



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۹۰۷۱

چاپ اول

۱۳۹۳

INSO

19071

1st. Edition

2015

هوای محیط کار - تعیین بخارات دی
ایزوسیانات تولوئن با استفاده از فیلترهای
فیبر شیشه‌ای پوشش داده شده شده با ۱-
(۲-پیریدیل) پی‌پیرازین توسط کروماتوگرافی
مایع با کارایی بالا و آشکارسازهای فرابنفش و
فلوئورسانس

**Workplace atmospheres — Determination
of toluenediisocyanate vapours using 1-(2-
pyridyl) piperazine-coated glass fibre filters
and analysis by high performance liquid
chromatography with ultraviolet and fluo-
rescence detectors**

ICS: 13.040.30

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است.

تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادات در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی های خاص کشور، از آخرین پیشرفت های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین المللی بهره گیری می شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن ها اعطا و بر عملکرد آن ها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2 - International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«هوای محیط کار - تعیین بخارات تولوئن دی ایزوسیانات با استفاده از فیلترهای فیبر شیشه‌ای پوشش داده شده با ۱- (۲-پیریدیل) پی پیرازین توسط کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا با آشکارسازهای فرابنفش و فلوئورسانس»

رئیس:

رحمانی، کوروش

(کارشناس ارشد مهندسی صنایع غذایی)

سمت و/ یا نمایندگی

رئیس اداره امور آزمایشگاه‌ها

اداره کل استاندارد قزوین

دبیر:

دولت آبادی، مجید

(کارشناس صنایع غذایی)

اداره کل استاندارد استان قزوین

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

آب رود، مریم

(کارشناس بهداشت حرفه‌ای)

شرکت آروین صنعت مینو

پاک بین، بابک

(کارشناس ارشد صنایع غذایی)

اداره کل استاندارد استان قزوین

حاج حسینی، اشرف

(دکتری مهندسی شیمی)

هیئت علمی دانشگاه زنجان

حق‌نژاد، مونا

(کارشناس ارشد شیمی آلی)

مدیر فنی شرکت محب قزوین

داودی معمار، لیلا

(فوق لیسانس مهندسی خاک‌شناسی - گرایش شیمی آلودگی)

رئیس هیات مدیره شرکت بوستان سبز

ماندگار

صفائی، مهدی

(کارشناس ارشد شیمی تجزیه)

مدیر فنی آزمایشگاه همکار پیرایه زیست

قزوین

صفری، رحمان

(کارشناس بهداشت حرفه‌ای)

شرکت مروجان سام صنعت

شرکت نسیم لیا

عباسپور، فریبرز
(کارشناس صنایع غذایی)

شرکت سیمین تاک

عباسی، احترام
(کارشناس شیمی)

مدیر آزمایشگاه همکار دانش محور البرز

عبدالحسینی، مهناز
(کارشناس ارشد صنایع غذایی)

مدیر آزمایشگاه شرکت بیدستان

فرح بخش، احسان
(کارشناس ارشد میکروبیولوژی)

مدیر آزمایشگاه پیرایه زیست قزوین

محمودی راد، مهرزاد
(کارشناس محیط زیست)

سازمان محیط زیست استان قزوین

موسوی، محمد رضا
(کارشناس ارشد محیط زیست)

فهرست مندرجات

| صفحه | عنوان |
|------|------------------------------------|
| ج | آشنایی با سازمان ملی استاندارد |
| د | کمیسیون فنی تدوین استاندارد |
| ز | پیش گفتار |
| و | مقدمه |
| ۱ | ۱ هدف و دامنه کاربرد |
| ۱ | ۲ مراجع الزامی |
| ۳ | ۳ اصول کلی |
| ۳ | ۴ مواد / یا واکنش گرها |
| ۴ | ۵ محلول های واکنش گر |
| ۶ | ۶ دستگاهها |
| ۹ | ۷ نمونه برداری هوا |
| ۱۰ | ۸ آنالیز HPLC |
| ۱۲ | ۹ آنالیز |
| ۱۲ | ۱۰ کنترل کیفیت |
| ۱۳ | ۱۱ تعیین مقدار کمی نمونه |
| ۱۴ | ۱۲ تداخل گرها |
| ۱۴ | ۱۳ تعیین ویژگی عملکردی |
| ۲۳ | پیوست الف (اطلاعاتی) ویژگی عملکردی |

