ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 17734-2— 2009

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

Часть 2

Определение аминов и аминоизоцианатов по их дибутиламиновым и этилхлорформиатным производным

ISO 17734-2:2006

Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry — Part 2: Amines and aminoisocyanates using dibutylamine and ethyl chloroformate derivatives

(IDT)

Издание официальное

БЗ 8—2009/459

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 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 3 декабря 2009 г. № 551-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 17734-2:2006 «Анализ азотоорганических соединений в воздухе методом жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. Часть 2. Определение аминов и аминоизоцианатов по их дибутиламиновым и этилхлорформиатным производным» (ISO 17734-2:2006 «Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry — Part 2: Amines and aminoisocyanates using dibutylamine and ethyl chloroformate derivatives», IDT).

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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 Нормативные ссылки . . . 1
3 Основные положения . . . 1
4 Реактивы и материалы . . . 3
5 Стандартные растворы . . . 3
5.1 Референтные соединения . . . 3
5.2 Приготовление производных аминов и дейтерированных производных аминов . . . 3
5.3 Производные аминоизоцианатов . . . 4
5.4 Продукты термической деструкции полиуретанов . . . 4
5.5 Стабильность производных аминов и аминоизоцианатов . . . 4
6 Аппаратура . . . 4
7 Отбор проб воздуха . . . 6
7.1 Подготовка к отбору проб в условиях лаборатории . . . 6
7.2 Подготовка к отбору проб в полевых условиях . . . 6
7.3 Отбор проб воздуха . . . 6
7.4 Холостые пробы . . . 7
7.5 Исходные материалы . . . 8
7.6 Транспортирование проб . . . 8
8 Подготовка проб в лаборатории . . . 8
8.1 Серия проб . . . 8
8.2 Процедура подготовки проб . . . 8
9 Настройка приборов . . . 8
9.1 Программа для высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием масс-спектрометра . . . 8
9.2 Программа для высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием хемилюминесцентного детектора . . . 9
9.3 Масс-спектрометр . . . 9
10 Обработка данных . . . 9
10.1 Идентификация . . . 9
10.2 Градуировочные кривые . . . 9
10.3 Количественное определение . . . 9
11 Определение метрологических характеристик . . . 9
11.1 Введение . . . 9
11.2 Вклады в неопределенность и критерии . . . 10
11.3 Оценка метрологических характеристик в соответствии с подходом, детально описанным в [12] . . . 10
Приложение А (справочное) Метрологические характеристики . . . 16
Приложение В (справочное) Примеры . . . 17
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации . . . 21
Библиография . . . 22

Введение

В случаях различного практического применения, при рассмотрении изоцианатов в качестве загрязнителей воздуха рабочей зоны, также необходимо исследовать воздух на присутствие аминоизоцианатов и аминов. В процессе термической деструкции полиуретанов (ПУ) образуются не только изоцианаты, но и амины и аминоизоцианаты [1]—[6].

Определение изоцианатов в воздухе рабочей зоны с использованием ди-*н*-бутиламина (ДБА) в качестве реагента представляется достаточно надежным методом анализа (см. ИСО 17334-1). Использование метода с применением ДБА и дериватизации с этилхлорформиатом при последующей подготовке пробы позволяет проводить определение при совместном содержании аминов, аминоизоцианатов и изоцианатов [6], [7].

Для количественного определения производных аминов и аминоизоцианатов необходимы референтные соединения, однако они доступны только для небольшого числа диаминов. Аминоизоцианаты не могут быть проанализированы напрямую, поскольку они взаимодействуют друг с другом. Настоящим стандартом установлен метод количественного определения производных аминов и аминоизоцианатов в растворах сравнения с использованием хемилюминесцентного детектора. Показано, что применение этого метода совместно с масс-спектрометрическим исследованием значительно облегчает процесс приготовления стандартных растворов [6].

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

Часть 2

Определение аминов и аминоизоцианатов по их дибутиламиновым и этилхлорформиатным производным

Analysis of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry method. Part 2. Determination of amines and aminoisocyanates using dibutylamine and ethyl chloroformate derivatives

Дата введения — 2010—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает общие положения по отбору и анализу проб на содержание аминов и аминоизоцианатов, присутствующих в воздухе рабочей зоны. Рекомендуется определять амины и аминоизоцианаты совместно с изоцианатами с использованием ди-*н*-бутиламина (ДБА) в качестве реагента (см. ИСО 17734-1).

Метод, установленный настоящим стандартом, применяют для совместного определения аминов — 4,4′-метилендифенилдиамина (4,4′-MDA), 2,4- и 2,6-толуолдиамина (2,4-, 2,6-TDA) и 1,6-гексаметилендиамина (1,6-HDA) и соединений, содержащих изоцианатную и аминную группы, — 4,4′-метилендифениламиноизоцианата (4,4′-MAI), 2,4-, 4,2- и 2,6-толуоламиноизоцианата (2,4-, 4,2-, 2,6-TAI), 1,6-гексаметиленаминоизоцианата (1,6-HAI). Метод пригоден для улавливания аминов и аминоизоцианатов в газообразном состоянии и в виде твердых частиц. Предел обнаружения для аминов составляет около 50 фмоль, для аминоизоцианатов — приблизительно 3 фмоль. При объеме пробы воздуха 15 л для TDA и TAI эти значения соответствуют 0,4 нг/м^3 и 0,03 нг/м^3.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

ИСО 5725-2:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений (включая техническую поправку 1:2002) [ISO 5725-2:1994, 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 (including Technical Corrigendum 1:2002)]

3 Основные положения

Метод (основные этапы которого показаны на рисунке 1) позволяет проводить отбор и совместный анализ проб на содержание аминов, аминоизоцианатов и изоцианатов. В настоящем стандарте приведен метод определения только аминов и аминоизоцианатов, а метод определения изоцианатов приведен в ИСО 17334-1.

Пробы отбирают путем пропускания известного объема воздуха через миниатюрный импинжер, за которым расположен фильтр. Используют импинжер с 10 мл раствора ди-*н*-бутиламина (ДБА) в толуоле концентрацией 0,01 моль/л и фильтр из стекловолокна без держателя. После отбора проб к

Издание официальное

растворам проб добавляют дейтерированные этилхлорформиатные производные аминов (ЭТ-производные) и ДБА-производные изоцианатов (используемые в качестве внутреннего стандарта). Избыток реактива и растворителя выпаривают, а пробы растворяют в ацетонитриле. Пробы анализируют методом жидкостной хроматографии (ЖХ) с обращенной фазой с использованием масс-спектрометрического детектора с электроспреем (ЭСП-МС) в режиме регистрации положительно заряженных ионов. Количественное определение проводят путем регистрации избранных ионов.

Количественное определение и качественные оценки могут быть выполнены методами ЖХ в сочетании с масс-спектрометрией (МС) с помощью различного оборудования. ЖХ-ХЛД (хемилюминесцентный детектор) или для ароматических изоцианатов ЖХ-УФД (ультрафиолетовый детектор) используют для определения более высоких концентраций изоцианатов.

Количественное определение и качественные оценки могут быть выполнены с использованием различных методик ЖХ-МС. Для определения изоцианатов с высокими концентрациями допускается использовать ЖХ-ХЛД (хемилюминесцентный детектор), а для ароматических изоцианатов, аминоизоцианатов и аминов — ЖХ-УФ (ультрафиолетовый детектор). Референтные материалы могут быть проанализированы методами ЖХ в сочетании с МС и использованием ХЛД. Для количественного определения летучих соединений может быть использован газохроматографический термоионный детектор (ТИД).

