени характерен для методик с применением импинжеров. Отбор проб в течение продолжительного периода времени — для методик с использованием фильтра (без импинжера). При использовании нелетучего растворителя (как в методе с использованием МАП) отбор проб проводят в течение более продолжительного периода времени, чем в методиках с использованием импинжера с летучим растворителем.

[e] Методики с использованием МП и МАП были разработаны для определения содержания функциональных NCO-групп. Если анализ МП-производных проводят с использованием масс-спектрометрического детектора, то могут быть идентифицированы неизвестные соединения. Методика с использованием двух фильтров была разработана для определения содержания конкретных изоцианатов.

[f] Метилизоцианат и изоциановая кислота могут быть легко определены с использованием МП при наличии резервного фильтра.

[g] Метод с использованием двух фильтров разработан для краткосрочного отбора проб с экстракцией на месте отбора и, таким образом, подходит только для тех соединений, которые стабильны в течение всего периода отбора проб.

Окончание таблицы 2

Процедура	Метод с использованием			
	ДБА	двух фильтров	МАП	МП
[h] Экстракцию (десорбцию) фильтра проводят в условиях применения для предотвращения потерь частиц большого размера, содержащих изоцианаты. [i] Методика с использованием ДБА основана на применении масс-спектрометрии и использовании для градуировки дейтерированных внутренних стандартов. [j] При измерении содержания NCO-групп ультрафиолетовый детектор выдает постоянный сигнал по МАП-производным изоцианатов. Второй независимый детектор может быть использован для идентификации изоцианатов. [k] В методике с использованием МП для идентификации изоцианатов применяют два независимых детектора (ультрафиолетовый и электрохимический). Дополнительно могут быть использованы масс-спектрометрические детекторы при наличии образцов сравнения для индивидуальных производных.				

8 Анализ

Существует ряд методов и методик определения содержания изоцианатов в пробах воздуха рабочей зоны. Бóльшая часть этих методов, включая контроль содержания изоцианатов в воздухе рабочей зоны, установленных в опубликованных/разрабатываемых стандартах ИСО, основана на дериватизации с помощью аминового реагента образования стабильных нелетучих производных мочевины. После отбора проб и выполнения нескольких этапов экстракции и/или предварительного концентрирования проводят разделение производных мочевины методом жидкостной хроматографии. Для обнаружения используют ультрафиолетовые, электрохимические, флуоресцентные или масс-спектрометрические детекторы. Пики производных изоцианатов качественно идентифицируют по их временам удерживания, спектрам и/или отношениям сигналов детекторов, а количественное определение выполняют по значениям площадей или высот пиков.

9 Мешающие вещества

Изоцианаты обладают высокой реакционной способностью. Если в воздухе присутствуют соединения, вступающие в реакцию с изоцианатами, то они могут вести себя подобно дериватизирующему реагенту, приводя к неточным результатам анализа. К таким соединениям относятся первичные и вторичные амины, спирты, вода или другие соединения с активным водородом. При отборе проб без использования растворителя конкурирующие реакции могут оказать бóльшее влияние, чем наличие влаги. Аэрозоли с высокой реакционной способностью содержат соединения, которые могут вести себя подобно дериватизирующему реагенту.

Другие соединения, такие как ангидриды, могут вступать в реакцию с дериватизирующим реагентом. Вещества, образующиеся в результате подобных реакций, могут быть ошибочно приняты за производные изоцианатов, что приведет к завышению результатов анализа.

10 Другие аспекты отбора и анализа проб

В последние несколько лет рост публикаций по отбору проб изоцианатов, присутствующих в воздухе, привел к лучшему пониманию связанных с этой темой проблем. Во многих случаях отбор проб является обычным и более или менее простым в исполнении. Однако остаются несколько проблемных областей, примеры которых приведены ниже:

- «истинное» содержание некоторых производных изоцианатов, не вступивших в реакцию (полученное на основе данных по титрованию ДБА), плохо соответствует результатам измерения содержания свободных изоцианатов, полученным с использованием соответствующих методик анализа. Если известно, какие изоцианаты присутствуют в воздухе, то в смещенные оценки содержаний изоцианатов в воздухе можно внести поправки;

- если необходимо контролировать воздух рабочей зоны, где применяются форполимеры, то отбор большого объема пробы форполимера может оказаться полезным для выполнения количественного определения изоцианатов в аналитической лаборатории.

11 Дополнительная информация

Хорошее качество продукции необходимо для обеспечения безопасного обращения с изоцианатами. Измерения в воздухе рабочей зоны могут дать неточные результаты, если не был проведен представительный отбор проб. Важно оценить все возможные технологические маршруты и виды производственной деятельности, где есть вероятность подвергнуться воздействию изоцианатов, например редкое или периодическое обращение с изоцианатами, очистка оборудования, техническое обслуживание, нагревание, заполнение емкостей изоцианатами и т.п. Не менее важно оценить и осознавать эффективность средств обеспечения безопасности, например устройств защиты органов дыхания, контроля вентиляции и т.д. Соответствующие индивидуальные средства защиты, такие как комбинезоны, перчатки и т. п., следует всегда использовать при работе с изоцианатами для снижения риска негативного воздействия на кожу. После воздействия изоцианатов на кожу работников может произойти сенсибилизация кожного покрова.

Существует несколько различных подходов к организации контроля содержания изоцианатов. Контроль с целью подтверждения соответствия получаемых результатов национальным допустимым уровням профессионального воздействия обычно проводят с использованием индивидуальных устройств отбора проб. Измерения, необходимые для сведения к минимуму воздействия (проверка вентиляции и т.п.), обычно проводят в сочетании с индивидуальным и стационарным отбором проб. Если природа воздействия неизвестна или если содержание продуктов термической деструкции либо аэрозолей с высокой реакционной способностью значительно, то для определения различных видов соединений изоцианатов, присутствующих в воздухе, могут потребоваться более сложные методы отбора и анализа проб. Аэрозоли с высокой реакционной способностью также представляют проблему из-за возможного образования разнообразных соединений, в том числе изоцианатов, для которых, скорее всего, не существуют образцы сравнения (необходимые для анализа). Для сотрудников аналитической лаборатории важно иметь доступ к паспорту(ам) безопасности изоцианата(ов), с которым(и) им предстоит работать.

Если основные характеристики источников возможных выделений известны, то отбор и анализ проб может быть упрощен. Однако при внесении изменений в производственный процесс (например, использование различных соединений, модификация производственной линии и т.п.) могут потребоваться повторные измерения.

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.30 Т58

Ключевые слова: воздух, рабочая зона, изоцианаты в виде паров, изоцианаты в виде твердых частиц, основные положения, методы отбора проб, импинжер, фильтр, методы анализа

Редактор *А.В. Маркин*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 31.05.2010. Подписано в печать 02.08.2010. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,20. Тираж 186 экз. Зак. 612.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru