

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 13665-1:2023

ISO 17734-1:2013

Xuất bản lần 1

**XÁC ĐỊNH CÁC HỢP CHẤT NITƠ HỮU CƠ TRONG
KHÔNG KHÍ BẰNG SẮC KÝ LỎNG VÀ KHÍ PHỔ –
PHẦN 1: ISOXYANAT SỬ DỤNG DẪN XUẤT DIBUTYLAMIN**

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

Part 1: Isocyanates using dibutylamine 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 Chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn	10
6 Thiết bị, dụng cụ	14
7 Lấy mẫu không khí	17
8 Chuẩn bị mẫu phòng thí nghiệm	20
9 Cài đặt thiết bị	21
10 Xử lý dữ liệu	22
11 Cảnh trở	23
12 Xác định các đặc tính tính năng	23
Phụ lục A (Tham khảo) Đặc tính tính năng	32
Phụ lục B (Tham khảo) Ví dụ	34
Phụ lục C (Tham khảo) Sản phẩm thương mại có sẵn	38
Thư mục tài liệu tham khảo	39

TCVN 13665-1:2023

Lời nói đầu

TCVN 13665-1:2023 hoàn toàn tương đương với ISO 17734-1:2013.

TCVN 13665-1:2023 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

Isoxyanat đã được sử dụng trong công nghiệp trong khoảng 50 năm. Chúng là những hóa chất quan trọng trong thương mại chủ yếu được sử dụng để sản xuất polyuretan (PUR). Mặc dù có các biện pháp kiểm soát để hạn chế phơi nhiễm, vẫn có những ảnh hưởng xấu đến sức khỏe như hen suyễn, viêm da tiếp xúc và viêm phổi quá mẫn như hậu quả của việc phơi nhiễm với isoxyanat trong một số lĩnh vực công nghiệp.

Phương pháp phân tích để xác định isoxyanat trong không khí tại nơi làm việc phải nhạy do có tính gây kích ứng và nhạy của isoxyanat. Các giới hạn phơi nhiễm nghề nghiệp (OEL) cực kỳ thấp ở nhiều quốc gia và thường xác định các nồng độ thấp hơn nhiều so với OEL ($< 1/100$). Isoxyanat rất dễ phản ứng và do đó không thể được phân tích trực tiếp. Dẫn xuất trong quá trình lấy mẫu là cần thiết để ngăn ngừa các phản ứng gây cản trở. Hàng trăm isoxyanat khác nhau được sử dụng trong công nghiệp, và nhiều loại khác được hình thành trong quá trình nhiệt phân của PUR. Do đó, cần có phương pháp phân tích có tính chọn lọc cao để có kết quả chính xác.

Việc xác định isoxyanat trong môi trường làm việc bằng cách sử dụng di-n-butylamin (DBA) làm thuốc thử và phát hiện bằng sắc ký lỏng-khối phổ (LC-MS) đã được chứng minh là một phương pháp mạnh mẽ. Sự phát triển của phương pháp này bắt đầu gặp khó khăn khi sử dụng các phương pháp "cũ hơn" trong quá trình lấy mẫu isoxyanat trong không khí phức tạp (ví dụ: nhiệt phân của PUR).^{[1][2]} Tốc độ phản ứng giữa DBA và isoxyanat được tìm thấy là nhanh, và nồng độ cao có thể được sử dụng để đảm bảo các phản ứng tức thời và loại bỏ các vấn đề với các hợp chất gây nhiễu. Sử dụng bình hấp thụ có chứa dung dịch phản ứng và một bộ lọc nối tiếp thu mẫu hiệu quả và dẫn xuất isoxyanat trong pha khí và pha hạt. LC-MS, /MS của các dẫn xuất isoxyanat-DBA cho phép xác định chính xác và chọn lọc cao xuống mức dưới 10^{-6} của OEL^[7]

Lấy mẫu không dung môi cũng có thể được thực hiện bằng cách sử dụng một ống được phủ một bộ lọc sợi thủy tinh tẩm DBA, sau đó là bộ lọc ngấm tẩm. Một dung dịch ngấm tẩm có chứa DBA cùng với một axit được sử dụng và cặp ion hình thành làm giảm sự biến động. DBA vẫn còn trên bộ lọc ngay cả sau 8 giờ lấy mẫu.^[8]

Isoxyanat monome được hình thành trong quá trình nhiệt phân của polyme [thường là nhựa PUR và phenol/formaldehyd/urê (PFU)], như axit isoxyanic và methyl isoxyanat, có thể được xác định. Các dẫn xuất isoxyanat-DBA bay hơi có thể được xác định bằng cách sử dụng sắc ký khí- khối phổ (GC-MS).^[9] Sử dụng phương pháp DBA và dẫn xuất với ethyl cloroformat làm cho việc xác định đồng thời amin, aminoisoxyanat và isoxyanat có thể, như được mô tả trong phương pháp đồng hành TCVN 13665-2 (ISO 17734-2).

Để định lượng, các hợp chất tham chiếu là cần thiết nhưng chỉ có sẵn cho một vài isoxyanat đơn phân. Hầu hết các isoxyanat được sử dụng trong công nghiệp để sản xuất PUR chỉ có thể thu được trong hỗn hợp cấp kỹ thuật. Nhiều isoxyanat được hình thành trong quá trình nhiệt phân không có sẵn và không dễ dàng tổng hợp. Trong phương pháp này, một detector nhạy với nitơ đã được sử dụng để

TCVN 13665-1:2023

Định lượng isoxyanat trong dung dịch chuẩn tham chiếu. Kỹ thuật này cùng với đặc tính hóa MS, trong việc tạo điều kiện tốt cho sản xuất các dung dịch tham chiếu.^{[10][11][12]}

Định lượng isoxyanat trong các hỗn hợp phức bằng MS dường như là kỹ thuật phát hiện tốt nhất hiện nay và cung cấp một khả năng duy nhất để xác định các hợp chất chưa biết. Phương pháp này đã cho phép đánh giá các lĩnh vực mới phơi nhiễm với isoxyanat chưa được biết đến trước đây và đã nhận dạng các loại isoxyanat mới trong môi trường làm việc.^{[8][7][9][10][11][12]}

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

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

Part 1: Isocyanates using dibutylamine derivatives

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này cung cấp hướng dẫn chung cho việc lấy mẫu và phân tích isoxyanat trong không khí tại nơi làm việc. Khi nghi ngờ có các amin và aminoisoxyanat phát thải (ví dụ: từ sự nhiệt phân của PUR), ngoài isoxyanat, cần xác định các amin và aminoisoxyanat trong không khí, sử dụng DBA và etyl cloroformat làm thuốc thử [xem TCVN 13665-2 (ISO 17734-2)].

Phương pháp này phù hợp cho một dải rộng các isoxyanat khác nhau trong cả pha khí và hạt. Các isoxyanat đơn nhóm chức điển hình có thể được xác định là axit isoxyanic (ICA), metyl isoxyanat (MIC), etyl isoxyanat (EIC), propyl isoxyanat (PIC), butyl isoxyanat (BIC) và phenyl isoxyanat (PhI). Các diisoxyanat dạng monome điển hình bao gồm 1,6-hexametylen diisoxyanat (HDI), 2,4- và 2,6-toluen diisoxyanat (TDI), 4,4'-metylendiphenyl diisoxyanat (MDI), 1, 5-naphthyl diisoxyanat (NDI), isophoron diisoxyanat (IPDI), và 4,4'-dicyclohexylmetan diisoxyanat (HMDI). Các isoxyanat đa nhóm chức có thể xác định được thường là oligome trong MDI polyme, biuret-, isoxyanurat-, và các sản phẩm bổ sung allophanat, và các dạng isoxyanat tiền polyme hóa.

Giới hạn phát hiện của thiết bị đối với isoxyanatliphatic là khoảng 5 nmol/mẫu và đối với isoxyanat thơm, khoảng 0,2 nmol/mẫu. Đối với mẫu không khí 15 l; giới hạn phát hiện 0,6 ng.m⁻³ đối với HDI và 0,02 ng.m⁻³ đối với TDI.

Khoảng áp dụng của phương pháp là từ 0,001 µg.m⁻³ đến 200 mg.m⁻³ đối với TDI, với 5 l mẫu không khí.

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 13665-1:2023

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 bay hơi bằng cách giải hấp dung môi/sắc ký khí – Phần 1: Phương pháp lấy mẫu bằng bơm)

3 Nguyên tắc

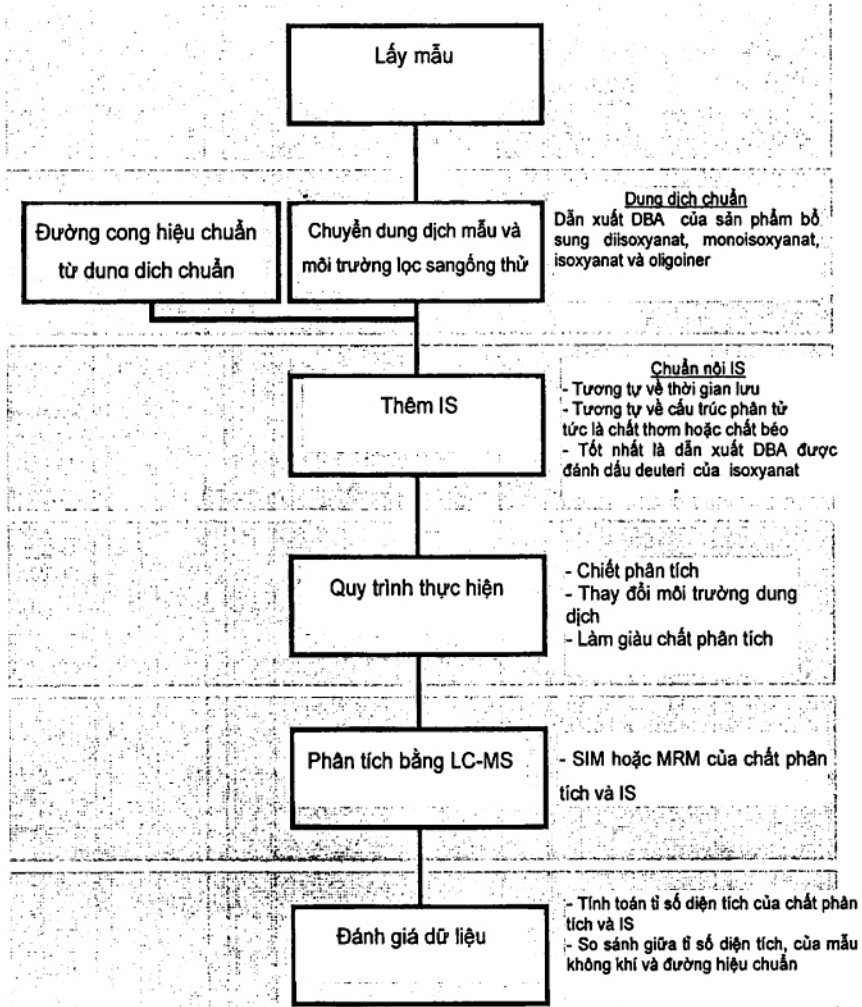
Các mẫu được thu thập bằng cách hút một thể tích không khí đã biết thông qua một bình hấp thụ thấp theo sau là một bộ lọc. Ống hấp thụ chứa 10 ml DBA 0,01 mol/l trong toluen và bộ lọc là phin lọc sợi thủy tinh không có chất kết dính.

Lấy mẫu không dung môi cũng có thể được thực hiện bằng cách hút không khí qua một ống được phủ một bộ lọc sợi thủy tinh tẩm DBA, sau đó là bộ lọc ngâm tẩm. Một dung dịch ngâm tẩm có chứa DBA cùng với axit axetic được sử dụng, cặp ion được hình thành như vậy làm giảm tính bay hơi và cho phép lấy mẫu trong thời gian dài.

Sau khi lấy mẫu, các dẫn xuất isoxyanat-DBA 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 các 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 theo dõi các ion được chọn. Xem Hình 1.

Xác định định lượng và định tính có thể được thực hiện bằng các kỹ thuật LC-MS hoặc LC-MS/MS khác nhau. Sắc ký lỏng – detector nitơ phát quang hóa học (LC-CLND), hoặc sắc ký lỏng- detector tia cực tím (LC-UV) cho isoxyanat thơm, có thể được sử dụng để xác định các nồng độ isoxyanat cao hơn.

Chất chuẩn có thể được đặc tính hóa bằng cách sử dụng LC-MS/CLND. Để đặc tính hóa của các hợp chất bay hơi, cũng có thể sử dụng sắc ký khí- detector đặc hiệu nhiệt (GC-TSD).



Hình 1 – Nguyên tắc 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 Dung môi

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

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

4.4 Axit axetic, axit axetic đậm đặc, cấp phân tích.*

TCVN 13665-1:2023

4.5 Axit sunfuric 5 mM, cho 0,27 ml axit sunfuric đậm đặc (98 %) vào 1000 ml nước.

4.6 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 lưu ý đặc biệt trong quá trình bảo quản.

4.7 Dung dịch thuốc thử, cho thiết-bị lấy mẫu không dung môi.

4.7.1 Dung dịch 1: DBA 0,74 mol/l

Trộn 80 ml metanol và 12,5 ml DBA trong bình thể tích 100 ml. Sau đó trong khi khuấy, từ từ thêm 4,16 ml axit axetic vào bình. Cuối cùng, thêm metanol vào bình và làm đầy đến vạch mức.

4.7.2 Dung dịch 2: DBA 1,5 mol/l

Trộn 60 ml metanol và 25 ml DBA trong bình thể tích 100 ml. Sau đó trong khi khuấy, từ từ thêm 8,32 ml axit axetic vào bình. Cuối cùng, thêm metanol vào bình và làm đầy đến vạch mức.

4.8 Các pha động HPLC

4.8.1 LC-MS

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

4.8.2 LC-CLND

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

5 Chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn

5.1 Các hợp chất chuẩn

Các hợp chất chuẩn là cần thiết để xác định các dẫn xuất isoxyanat bằng LC-MS. Đối với các isoxyanat có sẵn trên thị trường, các dẫn xuất DBA dễ dàng được chuẩn bị bằng cách dẫn xuất trực tiếp với DBA. Các dẫn xuất DBA cho các isoxyanat không bán sẵn, có thể được tạo ra từ hỗn tạp chất chuẩn hoặc từ sự nhiệt phân của PUR hoặc nhựa nền urê được sử dụng tại nơi làm việc. Ngoài ra, có thể mua các dung dịch tiêu chuẩn (xem Phụ lục C).

5.2 Dẫn xuất di-n-butylamin (DBA) của isoxyanat

5.2.1 Chuẩn bị dẫn xuất isoxyanat DBA isoxyanat thương phẩm

Nhiều isoxyanat được sử dụng thường xuyên có sẵn trên thị trường từ các công ty cung cấp hóa chất phòng thí nghiệm như HDI, 2,4-TDI và 2,6-TDI, 4,4'-MDI, 4,4'-HMDI, 1,5-NDI, IPDI, PhI, MIC, EIC, PIC, và BIC. Độ tinh khiết của isoxyanat khác nhau, và một số-bao gồm các đồng phân.

Các chuẩn hiệu chuẩn được thực hiện bằng cách thêm chuẩn các lượng cân hoặc thể tích chính xác (ca 0,1 mmol) isoxyanat trong 100 ml isooctan. Thể tích 1 ml được thêm vào 100 ml toluen chứa 0,01 mol/l DBA (dẫn xuất DBA ca 0,01 μ mol/ml).

Quy trình tổng hợp các dẫn xuất như sau:

- 1) Pha loãng 6 mmol isoxyanat trong 2 ml isooctan.
- 2) Hòa tan 60 mmol DBA trong 20 ml isooctan.
- 3) Thêm dung dịch isoxyanat vào dung dịch DBA dạng giọt trong điều kiện khuấy liên tục.
- 4) Làm bay hơi hỗn hợp phản ứng đến khô kiệt trong thiết bị bay hơi quay.
- 5) Sấy khô cạn trong chân không để loại bỏ DBA dư.

