TCVN **TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

TCVN 13665-2:2023

ISO 17734-2:2013

Xuất bản lần 1

XÁC ĐỊNH CÁC HỢP CHẤT NITƠ HỮU CƠ TRONG KHÔNG KHÍ BẰNG SẮC KÝ LỎNG VÀ KHỐI PHỔ – PHẦN 2: AMIN VÀ AMINOISOXYANAT SỬ DỤNG DẪN XUẤT DIBUTYLAMIN VÀ ETYL CLOROFORMAT

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

HÀ NỘI – 2023

Mục lục

Trang

Lời nói đầu 4
Lời giới thiệu 5
1 Phạm vi áp dụng 7
2 Tài liệu viện dẫn 7
3 Nguyên tắc 8
4 Thuốc thử và vật liệu 9
5 Dung dịch tiêu chuẩn 10
6 Thiết bị, dụng cụ 12
7 Lấy mẫu không khí 14
8 Chuẩn bị mẫu phòng thí nghiệm 17
9 Cài đặt thiết bị 18
10 Xử lý dữ liệu 19
11 Xác định các đặc tính tính năng 19
Phụ lục A (Tham khảo) Đặc tính tính năng 29
Phụ lục B (Tham khảo) Ví dụ 31
Thư mục tài liệu tham khảo 35

Lời nói đầu

TCVN 13665-2:2023 hoàn toàn tương đương với ISO 17734-2:2013.

TCVN 13665-2:2023 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 146 *Chất lượng không khí* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ TCVN 13665 (ISO 17734), *Xác định các hợp chất nitơ hữu cơ trong không khí bằng sắc ký lỏng và khối phổ* gồm các phần sau:

- TCVN 13665-1:2023 (ISO 17734-1:2013), Phần 1: Isoxyanat sử dụng dẫn xuất dibutylamin;
- TCVN 13665-2:2023 (ISO 17734-2:2013), Phần 2: Amin và aminoisoxyanat sử dụng dẫn xuất dibutylamin và etyl cloroformat.

Lời giới thiệu

Trong nhiều ứng dụng, khi coi isoxyanat là chất gây ô nhiễm tại nơi làm việc, cũng cần phải điều tra sự hiện diện của aminoisoxyanat và amin. Trong quá trình nhiệt phân polyuretan (PUR) không chỉ các isoxyanat mà các amin và aminoisoxyanat cũng được hình thành [1] [2] [3] [4] [5] [6]

Việc xác định các isoxyanat trong môi trường làm việc có sử dụng DBA làm thuốc thử đã được trình bày như là một phương pháp mạnh mẽ [xem TCVN 13665-1 (ISO 17734-1)]. Việc sử dụng phương pháp DBA và dẫn xuất hóa với etyl clorofomat trong quy trình làm việc tiếp theo làm cho việc xác định đồng thời các amin, aminoisoxyanat và isoxyanat là khả thi [6] [7]

Để định lượng các dẫn xuất của amin và aminoisoxyanat cần thiết phải có các chất chuẩn nhưng chỉ chứa ít diamin. Không thể phân tích trực tiếp các aminoisoxyanat vì chúng phản ứng với nhau. Trong phương pháp này đã sử dụng detector nitơ đặc hiệu để định lượng các dẫn xuất amin và aminoisoxyanat trong dung dịch chuẩn. Kỹ thuật này được dùng đã trở thành công cụ hữu hiệu cùng với đặc tính hóa khối phổ (MS) trong việc tạo điều kiện tốt cho sản xuất các dung dịch chuẩn [6].

Xác định các hợp chất nitơ hữu cơ trong không khí bằng sắc ký lỏng và khối phổ – Phần 2: Amin và aminoisoxyanat sử dụng dẫn xuất dibutylamin và etyl cloroformat

Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry –

Part 2: Amines and aminoisocyanates using dibutylamine and ethyl chloroformate derivatives

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này cung cấp hướng dẫn chung cho việc lấy mẫu và phân tích amin và aminoisoxyanat trong không khí tại nơi làm việc. Xác định amin và aminoisoxyanat nên được thực hiện cùng với isoxyanat trong không khí, sử dụng DBA làm thuốc thử [xem TCVN 13665-1 (ISO 17734-1)].

Phương pháp này có thể được dùng cho xác định đồng thời các amin như 4,4'-metylendiphenyldiamin (4,4'-MDA), 2,4- và 2,6-toluendiamin 2,4- và 2,6-TDA và 1,6-hexametylendiamin (1,6-HDA), và các hợp chất có chứa isoxyanat và nhóm amin, như 4,4'-methylenediphenyl aminoisoxyanat (4,4'-MAI), 2,4-, 4,2- và 2,6- toluen aminoisoxyanat (2,4-, 4,2- và 2,6-TAI) và 1,6-hexametylen aminoisoxyanat (1,6-HAI). Phương pháp cũng phù hợp cho thu mẫu amin và aminoisoxyanat cả pha khí và pha hạt. Giới hạn phát hiện của thiết bị đối với amin là khoảng 5 nmol/mẫu và đối với aminoisoxyanat khoảng 0,3 nmol/mẫu. Với mẫu không khí 15 l, giới hạn phát hiện đối với TDA là 0,4 ng/m^3 và đối với TAI là 0,03 ng.m^{-3}.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo. Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn*

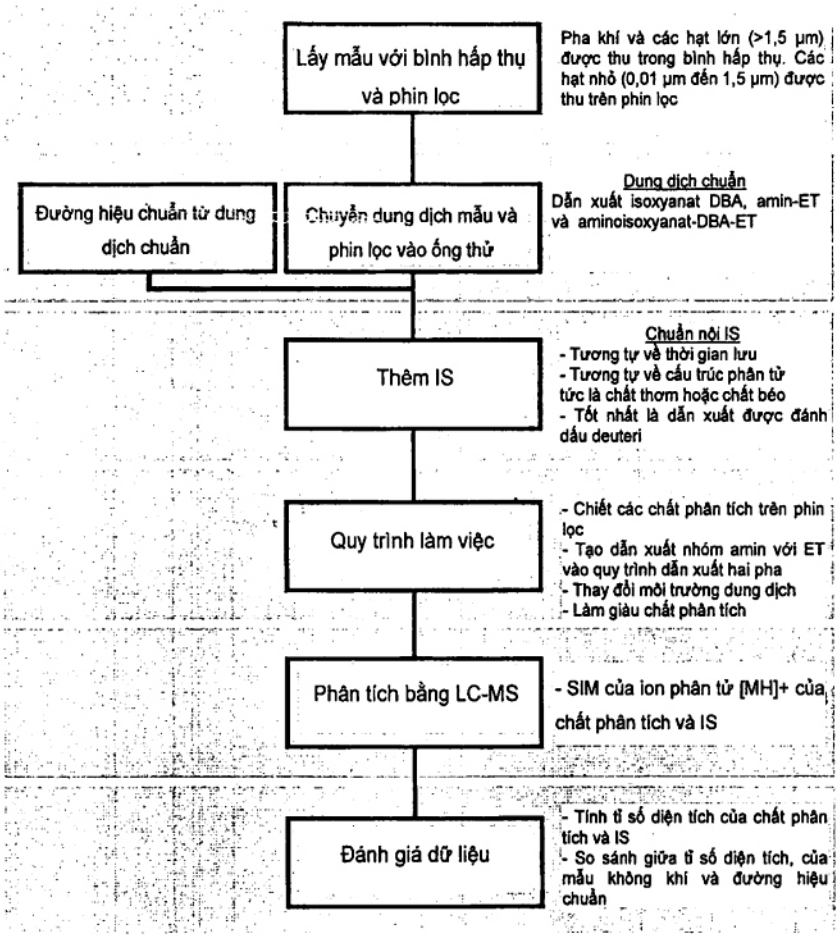
ISO 16200-1, *Workplace air quality – Sampling and analysis of volatile organic compounds by solvent desorption/gas chromatography – Part 1: Pumped sampling method* (Chất lượng không khí tại nơi làm việc – Lấy mẫu và phân tích các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi bằng cách giải hấp dung môi/sắc ký khí - Phần 1: Phương pháp lấy mẫu bơm)

3 Nguyên tắc

Phương pháp cho phép lấy mẫu và phân tích đồng thời amin, aminoisoxyanat và isoxyanat. Tiêu chuẩn này chỉ đề cập đến amin và aminoisoxyanat, bởi vì isoxyanat được trình bày trong TCVN 13665-1 (ISO 17734-1).

Các mẫu được thu thập bằng cách hút một thể tích không khí đã biết thông qua một bình hấp thụ theo sau là một bộ lọc. Bình hấp thụ chứa 10 ml di-n-butylamin (DBA) 0,01 mol/l trong toluen và bộ lọc là phin lọc sợi thủy tinh không có chất bắt dính. Sau khi lấy mẫu, các dẫn xuất isoxyanat-DBA và amin-etyl cloroformat (ET) có đánh dấu deuteri (được sử dụng làm chuẩn nội) được thêm vào các dung dịch mẫu. Thuốc thử dư và dung môi bị bay hơi và mẫu được hòa tan trong axetonitril. Các mẫu được phân tích bằng cách sử dụng LC pha ngược và phun electron (ESP) – phát hiện MS, theo dõi các ion dương tính. Định lượng được thực hiện bằng cách định lượng các ion được chọn.