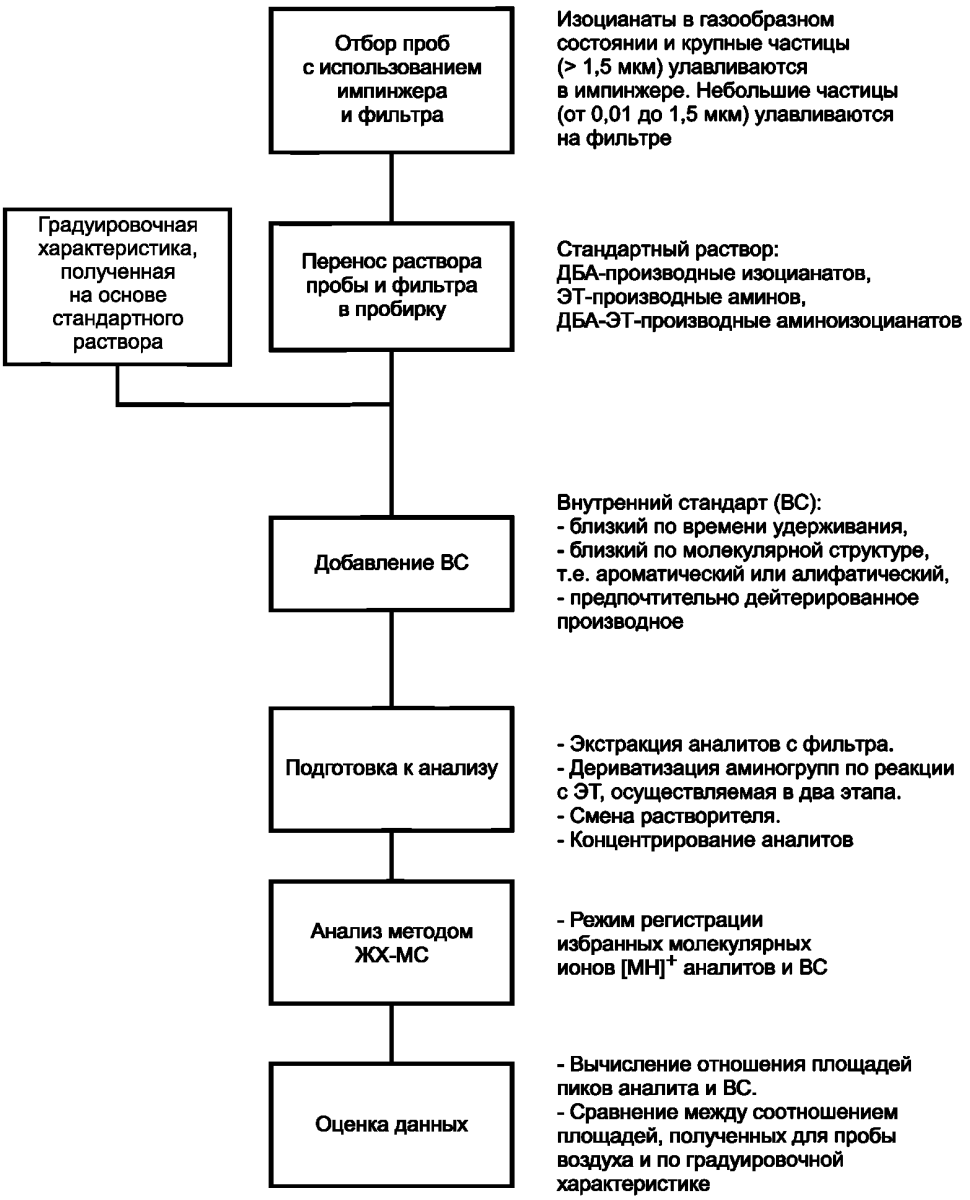


Рисунок 1 — Основные этапы метода

4 Реактивы и материалы

4.1 Реагент ДБА

Серийно выпускаемый ди-*н*-бутиламин (ДБА) класса ч. д. а.

4.2 Этилхлорформиат

Серийно выпускаемый этилхлорформиат (ЭТ) класса ч. д. а.

4.3 Раствор реагента

В мерной колбе вместимостью 1 л растворяют 1,69 мл ДБА в толуоле и доводят объем раствора до метки. Раствор стабилен, и при хранении не обязательно принимать специальные меры.

4.4 Гидроксид натрия, 5 моль/л

В лабораторном стаканчике растворяют 200 г NaOH в воде, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят объем раствора до метки.

4.5 Пиридин

Пиридин класса ч. д. а.

4.6 Растворители

Растворитель для реагента, как правило, толуол, и другие растворители — ацетонитрил и метанол — должны быть класса ч. для жидкостной хроматографии.

4.7 Муравьиная кислота

Концентрированная муравьиная кислота класса ч. д. а.

4.8 Этанол

Безводный этанол, класса ос. ч., с содержанием основного вещества 99,5 %.

4.9 Подвижные фазы для высокоэффективной жидкостной хроматографии

4.9.1 Жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

Слабая подвижная фаза (подвижная фаза А) представляет собой смесь воды/ацетонитрила (с отношением по объему 95/5) и 0,05 % муравьиной кислоты. Сильная подвижная фаза (подвижная фаза В) представляет собой смесь воды/ацетонитрила/метанола (с отношением по объему 5/70/25) и 0,05 % муравьиной кислоты. Перед использованием подвижные фазы дегазируют.

4.9.2 Жидкостная хроматография с использованием хемилюминесцентного детектора

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

5 Стандартные растворы

5.1 Референтные соединения

Референтные соединения необходимы для определения соединений ЖХ-МС методом. Для серийно выпускаемых аминов ЭТ-производные для использования в качестве градуировочных стандартов легко приготовить путем прямой дериватизации по реакции с ЭТ. Производные аминоизоцианатов получают по реакции одной из изоцианатных групп с ДБА, а другой — с этанолом. Перед использованием в качестве градуировочных стандартов должен быть проведен качественный и количественный анализ образовавшихся смешанных производных. Производные изоцианатов, аминоизоцианатов и аминов для соединений, не имеющиеся в продаже, могут быть приготовлены на основе технических изоцианатов или продуктов термической деструкции ПУ. В качестве альтернативы могут быть использованы покупные стандартные растворы.

5.2 Приготовление производных аминов и дейтерированных производных аминов

Стандартные растворы приготавливают путем введения точно взвешенных количеств (содержащих приблизительно 0,1 ммоль) аминов в 100 мл толуола. Раствор затем разбавляют до концентрации 0,01 мкмоль/мл. В полученные растворы в толуоле объемом 5 мл вводят растворы аминов таких

объемов, чтобы получить соответствующую градуировочную кривую. Затем растворы используют в соответствии с 8.2.

Синтез производных заключается в следующем:

- растворяют аликвоты, содержащие 10 ммоль аминов и дейтерированных аминов, в 20 мл толуола. Добавляют к ним 150 мкл пиридина и 40 мл NaOH концентрацией 5 моль/л. Затем при постоянном помешивании добавляют по капле 1,5 мл ЭТ;
- по истечении 10 мин отделяют толуоловую фракцию;
- выпаривают реакционную смесь до сухого остатка в роторном испарителе и сушат остаток под вакуумом.