Cũng có thể chuẩn bị các dẫn xuất isoxyanat-DBA bằng cách thu thập các sản phẩm nhiệt phân của các este cacbamat tương ứng trong bình hấp thụ có chứa dung dịch DBA (như được quy định trong 5.2.3.3).

5.2.2 Chuẩn bị ICA và MIC-DBA

Khi urê bị nhiệt phân, ICA được tạo thành.

Đun nóng một lượng urê (20 mg) đến khoảng 300 °C trong ống thủy tinh. Thu thập các sản phẩm phân hủy trong bình hấp thụ có chứa DBA trong toluen (0,5 mol/l). Rửa dung dịch toluen có chứa các dẫn xuất ICA-DBA bằng nước, sau đó pha hữu cơ được bay hơi trong máy ly tâm chân không và cặn được hòa tan trong methanol. Đặc trưng cho dung dịch, như được mô tả trong 5.2.4.

Một số quy trình tương tự có thể được áp dụng để chuẩn bị các dẫn xuất MIC-DBA, bằng cách thu thập các sản phẩm nhiệt phân 1,3-dimethyl ure.

5.2.3 Chuẩn bị các dẫn xuất isoxyanat-DBA được đánh dấu-deuteri

5.2.3.1 Chuẩn nội

Để định lượng LC-MS chính xác, điều quan trọng là sử dụng các chuẩn nội thích hợp, không chỉ để bù đắp cho các biến động trong quy trình làm việc, mà còn để bù đắp cho sự biến động trong đáp ứng của thiết bị MS. Lý tưởng nhất, mỗi chất phân tích cần có đặc tính tương tự được đánh dấu-deuteri của riêng mình. Đối với các xác định isoxyanat-DBA, có thể sử dụng các dẫn xuất DBA của isoxyanat được đánh dấu deuteri hoặc các dẫn xuất d₉- và d₁₈-DBA của isoxyanat làm chuẩn nội.

Chất lượng của việc định lượng bị ảnh hưởng bởi số lượng thay thế deuteri trong chuẩn nội (ít deuteri trong phân tử dẫn đến độ chụm cao hơn). Có deuteri trên isoxyanat, chứ không phải trên DBA, có lợi thế khi thực hiện xác định cấu trúc bằng MS và MS/MS. Sau đó có thể phân biệt giữa các mảnh được đánh dấu và không đánh dấu có nguồn gốc từ chính isoxyanat. Do đó, các chuẩn nội lý tưởng là các dẫn xuất DBA của các isoxyanat có đánh dấu-deuteri. Tuy nhiên, tốn nhiều công sức để chuẩn bị, và chỉ có sẵn cho một số isoxyanat.

TCVN 13665-1:2023

Các dẫn xuất d₉ và d₁₈-DBA được đánh dấu deuteri rất dễ chuẩn bị, và bất kỳ sản phẩm isoxyanat kỹ thuật hoặc nhiệt phân nào cũng có thể được dẫn xuất và sử dụng làm chuẩn nội.

5.2.3.2 Dẫn xuất DBA của isoxyanat được đánh dấu deuteri

Hòa tan 10 mmol amin tương ứng được đánh dấu deuteri trong 20 ml toluen. Sau đó thêm 150 µl pyridin và 40ml NaOH 5 mol/l. Sau đó thêm nhỏ giọt và khuấy liên tục 1,5 ml etyl cloroformat. Sau 10 min, pha toluen được tách ra và làm bay hơi dung môi.

Cho phần còn lại có chứa este amin carbamat đã tạo thành (10 µl) vào ống thủy tinh. Làm nóng ống đến khoảng 300 °C. Bằng cách kết nối ống với bình hấp thụ, chứa 0,5 mol/l DBA trong toluen, isoxyanat đánh dấu deuteri hình thành được thu thập dưới dạng dẫn xuất DBA. Làm bay hơi dung môi và hòa tan phần còn lại trong metanol đến nồng độ thích hợp. Đặc trưng cho dung dịch, như được mô tả trong 5.2.4.

5.2.3.3 Dẫn xuất d₉-DBA và d₁₈-DBA của isoxyanat

Chuẩn bị các dẫn xuất d₉- và d₁₈-DBA được đánh dấu deuteri bằng cách hòa tan chính xác lượng isoxyanat trong 10 ml d₉-DBA hoặc d₁₈-DBA 0,1 mol/l trong toluen.

Chuẩn bị các dẫn xuất được đánh dấu deuteri của ICA và MIC bằng cách lấy 20 mg urê cho ICA và 1,3-dimetyl urea cho MIC vào trong một ống thủy tinh. Làm nóng ống đến khoảng 300 °C và thu thập ICA và MIC đã hình thành trong các bình hấp thụ chứa 0,1 mol/l d₉-DBA hoặc d₁₈-DBA trong toluen. Làm bay hơi các dung dịch có chứa dẫn xuất isoxyanat d₉-DBA hoặc d₁₈-DBA đến khô kiệt và hòa tan cặn dư trong metanol. Đặc tính của dung dịch, như được mô tả trong 5.2.4.

5.2.4 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 định lượng bằng 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 cafein. Kỹ thuật này được sử dụng trong một số ứng dụng.^{[13][14][15]} Định lượng các dẫn xuất isoxyanat-DBA bay hơi cũng có thể được thực hiện bằng cách sử dụng GC-TSD.

5.3 Dẫn xuất DBA của isoxyanat hỗn tạp

5.3.1 Chuẩn bị

Isoxyanat kỹ thuật được sử dụng trong công nghiệp thường có sẵn như oligome trong MDI polyme, các sản phẩm bổ sung biuret-, isoxyanurat- và allophanat và các dạng isoxyanat tiền polyme. Các isoxyanat này thường đa nhóm chức.

Nếu phiếu dữ liệu sản phẩm có sẵn và chính xác, các dung dịch chuẩn cho isoxyanat cấp kỹ thuật có thể được chuẩn bị theo cách tương tự như được mô tả trong 5.2.1, bằng cách thêm một lượng hỗn tạp isoxyanat đã biết vào dung dịch toluen của DBA. Nếu dữ liệu liên quan đến thành phần và nồng độ của các isoxyanat khác nhau có chất lượng kém hoặc bị mất, thì hỗn tạp chất chuẩn phải đặc tính hóa.

Quy trình cho isoxyanat cấp kỹ thuật như sau:

- 1) Thêm 10 mg sản phẩm isoxyanat vào lọ 10 ml chứa 0,5 mol/l DBA.
- 2) Siêu âm dung dịch và làm bay hơi đến khô kiệt và sau đó hòa tan trong metanol.
- 3) Tiếp tục pha loãng dung dịch với metanol đến nồng độ thích hợp.
- 4) Đặc tính cho dung dịch, như được mô tả trong 5.3.2.

5.3.2 Đặc tính hóa

Nếu các isoxyanat có trong hỗn tạp đã biết hoặc các hợp chất chuẩn có sẵn, chất chuẩn hiệu chuẩn có thể được chuẩn bị, như được mô tả trong 5.2.1.

Nếu các isoxyanat có trong hỗn tạp là chưa biết, dữ liệu định tính thu được bằng sắc ký quét toàn bộ cho vật liệu khối lượng lớn dẫn xuất DBA. Dữ liệu cấu trúc thu được cùng với dữ liệu LC- CLND cho phép tính nồng độ của các thành phần khác nhau trong dung dịch. Các dung dịch mẫu hỗn tạp đã đặc tính hóa được sử dụng như một chuẩn hiệu chuẩn cho LC-MS.