Xác định định lượng và định tính có thể được thực hiện bằng các kỹ thuật LC-MS khác nhau. Có thể sử dụng LC-CLND (detector nitơ phát quang hóa học), hoặc LC-UV (detector tia cực tím) cho isoxyanat thơm, aminoisoxyanat và amin để xác định các nồng độ cao hơn. Chất chuẩn có thể được đặc tính bằng cách sử dụng LC-MS/CLND. Để đặc tính hóa của các hợp chất bay hơi, có thể sử dụng sắc ký khí GC - detector nhạy nhiệt (TSD).



Hình 1 – Nguyên tắc của phương pháp

4 Thuốc thử và vật liệu

4.1 Thuốc thử DBA

Di-n-butylamin cấp phân tích có sẵn trên thị trường.

4.2 Thuốc thử etyl cloroformat

Etyl cloroformat cấp phân tích có sẵn trên thị trường.

4.3 Dung dịch thuốc thử

Trong bình thể tích 1 l, pha loãng 1,69 ml DBA trong toluen và làm đầy đến vạch mức. Các dung dịch được ổn định và không cần chú ý đặc biệt trong quá trình bảo quản.

4.4 Natri hydroxit, 5 mol/l

Hòa tan 200 g NaOH trong bình đựng nước, sau đó chuyển dung dịch sang bình định mức 1 l và làm đầy đến vạch mức.

4.5 Pyridin, cấp phân tích

4.6 Dung môi

Dung môi thuốc thử, điển hình là toluen và các dung môi khác, như axetonitril và metanol, phải có chất lượng sắc ký lỏng.

4.7 Axit formic, axit formic đậm đặc, cấp phân tích.

4.8 Etanol, nguyên chất, siêu tinh khiết 99,5 %.

4.9 Các pha động HPLC

4.9.1 LC-MS

Pha động yếu (pha động A) bao gồm nước/axetonitril (phần thể tích 95/5) và axit formic 0,05 %. Pha động mạnh (pha động B) bao gồm nước/axetonitril/metanol (phần thể tích 5/70/25) và axit formic 0,05 %. Các pha động được khử khí trước khi sử dụng.

4.9.2 LC-CLND

Pha động yếu (pha động C) bao gồm nước/metanol (theo thể tích 95/5) và axit formic 0,05 %. Pha động mạnh (pha động D) bao gồm nước/metanol (theo thể tích 5/95) và axit formic 0,05 %. Các pha động được khử khí trước khi sử dụng.

5 Dung dịch tiêu chuẩn

5.1 Hợp chất chuẩn

Các hợp chất chuẩn là cần thiết để xác định LC-MS. Đối với các amin có bán sẵn, các dẫn xuất etyl clorofomat (ET) dễ dàng được chuẩn bị bằng cách dẫn xuất hóa trực tiếp với ET được sử dụng làm chuẩn hiệu chuẩn. Các dẫn xuất aminoisoxyanat được chuẩn bị bằng cách phản ứng một của các nhóm isoxyanat với DBA và các nhóm còn lại với ethanol. Hỗn hợp dẫn xuất được tạo thành phải được đặc tính hóa trước khi sử dụng làm chuẩn hiệu chuẩn.

Các dẫn xuất isoxyanat, aminoisoxyanat và amin không có bán sẵn có thể được tạo ra từ chất chuẩn hỗn tạp hoặc từ sự nhiệt phân của PUR. Ngoài ra, có thể mua các dung dịch chuẩn.

5.2 Dẫn xuất amin và amin đánh dấu deuteri

Chuẩn hiệu chuẩn được chuẩn bị bằng cách thêm chuẩn các lượng cân chính xác amin (ca 0,1 mmol) trong 100 ml toluen. Dung dịch được pha loãng thêm đến ca 0,01 µmol/ml, 5 ml dung dịch toluen được thêm chuẩn với thể tích phù hợp dung dịch amin để xây dựng đường hiệu chuẩn. Sau đó thực hiện quy trình theo mô tả ở 8.2.

Quy trình tổng hợp các dẫn xuất như sau:

1) Pha loãng 10 mmol amin và amin đánh dấu deuteri trong 20 ml toluen. Sau đó, thêm 150 µl pyridin và 40 ml NaOH 5 mol/l. Sau đó vừa thêm từng giọt 1,5 ml ET vừa khuấy.

2) Sau 10 min, tách pha toluen.

3) Làm bay hơi hỗn hợp phản ứng đến khô kiệt trong thiết bị bay hơi quay và sấy khô lượng dư trong điều kiện chân không.

5.3 Dẫn xuất aminoisoxyanat

5.3.1 Chuẩn bị

Hai quy trình, A và B được dùng để làm giàu hỗn hợp dẫn xuất aminoisoxyanat khác nhau. Ví dụ, nhóm isoxyanat trong 2,4-TDI có hoạt tính khác nhau và có thể tạo thành hai dẫn xuất khác nhau.

Trong quy trình A: Hòa tan 0,5 mmol isoxyanat (HDI, 2,4 và 2,6-TDI, và 4,4'-MDI) trong 50 ml isooctan. Thêm 0,5 mmol DBA hòa tan trong isooctan trong điều kiện khuấy liên tục vào dung dịch isoxyanat. Sau 30 min, thêm dư ethanol vào dung dịch. Để hỗn hợp phản ứng trong 16 h. Làm bay hơi dung dịch đến khô kiệt và hòa tan trong metanol.

Trong quy trình B: Hòa tan 0,5 mmol isoxyanat (2,4 -TDI) trong 50 ml isooctan. Thêm 0,5 mmol etanol hòa tan trong isooctan trong điều kiện khuấy liên tục vào dung dịch isoxyanat. Sau 16 h, DBA dư đã hòa tan trong isooctan được thêm vào dung dịch. Để hỗn hợp phản ứng trong 1 h. Làm bay hơi dung dịch trong điều kiện dòng nitơ nhẹ. Phần còn lại được hòa tan trong metanol.

Dung dịch được đặc tính hóa như mô tả ở 5.3.2.

5.3.2 Đặc tính hóa

Các dung dịch được pha loãng trong metanol đến nồng độ thích hợp và được đặc tính hóa trên LC-MS và được định lượng trên LC-CLND. Kỹ thuật này đặc hiệu với nitơ và bất kỳ hợp chất nào chứa nitơ cũng có thể được sử dụng làm chuẩn ngoại, ví dụ như caffein. Kỹ thuật này được sử dụng trong một số ứng dụng. [8][9][10]

5.4 Sản phẩm nhiệt phân của polyuretan (PUR)

5.4.1 Chuẩn bị hỗn hợp dẫn xuất isoxyanat, amin và aminoisoxyanat

Trong quá trình nhiệt phân của PUR, isoxyanat, aminoisoxyanat và amin không phải là sản phẩm thương mại được tạo thành. Vật liệu PUR có thể nhiệt phân ở nhiệt độ thích hợp. Các sản phẩm phân hủy phát thải được thu vào bình hấp thụ (dãy bộ lọc) có chứa DBA 0,5 mol/l và tiếp theo quy trình như mô tả trong 7.2. Các dung dịch được đặc tính hóa như được mô tả trong 5.4.2.

5.4.2 Đặc tính hóa

Dữ liệu định tính thu được với LC-MS. Dữ liệu cấu trúc thu được cùng với dữ liệu LC-CLND giúp tính nồng độ của các thành phần khác nhau trong dung dịch. Dung dịch mẫu đặc trưng và pha loãng được sử dụng làm chuẩn hiệu chuẩn cho LC-MS.

5.5 Tính bền các dẫn xuất của amin và aminoisoxyanat

Các dung dịch amin-ET và các dẫn xuất aminoisoxyanat-DBA-ET (MDA, 2,4- và 2,6-TDA, HDA, MAI, 4- 4,2- và 2,6-TAI, và HAI) đã được tìm thấy ổn định trong toluen, axetonitril và metanol trong 6 tháng (lưu giữ trong tủ lạnh, tối)

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Dụng cụ lấy mẫu

Lấy mẫu không khí qua bình hấp thụ tiếp sau là phin lọc.

6.1.1 Phin lọc

Sử dụng phin lọc sợi thủy tinh 13 mm (không có chất kết dính) với kích thước lỗ là 0,3 µm.

6.1.2 Giá đỡ phin lọc

Sử dụng giá đỡ phin lọc polypropylen 13 mm với các kết nối khóa Luer.

6.1.3 Bình hấp thụ thấp

Một bình hấp thụ thấp bao gồm một ống đầu vào thon. Khớp hai phần sao cho khoảng cách giữa đầu vào và đáy bình nhận từ 1 mm đến 2 mm. Giá đỡ bộ lọc được gắn vào đầu ra của bình hấp thụ, bằng cách sử dụng một bình hấp thụ với một khớp nối khóa Luer trên đầu ra. Ngoài ra, giá đỡ bộ lọc được gắn vào đầu ra của bình hấp thụ bằng ống mềm.

6.1.4 Bơm lấy mẫu, phù hợp các yêu cầu của ISO 13137, có khả năng duy trì lưu lượng dòng ở mức 1 l/min để lấy mẫu phin lọc hấp thụ và 0,2 l/min để lấy mẫu không dung môi trong quá trình khoảng thời gian lấy mẫu.

6.1.5 Ống

Sử dụng ống cao su có chiều dài và đường kính phù hợp để đảm bảo phù hợp với khả năng chống rò rỉ cho cả máy bơm và đầu ra của thiết bị lấy mẫu.

6.1.6 Bẫy hơi

Sử dụng bẫy hơi có đường kính trong là 17 mm và chiều dài 140 mm chứa đầy than hoạt tính (với kích thước hạt trung bình <3 mm) giữa thiết bị lấy mẫu và bơm lấy mẫu.