5.3 Производные аминоизоцианатов

5.3.1 Приготовление

Растворяют аликвоты, содержащие 0,5 ммоль изоцианатов, в 50 мл изооктана. К растворам изоцианатов при постоянном помешивании добавляют аликвоту, содержащую 0,5 ммоль ДБА в изооктане. По истечении 30 мин добавляют к растворам избыток этанола. Оставляют смесь на 16 ч для протекания реакции. Упаривают растворы до сухого остатка и растворяют его в метаноле.

Для получения обоих изомеров 2,4-TAI приготавливают другой раствор, сначала давая раствору изоцианата прореагировать с 0,5 ммоль этанола в течение 16 ч. Затем к раствору добавляют избыток ДБА. Упаривают раствор до сухого остатка и растворяют его в метаноле. Качественный и количественный анализ раствора проводят в соответствии с 5.3.2.

5.3.2 Качественный и количественный анализ

Разбавляют растворы метанолом до соответствующих концентраций и проводят качественный анализ методом ЖХ-МС и количественную оценку методом ЖХ с 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 [8], [9], [10].

5.4 Продукты термической деструкции полиуретанов

5.4.1 Подготовка смешанных производных изоцианатов, аминов и аминоизоцианатов

В процессе термической деструкции, например ПУ, образуются изоцианаты, аминоизоцианаты и амины, не выпускаемые серийно. Материалы на основе ПУ могут разлагаться при соответствующей температуре. Продукты термического разложения улавливают в импинжере (непосредственно за которым расположен фильтр), содержащем раствор ДБА концентрацией 0,5 моль/л, и впоследствии их подвергают процедуре, описанной в 7.2. Определяют качественный и количественный состав раствора в соответствии с 5.3.2.

5.4.2 Качественный и количественный анализ

Качественный анализ проводят методом ЖХ-МС. Данные по структуре соединений вместе с данными, полученными с применением ЖХ-ХЛД, используют для вычисления концентраций различных компонентов раствора. Этот разбавленный раствор пробы с известным качественным и количественным составом используют как стандартный раствор для ЖХ-МС.

5.5 Стабильность производных аминов и аминоизоцианатов

Было показано, что растворы ЭТ-производных аминов и ЭТ-ДБА-производных аминоизоцианатов (MDA, 2,4- и 2,6-TDA, HDA, MAI, 2,4-, 4,2- и 2,6-TAI и HAI) в толуоле, ацетонитриле и метаноле стабильны в течение шести месяцев.

6 Аппаратура

6.1 Устройство отбора проб

Пробу воздуха отбирают с помощью импинжерной колбы, непосредственно за которой расположен фильтр.

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 импинжер

Миниатюрный импинжер состоит из колбы и входной трубки с коническим концом. Соединяют две части таким образом, чтобы расстояние между входным отверстием и дном приемника составляло от 1 до 2 мм. Патрубок с наконечником Люэра подсоединяют в выходному отверстию импинжера.

6.1.4 Насос для отбора проб

Используют насос, калиброванный для отбора проб при расходе 1 л/мин.

6.1.5 Шланги

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

6.1.6 Ловушка паров

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 и насосом для отбора проб.

6.2 Расходомер

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

6.3 Жидкостный хроматограф

Для повышения чувствительности метода, сокращения времени технического обслуживания масс-спектрометра и сведения к минимуму потребления (или затрат) подвижной фазы используют жидкостный микрохроматограф. Описание используемого жидкостного микрохроматографа приведено ниже. При желании описанный прибор может быть заменен на жидкостный хроматограф стандартного типа.

6.3.1 Автоматический дозатор

6.3.1.1 ЖХ-МС

Фокусировка пробы в колонке осуществляется с помощью петель с частичным заполнением (как правило, общей вместимостью 10 мкл) путем дозирования 2 мкл анализируемого раствора в промежутках между впрыскиванием 4 + 4 мкл смеси вода/ацетонитрил/метанол с отношением по объему компонентов 50/30/20. 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

Фокусировка пробы в колонке осуществляется с помощью петель с частичным заполнением (как правило, общей вместимостью 10 мкл) путем дозирования 2 мкл анализируемого раствора в промежутках между впрыскиванием 4 + 4 мкл смеси метанол/вода с отношением по объему 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 высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), позволяющий проводить градиентное элюирование с расходом 100 мкл/мин.

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

Используют колонку для ВЭЖХ, обеспечивающую разделение различных аналитов.

Пример — Подходящая колонка — РерМар® C_{18}[1)] (размерами 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 (как правило, 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, обеспечит необходимые характеристики. Детектирование с помощью МС осуще-

---

[1)] Пример серийно выпускаемой продукции. Информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не служит рекламой данной продукции со стороны ИСО.

ствляется посредством регистрации положительно заряженных ионов при ионизации в условиях атмосферного давления. Для количественного определения проводят мониторинг выбранных ионов. Полные спектры получают в режиме непрерывного сканирования (как правило, в диапазоне от 50 до 1500 а. е. м.) для идентификации неизвестных аналитов. При желании может быть использован УФД, установленный перед МС. УФД должен быть снабжен проточной микрокюветой (как правило, вместимостью 300 нл) для сведения к минимуму уширения пиков.

6.3.5.2 Хемилюминесцентный детектор для жидкостного хроматографа

Используют детектор, специфический по отношению к связанному азоту.

7 Отбор проб воздуха

7.1 Подготовка к отбору проб в условиях лаборатории

7.1.1 Очистка аппаратуры для отбора проб

Импинжеры 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. Насадку при ее закупорке 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 импинжеров, содержащие 10 мл раствора ДБА концентрацией 0,01 моль/л. Если амины и аминоизоцианаты в газообразном и твердом состояниях улавливают раздельно, то подготавливают пробирки с раствором для экстракции фильтров, содержащие 10 мл раствора ДБА концентрацией 0,01 моль/л.

7.2 Подготовка к отбору проб в полевых условиях

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

Насосы с подсоединенной системой отбора проб, содержащей импинжер с фильтром, калибруют с помощью портативного расходомера. На время калибровки заполняют импинжер раствором реагента соответствующего объема. Расход при отборе проб должен составлять 1 л/мин.