Khi các dạng tiền polyme hoặc isoxyanat phức được xác định, có thể khó định lượng từng isoxyanat riêng lẻ bằng cách sử dụng LC-MS. Tuy nhiên, một hoặc nhiều thành phần có thể được sử dụng làm hợp chất chỉ số. Tổng nồng độ nhóm isoxyanat (NCO) của khối lượng lớn thu được bằng cách chuẩn độ với DBA (xem tài liệu tham khảo [16]) và các dung dịch chuẩn có thể được chuẩn bị (pha loãng). Nồng độ isoxyanat trong mẫu không khí được ước tính bằng cách so sánh các diện tích pic. Điều này có thể được thực hiện với giả định rằng thành phần của vật liệu số lượng lớn phản ánh thành phần của isoxyanat trong không khí. Kết quả thu được cho nồng độ của tổng hàm lượng isoxyanat trong không khí. Tuy nhiên, giới hạn phát hiện được tăng lên bởi hệ số tỷ lệ của tổng nồng độ isoxyanat và nồng độ giả định của chỉ số isoxyanat. Tuy nhiên, trong hầu hết các trường hợp, các mức dưới 1/10 của giá trị giới hạn ngưỡng (TLV) có thể xác định được.

5.4 Dẫn xuất DBA của isoxyanat sản phẩm nhiệt phân của polyuretán (PUR) hoặc nhựa nền ure

5.4.1 Chuẩn bị

Trong quá trình nhiệt phân của PUR hoặc nhựa nền ure, isoxyanat không phải là sản phẩm thương mại được tạo thành. Vật liệu dựa trên ure hoặc PUR có thể bị nhiệt phân ở nhiệt độ thích hợp. Các sản phẩm phân hủy thải ra được thu vào các bình hấp thụ (đầy bộ lọc) có chứa 0,5 mol/l DBA. Các dung dịch được bay hơi đến khô kiệt và lượng dư được hòa tan trong methanol.

5.4.2 Đặc tính hóa

Dữ liệu định tính thu được bằng 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.

TCVN 13665-1:2023

5.5 Độ bền

Các dung dịch của các dẫn xuất isoxyanat-DBA (MDI, 2,4- và 2,6-TDI, HDI, IPDI, PHI, BIC, PIC, EIC, MIC và ICA) là bền trong toluen, axetonitril và methanol trong 6 tháng khi được lưu giữ ở 8 °C. NDI-DBA có độ bền hạn chế và phải được chuẩn bị và định lượng mới trước khi sử dụng làm chuẩn hiệu chuẩn.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Dụng cụ lấy mẫu, có thể là bộ hấp thụ (6.1.3) tiếp theo là phin lọc (6.1.1) được nối nối tiếp với bơm lấy mẫu (6.1.5) thông qua bể hơi (6.1.7) hoặc dụng cụ lấy mẫu không dung môi (6.1.4) được kết nối với bơm lấy mẫu (6.1.5).

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 phin 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 phin lọc được gắn vào đầu ra của bình hấp thụ bằng ống mềm.

6.1.4 Dụng cụ lấy mẫu không dung môi

Cắt ba loại phin lọc sợi thủy tinh từ tám lọc sợi thủy tinh (không có chất kết dính) với kích thước lỗ là 0,3 µm:

- 1) Phin lọc hình chữ nhật, 2,5 cm x 5,7 cm;
- 2) Phin lọc hình chữ nhật, 1,4 cm x 5,7 cm;
- 3) Phin lọc tròn, đường kính 13 mm.

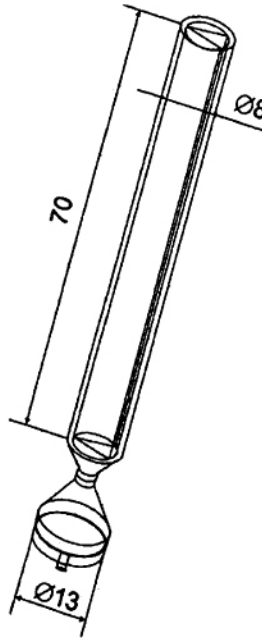
Để chuẩn bị dụng cụ lấy mẫu, các phin lọc khác nhau được gắn trong ống và giá đỡ phin lọc chưa ngâm tẩm. Bên trong ống được lót bằng bộ lọc 1 (2,5 cm x 5,7 cm), để nó bao phủ các thành bên trong của ống. Phin lọc 2 (1,4 cm x 5,7 cm) được gấp lại dưới dạng chữ "V" và cũng được đặt bên trong ống để tăng hiệu suất thu gom, bằng cách tăng số lượng các kênh trong ống.

Sau đó, dụng cụ lấy mẫu khô được ngâm tẩm bằng cách thêm từng giọt 1,5 ml axit DBA-axetic 1,4 M trong metanol vào các phin lọc ở đầu ống. Sau khi ngâm tẩm, ống được sấy khô bằng cách thổi nitơ qua ống để bay hơi metanol.

Các phin lọc đầu tròn (đường kính 13 mm) được ngâm tẩm bằng cách thêm 100 µl dung dịch axit DBA-axetic 0,7 M và sấy khô trong điều kiện nitơ trong các hộp catset mở. Khi quá trình bay hơi dung môi hoàn tất, các phin lọc cuối được gắn trên giá đỡ khi thiết bị lấy mẫu được hoàn tất, gắn kín cả hai đầu. Ngâm tẩm và sấy khô các bộ lọc được thực hiện trong một bình chứa đầy nitơ để tránh bị nhiễm bẩn.

Ngoài ra, có thể mua dụng cụ lấy mẫu (xem Phụ lục C).

Kích thước tính bằng milimét



Hình 2 – Dụng cụ lấy mẫu không dung môi

6.1.5 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 bộ lọc hấp thụ và 0,2 l/min để lấy mẫu không dung môi trong quá trình khoảng thời gian lấy mẫu.

6.1.6 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 bơm và đầu ra của dụng cụ lấy mẫu.

6.1.7 Bẫy hơi

Sử dụng bẫy hơi (có đường kính trong là 17 mm và chiều dài 140 mm) chứa đầy than củi (với kích thước hạt trung bình <3 mm) giữa bộ lọc hấp thụ và bơm lấy mẫu. Điều này là để bảo vệ bơm khỏi hơi toluen. Than trong bẫy hơi cần được thay thế và tái chế thường xuyên, tùy thuộc vào thời gian lấy mẫu.

TCVN 13665-1:2023

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 vi LC 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 micro LC được mô tả 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 μ l) bơm vòng 2 μ l giữa 4 + 4 μ l nước/methanol/axetonitril 50/20/30. 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 μ l) bơm vòng 2 μ l giữa 4 + 4 μ l methanol/nước 50/50. 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.

6.3.2 Hệ thống bơm (LC-MS và LC-CLND)

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

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

Cần có cột HPLC có khả năng tách các dẫn xuất isoxyanat khác nhau.

VÍ DỤ Ví dụ về cột phù hợp là PepMap® C18¹⁾ (50 mm x1,0 mm với cỡ hạt 3 μ m).

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. Việc phát hiện bằng MS được thực hiện với ion hóa áp suất không khí, theo dõi các ion dương. Để định lượng, các ion được chọn và giám sát. Quang phổ đầy đủ thu được bằng cách sử dụng quét

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.

liên tục (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

Cần có thiết bị bay hơi của dung môi mẫu, tốt nhất là máy ly tâm chân không. Một quy trình bay hơi nhẹ là cần thiết vì nguy cơ bay hơi mạnh có thể dẫn đến mất các dẫn xuất isoxyanat-DBA 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 làm sạch kiểm tra tối thiểu 2 h. Phần trên phải được rửa sạch bằng dung dịch làm sạch kiểm tra, 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.

7.1.2 Chuẩn bị dung dịch thuốc thử và ống dung dịch chiết

Chuẩn bị các ống chứa 10 ml DBA 0,01 mol/l làm dung dịch thuốc thử cho các ống 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 bộ 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 bình hấp thụ phin lọc 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.

TCVN 13665-1:2023

7.3 Thu 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 để bao gồm 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 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

Đặt 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 bể hơi than 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.

Khí 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 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 3. Tính khối lượng 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 nạp lại trong quá trình lấy mẫu.

Nếu lấy mẫu được thực hiện trong hơn 30 min hoặc ở nhiệt độ trên 25 °C, cần cẩn thận để dung dịch lấy mẫu không bị bay hơi. Nếu vậy, dung dịch lấy mẫu cần phải được nạp lại. Thêm đủ lượng DBA 0,01 M trong toluen vào bình hấp thụ.