پیش گفتار

استاندارد "هوای محیط کار- تعیین بخارات دی ایزوسیانات تولوئن با استفاده از فیلترهای فیبر شیشه‌ای پوشش داده شده با ۱- (۲-پیریدیل) پی‌پرازین توسط کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا با آشکارسازهای فرابنفش و فلورئورسانس " که پیش‌نویس آن توسط کمیسیون‌های مربوط در سازمان ملی استاندارد ایران تهیه و تدوین شده و در چهل و سومین اجلاس کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۱۳۹۳/۱۱/۲۵ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفتهای ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدیدنظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

منبع و مأخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO14382: 2012, Workplace atmospheres-Determination of toluene diisocyanate vapours using 1-(2-pyridyl) piperazine-coated glass fibre filters and analysis by high performance liquid chromatography with ultraviolet and fluorescence detectors

مقدمه

معمول‌ترین شکل دی‌ایزوسیانات تولوئن (TDI)^۱ به صورت تجاری عرضه شده است که حاوی ۸۰ درصد ۲، ۴-دی‌ایزوسیانات تولوئن و ۲۰ درصد ۲، ۶-دی‌ایزوسیانات تولوئن می‌باشد. TDI بصورت مخلوط حاوی ۶۵ درصد ۲، ۴-دی‌ایزوسیانات تولوئن و ۳۵ درصد ۲، ۶-دی‌ایزوسیانات تولوئن و نیز بصورت ایزومر خالص ۲، ۴-دی‌ایزوسیانات تولوئن موجود می‌باشد. کاربرد تجاری عمده برای دی‌ایزوسیانات تولوئن، ساخت فوم‌های قابل انعطاف^۲ پلی‌اورتان^۳ مورد استفاده در مبلمان^۴، تشک، کف پوش‌های کفش و صندلی‌های خودرو می‌باشد. فوم‌های پلی‌اورتان از واکنش دی‌ایزوسیانات تولوئن و پلی‌ال^۵ حاصل می‌شوند. بسته به اجزای انتخاب شده و چگونگی ترکیب آن‌ها، فرآورده‌های نهایی با خصوصیات کاملاً متفاوت، می‌توانند تهیه شوند.

بیشتر فوم‌های انعطاف‌پذیر توسط فرآیند تشکیل فوم به طریق پیوسته^۶، تولید می‌شوند که مخلوط مواد خام خام پلی‌اورتان درون آسترهای کاغذی^۷ در یک مسیر باز توزیع شده و به قطعات بزرگ فوم تبدیل می‌شوند. این قطعات به صورت بلوک‌ها یا تکه‌هایی برش داده شده و سپس به محصولات مورد نظر نهایی فرآوری می‌شوند.

در بیشتر موارد، دی‌ایزوسیانات تولوئن بصورت بخار در هوای محیط کار وجود دارد و معمولاً ایزومر ۲، ۶ آن غالب می‌باشد. در موارد نادری که دی‌ایزوسیانات تولوئن بصورت آئروسول درون هوای محیط کار پخش می‌شود، آئروسول‌ها بطور موثری توسط فیلترهای فیبر شیشه‌ای^۸ جمع‌آوری می‌شوند. دی‌ایزوسیانات تولوئن در آئروسول، در طی نمونه‌برداری به راحتی تبخیر شده و توسط واکنش‌گر مایع [۱- (۲-پیریدیل) پی‌پیرازین]^۹ پیریدیل (پی‌پیرازین)^۹ پوشش داده شده بر روی فیلتر، به دام می‌افتد. این استاندارد، روشی ساده، مناسب و معتبر جهت انجام نمونه‌برداری و آنالیز دی‌ایزوسیانات تولوئن، با استفاده از دستگاه‌هایی که به سهولت در بیشتر آزمایشگاه‌های تجاری در دسترس می‌باشند، فراهم می‌سازد.