6.2 Đồng hồ đo lưu lượng

Sử dụng đồng hồ đo lưu lượng cầm tay có khả năng đo lưu lượng dòng thích hợp với độ chính xác chấp nhận được.

6.3 Hệ thống sắc ký lỏng

Trong này phương pháp, hệ thống LC nhỏ được sử dụng để cải thiện độ nhạy, giảm thiểu các bảo dưỡng trên MS, và để giảm thiểu sự tiêu tốn pha động. Hệ thống LC nhỏ được mô tả trong đoạn dưới đây. Nếu muốn, hệ thống này có thể được thay thế bằng một hệ thống LC thông thường.

6.3.1 Thiết bị lấy mẫu tự động

6.3.1.1 LC-MS

Thực hiện trên cột bằng nạp đầy từng phần vòng lặp (thường là tổng thể tích 10 µl) bơm vòng 2 µl giữa 4 + 4 µl nước/metanol/axetonitril tỉ lệ 50/30/20. Bất kỳ thiết bị lấy mẫu tự động nào có bán trên thị trường có khả năng bơm nạp từng phần và bơm mẫu có độ chụm và độ chính xác chấp nhận được đều có thể được sử dụng.

6.3.1.2 LC-CLND

Thực hiện trên cột bằng nạp đầy từng phần vòng lặp (thường là tổng thể tích 10 µl) bơm vòng 2 µl giữa 4 + 4 µl metanol/nước tỉ lệ 50/50. Tất cả thiết bị lấy mẫu tự động có bán trên thị trường có khả năng bơm nạp từng phần và bơm mẫu có độ chụm và độ chính xác được chấp nhận đều có thể sử dụng.

6.3.2 Hệ thống bơm (LC-MS và LC-CLND)

Cần có máy bơm HPLC có khả năng rửa giải gradient với lưu lượng dòng 100 µl/min.

6.3.3 Cột phân tích (LC-MS và LC-CLND)

Cần có cột HPLC có khả năng tách các chất phân tích khác nhau.

VÍ DỤ Ví dụ về một cột phù hợp là PepMap® C18[1)] (50 mm x1,0 mm với cỡ hạt 3 µm).

6.3.4 Ống

Sử dụng ống ngắn (<40 cm) với đường kính trong nhỏ (thường ID <0,1 mm).

6.3.5 Detector

6.3.5.1 LC-MS

Bất kỳ MS hiện đại nào được trang bị giao diện phun electron mạnh và ổn định sẽ có hiệu năng cần thiết. Xác định MS được thực hiện với ion hóa áp suất không khí, giám sát các ion dương. Để định lượng, các ion được chọn và giám sát. Quang phổ đầy đủ thu được bằng cách sử dụng quét liên tục

---

[1)] PepMap là một ví dụ về một sản phẩm phù hợp có sẵn trên thị trường. Thông tin này được cung cấp để thuận tiện cho người dùng tiêu chuẩn này và tiêu chuẩn không ấn định sử dụng sản phẩm này.

(thường là 50 amu đến 1500 amu) để nhận diện các isoxyanat chưa biết. Nếu muốn, một detector UV có thể được sử dụng nối tiếp, đặt trước MS. Detector UV cần được trang bị một cuvet vi dòng (thường là 300 nl) để giảm thiểu việc mở rộng dải pic.

6.3.5.2 LC-CLND

Sử dụng detector đặc trưng cho nitơ liên kết.

6.4 Bồn siêu âm

Siêu âm mẫu là cần thiết để đảm bảo rằng các dẫn xuất isoxyanat-DBA được hòa tan trong dung dịch chiết và mẫu còn lại sau khi bay hơi được hòa tan phù hợp trong dung môi được thêm vào.

6.5 Thiết bị bay hơi

Thiết bị bay hơi của dung môi mẫu là cần thiết, tốt nhất là máy ly tâm chân không. Quy trình bay hơi nhẹ nhàng là cần thiết vì nguy cơ bay hơi khó khăn có thể dẫn đến mất các dẫn xuất isoxyanat-DBA dễ bay hơi nhất.

6.6 Dụng cụ thủy tinh, cốc thủy tinh và bình thể tích (Bình thể tích cần phù hợp với ISO 1042).

7 Lấy mẫu không khí

7.1 Chuẩn bị phòng thí nghiệm trước lấy mẫu

7.1.1 Làm sạch thiết bị lấy mẫu

Các bình hấp thụ cần được tháo rời và ngâm trong dung dịch tẩy rửa kiềm trong tối thiểu 2 h. Phần trên phải được rửa sạch bằng dung dịch tẩy rửa kiềm, nước tinh khiết và cuối cùng là nước khử ion. Nếu vòi phun bị tắc, đặt nó trong bồn siêu âm, và sau đó tiếp tục với quy trình làm sạch. Phần dưới cần được làm sạch trong máy rửa trong phòng thí nghiệm. Cả hai phần cần được sấy khô trong lò.

Các hộp phin lọc và các miếng đệm cần được ngâm trong ethanol trong cốc thủy tinh, siêu âm trong ít nhất 15 min, rửa sạch bằng nước khử ion và sấy khô trong lò sấy.

7.1.2 Chuin lọc và các miếng đệm cần được d.1.2 Chui

Chuẩn bị các ống chứa 10 ml 0,01 mol/l DBA làm dung dịch thuốc thử cho các bình hấp thụ. Nếu pha khí và pha hạt được thu thập riêng biệt, chuẩn bị các ống chứa 10 ml DBA 0,01 mol/l làm ống dung dịch chiết cho các bộ lọc.

7.2 Chuẩn bị trước lấy mẫu tại hiện trường

Lắp ráp hệ thống lấy mẫu với hộp lọc có chứa phin lọc sợi thủy tinh được kết hợp với đầu ra của bình hấp thụ. Chuyển dung dịch thuốc thử sang bình hấp thụ.

Hiệu chuẩn bơm với hệ thống lấy mẫu phin lọc bình hấp thụ trong hệ thống, sử dụng đồng hồ đo lưu lượng di động. Đổ đầy bình hấp thụ với lượng dung dịch thuốc thử thích hợp trong quá trình hiệu chuẩn. Lưu lượng lấy mẫu cần đạt 1 L/min.

7.3 Thu thập mẫu không khí

7.3.1 Nhiệm vụ đo

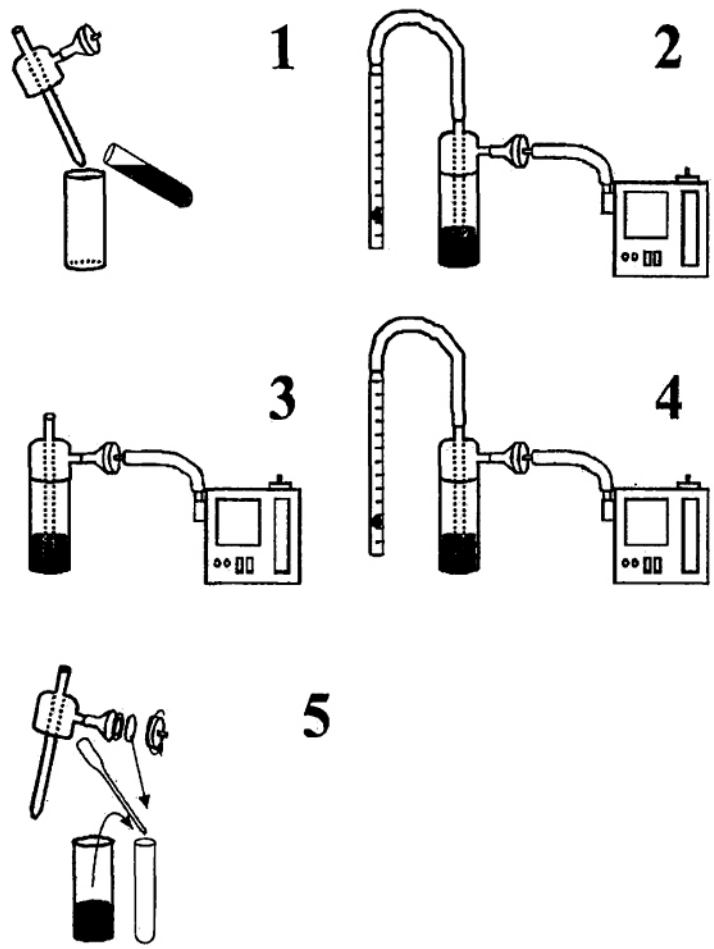
Để liên kết kết quả đo với các giá trị giới hạn phơi nhiễm nghề nghiệp, lấy mẫu trong vùng thở của người lao động. Để minh họa nguy cơ phơi nhiễm, lấy mẫu tĩnh tại mọi nơi làm việc nơi các isoxyanat có thể được phát thải vào không khí và công nhân có khả năng bị phơi nhiễm. Điều quan trọng là cần bao phủ các hoạt động không được thực hiện thường xuyên, ví dụ như sửa chữa và bảo dưỡng. Sự khác biệt về vật liệu và các biến động theo từng mẻ là những yếu tố cũng cần được tính đến khi lấy mẫu. Thu thập đủ số lượng mẫu để thực hiện đánh giá phơi nhiễm đại diện.