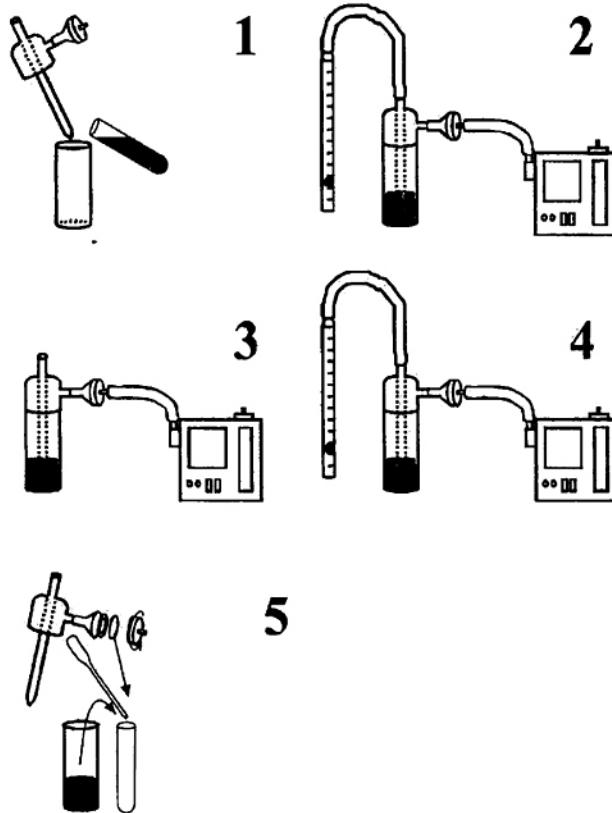
7.3.3 Lấy mẫu không dung môi

Tháo phích cắm ở cả hai đầu ngay trước khi lấy mẫu không khí. Kết nối máy bơm lấy mẫu không khí với đầu ra của bộ lọc bằng bể hơi than giữa máy lấy mẫu và bơm. Thực hiện lấy mẫu không khí với

lưu lượng dòng 0,2 l/min và kiểm tra lưu lượng dòng trước khi lấy mẫu. Sau khi lấy mẫu, ngắt kết nối bộ lấy mẫu ra khỏi máy bơm và cắm cả hai đầu bằng phích cắm polypropylen. Không cần chiết ngoài hiện trường. Lấy mẫu kéo dài (>8 h) có thể được thực hiện mà không làm giảm hiệu suất lấy mẫu.

7.3.4 Chuẩn bị tại hiện trường sau lấy mẫu

Máy bơm được hiệu chuẩn trước và sau khi lấy mẫu để tính lưu lượng trung bình (12.3.2.1).



CHÚ DẪN

- 1 Dung dịch hấp thụ được chuyển vào bình hấp thụ
- 2 Đo lưu lượng và bơm lấy mẫu được hiệu chuẩn đến 1 l/min
- 3 Lấy mẫu không khí
- 4 Đo lưu lượng khí
- 5 Dung dịch hấp thụ và dung dịch tráng rửa được chuyển vào ống thử nghiệm. Phin lọc cũng được chuyển vào dung dịch hấp thụ hoặc ống dịch chiết

Hình 3 – Minh họa quy trình lấy mẫu

TCVN 13665-1:2023

7.4 Mẫu trắng

Từ mỗi loạt mẫu, cần có một số thích hợp, ví dụ: 3, các mẫu trắng hiện trường. Mẫu trắng phòng thí nghiệm ($n=3$) là các mẫu đã được xử lý chính xác giống như các mẫu khác ngoài hiện trường, ngoại trừ việc không có không khí được hút qua. Mẫu trắng trong 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.

7.5 Nguyên liệu nguồn

Từ mỗi địa điểm làm việc, mong muốn thu thập các mẫu nguyên liệu nguồn nghi ngờ phát ra isoxyanat trong quá trình vận hành công việc. Nếu vật liệu là một sản phẩm isoxyanat hỗn tạp, có thể hữu ích cho việc xác định định tính các loại isoxyanat trong các mẫu không khí. Các sản phẩm này cũng được áp dụng cho việc chuẩn bị các dung dịch chuẩn tham chiếu để định lượng các isoxyanat chưa biết (xem 5.2 và 5.3).

Thu thập và thử nghiệm trong phòng thí nghiệm tiếp theo đối với các vật liệu đã biết hoặc nghi ngờ phát ra isoxyanat để đánh giá phơi nhiễm. Thử nghiệm có thể bao gồm chiết, gia nhiệt hoặc xử lý vật liệu khác, tương tự như thao tác 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 nguồn 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, một số mẫu bao gồm mẫu trắng hiện trường, mẫu trắng phòng thí nghiệm, mẫu trắng hóa chất, 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 làm việc

8.2.1 Yêu cầu chung

Để chuẩn bị chuẩn hiệu chuẩn, lấy 10 ml dung dịch toluen có chứa DBA 0,01mol/l, được thêm chuẩn các dẫn xuất isoxyanat-DBA đến nồng độ thích hợp cho đường hiệu chuẩn (thường là năm đến bảy chuẩn hiệu chuẩn trong khoảng 0 µg/mẫu đến 0,5 µg/mẫu).

Khi nhận được các mẫu không khí từ hiện trường, thêm các chuẩn nội (dẫn xuất isoxyanat được đánh dấu deuteri) cho các mẫu không khí, cho các dung dịch chuẩn, cho các mẫu trắng hiện trường và mẫu trắng chuẩn nội. Đặt các mẫu trong bồn siêu âm trong 15 min. Nếu các dung dịch chứa phin lọc, đặt các mẫu vào máy ly tâm trong 10 min (3 000 r/min). Loại bỏ các dung dịch mẫu từ các phin lọc bằng

pipet vào các ống mới. Làm bay hơi dung môi các mẫu và các chuẩn. Hòa tan dư lượng trong 0,5 ml axetonitril và đặt chúng vào bồn siêu âm trong 15 min.

8.2.2 Lấy mẫu không dung môi

Để chiết xuất các dẫn xuất isoxyanat-DBA từ các phin lọc sợi thủy tinh, thực hiện chiết hai lần thành dung môi hữu cơ. Các phin lọc được loại bỏ cẩn thận khỏi bộ giá đỡ và phin lọc cuối bằng nhíp. Các phin lọc sau đó được gấp lại và đặt trong các ống có nắp. Thêm vào phin lọc, 3 ml H₂SO₄ - 5 mM, 3 ml metanol và 6 ml toluen. Dung dịch chuẩn nội, có chứa các dẫn xuất isoxyanat-DBA được đánh dấu deuteri, cũng được thêm vào. Chuẩn bị các chuẩn hiệu chuẩn trong các ống có chứa các dung dịch chiết và chuẩn nội giống như các mẫu không khí được chiết. Phin lọc sau đó được lắc trong 5 min, siêu âm trong 10 min trong bồn siêu âm, và sau đó lắc lại trong 20 min. Sau khi ly tâm trong 10 min ở tốc độ 3 000 r/min, dung dịch toluen được tách sang một ống mới. Cho vào ống chứa phin lọc và hỗn hợp metanol và axit, một phần khác gồm 6 ml toluen và quy trình chiết được lặp lại. Toluene được tách ra cho vào cùng ống nghiệm với ống nghiệm đầu tiên, tạo ra dung dịch toluen với tổng thể tích khoảng 12 ml. Loại bỏ dung môi và thuốc thử dư khỏi mẫu bằng cách bay hơi. Hòa tan cặn còn lại trong 0,5 ml axetonitril và đặt 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 15 min: gradient tuyến tính từ 50 % pha động B đến 90 % pha động B;
- 15 min đến 20 min: cân bằng lại ở 50 % 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.

Nếu các dẫn xuất DBA khối lượng phân tử cao (ví dụ tiền polyme, dẫn xuất isoxyanat) được xác định cùng với các monome DBA, cần phải tiếp tục với gradient lên đến 100 % B và duy trì ở mức 100 % B cho đến khi tất cả các chất phân tích được rửa giải.