1 - Toluene Diisocyanate

2 - Flexible Foams

3 - Polyurethane (PU)

4 - Upholstery

5 - Polyol

6 - Slabstock

7 - Paper linings

8 - Glass fibre filter

9 - 1-(2-pyridyl)piperazine

هوای محیط کار - تعیین بخارات دی ایزوسیانات تولوئن با استفاده از فیلترهای فیبر شیشه ای پوشش داده شده با ۱- (۲-پیریدیل) پی پیرازین توسط کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا با آشکارسازهای فرابنفش و فلورسانس

هشدار - در این استاندارد به تمام موارد ایمنی مرتبط با کاربرد آن اشاره نشده است. در صورت وجود چنین مواردی مسئولیت برقراری ایمنی، سلامتی و تعیین حدود قوانین کاربری قبل از استفاده به عهده کاربر می باشد.

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، ارائه روشی برای آنالیز و نمونه برداری دی ایزوسیانات تولوئن منتقل شونده از راه هوا، در هوای محیط کار است. این استاندارد بویژه برای نمونه برداری کوتاه مدت (۱۵ دقیقه) و طولانی مدت (۴ ساعت) و آنالیز بخارات ۲، ۴-دی ایزوسیانات تولوئن و ۲، ۶-دی ایزوسیانات تولوئن بکار می رود.

حد بالا برای این روش، حدود ۸۵ میکروگرم دی ایزوسیانات تولوئن در هر نمونه می باشد، که بر اساس الزامی بودن حفظ مقدار کافی از واکنش گر بر روی فیلتر فیبر شیشه ای پوشش داده شده، این یک حد بالای محافظه کارانه است به طوریکه جمع آوری نمونه را با سرعت یک لیتر بر دقیقه به مدت چهار ساعت از یک فضای حاوی ۵۰ نانولیتتر بر لیتر دی ایزوسیانات تولوئن اجازه دهد.

حد کمی^۱ این روش، ۰/۰۳۹ میکروگرم برای ۲، ۴-دی ایزوسیانات تولوئن و ۰/۰۳۴ میکروگرم برای ۲، ۴-دی ایزوسیانات تولوئن با استفاده از آشکارساز فلورسانس است. این حدود برای جمع آوری کوتاه مدت نمونه با سرعت یک لیتر بر دقیقه، معادل با ۰/۳۶ نانولیتتر بر لیتر برای ۲، ۴-دی ایزوسیانات تولوئن و ۰/۳۲ نانولیتتر بر لیتر برای ۲، ۶-دی ایزوسیانات تولوئن می باشد. برای جمع آوری طولانی مدت مواد ۲، ۴-دی ایزوسیانات تولوئن و ۲، ۶-دی ایزوسیانات تولوئن با سرعت یک لیتر بر دقیقه، حد کمی به ترتیب برابر با ۰/۰۲۲ و ۰/۰۲۰ نانولیتتر بر لیتر می باشند.

یادآوری - در حال حاضر، این استاندارد، با توجه به در دسترس بودن واکنش گره های تجاری خاص، استفاده از دستگاه های آنالیز معمول و نیز کاربرد گسترده، برای تعیین دی ایزوسیانات تولوئن در هوای محیط کار مناسب است.