7.3 Отбор проб воздуха

7.3.1 Отбор проб

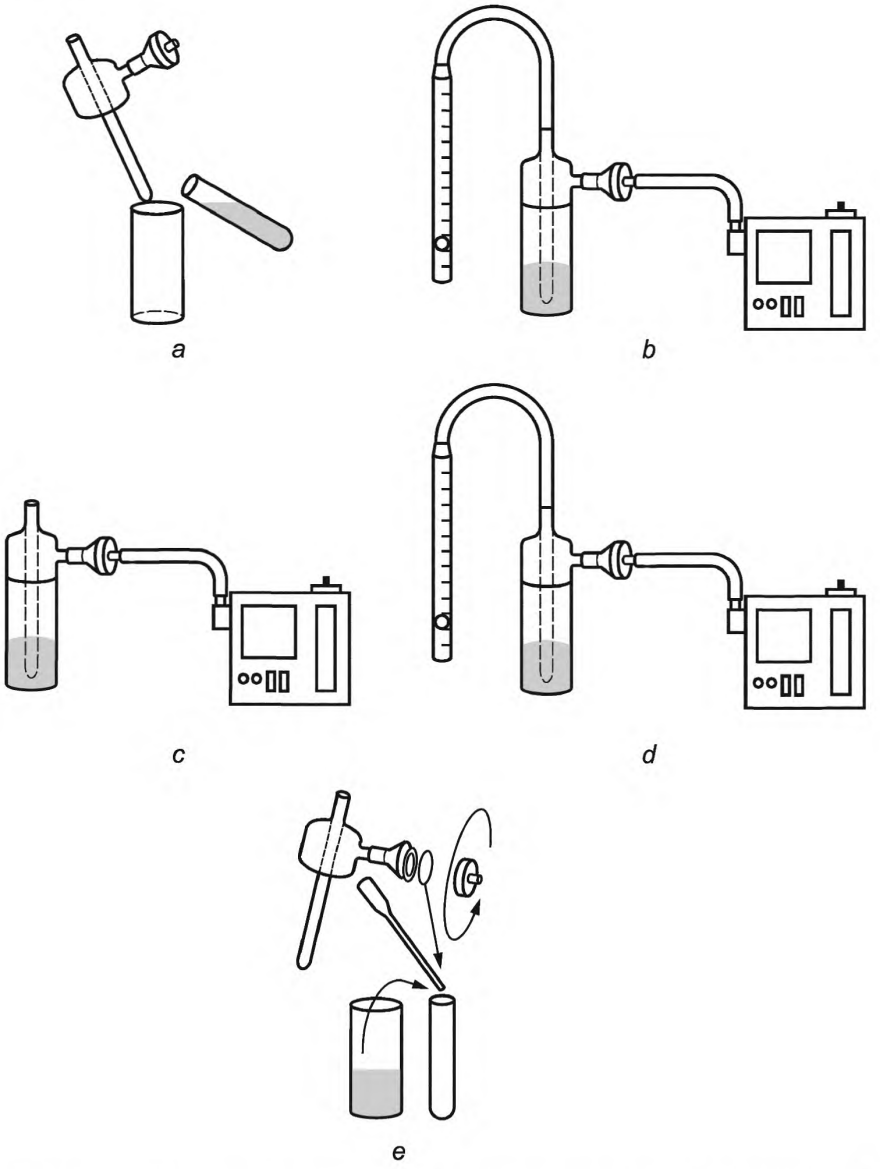
Для соотнесения результатов измерений с предельно допустимыми уровнями профессионального воздействия пробы отбирают в зоне дыхания работника. Для определения риска для работника быть подвергнутым воздействию изоцианатов отбирают стационарные пробы на любом участке рабочего места, где возможно их выделение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

7.3.2 Отбор проб с использованием комбинации импинжер-фильтр

Устанавливают систему отбора проб, прикрепляя к одежде работника ее входное отверстие 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 для отбора проб не нарушает выполнение рабочей операции, и в возможности удерживать импинжер 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. Переносят раствор из импинжера в пробирку (см. рисунок 2) и, взяв фильтр из стекловолокна пинцетом, погружают его в пробирку с раствором пробы или в пробирку с раствором для экстракции. При перенесении фильтра в раствор для экстракции может быть определено количество изоцианатов в твердом состоянии, проходящих через импинжер (т. е. частицы диаметром приблизительно от 0,01 до 1,5 мкм) отдельно от изоцианатов в газообразном состоянии и крупных частиц (более 1,5 мкм), уловленных в импинжере. Схема процеду-

ры отбора проб приведена на рисунке 2. Вычисляют объем воздуха, пропущенного через устройство отбора проб, по времени отбора проб и среднему значению расхода во время отбора проб. Общее время отбора проб ограничено (приблизительно 30 мин), если только во время отбора проб в импинжер не добавляют раствор реагента.



a — раствор для импинжера переносят в импинжерную склянку; *b* — измеряют расход и калибруют насос для отбора проб на расход 1 л/мин; *c* — отбор пробы воздуха; *d* — измеряют расход; *e* — переносят раствор пробы из импинжера в пробирку. Фильтр переносят в эту же пробирку или в другую пробирку с раствором для экстракции

Рисунок 2 — Схема процедуры отбора проб

7.4 Холостые пробы

В каждой серии проб должно быть соответствующее число холостых проб, полученных в условиях применения. Холостые пробы для условий применения — это пробы, с которыми обращаются так же, как и с другими пробами на месте применения, за исключением собственно процесса отбора проб (не прокачивают воздух).

7.5 Исходные материалы

На каждом рабочем месте желательно отбирать пробы исходных материалов при подозрении, что в процессе работы они выделяют амины, аминоизоцианаты и изоцианаты. Отбор проб и дальнейшее исследование материалов в лаборатории, если известно или при подозрении, что они могут выделить амины, аминоизоцианаты и изоцианаты, проводят для оценки воздействия. Исследование материалов может состоять в экстракции, нагревании или другой их обработке, выполненной 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 предпочтительно в вертикальном положении. Пробирки с растворами проб должны быть размещены вдали от любых отобранных исходных материалов.

8 Подготовка проб в лаборатории

8.1 Серия проб

Каждая серия проб (как правило, 50 проб) включает в себя некоторое число холостых проб для условий применения, две холостые пробы реактивов, две холостые пробы внутренних стандартов и соответствующее число стандартных 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 подготовки проб

Для приготовления стандартных растворов в аликвоты растворов ДБА в толуоле концентрацией 0,01 моль/л и объемом 10 мл вводят соответствующие количества производных аминов и аминоизоцианатов для построения градуировочной кривой. При совместном определении изоцианатов в стандартные растворы вводят также ДБА-производные изоцианатов (см. ИСО 17334-1).

При приемке проб воздуха, отобранных в полевых условиях, дейтерированные производные аминов (внутренние стандарты) добавляют в растворы проб воздуха, в стандартные растворы, в растворы холостых проб для условий отбора и в холостые пробы внутренних стандартов. При совместном определении изоцианатов к этим растворам добавляют также дейтерированные производные изоцианатов (см. ИСО 17334-1). Помещают растворы в ультразвуковую ванну на 15 мин. Если в них находятся фильтры, то растворы помещают в центрифугу на 10 мин (3000 об/мин). Переносят пипеткой растворы проб, смытые с фильтров, в новые пробирки. Эфиры карбаминовой кислоты образуются в результате двухэтапной дериватизации при добавлении 3 мл NaOH концентрацией 5 моль/л, 10 мкл пиридина и 50 мкл ЭТ. Пробы встряхивают в течение 15 мин, а органическую фазу отделяют и выпаривают досуха. Остатки растворяют в 0,5 мл 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 производных аминов, аминоизоцианатов и изоцианатов может быть использована подвижная фаза при следующих условиях:

- расход: 100 мкл/мин;
- 0—20 мин: линейный градиент, от 40 % до 80 % подвижной фазы В;
- 20—25 мин: в равновесие приводят 40 %-ной подвижной фазой В.

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

9.2 Программа для высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием хемилюминесцентного детектора

- Расход: 100 мкл/мин;
- 0—20 мин: линейный градиент, от 40 % до 100 % подвижной фазы D;
- 20—25 мин: в равновесие приводят 40 %-ной подвижной фазой D.

В зависимости от свойств аналита, содержащегося 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, как правило, выполняют при подаче подвижной фазы, содержащей производные ароматических и алифатических аминов и аминоизоцианатов при расходе 100 мкл/мин. Оптимальные настройки различны для конкретных аналитов и определяемых ионов. Фактические настройки не являются оптимальными для всех исследуемых соединений.