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 15 min: gradient tuyến tính từ 40 % pha động D đến 100 % pha động D;
- 15 min đến 30 min: 100 % pha động D;

TCVN 13665-1:2023

— 30 min đến 35 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 $\mu\text{l}/\text{min}$ của pha động có chứa các dẫn xuất isoxyanat thơm và aliphatic khối lượng thấp và cao. Các cài đặt tối ưu khác nhau để phân tích và các ion được theo dõi. Cài đặt thực tế không phải là tối ưu cho tất cả các hợp chất được nghiên cứu.

Để định lượng, theo dõi các ion được chọn, ví dụ: ion phân tử $[\text{MH}]^+$, nhưng các ion điển hình khác có thể được sử dụng, như $[(\text{DBA})\text{H}]^+$ ($m/z = 130$), $[(\text{DBA})\text{CO}]^+$ ($m/z = 156$), $[\text{MH}-129]^+$, và $[\text{MNa}]^+$ (xem B.4).

Định lượng LC-MS/MS, giám sát nhiều phản ứng được thực hiện bằng cách theo dõi ion con cháu, $[(\text{DBA})\text{H}]^+$, $[(\text{DBA})\text{CO}]^+$ hoặc $[\text{MH}-129]^+$, từ ion phân tử proton hóa $[\text{MH}]^+$.

Nhận dạng các isoxyanat chưa biết, quang phổ đầy đủ thu được bằng cách sử dụng quét liên tục (thường là 50 amu đến 1500 amu).

10 Xử lý dữ liệu

10.1 Nhận dạng

Để nhận dạng, thời gian lưu của các pic mẫu trong sắc ký đồ 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 isoxyanat-DBA và chuẩn nội được đo, và tính tỷ lệ. Tỷ lệ so với nồng độ được xác định trên đồ thị. Có thể đạt được hệ số tương quan $>0,98$. Các giá trị dưới 0,98 sẽ làm tăng độ không đảm bảo, như được tính trong 12.2. Ví dụ về dữ liệu hiệu chuẩn có trong Tài liệu tham khảo [5-12].

Sự phù hợp bậc hai của các đường hiệu chuẩn đôi khi có thể là cần thiết, thường là do một dải 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 đồ thị hiệu chuẩn.

11 Cản trở

Các phản ứng giữa isoxyanat thơm và aliphatic với DBA với sự có mặt của một số hợp chất có thể gây cản trở (nước, morpholin, phenol, ethanol, TDA, MDA, HDA, và IPDA) đã được nghiên cứu [485]. Không nhận thấy sự mất các isoxyanat được nghiên cứu.

12 Xác định các đặc tính tính năng

12.1 Yêu cầu chung

Việc đo nồng độ 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 Tài liệu tham khảo [17]) hoặc độ không đảm bảo mở rộng (xem Tài liệu tham khảo [18]). 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 trong phòng thí nghiệm và mô phỏng hiện trường 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 Tài liệu tham khảo [17] hoặc các giá trị được xác định trong quy định liên quan.

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

Đóng góp độ không đảm bảo	Đại lượng	Điều	Tiêu chí
<i>Thể tích mẫu</i>	V_{sam}	12.3.2	
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 %
<i>Khối lượng chất phân tích</i>	m_{sam}	12.3.3	
Độ ổn định 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		Lượng dư tương đối trong phạm vi hiệu chuẩn < 3 %; ở giá trị giới hạn < 2 %
Đáp ứng độ trôi giữa hiệu chuẩn	D_R		< 3 %
Độ chụm phân tích	r		< 1 %
Độ chọn lọc	s		Hệ số phân giải >1
<i>Mức trắng</i>	m_{BL}		12.3.4
<i>Biến động giữa các phòng thí nghiệm</i>	bl	12.3.5	Độ không đảm bảo tương đối < 7,5 %

TCVN 13665-1:2023

12.3 Đánh giá các tính năng (theo cách tiếp cận chi tiết trong Tài liệu tham khảo [18])

12.3.1 Hiệu suất 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].

12.3.2 Lấy mẫu không khí

12.3.2.1 Thê tích lấy mẫu

Thê 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 sau (1).

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

Trong đó

- V_{sam} là thể tích không khí được lấy mẫu (thường tính bằng millilit);
- q_{start} là lưu lượng mẫu tại thời điểm bắt đầu giai đoạn lấy mẫu (thường tính bằng millilit 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 về thể tích không khí được lấy mẫu được xây dựng từ đóng góp

- Các phép đo lưu lượng mẫu trước và sau khi lấy mẫu,
- Các phép đo thời gian lấy mẫu, và
- Sự biến động lưu lượng trong suốt quá trình 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 suốt quá trình lấy mẫu.

12.3.2.2 Thời gian lấy mẫu

Thời gian lấy mẫu, t , có thể được đo trong khoảng $\pm 0,5$ 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.

12.3.2.3 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 theo Công thức (3).

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

12.3.2.4 Chuyển đổi thể tích mẫu theo STP

Để chuyển đổi nồng độ theo STP, cần hiểu 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):

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

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 về T có thể được tính bằng Công thức (5).

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

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

12.3.2.5 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).

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

Trong đó

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

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

TCVN 13665-1:2023

12.3.3 Phân tích

12.3.3.1 Khối lượng lấy mẫu

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

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

Trong đó

E_{coll} là hiệu suất thu thập;

ΔS là sự biến động 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.

12.3.3.2 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 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 một thử nghiệm tính ổn định (không ổn định), 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 phải được tính đến.

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 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
- Độ chệch giữa khối lượng isoxyanat trong CRM và khối lượng trung bình của isoxyanat.

Hiệu suất phản ứng chiết được xác định bằng Công thức (8):

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

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;
- $s(\overline{m_{DE}})$ 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 độ chệch đáng kể giữa khối lượng được chứng nhận và khối lượng được xác định, có thể bỏ qua nếu

- Độ chệch không đáng kể về mặt thống kê ở mức 95 %, và
- Hiệu chỉnh được áp dụng cho độ chệch.

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

12.3.3.4 Khối lượng phân tích chưa hiệu chỉnh của hợp chất

Độ không đảm bảo trong khối lượng phân tích chưa hiệu chỉnh 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.

12.3.3.5 Chuẩn hiệu chuẩn

Độ không đảm bảo về nồng độ isoxyanat trong các chất chuẩn độ 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

TCVN 13665-1:2023

xuất là độ tinh khiết tối thiểu, p :

- $P = 99\%$, độ không đảm bảo tương đối do tạp chất được cho bởi $(100 - p)\%$;
- $p \geq 99\%$, có thể ước tính độ không đảm bảo tương đối giả thiết phân bố đồng đều bằng

Công thức (9):

$$u_{pr}^2 = \frac{(100 - p)^2}{12} \quad (9)$$

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

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

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

Trong đó

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

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

12.3.3.6 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 được tính có trọng số nồng độ isoxyanat trong chuẩn hiệu chuẩn sử dụng Công thức (11).

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

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;

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.

12.3.3.7 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).

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

Trong đó

n là số lượng các phân tích lặp;

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.

12.3.3.8 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).

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

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 xem xét.

12.3.3.9 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 $\pm 0,7$ %.

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

TCVN 13665-1:2023

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_I 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

12.3.3.10 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):

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

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

Những đóng góp được đưa ra trong 12.3.3.4 đến 12.3.3.8 và trong 12.3.3.10 được kết hợp để tạo ra độ không đảm bảo về khối lượng isoxyanat trong mẫu không khí bằng Công thức (16).

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

12.3.4 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 có 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.

12.3.5 Đóng góp của độ không đảm bảo liên 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
- Phân phân tích của quy trình đo.

Các so sánh liên 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.

12.3.6 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).