1- Quantitation limits

۲ مراجع الزامی

مدرك الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد به آن ارجاع داده شده است . بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد محسوب می شوند. در مورد مراجع دارای تاریخ چاپ و/یا تجدیدنظر، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی این مدارک مورد نظر نیست. معه‌ذا بهتر است کاربران ذینفع این استاندارد، امکان کاربرد آخرین اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای مدارک الزامی زیر را مورد بررسی قرار دهند. در مورد مراجع بدون تاریخ چاپ و/یا تجدیدنظر، آخرین چاپ و/یا تجدیدنظر آن مدارک الزامی ارجاع داده شده مورد نظر است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۷۴۴۲-۲: سال ۱۳۸۴، درستی (صحت و دقت) روش‌ها و نتایج اندازه‌گیری - قسمت دوم: روش پایه برای تعیین تکرارپذیری و تجدیدپذیری روش اندازه‌گیری استاندارد.

۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۷۵۲۰: سال ۱۳۸۳، ظروف شیشه‌ای آزمایشگاهی-بالن‌های حجم سنجی با یک خط نشانه-ویژگی‌ها

۳-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۱۱۰: ۱۳۸۹، هوای محیط کار- اندازه‌گیری گروه‌های ایزوسیانات کل در هوا با استفاد از معرف ۱- (۹-آنتراسنیل متیل) پی پیرازین (MAP) و کروماتوگرافی مایع

2-4 ISO 16200-1, Workplace air quality -Sampling and analysis of volatile organic compounds by solvent desorption/gas chromatography - Part 1: Pumped sampling method.

2-5 ISO 17736, Workplace air quality-Determination of isocyanate in air using a double filter sampling device and analysed by liquid chromatography

2-6 ISO/IEC Guide 98-3:2008, Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement

2-7 EN 1232, Workplace atmospheres — Pumps for personal sampling of chemical agents — Requirements and test methods [Equivalent to ISO/NP 13137]

2-8 EN 482:2006, Workplace atmospheres – General Requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents

2-9 EN 13005, ISO Guide to the expression of uncertainty in measurement

2-10 ASTM D5836, Standard test method for determination of 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI) and 2,6-toluene diisocyanate (2,6-TDI) in workplace atmospheres (1-2 PP method)

2-11 OSHA Method 42, 1,6-Hexamethylene diisocyanate (HDI), toluene-2,6-diisocyanate (2,6-TDI), toluene-2,4-diisocyanate (2,4-TDI). Available (viewed 2012-08-17) at: <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org042/org042.html>

۳ اصول آزمون

نمونه‌ها با عبور دادن حجم معینی از هوای محیط کار از میان فیلتر فیبر شیشه‌ای پوشش داده شده با ۲ میلی‌گرم ۱-(۲-پیریدیل) پی‌پیرازین (۲-PP) که کاستی روباز^۱ آن را در بر گرفته است، جمع‌آوری می‌شود. نمونه‌ها با سرعت یک لیتر بر دقیقه بمدت ۱۵ دقیقه تا بیشینه ۴ ساعت نمونه‌برداری و جمع‌آوری می‌شوند. نمونه‌ها با مخلوط استونیتریل^۲ و دی‌متیل سولفوکسید^۳ به نسبت حجمی ۹۰ به ۱۰ استخراج شده و توسط کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا^۴ (HPLC) با استفاده از آشکارساز فرابنفش یا فلورسانس آنالیز می‌شوند. استفاده از هر دو آشکارساز بصورت متوالی، به کاربر^۵ امکان اطمینان بالا در شناسایی و تعیین مقدار پیک کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا را می‌دهد. نسبت‌های اختلاط دیگر استونیتریل و دی‌متیل سولفوکسید ابتدا باید مورد آزمون قرار گرفته و سپس در تمام آنالیزها استفاده شوند.

یادآوری ۱- بایر، روشی دارد که از هر دو فیلترهای ۱۳ و ۳۷ میلی‌متری (هر دو اندازه با ۲ میلی‌گرم ۱-(۲-پیریدیل) پی‌پیرازین پوشش داده می‌شوند) استفاده می‌شود. روش OSHA 42 تنها از فیلترهای ۳۷ میلی‌متری استفاده می‌کند.