Для количественного определения проводят регистрацию избранных ионов, например молекулярных ионов $[MH]^+$, но также могут быть использованы и другие типичные ионы:

- для ДБА-производных типично образование молекулярных ионов $[MH]^+$, $[(DBA)H]^+$ (m/z[1]) = 130), $[(DBA)CO]^+$ (m/z = 156), $[MH-129]^+$ и $[MNa]^+$;
- для производных аминов типичными являются $[MH]^+$, $[MNa]^+$, $[M-46]^+$ и $[M-92]^+$;
- для производных аминоизоцианатов типичными являются $[MH]^+$, $[MNa]^+$, $[M-46]^+$, $[M-129]^+$, $[(DBA)H]^+$ (m/z = 130) и $[(DBA)CO]^+$ (m/z = 156) (см. пример 4 в приложении В).

Для количественного определения методом ЖХ с использованием МС/МС проводят мониторинг вторичных ионов $[(DBA)H]^+$, $[(DBA)CO]^+$, $[MH-129]^+$, образовавшихся из молекулярных ионов $[MH]^+$.

Для идентификации неизвестных изоцианатов регистрируют масс-спектры в режиме непрерывного сканирования (как правило, от 50 до 1500 а. е. м.).

10 Обработка данных

10.1 Идентификация

Для идентификации изоцианатов времена удерживания избранных ионов на хроматограммах, полученные для проб, сравнивают с временами удерживания, полученными для стандартных растворов и внутренних стандартов.

10.2 Градуировочные кривые

Измеряют площади пиков, соответствующих производным аминов и аминоизоцианатов и внутреннему стандарту, и вычисляют их отношение. Затем строят график зависимости полученного отношения от концентрации. Коэффициент корреляции должен составлять не менее 0,98.

10.3 Количественное определение

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

11 Определение метрологических характеристик

11.1 Введение

Измерение содержания аминов, аминоизоцианатов и изоцианатов в воздухе рабочей зоны имеет неопределенность, которая может быть выражена как суммарная стандартная неопределенность [11] или расширенная неопределенность [12]. Поэтому оценку неопределенности необходимо выполнять в соответствии с одним из этих двух способов ее выражения. В обоих случаях эта оценка включает в себя определение вкладов в неопределенность, выполненное при лабораторных испытаниях или испытаниях, воспроизводящих условия применения, или на основе имеющейся информации. Полученные значения неопределенности измерения затем могут быть сравнены с предварительно установленными критериями, например установленными в [11], или предусмотренными национальным или международным законодательством.

---

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

11.2 Вклады в неопределенность и критерии

Таблица 1

Величина (характеристика), вносящая вклад в неопределенность	Обозначение величины	Пункт	Критерий
Объем пробы	V_{sam}	11.3.2	
Расход при отборе проб — калибровка	q_{cal}		Относительная неопределенность < 2 %
Расход при отборе проб — разброс	Δq		< 5 %
Время отбора проб	t		Относительная неопределенность < 0,1 %
Температура во время отбора проб	T		Относительная неопределенность < 4 %
Давление во время отбора проб	p		Относительная неопределенность < 2 %
Масса аналита	m_{sam}	11.3.3	
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 < 3 %
Масса изоцианата в стандартных растворах	m_{CS}		Относительная неопределенность < 2 %
Несоответствие градуировочного графика	LOF		Относительные разности в пределах диапазона градуировки < 3 %; при предельном значении концентрации изоцианата в стандартном растворе < 2 %
Дрейф выходного сигнала в промежутках между градуировками	D_R		< 3 %
Прецизионность аналитической процедуры	r		< 1 %
Селективность	s		Разрешение > 1
Уровень холостых показаний	m_{BL}	11.3.4	< 50 нг при относительной неопределенности < 5 %
Межлабораторные вариации	bl	11.3.5	Относительная неопределенность < 7,5 %

11.3 Оценка метрологических характеристик в соответствии с подходом, детально описанным в [12]

11.3.1 Эффективность улавливания в зависимости от распределения частиц по размеру

Подробное описание требований и методов определения данной характеристики приведено в [12].

11.3.2 Отбор проб воздуха

11.3.2.1 Объем отобранного воздуха

Отобранный объем воздуха V_{sam} вычисляют на основе расхода воздуха, измеренного до и после отбора проб, как установлено в ИСО 16200-1:

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

где q_{start} — расход в начале периода отбора пробы (как правило, мл/мин);
q_{end} — расход в конце периода отбора пробы (как правило, мл/мин);
t — продолжительность отбора проб, мин.

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

a) с измерениями расхода до и после отбора проб,

b) с измерениями времени отбора проб,

c) с изменениями расхода во время отбора проб, — и может быть вычислена по формуле

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

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

11.3.2.2 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.

11.3.2.3 Изменения расхода во время отбора проб

Расход во время отбора проб неизвестен. Неопределенность, обусловленная изменениями расхода во время отбора проб, $u_{var,\,q}$ может быть оценена на основе предположения о равномерном распределении по формуле

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

11.3.2.4 Приведение значений объема пробы к заданным температуре и давлению

Для приведения значений объема пробы 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:

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

$$u^2 = u_{cal}^2 + \frac{s_{meas}^2}{n}, \quad (4)$$

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

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

n — число результатов измерений температуры/давления; и

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

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

$$u_T^2 = u_{cal}^2 + \frac{(T_{max} - T_{min})^2}{12}. \quad (5)$$

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

11.3.2.5 Суммарная неопределенность объема пробы

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

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

где $V_{sam,\,SPT}$ — объем отобранного воздуха, приведенный к заданным условиям;

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

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

11.3.3 Анализ

11.3.3.1 Масса аналита в пробе

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

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

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

E_{coll} — эффективность улавливания;

ΔS — нестабильность устройства отбора проб;

k_{AS} — стабильность аналита в пробе;

E_{RE} — эффективность реакции/экстракции.

11.3.3.2 Стабильность аналита

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

При времени $t = 0$ и 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 критерий при уровне доверительной вероятности 95 %). Неопределенность определения стабильности состоит из вкладов, обусловленных:

a) десорбцией (случайная составляющая эффективности десорбции);

b) градуировкой (случайная составляющая градуировки);

c) прецизионностью, относящейся к аналитической процедуре;

d) неоднородностью партии проб.

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

11.3.3.3 Эффективность реакции/экстракции

Значения эффективности реакции/экстракции изоцианата и ее неопределенность, как правило, 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:

a) неопределенности концентрации стандартного раствора;

b) стандартного отклонения среднего извлечения; и

c) смещения средней массы изоцианата в пробе по отношению к массе изоцианата в АОС — по формуле

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

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

m_{CRM} — аттестованная масса изоцианата в АОС;

$s(\overline{m}_{DE})$ — стандартное отклонение средней массы, полученной на основе результатов повторных измерений;

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

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

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

b) введена поправка на смещение.

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

11.3.3.4 Некорректируемая масса аналита

Неопределенность некорректируемой массы соединения обусловлена:

a) неопределенностью концентрации соединения в используемых стандартных растворах;

b) несоответствием градуировочной функции;

c) дрейфом выходного сигнала детектора между градуировками;

d) прецизионностью анализа;

e) селективностью хроматографической системы.

11.3.3.5 Стандартные растворы

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

Для стандартных растворов в толуоле или ацетонитриле неопределенность будет состоять из следующих вкладов:

- неопределенности чистоты изоцианата u_{pur}, известной из сопроводительной документации изготовителя, как правило, представляемой как минимальный уровень чистоты, P, например

- P = 99 %, относительная неопределенность, обусловленная наличием примесей, задаваемая как (100 – P) %, или

- $P \geq 99$ %, относительная неопределенность, оцениваемая в предположении равномерного распределения, по формуле

$$u_{pur}^2 = \frac{(100 - P)^2}{12}, \quad (9)$$

- неопределенности взвешиваний веществ и растворов, т. е. погрешности используемых весов u_{weigh}.