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

Trong đó

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

12.3.7 Độ không đảm bảo mở rộng

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

12.3.8 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 hiệu suất (12.2), 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 12.3.6 sẽ khoảng 10 %. Độ không đảm bảo mở rộng sẽ là 20 %.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Đặc tính tính năng

A.1 Ước tính độ không đảm bảo

Dữ liệu trong Bảng A.1 về những đóng góp độ không đảm bảo được lấy từ Tài liệu tham khảo [5-7, 9, 19 và 20] và xác nhận giá trị sử dụng theo TCVN 13665-1 (ISO 17734-1).

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

Đóng góp độ không đảm bảo	Độ không đảm bảo %	Nhận xét
<i>Thể tích mẫu</i>	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
<i>Khối lượng chất phân tích (cân)</i>	6	Hàm lượng isoxyanat trong các chất chuẩn hiệu chuẩn được xác định bằng cách cân hoặc LC-CLND.
<i>Khối lượng chất phân tích (CLND)</i>	12	
Sự ổn định phân tích trong quá trình lưu giữ	không đáng kể	Xem Tài liệu tham khảo [5] [9] và [19]
Hiệu suất phản ứng/chiết	6	Tính toán bằng cách sử dụng dữ liệu chuẩn độ làm vật liệu chuẩn
Khối lượng isoxyanat trong các chất chuẩn hiệu chuẩn (cân)	1	Hàm lượng isoxyanat trong các chất chuẩn hiệu chuẩn được xác định bằng cách cân hoặc LC-CLND (xem Tài liệu tham khảo [20])
Khối lượng isoxyanat 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
<i>Mức trắng</i>	không đáng kể	
<i>Biến động giữa các phòng thí nghiệm</i>	10	Ước tính, không có dữ liệu có sẵn

A.2 Độ không đảm bảo kết hợp

Nếu hàm lượng isoxyanat trong các chuẩn hiệu chuẩn dựa trên lượng isoxyanat được cân chính xác có nguồn gốc từ DBA, thì độ không đảm bảo kết hợp được ước tính là 12 %. Nếu hàm lượng isoxyanat trong các chất chuẩn hiệu chuẩn dựa trên định lượng LC-CLND, thì độ không đảm bảo kết hợp 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 là 24 % khi sử dụng lượng isoxyanat được cân chính xác có nguồn gốc từ DBA. Sử dụng LC-CLND để xác định hàm lượng isoxyanat trong các chất chuẩn hiệu chuẩn, độ không đảm bảo mở rộng là 32 %. Sẽ có thêm một đóng góp độ không đảm bảo từ hiệu suất thu thập, cho đến nay không được tính đến, nếu việc thu thập theo một quy ước lấy mẫu là bắt buộc.

Trong trường hợp xác định isoxyanat tiền polyme, độ không đảm bảo mở rộng và độ không đảm bảo kết hợp được giả định là gần giống như đối với các isoxyanat khác, nếu thành phần trong mẫu với số lượng lớn và các mẫu không khí là như nhau. Điều này có thể được xác nhận với LC-MS.

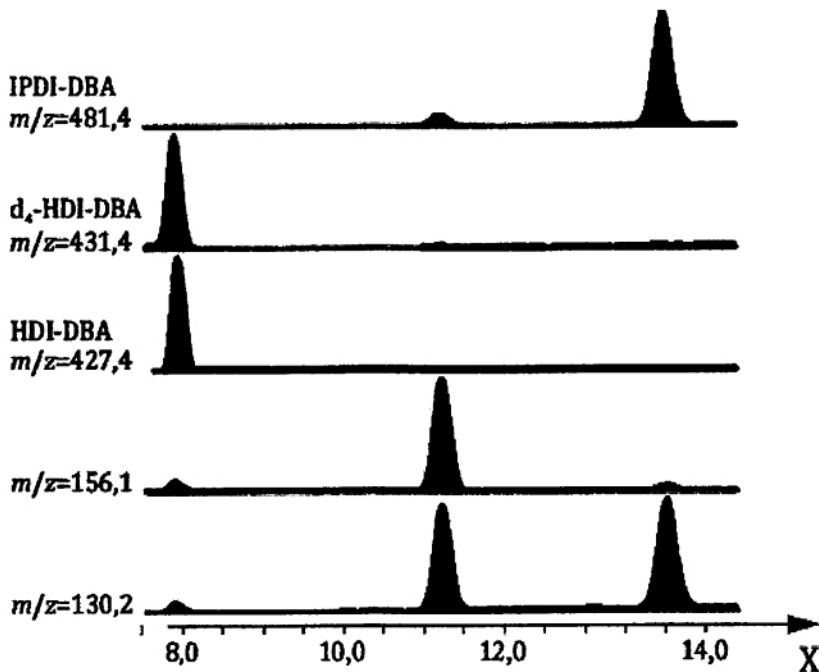
Khi phân tích isoxyanat như isoxyanat tiền polyme hóa, MDI oligomeric và hỗn hợp kỹ thuật của isoxyanat mà các chuẩn tinh khiết đã xác định không có sẵn, các mẫu hỗn tạp có thể được chuẩn độ. Tổng hàm lượng của các nhóm chức isoxyanat có thể được tính. Để ước tính nồng độ isoxyanat trong các mẫu không khí, một hoặc một số pic trong sắc ký có thể được sử dụng làm "chỉ số" của nồng độ isoxyanat trong mẫu, nếu sắc ký của các mẫu không khí phản ánh thành phần của mẫu hỗn tạp. So sánh giữa các phòng thí nghiệm cho thấy TDI (80 %/20 % 2,4-TDI và 2,6-TDI) và hỗn hợp HDI đã cho dữ liệu chuẩn độ tương đương với dữ liệu thu được bằng một số phương pháp sắc ký được thử nghiệm. Tuy nhiên, đối với MDI oligomeric, có độ chệch là -30 %. Hiện tại chưa biết lý do. Kết quả thô được hiệu chỉnh bằng cách chia cho (1+ độ chệch). Trong trường hợp này, có một thành phần độ không đảm bảo bổ sung cho độ không đảm bảo kết hợp bằng 5 %.

Phụ lục B
(Tham khảo)
Ví dụ

B.1 Ví dụ 1: Keo dán

Sự phát thải isoxyanat đã được nghiên cứu khi 17 mg keo dán nền MDI được nung nóng đến 80 °C.

Ở nhiệt độ này, không có MDI nào được phát ra từ mẫu, nhưng 0,004 µg HDI và 2,2 µg IPDI được phát ra từ keo dán (xem Hình B.1).

**CHÚ DẪN**

X t_R , tính bằng min

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

Hình B.1 – Sắc ký đồ LC-MS-SIR của mẫu không khí về thời gian lưu, t_R như được mô tả trong Ví dụ 1

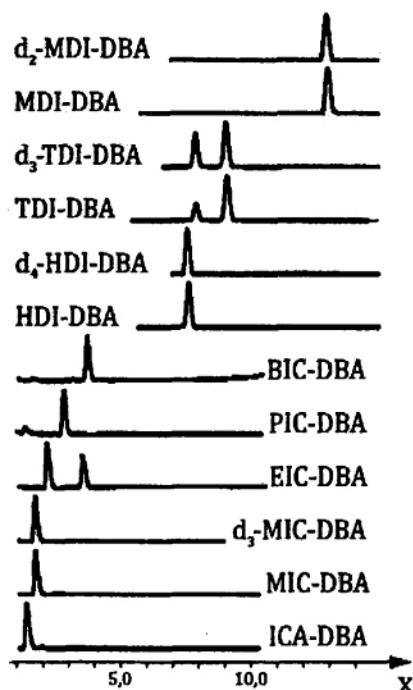
B.2 Ví dụ 2: Hàn trong các tấm kim loại ô tô phủ PUR

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 15 min với lưu lượng lấy mẫu là 1 L/min.

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

- Axit isoxyanic (ICA): 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- Metyl isoxyanat (MIC): 57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- Etyl isoxyanat (EIC): 21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- Propyl isoxyanat (PIC): 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- Hexametylen diisoxyanat (HDI): 72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- 2,4-Toluen diisoxyanat (TDI): 290 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- 2,6-TDI: 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- Metylendiphenyl diisoxyanat (MDI): 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Các mẫu không khí được thu thập từ loại hoạt động công việc này cũng có thể chứa các amin và aminoisoxyanat [xem TCVN 13665-2 (ISO 17734-2) để xác định đồng thời isoxyanat, aminoisoxyanat và amin].