یادآوری ۲: فیلترهای ۱۳ میلی‌متری بایر، علاوه بر ۲ میلی‌گرم ۱-(۲-پیریدیل) پی‌پیرازین با ۵ میکرولیتر دی‌اتیل فتالات در هر فیلتر پوشش داده می‌شود.

۴ مواد / یا واکنشگرها

فقط از واکنش‌گرهای با خلوص تجزیه‌ای^۶ مشخص استفاده کنید، مگر اینکه موارد دیگری مشخص شده باشد؛ زمانی که واکنش‌گر تغییر می‌یابد، همواره اثرات کروماتوگرافی و/یا مشتق‌سازی^۷ را ارزیابی کنید.

۱-۴ متیلن کلراید [CAS ۷۵-۰۰-۲]، با درجه خلوص HPLC

۲-۴ هگزان [CAS ۱۱۰-۵۴-۳]، با درجه خلوص HPLC

۳-۴ استونیتریل [CAS ۷۵-۰۵-۸]، با درجه خلوص HPLC

1 - Open-face cassette
2- Acetonitrile (ACN)
3- Dimethyl sulphoxide (DMSO)
4 - High Performance Liquid Chromatography
5- Analyst
6 - Analytical
7- Derivatization

- ۴-۴ دی متیل سولفوکسید [CAS ۶۷-۶۸-۵]، با درجه خلوص HPLC
- ۵-۴ ۱- (۲-پیریدیل) پی پیرازین [CAS ۳۴۸۰۳-۶۶-۲]، با درجه خلوص کمینه ۹۹/۵ درصد (کسر جرمی)
- ۶-۴ ۲-۴ دی ایزوسیانات تولوئن [CAS ۵۸۴-۸۴-۹]
- ۷-۴ ۲-۶ دی ایزوسیانات تولوئن [CAS ۹۱-۰۸-۷]
- ۸-۴ استات آمونیوم [CAS ۶۳۱-۶۱-۸]، با درجه خلوص HPLC
- ۹-۴ اسید استیک گلاسیال [CAS ۶۴-۱۹-۷]، با درجه خلوص HPLC
- ۱۰-۴ استون [CAS ۶۷-۶۴-۱]، با درجه خلوص HPLC

۵ محلول‌های واکنشگر

۵-۱ آماده‌سازی مشتقات دی ایزوسیانات تولوئن اوره^۱

۳/۵ گرم ۲، ۴-دی ایزوسیانات تولوئن را در ۲۵ میلی‌لیتر متیلن کلراید، حل کنید و به آهستگی به محلول هم‌زده شده حاوی ۷/۲۵ گرم ۱- (۲-پیریدیل) پی پیرازین در ۱۰۰ میلی‌لیتر متیلن کلراید، اضافه کنید. محلول را تا حدود ۳۵ درجه سلسیوس به آهستگی حرارت داده و بطور مداوم به مدت چندین دقیقه تکان دهید. حجم متیلن کلراید را تا حدود ۱۰ میلی‌لیتر با جریانی از نیتروژن خشک، کاهش دهید. سپس به محلول فوق حدود ۵۰ میلی‌لیتر هگزان افزوده تا رسوب تشکیل شود (تشکیل رسوب ممکن است بدون افزودن هگزان شروع شود). رسوب را صاف نموده و سپس آن را در مقدار کمی از متیلن کلراید حل کرده و دوباره رسوب دهید. محلول را صاف نموده و رسوب جمع‌آوری شده را با هگزان بشویید. راندمان تقریبی مشتق‌سازی بعد از خشک کردن توسط خلاء، ۹ گرم می‌باشد. خلوص دی ایزوسیانات تولوئن اوره باید با استفاده از نقطه ذوب، تجزیه اجزا و/یا طیف‌سنجی تشدید مغناطیس هسته‌ای کنترل شود. اوره جامد که در بطری تیره‌ای که درب آن بخوبی بسته شده، به مدت بیش از ۱۰ سال پایدار است. مشتق ۱- (۲-پیریدیل) پی پیرازین از ۲، ۴-دی ایزوسیانات تولوئن با روشی مشابه آماده‌سازی می‌شود.