Lấy mẫu cố định/tĩnh có thể được thu thập dưới dạng mẫu nền hoặc mẫu phản ánh nguồn phát thải trong trường hợp xấu nhất. Các mẫu nền thường được thu thập ở độ cao vùng đầu, có tính đến chiều cao vùng đầu của vị trí công nhân trong khi thực hiện các nhiệm vụ công việc. Các mẫu để phát hiện các nguồn phát thải hoặc các tình huống xấu nhất thường được thu thập gần các quy trình làm việc và không nhất thiết phải đại diện cho sự phơi nhiễm của người lao động mà để xác định các "điểm nóng" nơi các chất trong quy trình làm việc có phát thải.

7.3.2 Lấy mẫu phin lọc bình hấp thụ

Định vị hệ thống lấy mẫu, gắn vào công nhân với đầu vào trong vùng thở để lấy mẫu cá nhân, hoặc tĩnh cho các mẫu khu vực. Kết nối máy bơm với hệ thống lấy mẫu và đặt một bẫy hơi than hoạt tính giữa máy bơm và hệ thống lấy mẫu để bảo vệ máy bơm khỏi hơi dung môi. Đảm bảo rằng thiết bị không làm xáo trộn hoạt động công việc và bình hấp thụ có thể được giữ ở vị trí thẳng đứng trong toàn bộ thời gian lấy mẫu.

Khi đã sẵn sàng để bắt đầu lấy mẫu, bật máy bơm. Ghi lại thời gian lấy mẫu. Vào cuối thời gian lấy mẫu, đo lưu lượng. Tráng sạch bình hấp thụ với DBA 0,01 mol/l trong toluen. Chuyển dung dịch rửa cùng với dung dịch hấp thụ vào ống và nhúng phin lọc sợi thủy tinh vào dung dịch lấy mẫu hoặc ống dung dịch chiết bằng nhíp. Nếu phin lọc được chuyển sang dung dịch chiết, có thể xác định lượng isoxyanat trong pha hạt đi qua bình hấp thụ (tức là các hạt khoảng 0,01 µm đến 1,5 µm), tách biệt với pha khí và các hạt lớn (>1,5 µm) được lấy mẫu trong bình hấp thụ. Để biết minh họa về quy trình lấy mẫu, xem Hình 2. Tính thể tích được hút qua thiết bị lấy mẫu từ thời gian lấy mẫu và lưu lượng lấy mẫu trung bình. Tổng thời gian lấy mẫu bị giới hạn (khoảng 30 min), trừ khi dung dịch thuốc thử được đổ đầy trong quá trình lấy mẫu.



CHÚ DẪN

1 Dung dịch hấp thụ được rót vào bình hấp thụ

2 Đo lưu lượng và bơm lấy mẫu được hiệu chuẩn với 1 l/min

3 Lấy mẫu không khí

4 Đo lưu lượng khí

5 Dung dịch hấp thụ và được chuyển vào ống thử nghiệm. Phin lọc cũng được chuyển vào ống dung dịch hấp thụ hoặc ống dịch chiết

Hình 2 – Minh họa quy trình lấy mẫu

7.4 M.4 họa

Từ mỗi loạt mẫu, cần có một số thích hợp, ví dụ: 3, các mẫu trắng hiện trường, mẫu trắng phòng thí nghiệm và mẫu trắng hóa chất.

Mẫu trắng hiện trường là các mẫu đã được xử lý chính xác giống như các mẫu khác ngoài hiện trường, ngoại trừ việc không có không khí nào được hút qua. Mẫu trắng phòng thí nghiệm sẽ hữu ích để xác định xem có bị nhiễm bẩn hay không, nếu xảy ra trong phòng thí nghiệm hoặc tại hiện trường.

Mẫu trắng hóa chất là toluen tinh khiết nhưng không thêm chuẩn nội trong quá trình làm việc.

7.5 Nguyên liệu nguồn

Từ mỗi địa điểm làm việc, thu thập các mẫu nguyên liệu thô nghi ngờ phát thải amin, aminoisoxyanat và isoxyanat trong quá trình vận hành công việc. Thu thập và thử nghiệm trong phòng thí nghiệm tiếp theo đối với các vật liệu đã biết hoặc nghi ngờ phát thải amin, aminoisoxyanat và isoxyanat để đánh giá phơi nhiễm. Thử nghiệm có thể bao gồm chiết, gia nhiệt hoặc xử lý vật liệu khác, càng giống với vận hành công việc ban đầu càng tốt.

7.6 Vận chuyển mẫu

Các ống có chứa các mẫu DBA-toluen cần được vận chuyển trong các hộp nhựa riêng lẻ và tốt nhất là giữ ở vị trí thẳng đứng. Các ống dung dịch lấy mẫu nên được đặt ngoài bất kỳ nguyên liệu thô nào được thu thập. Cần tuân thủ các quy định về vận chuyển vật liệu nguy hại (nguy hiểm) khi thích hợp.

8 Chuẩn bị mẫu phòng thí nghiệm

8.1 Trình tự mẫu

Trong mỗi trình tự mẫu (thường là 50 mẫu), một số mẫu bao gồm mẫu trắng hiện trường, hai mẫu trắng hóa chất, hai mẫu trắng chuẩn nội và một số chuẩn hiệu chuẩn thích hợp. Mẫu trắng chuẩn nội là các dung dịch thuốc thử từ cùng một mẻ với dung dịch thuốc thử được sử dụng để lấy mẫu không khí thêm chuẩn với chuẩn nội trong quy trình làm việc. Mẫu trắng hóa chất là toluen tinh khiết mà không cần bổ sung chuẩn nội trong quy trình làm việc.

8.2 Quy trình thực hiện

Để chuẩn bị chuẩn hiệu chuẩn, lấy 10 ml dung dịch toluen có chứa DBA 0,01 mol/l, được thêm chuẩn với các dẫn xuất amin và aminoisoxyanat đến nồng độ thích hợp cho đường cong hiệu chuẩn. Đối với xác định isoxyanat đồng thời, dẫn xuất isoxyanat-DBA được thêm vào dung dịch chuẩn [xem TCVN 13665-1 (ISO 17734-1)]

Khi nhận được các mẫu từ hiện trường, thêm các dẫn xuất amin được đánh dấu-deuteri (chuẩn nội) cho các mẫu không khí, cho các dung dịch chuẩn, cho các mẫu trắng hiện trường và mẫu trắng chuẩn nội. Đối với xác định isoxyanat đồng thời, dẫn xuất isoxyanat đánh dấu-deteri được thêm vào các dung dịch chuẩn (xem TCVN 13665-1(ISO 17734-1). Đặt các mẫu trong bồn siêu âm trong 15 min. Nếu các dung dịch mẫu chứa các phin lọc, đặt các mẫu vào máy ly tâm trong 10 min (3000 r/min). Lấy các dung dịch mẫu từ các phin lọc bằng pipet vào các ống mới. Cacbamat este được tạo thành do quy trình tạo dẫn xuất hai pha bằng cách thêm 3 ml NaOH 5 mol/l, 10 µl pyridin và 50 µl etyl cloroformat.

Mẫu được lắc trong 15 min và pha hữu cơ được phân tách và bay hơi đến khô kiệt. Hòa tan dư lượng trong 0,5 ml axetonitril và đặt chúng vào bồn siêu âm trong 15 min.

9 Cài đặt thiết bị

9.1 Chương trình HPLC (LC-MS)

Để xác định đồng thời các dẫn xuất DBA của monoisoxyanat và diisoxyanat, có thể sử dụng thành phần pha động sau:

— Lưu lượng dòng: 100 µl/min;

— 0 min đến 20 min: gradient tuyến tính từ 40 % pha động B đến 80 % pha động B;

— 20 min đến 25 min: cân bằng lại ở 40 % pha động B.

Nếu một hoặc một vài dẫn xuất được xác định, có thể thực hiện rửa giải isocratic hoặc rửa giải gradient với thành phần pha động thích hợp.

9.2 Chương trình HPLC [LC-detector nitơ phát quang hóa học (LC-CLND)]

Để định lượng các dẫn xuất DBA trong các dung dịch chuẩn tham chiếu được chuẩn bị trong phòng thí nghiệm, thường là nồng độ cao hơn, có thể sử dụng thành phần pha động sau:

— Lưu lượng dòng: 100 µl/min;

— 0 min đến 20 min: gradient tuyến tính từ 40 % pha động D đến 100 % pha động D;

— 20 min đến 25 min: cân bằng lại ở 40 % pha động D.

Tùy thuộc vào tính chất của các chất phân tích trong mẫu, có thể sử dụng rửa giải mạnh hơn, yếu hơn hoặc isocratic.

9.3 Máy khối phổ

Cài đặt của MS phụ thuộc rất nhiều vào loại thiết bị được sử dụng. Tối ưu hóa thường được thực hiện bằng cách đưa lưu lượng dòng ở 100 µl/min của pha động có chứa các dẫn xuất amin, aminoisoxynat thơm và chất béo. Các cài đặt tối ưu khác nhau để phân tích và các ion được giám sát. Cài đặt thực tế không phải là tối ưu cho tất cả các hợp chất được nghiên cứu.

Để định lượng, giám sát các ion được chọn, ví dụ: ion phân tử $[MH]^+$, nhưng các ion điển hình khác có thể được sử dụng. Đối với các dẫn xuất DBA, các ion được tạo thành điển hình là $[MH]^+$, $[(DBA)H]^+$ (m/z = 130), $[(DBA)CO]^+$ (m/z = 156), $[MH-129]^+$, và $[MNa]^+$.

Các ion điển hình cho dẫn xuất amin là $[MH]^+$, $[MNa]^+$, $[M-46]^+$ và $[M-92]^+$.