CHÚ DẪN

X trục, 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 được mô tả trong Ví dụ 2

B.3 Ví dụ 3: Đúc trong khuôn cát

Các mẫu không khí (n = 8) được thu thập trong một xưởng đúc sắt trong quá trình đúc trong khuôn cát bằng nhựa furan. Bốn trong số các mẫu được thu thập trong vùng thờ của các công nhân và hai mẫu được thu thập cao hơn 0,5 m so với khuôn trong quá trình đúc. Hai mẫu còn lại được thu thập khoảng 0,2 m trên một đường ống vận chuyển nơi thép nóng chảy được vận chuyển đến một cái muối. Các đường ống được cách nhiệt bằng bông khoáng.

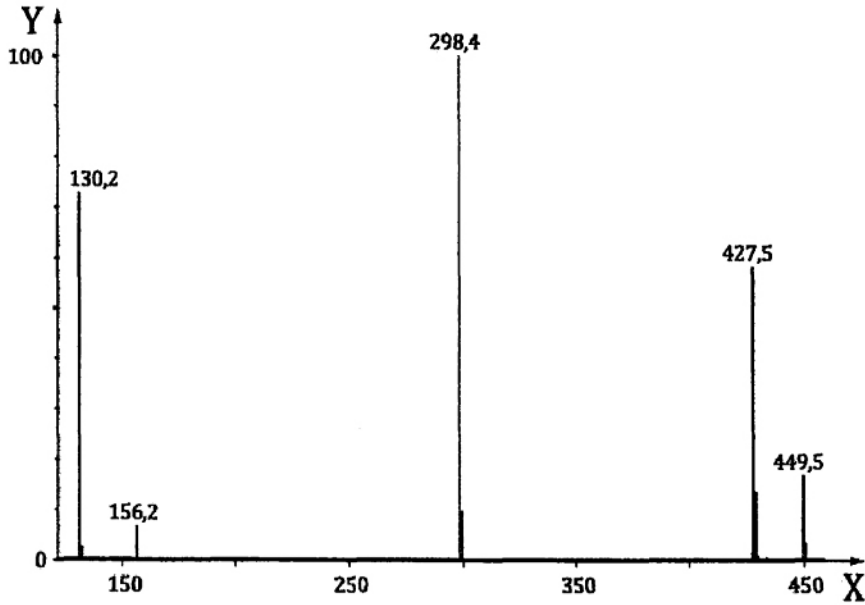
Các mẫu không khí cho thấy ICA được phát ra với số lượng lớn cả từ sự nhiệt phân của nấm mốc và từ len khoáng xung quanh đường ống vận chuyển (xem Bảng B.1).

Bảng B.1 – Nồng độ ICA và MIC trong các mẫu không khí được thu thập trong xưởng đúc sắt trong quá trình đúc trong khuôn cát bằng nhựa furan

Mẫu	Thể tích không khí thu được l	ICA µg/m ³	MIC µg/m ³
1. Vùng thờ, công nhân 1	6	50	—
2. Vùng thờ, công nhân 1	6	60	—
3. Vùng thờ, công nhân 2	5	300	—
4. Vùng thờ, công nhân 2	5	300	—
5. Phía trên lớp cách nhiệt ống	2	700	30
6. Phía trên lớp cách nhiệt ống	2	700	30
7. Phía trên khuôn	3	300	—
8. Phía trên khuôn	3	300	—

B.4 Ví dụ 4: Khối phổ của các dẫn xuất 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]⁺ (xem Hình B.3).

**CHÚ DẪN**

X m/z

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

m/z = 130,2 [(DBA)H]⁺

m/z = 156,2 [(DBA)CO]⁺

m/z = 298,4 [MH-129]⁺

m/z = 427,5 [MH]⁺

m/z = 449,5 [MNa]⁺

Hình B.3 – Khối phổ LC-ESP của HDI-DBA

Phụ lục C

(Tham khảo)

Sản phẩm thương mại có sẵn

Sản phẩm	Nhà cung cấp	Tên sản phẩm	Số sản phẩm
Dung dịch chuẩn (1 µg/ml)	Sigma Aldrich	Hỗn hợp DBA isoxyanat	40141-U
Dung dịch chuẩn nội (1µg/ml)	Sigma Aldrich	Hỗn hợp chuẩn nội d9-DBA isoxyanat	40142-U
Dụng cụ lấy mẫu khô	Sigma Aldrich	ASSET™ a) EZ4-NCO Thiết bị lấy mẫu khô cho isoxyanat, pk 10	5027-U
Dụng cụ lấy mẫu khô	Sigma Aldrich	ASSET™ EZ4-NCO Thiết bị lấy mẫu khô cho isoxyanat, pk 50	5028 -U
a ASSET™ 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 sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là xác nhận của tiêu chuẩn đối với sản phẩm này.			

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Brorson T., Sangö C., Skarping G., Renman L., Evaluation of chromatographic methods for the determination of isocyanates in air. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1990, 38 pp. 399–413
- [2] Tinnerberg H., Spanne M., Dalene M., 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 (Lond.)*. 1997, 122 (3), pp. 275–278
- [3] Tinnerberg H., Karlsson D., Dalene M., 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.* 1997, 20 (14), pp. 2 207-2 219
- [4] Spanne M., Tinnerberg H., Dalene M., Skarping G., Determination of Complex Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines – Part 1: Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection of Monomeric and Polymeric Isocyanates as their Dibutylamine Derivatives. *Analyst*. 1996, 121 (8), pp. 1095-1099
- [5] Karlsson D., Spanne M., Dalene M., 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 (Lond.)*. 1998, 123 (1), pp. 117–123
- [6] 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
- [7] Karlsson D., Dahlin J., Marand Å., Skarping G., Dalene M., Determination of airborne isocyanates as di-*n*-butylamine derivatives using liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 2005, 534 pp. 263–269
- [8] Marand Å., Karlsson D., Dalene M., Skarping G., Solvent-free sampling with di-*n*-butylamine for monitoring of isocyanates in air. *J. Environ. Monit.* 2005, 7 pp. 335–343
- [9] Karlsson D., Dalene M., Skarping G., Determination of Complex Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines – Part 5. Determination of low molecular weight aliphatic isocyanates as dibutylamine derivatives. *Analyst*. 1998, 123, pp. 1 507-1 512
- [10] Karlsson D., Dalene M., Skarping G., Marand Å., Determination of isocyanic acid in air. *J. Environ. Monit.* 2001, 3 pp. 432–436
- [11] Karlsson D., Dahlin J., Skarping G., Dalene M., Determination of isocyanates, aminocyanates and amines in air formed during the thermal degradation of polyurethane. *J. Environ. Monit.* 2002, 4 pp. 216–222
- [12] Marand Å., Dahlin J., Karlsson D., Dalene M., Skarping G., Determination of technical grade

TCVN 13665-1:2023

- isocyanates used in the production of polyurethane plastics. *J. Environ. Monit.* 2004, 6 pp. 606–614
- [13] ASTM D4629-02, *Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection*, American Society for Testing and Materials
- [14] ASTM D5762-05, *Standard Test Method for Nitrogen in Petroleum and Petroleum Products by Boat-Inlet Chemiluminescence*, American Society for Testing and Materials
- [15] ENV 12260:2003, *Water quality – Determination of nitrogen – Determination of bound nitrogen (TN.b), following oxidation to nitrogen oxides*
- [16] Dombrow B., *Polyurethanes*. Reinhold Publishing Corporation, New York, Second Edition, 1965
- [17] EN 482:2012, *Workplace exposure – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents*
- [18] EN 13205:2002, *Workplace atmospheres – Assessment of performance of instruments for measurement of airborne particle concentrations*
- [19] Tinnerberg H., Spanne M., Dalene M., 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.* 1996, **121** (8), pp. 1 101-1 106
- [20] 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
- [21] ISO 13137, *Workplace atmospheres – Pumps for personal sampling of chemical and biological agents – Requirements and test methods*
-