При получении результатов по разности взвешиваний вклад неопределенности результата взвешивания, как правило, вычисляют по формуле

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

где u_{bal} — погрешность используемых весов.

Если метод, установленный настоящим стандартом, применяют для определения других соединений, кроме изоцианатов, то концентрация изоцианата в используемых реактивах и ее неопределенность должны быть установлены и использованы при оценке неопределенности, описанной в настоящем подпункте.

11.3.3.6 Несоответствие градуировочной функции

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

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

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

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

ρ — относительная разность для заданного уровня массовой концентрации.

Примечание — Несоответствие градуировочной характеристики будет вносить вклад в неопределенность, обусловленную неполнотой экстракции или реакции, если 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 следует учитывать при оценке неопределенности.

11.3.3.7 Дрейф выходного сигнала детектора

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

$$u_{D_R}^2 = \frac{(r_n - r_{n-1})^2}{12\left(\frac{r_n - r_{n-1}}{2}\right)^2}, \quad (12)$$

где r_n — выходной сигнал детектора для стандартного раствора, наиболее точно соответствующий массе изоцианата при его предельном содержании в пробе;

n — число повторных анализов.

11.3.3.8 Прецизионность анализа

Неопределенность, обусловленную (недостаточной) прецизионностью анализа $u_{\bar{r}}$ оценивают проведением анализа стандартных растворов одного и того же состава в условиях повторяемости. При этом проводят не менее шести повторных анализов. Неопределенность вычисляют по формуле

$$u_{\bar{r}}^2 = \frac{s_{anal}^2}{\bar{r}^2}, \quad (13)$$

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, поэтому нет необходимости его учитывать.

11.3.3.9 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 В 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 $\pm$ 0,7 %.

11.3.3.10 Суммарная неопределенность измерения массы изоцианата

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

$$\frac{u^2(m_{anal})}{m_{anal}^2} = \frac{u_{std}^2}{m_{std}^2} + u_{LOF}^2 + u_{D_R}^2 + u_{sel}^2, \quad (15)$$

где u_{sel} — неопределенность селективности анализа.

11.3.3.11 Суммарная неопределенность измерения массы изоцианатов в пробе

Вклады в неопределенность, приведенные в 11.3.3.4—11.3.3.8 и в 11.3.3.10, объединяют, и неопределенность измерения массы соединения в пробе воздуха $u(m_{sam})$ вычисляют по формуле

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

11.3.4 Масса соединения в холостой пробе

Массу изоцианата в холостой пробе m_{BL} определяют проведением анализа ряда холостых проб в условиях повторяемости; необходимо провести не менее шести повторных анализов. Неопределенность вычисляют с использованием углового коэффициента градуировочной функции, экстраполированной в точку, соответствующую уровню сигнала холостой пробы, по формуле

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

где s_{BL} — стандартное отклонение результатов повторных анализов холостых проб, оцененное по n анализам;

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

n — число повторных анализов.

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 коэффициента градуировочной функции, экстраполированной к нулевому уровню выходного сигнала, в предположении о его равномерном распределении по формулам:

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

$$u^2(m_{BL}) = \frac{9r_0^2}{12}, \quad (19)$$

где r_0 — уровень шумов;

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

11.3.5 Межлабораторные вклады в неопределенность

Возможно отступление от установленной процедуры проведения анализа, описанного в настоящем стандарте, при применении его в различных лабораториях. Окончательная оценка дополнительных вкладов в неопределенность может быть определена количественно проведением межлабораторных сличений, охватывающих:

- всю процедуру измерений, включая отбор проб;
- аналитическую часть процедуры измерений.

Межлабораторные сличения 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, как правило, достаточно, чтобы неопределенность из-за негомогенности была < 2 %.

11.3.6 Суммарная неопределенность

Суммарную неопределенность измерения содержания соединения в пробе воздуха $u_c(C_m)$ 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.

11.3.7 Расширенная неопределенность

Расширенную неопределенность измерений содержания изоцианата *C* при уровне доверительной вероятности 95 % получают умножением $u_c(C_m)$ на коэффициент охвата 2.

11.3.8 Неопределенность исходя из значений критериев

Объединение неопределенностей, установленных для метрологических характеристик (11.2), приведет к наихудшему случаю. Полученная суммарная относительная неопределенность, вычисленная по 11.3.6, будет составлять около 10 %. Расширенная неопределенность — 20 %.

Приложение А
(справочное)

Метрологические характеристики

А.1 Оценки неопределенности по литературным источникам

Данные по вкладам в неопределенность, приведенные в таблице А.1, взяты из литературных источников, получены при валидации метода, установленного настоящим стандартом, и по результатам оценок.

Таблица А.1 — Вклады в неопределенность

Величина (характеристика), вносящая вклад в неопределенность	Неопределенность, %	Комментарий
Объем пробы	4	Для пробы воздуха, отобранной в течение 15 мин при расходе 1 л/мин
Расход при отборе проб — калибровка	2	Инструкции по калибровке прибора
Разброс расхода при отборе пробы	3	Оценка
Время отбора проб	0,2	—
Температура во время отбора проб	1	Оценка
Давление во время отбора проб	1	Оценка
Масса аналита (взвешивание) Масса аналита (по результатам анализа с использованием ХЛД)	3 11	Содержание амина в стандартных растворах, определенное путем взвешивания соединений. Содержание аминоизоцианата, определенное методом ЖХ с ХЛД
Стабильность аналита во время хранения	Пренебрежимо мала	См. [13], [14] и [15]
Эффективность реакции/экстракции	6	Оценка, данных нет
Масса аминов в стандартных растворах (определенная путем взвешивания) Масса аминоизоцианатов в стандартных растворах (определенная по результатам анализа с использованием ХЛД)	1 10	Содержание амина в стандартных растворах, определенное путем взвешивания соединений. Содержание аминоизоцианата, определенное методом ЖХ с ХЛД, [16]
Несоответствие градуировочной характеристики	1	—
Дрейф выходного сигнала в промежутках между градуировками	Пренебрежимо мала	Поправка на дрейф прибора введена с использованием внутренних стандартов [6], [17]
Прецизионность аналитической процедуры	2	—
Селективность	Пренебрежимо мала	Использование метода ЖХ-МС обеспечивает высокоселективное определение
Уровень холостых показаний	Пренебрежимо мала	—
Межлабораторные вариации	10	Оценка, данных нет

А.2 Суммарная неопределенность

Оценка суммарной неопределенности массовой концентрации амина составит 12 %. Оценка суммарной неопределенности массовой концентрации аминоизоцианата составит 16 %.

