
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



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 В ПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаеваемом 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 Импинджер (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- <i>n</i> -бутиламина | 6 |
| 7.2 Методика с использованием двух фильтров | 6 |
| 7.3 Методика с использованием 1-(9-антраценилметил)пiperазина | 6 |
| 7.4 Методика с использованием 1-(2-метоксифенил)пiperазина | 6 |
| 8 Анализ | 8 |
| 9 Мешающие вещества | 8 |
| 10 Другие аспекты отбора и анализа проб | 8 |
| 11 Дополнительная информация | 9 |

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Основные положения по выбору методов отбора и анализа проб
на содержание изоцианатов в воздухеWorkplace air. Guidelines for selecting analytical methods for sampling and analyzing
isocyanates in air

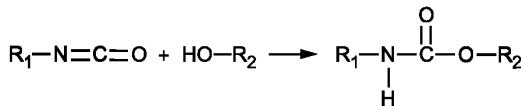
Дата введения — 2010—12—01

1 Область применения

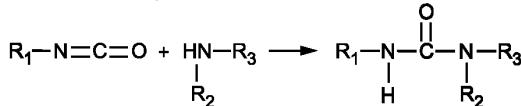
Определение изоцианатов, присутствующих в воздухе, является сложной проблемой. Выбор наиболее подходящих методов отбора проб и анализа для оценки содержания конкретного изоцианата в воздухе может быть затруднительным. В настоящем стандарте установлены основные положения, включающие общую информацию по 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 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, 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

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 воздействия¹⁾, 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 метилендиенилдиизоцианат (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 изоцианатов и олигоизоцианатов, содержащих разное число функциональных групп, и их часто называют полизоцианатами дизоцианатного 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 полизоцианатов большей молекулярной массой. Технические ГДИ, применяемые при окрашивании распылением, обычно содержат менее 1 % мономерного ГДИ с основным компонентом изоциануратом ГДИ и/или биуретом ГДИ и их олигомерами. Другим способом получения полизоцианатов 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.

Т а б л и ц а 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 антакоррозионного 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, термосклейивание 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 kleев, покрытие лаком, обивка и набивка мебели, покраска | Прессование, выкраивание и вырезание, удаление красок и лаков при помощи пистолета-распылителя теплого воздуха |
| Машиностроение | Склейивание, 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 дизоцианатов, 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-*n*-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 трубы необходимо экстрагировать сразу же после отбора проб.

5.5 Фильтр-ловушка

Устройство отбора проб с ловушкой состоит из цилиндрической трубы, через которую проходит воздух, при этом молекулы соединений в газообразном состоянии диффундируют из потока воздуха к стенкам трубы, покрытым реагентом, где происходит их адсорбция. Большая часть содержащихся в потоке воздуха твердых частиц проходит через ловушку без препятствий и улавливается на фильтре, пропитанном реагентом. Если на внутренние стенки трубы 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 мембранны 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-*n*-бутиламина

ИСО 17734-1¹⁾ «Анализ азоторганических соединений в воздухе методом жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. Часть 1. Определение изоцианатов по их дибутиламиновым производным».

ИСО 17734-2²⁾ «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 трубы, 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. Какие 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 17735³⁾ «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 16702⁴⁾ «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)липерацина (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 недериватизированными 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 |
| <p>h) Экстракцию (десорбцию) фильтра проводят в условиях применения для предотвращения потерь частиц большого размера, содержащих изоцианаты.</p> <p>i) Методика с использованием ДБА основана на применении масс-спектрометрии и использовании для градуировки дейтерированных внутренних стандартов.</p> <p>j) При измерении содержания NCO-групп ультрафиолетовый детектор выдает постоянный сигнал по МАП-производным изоцианатов. Второй независимый детектор может быть использован для идентификации изоцианатов.</p> <p>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.</p> | | | | |

8 Анализ

Существует ряд методов и методик определения содержания изоцианатов в пробах воздуха рабочей зоны. Большая 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 оказывать большее 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.

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.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru

Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.

Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.