Các ion điển hình cho dẫn xuất aminoisoxyanat là $[MH]^+$, $[MNa]^+$, $[M-46]^+$ và $[M-192]^+$, $[(DBA)H]^+$ (m/z=130), và $[(DBA)CO]^+$ (m/z=156) (Xem Phụ lục B.4)

Xác định isoxyanat chưa xác định, quang phổ đầy đủ thu được bằng cách sử dụng quét liên tục (thường là 50 amu đến 1 500 amu).

10 Xử lý dữ liệu

10.1 Nhận dạng

Để nhận dạng, thời gian lưu của các pic mẫu trong sắc ký ion đã chọn được so sánh với các chuẩn và các chuẩn nội.

10.2 Đường hiệu chuẩn

Các diện tích pic của dẫn xuất amin và aminoisoxyanat và chuẩn nội được đo, và tính tỷ lệ. Tỷ lệ so với nồng độ được vẽ đồ thị. Có thể đạt được hệ số tương quan bằng 0,98 hoặc tốt hơn. Các giá trị dưới 0,98 sẽ làm tăng độ không đảm bảo, như được tính trong 11.2.

Sự phù hợp bậc hai của các đường hiệu chuẩn đôi khi có thể là cần thiết, thường là do một khoảng động lớn. Loại và điều kiện của thiết bị đo được sử dụng có thể ảnh hưởng đến tính tuyến tính của hiệu chuẩn. Các đường hiệu chuẩn bậc hai có thể có dung sai ở một mức độ nào đó. Tuy nhiên, cần cẩn thận khi thực hiện phép phù hợp bậc hai để hiệu suất của phương pháp không bị ảnh hưởng.

10.3 Định lượng

Định lượng được thực hiện bằng cách so sánh tỷ lệ diện tích của pic mẫu và chuẩn nội với biểu đồ hiệu chuẩn.

11 Xác định các đặc tính tính năng

11.1 Yêu cầu chung

Việc đo nồng độ amin, aminoisoxyanat và isoxyanat trong không khí tại nơi làm việc liên quan đến độ không đảm bảo có thể được biểu thị dưới độ không đảm bảo kết hợp (xem EN 482 [11] hoặc Tài liệu tham khảo [12]). Do đó, một đánh giá độ không đảm bảo phải được thực hiện theo một hoặc các định nghĩa khác về độ không đảm bảo này. Trong cả hai trường hợp, điều này bao gồm việc xác định các đóng góp độ không đảm bảo được đánh giá bằng các thử nghiệm mô phỏng hiện trường và trong phòng thí nghiệm hoặc từ thông tin hiện có. Các giá trị thu được của độ không đảm bảo đo sau đó có thể được so sánh với các tiêu chí được đặt trước, ví dụ như các giá trị trong EN 482[11] hoặc các giá trị được xác định trong quy định liên quan.

11.2 Đóng góp và tiêu chí độ không đảm bảo có liên quan

Đóng góp độ không đảm bảo	Đại lượng	Điều	Tiêu chí
Thể tích mẫu	V_{sam}	11.3.2	
Lưu lượng mẫu - hiệu chuẩn	q_{cal}		Độ không đảm bảo tương đối < 2 %
Lưu lượng mẫu - biến động	Δq		< 5 %
Thời gian lấy mẫu	t		Độ không đảm bảo tương đối < 0,1%
Nhiệt độ trong quá trình lấy mẫu	T		Độ không đảm bảo tương đối < 4 %
Áp suất trong quá trình lấy mẫu	p		Độ không đảm bảo tương đối < 2 %
Khối lượng chất phân tích	m_{sam}	11.3.3	
Độ bền chất phân tích trong quá trình lưu giữ	k_{AS}		Không có sự khác biệt đáng kể giữa kết quả phân tích mẫu trước và sau khi lưu giữ
Hiệu quả phản ứng/chiết	E_{RE}		>90 ở giá trị giới hạn với độ không đảm bảo tương đối < 3 %
Khối lượng isoxyanat trong các chất chuẩn hiệu chuẩn	m_{CS}		Độ không đảm bảo tương đối < 2 %
Hiệu chuẩn thiếu phù hợp	LOF		Dư lượng tương đối trong phạm vi hiệu chuẩn < 3 %; ở giá trị giới hạn < 2 %
Đáp ứng độ trôi giữa các hiệu chuẩn	D_R		< 3 %
Độ chụm phân tích	r		< 1 %
Độ chọn lọc	s		Hệ số phân giải >1
Mức trắng	m_{BL}	11.3.4	<50 ng với độ không đảm bảo tương đối < 5 %
Các biến động giữa các phòng thí nghiệm	bl	11.3.5	Độ không đảm bảo tương đối < 7,5 %

11.3 Đánh giá các đặc tính tính năng (theo cách tiếp cận chi tiết trong Tài liệu tham khảo [12])

11.3.1 Hiệu quả thu thập - liên quan đến phân bố kích thước hạt

Để mô tả đầy đủ về các yêu cầu hiệu suất và thử nghiệm được thực hiện, xem Tài liệu tham khảo [18].

11.3.2 Lấy mẫu không khí

11.3.2.1 Thể tích lấy mẫu

Thể tích không khí được lấy mẫu được tính trên cơ sở đo lưu lượng mẫu trước và sau khi lấy mẫu, như được quy định trong ISO 16200-1, theo Công thức (1).

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

Trong đó

V_{sam} là thể tích không khí được lấy mẫu (thường tính bằng mililit);

q_{start} là lưu lượng mẫu tại thời điểm bắt đầu giai đoạn lấy mẫu (thường tính bằng mililit trên phút);

q_{end} là lưu lượng mẫu tại thời điểm cuối giai đoạn lấy mẫu;

t là thời gian lấy mẫu (tính bằng phút).

Độ không đảm bảo trong thể tích không khí được lấy mẫu được xây dựng từ sự đóng góp từ

- Các phép đo lưu lượng mẫu trước và sau khi lấy mẫu,

- Các phép đo thời gian lấy mẫu, và

- Sự thay đổi lưu lượng trong suốt thời gian lấy mẫu.

Độ không đảm bảo có thể được thể hiện bằng Công thức (2).

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

Trong đó số hạng cuối cùng thể hiện sự đóng góp độ không đảm bảo do sự thay đổi lưu lượng dòng trong quá trình lấy mẫu.

11.3.2.2 Thời gian lấy mẫu

Thời gian lấy mẫu, *t*, có thể được đo trong vòng ± 0,5 min. Đối với thời gian lấy mẫu là 8 h, độ không đảm bảo tương đối do phép đo *t* là khoảng 0,1 % và có thể bỏ qua.

11.3.2.2 Sự thay đổi lưu lượng dòng trong quá trình lấy mẫu

Lưu lượng dòng trong quá trình lấy mẫu là không biết. Độ không đảm bảo do sự thay đổi lưu lượng dòng trong quá trình lấy mẫu có thể được ước tính bằng cách giả định phân bố đồng đều bằng Công thức (3).

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

11.3.2.4 Chuyển đổi thể tích mẫu theo STP

Để chuyển đổi nồng độ theo STP, cần biết về nhiệt độ và áp suất trung bình thực tế trong quá trình lấy mẫu. Độ không đảm bảo trong các giá trị của *T* và *p* được sử dụng để chuyển đổi có thể thu được từ:

- Các phép đo thực tế, có tính đến độ không đảm bảo trong hiệu chuẩn của các cảm biến nhiệt độ và áp suất được sử dụng, sử dụng Công thức (4):

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

Trong đó

u_{cal} là độ không đảm bảo do hiệu chuẩn cảm biến;

s_{meas} là độ lệch chuẩn của các phép đo nhiệt độ/áp suất;

n là số phép đo nhiệt độ/áp suất;

- Kiến thức về cực trị của nhiệt độ và áp suất trong quá trình lấy mẫu, giả sử chúng được phân phối đồng đều.

Ví dụ: nếu các cực trị nhiệt độ được biết là T_{min} và T_{max}, độ không đảm bảo trong T có thể được tính bằng Công thức (5).

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

Thông thường, số hạng đầu tiên sẽ được bỏ qua so với số hạng thứ hai.

11.3.2.5 Độ không đảm bảo kết hợp của thể tích mẫu

Các đóng góp độ không đảm bảo ở trên được kết hợp để tạo ra độ không đảm bảo trong thể tích mẫu được chuyển đổi theo SPT bằng Công thức (6).

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

Trong đó

$\overline{T}$ là nhiệt độ trung bình trong quá trình lấy mẫu;

$\overline{p}$ là áp suất trung bình trong quá trình lấy mẫu

11.3.3 Phân tích

11.3.3.1 Khối lượng lấy mẫu

Khối lượng isoxyanat trong các mẫu không khí có thể được biểu thị bằng Công thức (7).

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

E_{coll} là hiệu suất thu thập;

ΔS là sự thay đổi của thiết bị lấy mẫu;

k_{AS} là độ ổn định của chất phân tích trong mẫu;

E_{RE} là hiệu suất phản ứng/chiết;

m_{anal} là khối lượng phân tích chưa được hiệu chỉnh của isoxyanat trong mẫu phân tích.

11.3.3.2 Độ ổn định phân tích

Độ ổn định phân tích phải được thiết lập bằng thực nghiệm để bảo quản trong các điều kiện (thời gian, nhiệt độ, môi trường) điển hình cho từng phòng thí nghiệm. Các thử nghiệm phải được thực hiện ở mức isoxyanat tương ứng với nồng độ tương đương với giá trị giới hạn.