А.3 Расширенная неопределенность

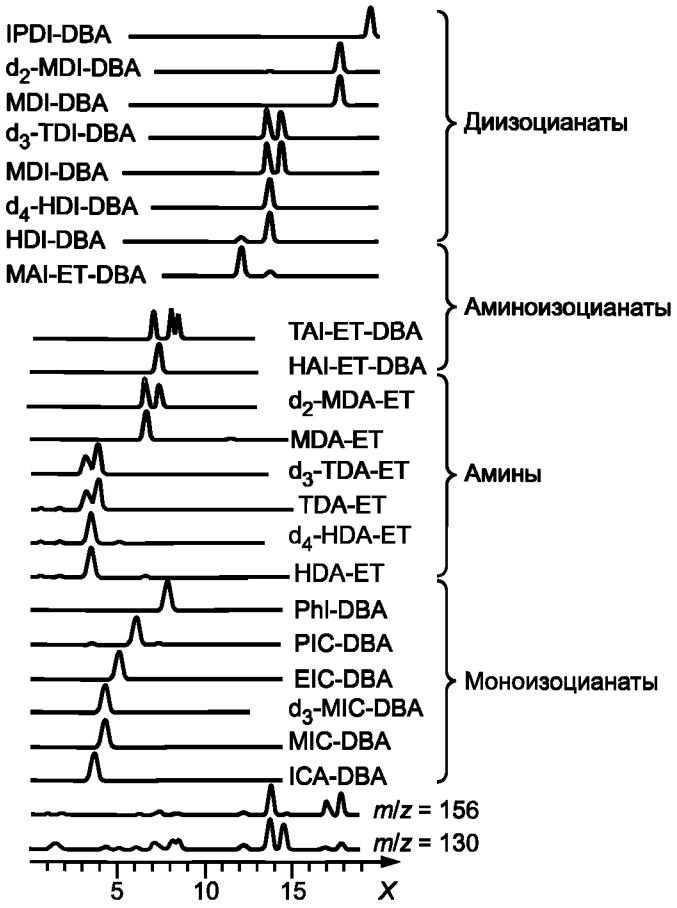
При коэффициенте охвата 2 расширенная неопределенность при определении содержания аминов составит 24 %, аминоизоцианатов — 32 %. В этом случае будет дополнительный вклад в неопределенность (до тех пор, пока его не учитывают), связанный с эффективностью улавливания, если необходимо улавливание в соответствии с условиями отбора проб.

Приложение В
(справочное)

Примеры

В.1 Пример 1. Стандартный раствор

См. рисунок В.1.



X — время удерживания t_R, мин

Примечание — Был выбран режим регистрации ионов для 22 различных молекулярных ионов $[MH]^+$ и ионов с отношениями массы к заряду *m/z* = 130 и 156 а. е. м. соответственно. Высота пиков условно принята за 100 % (в произвольном масштабе).

Рисунок В.1 — ЖХ-МС хроматограмма раствора, содержащего 0,15 мкг/мл различных ДБА-производных изоцианатов, ЭТ-ДБА-производных аминоизоцианатов и ЭТ-производных аминов

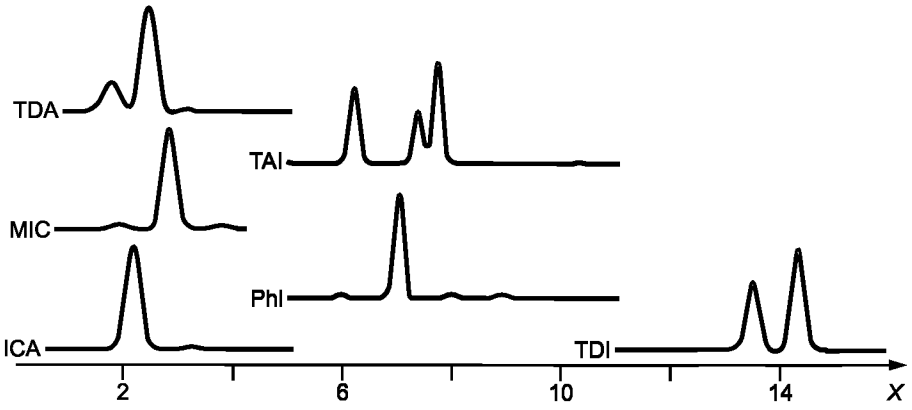
В.2 Пример 2. Сварка металлических листов, покрытых ПУ, используемых в конструкции автомашин

Проба воздуха была отобрана в авторемонтной мастерской во время сварки металлическим электродом в среде газа металлических листов, покрытых ПУ. Отбор проб проводили на расстоянии 20 см от места сварки в течение 2 мин при расходе 1 л/мин.

В пробе воздуха были обнаружены следующие изоцианаты, аминоизоцианаты и амины (см. рисунок В.2):

- изоциановая кислота (ICA): 700 мкг/м^3;
- метилизоцианат (MIC): 67 мкг/м^3;
- фенилизоцианат (PhI): 11 мкг/м^3;
- 2,6-толуолдиизоцианат (TDI): 120 мкг/м^3;

- 2,4-TDI: 190 мкг/м^3;
- 2,6-толуоламиноизоцианат (TAI): 540 мкг/м^3;
- 2,4-(TAI): 390 мкг/м^3;
- 4,2-(TAI): 820 мкг/м^3;
- 2,6-толуолдиамин (TDA): 67 мкг/м^3;
- 2,4-TDA: 270 мкг/м^3.



X — время удерживания t_R, мин

Высота пиков условно принята за 100 % (в произвольном масштабе).

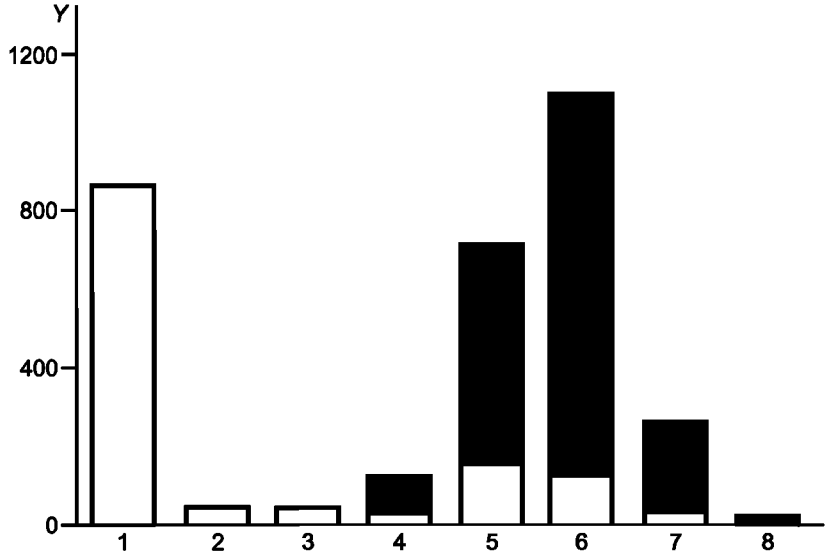
Рисунок В.2 — ЖХ-МС хроматограмма, полученная в режиме регистрации избранных ионов, для пробы воздуха, описанной в примере 2

В.3 Пример 3. Сварка труб, покрытых ПУ

Проба воздуха была отобрана на открытом воздухе во время сварки труб централизованного теплоснабжения, покрытых пенополиуретаном на основе MDI. Две трубы были соединены друг с другом, и с конца каждой трубы длиной приблизительно 20 см перед сваркой было снято пенополиуретановое покрытие. Проба была отобрана на расстоянии 20—40 см от места сварки вблизи зоны дыхания работника.

В пробе воздуха были обнаружены следующие изоцианаты, аминоизоцианаты и амины (см. рисунок В.3):

- изоциановая кислота (ICA): 870 мкг/м^3;
- метилизоцианат (MIC): 42 мкг/м^3;
- фенилизоцианат (PhI): 42 мкг/м^3;
- 4,4′-метилендифенилдиизоцианат (4,4′-MDI): 1100 мкг/м^3;
- 2,4′- MDI: 260 мкг/м^3;
- трициклический MDI: 3 мкг/м^3;
- метилендифенилдиамин (MDA): 120 мкг/м^3;
- метилендифениламиноизоцианат (MAI): 720 мкг/м^3.



Y — *C*, мкг/м^3; *1* — изоциановая кислота (ICA); *2* — метилизоцианат (MIC); *3* — фенилизоцианат (PhI); *4* — метилендифенилдиамин (MDA); *5* — метилендифениламиноизоцианат (MAI); *6* — 4,4′-метилендифенилдиизоцианат (4,4′-MDI); *7* — 2,4′-MDI; *8* — трициклический MDI;

□ — доля массовой концентрации соединения, отобранного в импинжере;

■ — доля массовой концентрации соединения, отобранного на фильтре из стекловолокна.

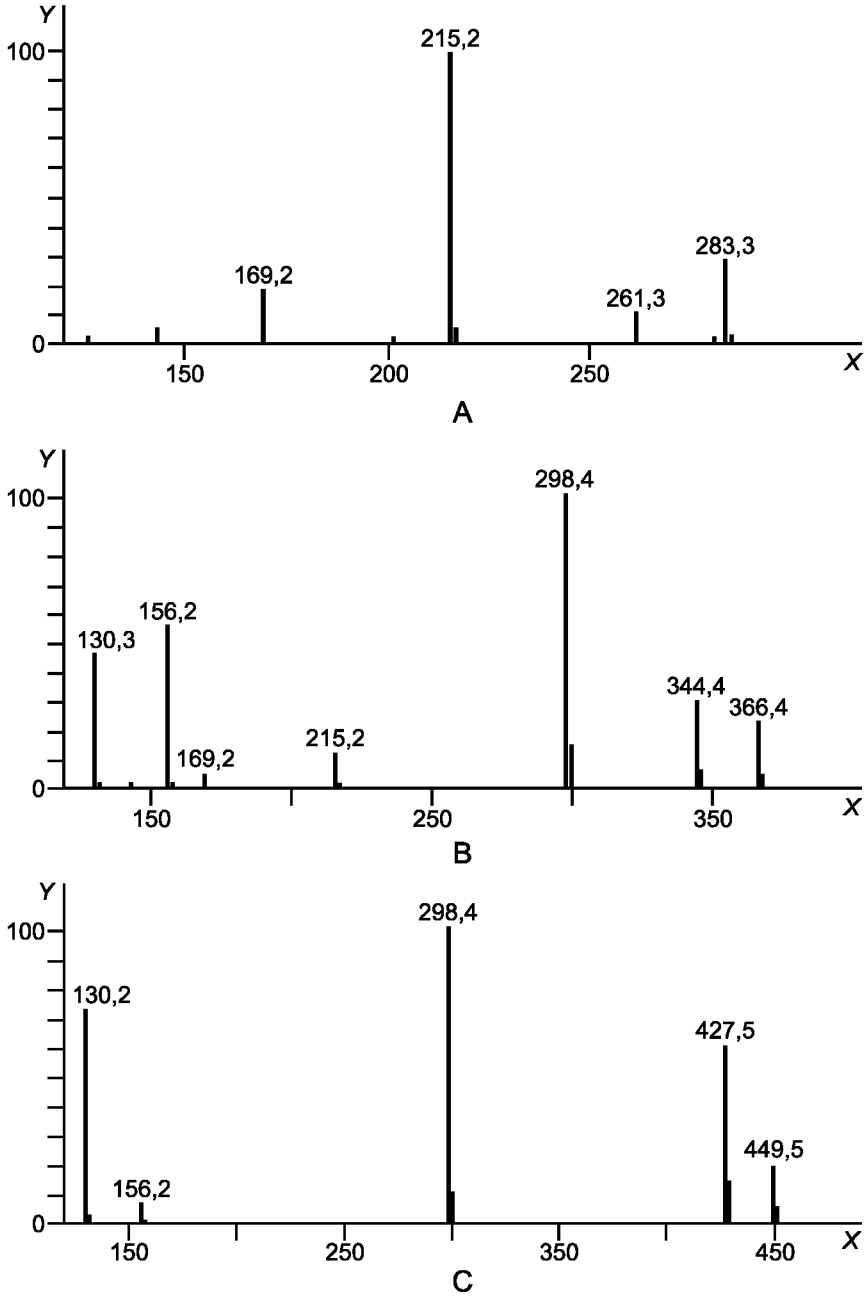
Рисунок В.3 — Массовая концентрация изоцианатов, аминоизоцианатов и аминов, *C*, в пробе воздуха с указанием доли массовой концентрации, приходящейся на импинжер и фильтр

В.4 Пример 4. Масс-спектры ЭТ-производных аминов, ЭТ-ДБА-производных аминоизоцианатов и ДБА-производных изоцианатов

С помощью масс-спектрометрии может быть получена важная информация о соединениях, присутствующих в пробе. Идентификация производных возможна благодаря наличию библиотеки спектров для характеристических фрагментов молекул. Для ДБА-производных типично образование молекулярных ионов $[MH]^+$ и заряженных частиц $[(DBA)H]^+$ (m/z = 130), $[(DBA)CO]^+$ (m/z = 156), $[MH-129]^+$ и $[MNa]^+$.

Для ЭТ-производных аминов типично образование молекулярных ионов $[MH]^+$, $[MNa]^+$, $[M-46]^+$ и $[M-92]^+$.

Для ЭТ-ДБА-производных аминоизоцианатов типично образование молекулярных ионов $[MH]^+$, $[MNa]^+$, $[M-46]^+$, $[M-129]^+$, $[(DBA)H]^+$ (m/z = 130) и $[(DBA)CO]^+$ (m/z = 156) (см. рисунок В.4).



X — *m/z*; *Y* — относительная интенсивность, %

Рисунок В.4 — Масс-спектры с указанием относительной интенсивности для ЭТ-производного HAD (A), ЭТ-ДБА-производного HAI (B) и ДБА-производного HDI (C), полученные методом жидкостной хроматографии с использованием масс-спектрометрического детектора с электроспреем

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 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»
ИСО 5725-2:1994	IDT	ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений»
Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов: - IDT — идентичные стандарты.		

Библиография

[1] Skarping, G., Dalene, M., and Mathiasson, L., Trace analysis of airborne 1,6-hexamethylenediisocyanate and the related aminoisocyanate and diamine by glass capillary gas chromatography. J. Chromatogr., 435, 1988, pp. 453—468

[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] Renman, L., Sangö, C., and Skarping, G., Determination of isocyanate and aromatic amine emissions from thermally degraded polyurethanes in foundaries. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 47, 1986, pp. 621—627

[5] Rosenberg, C., Direct determination of isocyanates and amines as degradation products in the industrial production of polyurethane-coated wire. Analyst, 109, 1984, pp. 859—866

[6] 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

[7] 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 Degradation of a Toluene Diisocyanate-Polyurethane. Analyst, 121 (8), 1996, pp. 1101—1106

[8] 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

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

[10] ENV 12260:2003 Water quality — Determination of nitrogen — Determination of bound nitrogen ($TN_{+}b$), following oxidation to nitrogen oxides

[11] EN 482:1995 Workplace atmospheres — General Requirements for performance of procedures for the measurement of chemical agents

[12] Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 1993, corrected and reprinted in 1995

[13] 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

[14] 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

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

[16] 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

[17] 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

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 аминов и аминоизоцианатов, дибутиламиновые и этилхлорформиатные производные

Редактор *Л.В. Афанасенко*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 18.01.2010. Подписано в печать 04.03.2010. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,70. Тираж 119 экз. Зак. 149.

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