Tại thời điểm t = 0 và thời gian t, mỗi mẫu n phải được phân tích trong các điều kiện lặp lại (n = 6). Đối với cả hai lần, các mẫu phải được chọn ngẫu nhiên từ một mẻ mẫu đại diện để giảm thiểu sự khác biệt về nồng độ hệ thống có thể xảy ra. Như thử nghiệm tính ổn định (không ổn định), một thử nghiệm t sẽ được thực hiện (độ tin cậy 95 %, hai phía). Độ không đảm bảo của việc xác định tính ổn định bao gồm những đóng góp từ

— Giải hấp (một phần ngẫu nhiên của hiệu suất giải hấp),

— Hiệu chuẩn (phần ngẫu nhiên của hiệu chuẩn),

— Độ chụm phân tích, và

— Tính không đồng nhất của mẻ mẫu.

Như vậy, sự đóng góp của việc xác định k_{AS} đã được kết hợp trong các đóng góp khác và không cần xem xét.

12.3.3.3 Hiệu suất phản ứng/chiết

Hiệu suất phản ứng/chiết của isoxyanat và độ không đảm bảo của nó thường thu được từ các phép đo lặp trên các chất chuẩn tham chiếu được chứng nhận (CRM) của isoxyanat hoặc (các) sản phẩm phản ứng của nó. Độ không đảm bảo do phản ứng/chiết không đầy đủ cho mức isoxyanat tương quan đến giá trị giới hạn được tính từ các đóng góp của

— Độ không đảm bảo trong nồng độ của CRM,

— Độ lệch chuẩn của độ thu hồi trung bình, và

— Sự sai lệch giữa khối lượng isoxyanat trong CRM và khối lượng trung bình của isoxyanat.

Độ không đảm bảo được xác định bằng Công thức (8):

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

Trong đó

m_{CRM} là khối lượng isoxyanat trong CRM;

$u_{m_{CRM}}$ là độ không đảm bảo trong khối lượng isoxyanat trong CRM;

$\overline{m}_{DE}$ là khối lượng trung bình của isoxyanat được xác định;

$s\left(\overline{m}_{DE}\right)$ là độ lệch chuẩn của giá trị trung bình của kết quả đo lặp.

Số hạng thứ hai, đại diện cho độ không đảm bảo do sự sai lệch đáng kể giữa khối lượng được chứng nhận và xác định, có thể được bỏ qua nếu

- Độ chệch không đáng kể về mặt thống kê ở mức 95 %, và

- Hiệu chính được áp dụng cho độ chệch.

Nếu CRM không có sẵn, cần sử dụng chất có chất lượng đo cao nhất hiện có.

11.3.3.4 Khối lượng phân tích chưa hiệu chính của hợp chất

Độ không đảm bảo trong khối lượng phân tích chưa hiệu chính của một hợp chất được xác định bởi

— Độ không đảm bảo trong nồng độ của các chất chuẩn độ hiệu chuẩn được sử dụng,

— Sự thiếu phù hợp của hàm hiệu chuẩn,

— Sự trôi của đáp ứng detector giữa các lần hiệu chuẩn,

— Độ chụm của phân tích, và

— Tính chọn lọc của hệ thống sắc ký.

11.3.3.5 Chuẩn hiệu chuẩn

Độ không đảm bảo về nồng độ isoxyanat trong các chất chuẩn hiệu chuẩn được sử dụng phụ thuộc vào loại chất chuẩn hiệu chuẩn được sử dụng.

Đối với các chuẩn hiệu chuẩn bao gồm các dung dịch trong toluen hoặc axetonitril, độ không đảm bảo được xây dựng từ những đóng góp từ

- Độ tinh khiết của isoxyanat; điều này thường được biết đến từ các thông số kỹ thuật của nhà sản xuất là độ tinh khiết tối thiểu, *p:*

  - P = 99 %, độ không đảm bảo tương đối do tạp chất được cho bởi (100 - p) %; hoặc

  - $p \geq 99$ %, có thể ước tính độ không đảm bảo tương đối giả thiết phân bố đồng đều bằng Công thức (9):

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

- Độ không đảm bảo trong các lượng cân của các hợp chất và dung dịch, tức là độ không đảm bảo của các lượng cân được sử dụng.

Đóng góp thứ hai thường được biểu thị cho lượng cân khác nhau sử dụng Công thức (10).

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

Trong đó

u_{bal} là độ không đảm bảo trong các lượng cân được sử dụng.

Nếu phương pháp này được sử dụng để xác định các hợp chất khác trừ isoxyanat, nồng độ isoxyanat trong các hóa chất được sử dụng và độ không đảm bảo của nó phải được thiết lập và sử dụng trong đánh giá độ không đảm bảo ở trên.

11.3.3.6 Thiếu sự phù hợp của hàm hiệu chuẩn

Độ không đảm bảo do thiếu phù hợp của hàm hiệu chuẩn có thể được tính cho nồng độ liên quan (tương ứng với khối lượng isoxyanat được lấy mẫu ở giá trị giới hạn) từ phần dư của hàm hiệu chuẩn thu được bởi hồi quy tuyến tính bình phương nhỏ nhất có trọng số về nồng độ isoxyanat trong chuẩn hiệu chuẩn sử dụng Công thức (11).

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

Trong đó

m_{regr} là khối lượng isoxyanat được tính từ phương trình hồi quy ở mức chuẩn hiệu chuẩn tương ứng gần nhất với khối lượng isoxyanat đại diện cho một mẫu ở giá trị giới hạn;

m_{std} là khối lượng isoxyanat có trong chuẩn hiệu chuẩn tương ứng;

ρ là lượng dư tương đối cho mức nồng độ cụ thể.

CHÚ THÍCH Sự thiếu phù hợp của hàm hiệu chuẩn sẽ đóng góp vào độ không đảm bảo do chiết hoặc phản ứng không đầy đủ nếu hiệu suất này khác biệt đáng kể so với 1. Trong trường hợp đó, bất kể có áp dụng hiệu chỉnh cho phản ứng/chiết không hoàn toàn hay không, không cần phải tính đến độ không đảm bảo do thiếu phù hợp của hàm hiệu chuẩn trong đánh giá độ không đảm bảo.

11.3.3.7 Sự trôi trong đáp ứng của detector

Độ không đảm bảo do độ trôi đáp ứng, D_R, có thể được ước tính từ dữ liệu về sự khác biệt tương đối trong đáp ứng giữa các lần hiệu chuẩn tiếp theo bằng Công thức (12).

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

Trong đó

r_n là đáp ứng của detector cho một chuẩn hiệu chuẩn tương ứng gần nhất với khối lượng isoxyanat đại diện cho một mẫu ở giá trị giới hạn;

n là số lượng các phân tích lặp.

11.3.3.8 Độ chụm của phân tích

Độ không đảm bảo do độ chụm của phân tích được xác định bằng cách phân tích trong các điều kiện lặp lại của các chất chuẩn hiệu chuẩn của cùng một thành phần; tối thiểu phải thực hiện sáu phân tích lặp. Độ không đảm bảo sau đó được tính toán sử dụng Công thức (13).

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

Trong đó

s_{anal} là độ lệch chuẩn của các đáp ứng lặp;

$\bar{r}$ là đáp ứng trung bình.

Trong đánh giá độ không đảm bảo, đóng góp này đã được kết hợp trong các đóng góp từ việc xác định hiệu suất giải hấp và không cần phải được tính đến.

11.3.3.9 Tính chọn lọc phân tích

Hệ thống tách được sử dụng (cột sắc ký lỏng, chương trình gradient) phải được tối ưu hóa để giảm thiểu độ không đảm bảo do sự đồng rửa giải (không được chú ý) của các chất gây nhiễu tiềm ẩn.

Độ phân giải, R, của hệ thống sắc ký lỏng được dùng, được đưa ra theo Công thức (14) phải tốt hơn 1. Trong trường hợp đó, độ không đảm bảo tối đa do đồng rửa giải là 2,5 %. Đóng góp độ không đảm bảo điển hình sau đó sẽ là ± 0,7 %.

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

Trong đó

Δt_r là sự khác biệt về thời gian lưu của isoxyanat và chất gây nhiễu (tính bằng giây);

w_B là chiều rộng pic ở một nửa chiều cao của pic (tính bằng giây), với chỉ số dưới B tham chiếu đến isoxyanat;

w_t là chiều rộng pic ở một nửa chiều cao của pic (tính bằng giây), với chỉ số dưới I tham chiếu đến chất gây nhiễu.

11.3.3.10 Độ không đảm bảo kết hợp trong khối lượng phân tích của isoxyanat

Các đóng góp trên được kết hợp để đưa ra độ không đảm bảo về khối lượng phân tích của isoxyanat không bao gồm độ không đảm bảo do sự không chính xác bằng cách sử dụng Công thức (15):

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

11.3.3.11 Độ không đảm bảo kết hợp trong khối lượng mẫu của isoxyanat

Những đóng góp được đưa ra trong_11.3.3.4 đến 11.3.3.8 và trong 11.3.3.10 được kết hợp để tạo ra độ không đảm bảo về khối lượng isoxyanat trong mẫu không khí bằng Công thức (16).

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

11.3.4 Khối lượng hợp chất trong mẫu trắng

Khối lượng isoxyanat trong mẫu trắng được xác định bằng cách phân tích trong các điều kiện lặp lại của một loạt các mẫu trắng; tối thiểu sáu phân tích lặp phải được thực hiện. Độ không đảm bảo sau đó được tính bằng cách sử dụng độ dốc của hàm hiệu chuẩn được ngoại suy đến mức đáp ứng mẫu trắng bằng Công thức (17).

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

Trong đó

s_{BL} là độ lệch chuẩn của các kết quả phân tích lặp;

b_{BL} là độ dốc của hàm hiệu chuẩn ở mức đáp ứng mẫu trắng.

Nếu đáp ứng mẫu trắng dưới 3 lần độ nhiễu của detector tại thời gian lưu isoxyanat, thì mức độ trắng và độ không đảm bảo của nó phải được tính từ mức nhiễu của detector bằng cách sử dụng độ dốc của hàm hiệu chuẩn ngoại suy thành đáp ứng bằng zero với giả thiết phân phối đồng đều, sử dụng Công thức (18) và (19):

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

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

Trong đó

r_0 là mức độ nhiễu;

b_0 là độ dốc của hàm hiệu chuẩn ở mức đáp ứng bằng zero.

11.3.5 Đóng góp của độ không đảm bảo giữa các phòng thí nghiệm

Các quy trình được mô tả ở trên không hạn chế nhưng cho phép các thay đổi có thể có trong cách tiếp cận giữa các phòng thí nghiệm. Kết quả là những đóng góp độ không đảm bảo bổ sung có thể được định lượng bằng cách so sánh liên phòng thí nghiệm liên quan đến

- Quy trình đo hoàn chỉnh bao gồm lấy mẫu, và
- Phần phân tích của quy trình đo.

Các so sánh giữa các phòng thí nghiệm phải được tổ chức, theo TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), sử dụng các mẫu có đủ tính đồng nhất để đảm bảo rằng sự đóng góp vào độ không đảm bảo giữa các phòng thí nghiệm do tính không đồng nhất là không đáng kể. Trong thực tế, độ không đảm bảo do tính không đồng nhất < 2 % thường sẽ là đủ.

11.3.6 Độ không đảm bảo kết hợp

Độ không đảm bảo kết hợp của nồng độ isoxyanat trong không khí được lấy mẫu thu được bằng cách kết hợp các đóng góp được đưa ra trong Công thức (6), (14), (18) và (19) và cộng thêm độ không đảm bảo giữa các phòng thí nghiệm (nếu được coi là thích hợp) bằng cách sử dụng Công thức (20).

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

Trong đó

u_{bl} là đóng góp độ không đảm bảo giữa các phòng thí nghiệm.

11.3.7 Độ không đảm bảo mở rộng

Độ không đảm bảo mở rộng trong *C* ở mức tin cậy 95 % thu được bằng cách nhân uc(Cm) với hệ số phủ là 2.

11.3.8 Độ không đảm bảo từ các tiêu chí tính năng

Khi kết hợp các yếu tố độ không đảm bảo được quy định cho các đặc tính tính năng (11.2), sẽ dẫn đến kết quả xấu nhất. Kết quả là độ không đảm bảo tương đối kết hợp, được tính như được mô tả trong 11.3.6 sẽ khoảng 10 %. Độ không đảm bảo mở rộng sẽ bằng 20 %.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Đặc tính tính năng

A.1 Ước tính độ không đảm bảo

Dữ liệu dưới đây về những đóng góp độ không đảm bảo được lấy từ Tài liệu tham khảo [6] và [13] đến [17], khảo sát được thực hiện trong đánh giá xác nhận giá trị sử dụng theo phương pháp đã mô tả và các ước tính.

Bảng A.1 – Những đóng góp độ không đảm bảo

Đóng góp độ không đảm bảo	Độ không đảm bảo %	Nhận xét
Thể tích mẫu	4	Đối với mẫu không khí 15 min với lưu lượng dòng 1 l/min
Lưu lượng mẫu - hiệu chuẩn	2	Đặc điểm kỹ thuật thiết bị hiệu chuẩn
Lưu lượng mẫu – biến động	3	Ước tính
Thời gian lấy mẫu	0,2	
Nhiệt độ trong quá trình lấy mẫu	1	Ước tính
Áp suất trong quá trình lấy mẫu	1	Ước tính
Khối lượng chất phân tích *(cân)* *Khối lượng chất phân tích (CLND)*	3 11	Hàm lượng amin trong các chất chuẩn hiệu chuẩn được xác định bằng cách cân các hợp chất. Hàm lượng aminoisoxyanat được xác định bằng LC-CLND.
Sự ổn định phân tích trong quá trình lưu giữ	Không đáng kể	Xem Tài liệu tham khảo [13], [14] và [15].
Hiệu suất phản ứng/chiết	6	Ước lượng, không có sẵn dữ liệu
Khối lượng amin trong các chất chuẩn hiệu chuẩn (cân)	1	Hàm lượng amin trong các chất chuẩn hiệu chuẩn được xác định bằng cách cân các hợp chất. Hàm lượng aminoisoxyanat được xác định bằng LC-CLND (xem Tài liệu tham khảo [16])
Khối lượng aminoisoxyanat trong các chất chuẩn hiệu chuẩn (CLND)	10	
Hiệu chuẩn thiếu phù hợp	1	
Độ trôi đáp ứng giữa các lần hiệu chuẩn	Không đáng kể	Độ trôi của thiết bị được hiệu chỉnh bằng cách sử dụng các chuẩn nội (xem Tài liệu tham khảo [6] và [7]).
Độ chụm phân tích	2	
Tính chọn lọc	Không đáng kể	LC-MS cung cấp các phép xác định độ chọn lọc cao
Mức trắng	Không đáng kể	
Sự biến động giữa các phòng thí nghiệm	10	Ước tính, không có dữ liệu có sẵn

A.2 Độ không đảm bảo kết hợp

Độ không đảm bảo kết hợp của nồng độ amin được ước tính là 12 %. Độ không đảm bảo kết hợp của nồng độ aminoisoxyanat được ước tính là 16 %.

A.3 Độ không đảm bảo mở rộng

Bằng cách sử dụng hệ số phủ là 2, độ không đảm bảo mở rộng của nồng độ amin và aminoisoxyanat là 24 % và 32 %. Sẽ có thêm một đóng góp độ không đảm bảo, cho đến nay không được tính đến, từ hiệu suất thu thập, nếu thu thập theo một quy ước lấy mẫu là bắt buộc.

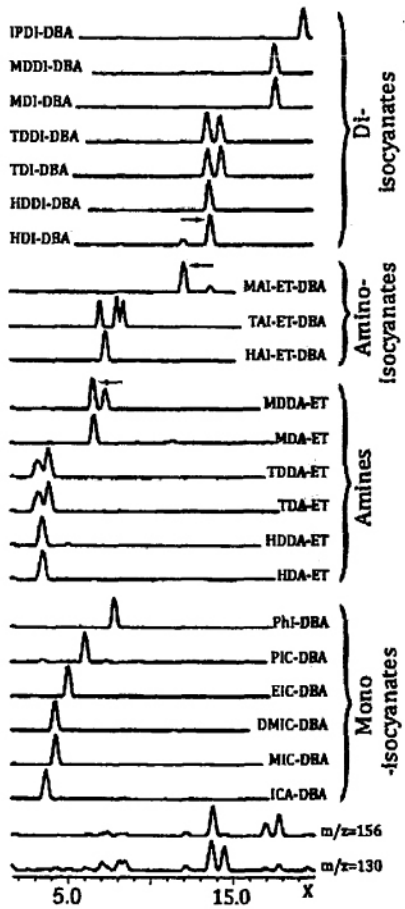
Phụ lục B

(Tham khảo)

Ví dụ

B.1 Ví dụ 1: Dung dịch chuẩn

Xem Hình B.1.



CHÚ DẪN

X t_R, tính bằng min

CHÚ THÍCH 1 Theo dõi SIR 22 ion phân tử khác nhau [MH+] và sau đó m/z = 130 và ion 156 amu được thực hiện

CHÚ THÍCH 2 Chiều cao pic về thời gian lưu, t_R được điều chỉnh thành 100 % (tỷ lệ tùy ý).

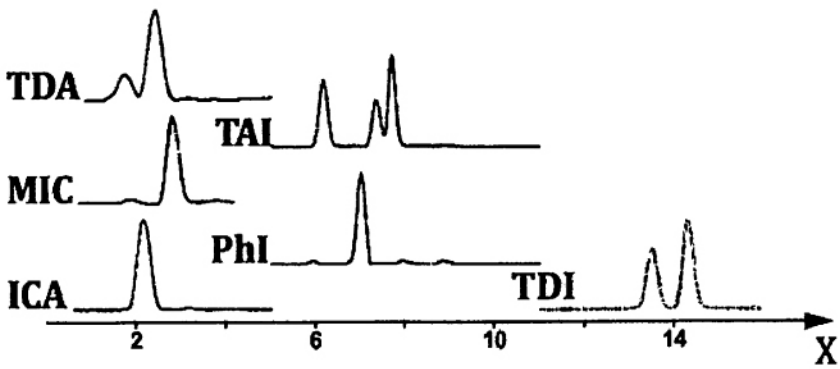
Hình B.1 – LC-MS của dung dịch chứa dẫn xuất isoxyanat-DBA, aminoisoxyanat-ET-DBA, và amin-ET khác nhau 0,15 µg/ml

B.2 Ví dụ 2: Hàn trong các tấm kim loại ô tô phủ PUR

Một mẫu không khí đã được thu thập trong quá trình hàn khí kim loại (MAG) trên ô tô phủ PUR trong một cửa hàng sửa chữa ô tô. Việc lấy mẫu được thực hiện cao hơn 20 cm so với điểm hàn trong 2 min với lưu lượng lấy mẫu là 1 l/min.

Mẫu không khí chứa các isoxyanat, amin và aminoisoxyanat sau đây (xem Hình B.2):

- Axit isoxyanic (ICA): 700 µg/m^3;
- Metyl isoxyanat (MIC): 67 µg/m^3;
- Phenyl isoxyanat (PhI): 11 µg/m^3;
- 2,6-Toluen diisoxyanat (TDI): 120 µg/m^3
- 2,4- (TDI): 190 µg/m^3;
- 2,6-Toluen aminoisoxyanat (TAI): 540 µg/m^3
- 2,4-TAI: 390 µg/m^3
- 4,2-TAI: 820 µg/m^3
- 2,6-Toluen diamin (TDA): 67 µg/m^3
- 2,4-TDA: 270 µg/m^3



CHÚ DẪN

X t_R, tính bằng min

CHÚ THÍCH Chiều cao pic được điều chỉnh đến 100 % (tỷ lệ tùy ý).

Hình B.2 – Sắc ký đồ LC-MS-SIR của mẫu không khí với thời gian lưu, t_R, được mô tả trong Ví dụ 2

B.3 Ví dụ 3: Hàn trong các ống cách nhiệt PUR

Một mẫu không khí đã được thu thập trong quá trình hàn ngoài trời trong các đường ống sưởi ấm của quận, được cách nhiệt bằng bọt PUR nền MDI. Hai đường ống được nối với nhau, và trước khi hàn, bọt đã được loại bỏ khoảng 20 cm từ mỗi đầu của đường ống. Mẫu được thu thập trên điểm hàn 20 cm đến 40 cm gần vùng thở của công nhân.

Mẫu không khí chứa các isoxyanat, aminoisoxyanat và amin sau đây (xem Hình B.3):

— Axit isoxyanic (ICA): 870 µg/m^3

— Metyl isoxyanat (MIC): 42 µg/m^3;

— Phenyl isoxyanat (PhI): 42 µg/m^3;

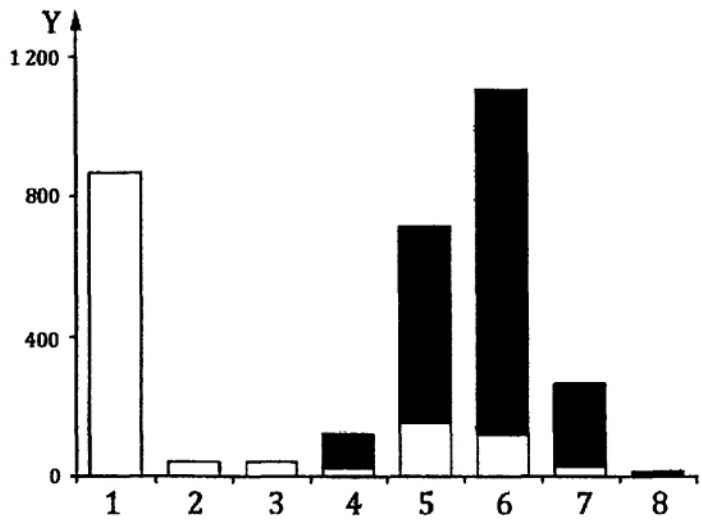
— 4,4'-Metylenediphenyl diisoxyanat (MDI): 1100 µg/m^3;

— 2,4-MDI: 260 µg/m^3;

— MDI -3 Vòng: 3 µg/m^3;

— Metylenediphenyl diamin (MDA): 120 µg/m^3

— Metylenediphenyl aminoisoxyanat (MAI): 720 µg/m^3



CHÚ DẪN

Y C, tính bằng µg/m^3

1 Axit isoxyanic (ICA)

2 Metyl isoxyanat (MIC)

3 Phenyl isoxyanat (PhI)

4 Metylenediphenyl diamin (MDA)

5 Metylenediphenyl aminoisoxyanat (MAI)

6 4,4'-Metylenediphenyl diisoxyanat (MDI)

7 2,4'-MDI

8 MDI-3 Vòng

Phần được thu thập trong bình hấp thụ

Phần được thu thập trên phin lọc sợi thủy tinh\

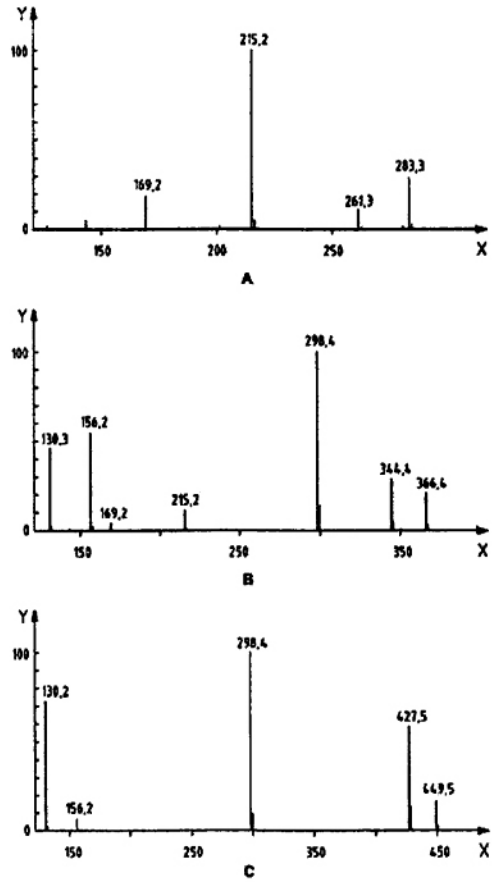
Hình B.3 - Nồng độ isoxyanat, aminoisoxyanat, và amin, C, trong mẫu không khí và các phần được thu thập trong bình hấp thụ và trên phin lọc sợi thủy tinh

B.4 Ví dụ 4: Khối phổ của các dẫn xuất amino-ET, aminoisoxyanat-ET-DBA và isoxyanat-DBA

Phép đo khối phổ cung cấp thông tin có giá trị của các hợp chất có trong một mẫu. Việc xác định các dẫn xuất được thực hiện có thể do các mẫu phân mảnh đặc trưng. Đối với các dẫn xuất DBA, các ion hình thành điển hình là $[MH]^+$, $[(DBA)H]^+$ (m/z = 130), $[(DBA)CO]^+$ (m/z = 156), $[MH-129]^+$, và $[MNa]^+$

Các ion điển hình cho dẫn xuất amin là $[MH]^+$, $[MNa]^+$, $[M-46]^+$ và $[M-92]^+$.

Các ion điển hình cho dẫn xuất aminoisoxyanat là $[MH]^+$, $[MNa]^+$, $[M-46]^+$ và $[M-192]^+$, $[(DBA)H]^+$ (m/z=130), và $[(DBA)CO]^+$ (m/z=156) (xem Hình B.4).



CHÚ DẪN

X m/z

Y cường độ tương đối (RI), tính bằng phần trăm

Hình B.4 – Cường độ tương đối (RI) phổ khối lượng LC-ESP của HDA-ET (A), HAI-ET-DBA (B), và HDI-DBA (C)

Thư mục tài liệu tham khảo

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

[2] Tinnerberg H., Spanne M., Dalene M., Skarping G., Determination of Complex Mixtures of Airborne Isoxyanates and Amines — Part 3. Methlenediphenyl Diisoxyanate, Methylenediphenylamino Isoxyanate and Methylenediphenyldiamine and Structural Analogues after Thermal Degradation of Polyurethane. Analyst (Lond.). 1997, 122 (3), pp. 275–278

[3] Tinnerberg H., Karlsson D., Dalene M., Skarping G., Determination of toluene diisoxyanate in air using di-*n*-butylamine and 9-N-methylaminomethyl-antracene as derivatization reagents. *J. Liq. Chrom. Rel. Technol.* 1997, **20** (14), pp. 2 207-2 219

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

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

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

[7] Tinnerberg H., Spanne M., Dalene M., Skarping G., Determination of Complex Mixtures of Airborne Isoxyanates and Amines — Part 2. Toluene Diisoxyanate and Aminoisoxyanate and Toluenediamine After Thermal Degradation of a Toluene Diisoxyanate-Polyurethane. *Analyst.* 1996, **121** (8), pp. 1 101-1 106

[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 482:2012, *Workplace exposure – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents*

[12] EN 13205:2002, *Workplace atmospheres – Assessment of performance of instruments for measurement of airborne particle concentrations*

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

[14] Karlsson D., Dalene M., Skarping G., Determination of Complex Mixtures of Airborne Isoxyanates and Amines – Part 5. Determination of low molecular weight aliphatic isoxyanates as dibutylamine derivatives. *Analyst*. 1998, **123** pp. 1 507-1 512

[15] Karlsson D., Dalene M., Skarping G., Marand Å., Determination of isocyanic acid in air. J. Environ. Monit. 2001, 3 pp. 432–436

[16] Taylor E.W., Qian M.G., 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*. 1998, **70** (16), pp. 3 339–3 347

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

[18] ISO 1042, *Laboratory glassware – One-mark volumetric flasks*

[19] ISO 13137, *Workplace atmospheres – Pumps for personal sampling of chemical and biological agents – Requirements and test methods*

[20] TCVN 13665-1 (ISO 17734-1), *Xác định các hợp chất nitơ hữu cơ trong không khí bằng sắc ký lỏng và khối phổ. Phần 1: Isoxyanat sử dụng dẫn xuất dibutylamin*;