۵-۲ استانداردهای تجزیه‌ای

۵-۲-۱ آماده‌سازی استانداردهای تجزیه‌ای با استفاده از مشتقات دی ایزوسیانات تولوئن اوره

محلول‌های استاندارد تجزیه‌ای ذخیره را با توزین کردن درست (با سه رقم معنی دار) مشتقات دی ایزوسیانات تولوئن اوره (۵-۱) و سپس حل کردن آن‌ها در دی متیل سولفوکسید، تهیه کنید. برای محاسبه

1- Toluene diisocyanate urea

مشتق بصورت دی ایزوسیانات تولوئن آزاد، مقدار وزن ۲، ۶- و ۲، ۴- دی ایزوسیانات تولوئن اوره را در ضریب تبدیل ۰/۳۴۷۹ (نسبت جرم‌های ملکولی مطابق با معادله ۱) ضرب کنید.

$$\frac{M_r(\text{دی ایزوسیانات تولوئن})}{M_r(\text{دی ایزوسیانات تولوئن اوره})} = \frac{174.6}{500.1} = 0.3479 \quad (1)$$

تمامی رقیق‌سازی‌های محلول‌های ذخیره برای دستیابی به گستره کاری، در مخلوط استونیتریل و دی متیل سولفوکسید به نسبت حجمی ۹۰ به ۱۰ انجام شود. برای مثال، استاندارد ذخیره آماده شده در دی متیل سولفوکسید را می‌توان با استونیتریل به نسبت ۱ به ۱۰ تا رسیدن به نسبت حجمی ۹۰ به ۱۰ استونیتریل و دی متیل سولفوکسید رقیق‌سازی کرد. تمامی رقیق‌سازی‌های بعدی با مخلوط استونیتریل و دی متیل سولفوکسید به نسبت حجمی ۹۰ به ۱۰ انجام شود.

۵-۲-۲ آماده‌سازی استانداردهای تجزیه‌ای با استفاده از دی ایزوسیانات تولوئن خالص

محلول‌های استاندارد تجزیه‌ای را نیز می‌توان با واکنش دی ایزوسیانات تولوئن (یا ۲، ۴- دی ایزوسیانات تولوئن خالص یا ایزومر ۲، ۶- دی ایزوسیانات تولوئن) با ۱- (۲-پیریدیل) پی‌پیرازین به صورت محلول تهیه کرد. محلولی حاوی ۱ میلی گرم در میلی لیتر (۰/۰۰۶ میلی مول بر لیتر) ۱- (۲-پیریدیل) پی‌پیرازین، را با حل کردن ۱۰۰ میلی گرم از ۱- (۲-پیریدیل) پی‌پیرازین در استونیتریل و دی متیل سولفوکسید به نسبت حجمی ۹۰ به ۱۰ در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتر کلاس A (مطابق استاندارد ملی ایران به شماره ۷۵۲۰) و به حجم رساندن تا خط نشانه تهیه کنید. محلول دیگری حاوی ۱ میلی گرم در میلی لیتر (۰/۰۰۶ میلی مول بر لیتر) دی ایزوسیانات تولوئن خالص، با وزن کردن صحیح و دقیق ۵۰ میلی گرم دی ایزوسیانات تولوئن (با سه رقم با معنی) و حل کردن در مخلوط استونیتریل و دی متیل سولفوکسید به نسبت حجمی ۹۰ به ۱۰ در یک بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری تهیه کنید. ۱ تا ۳ میلی لیتر از محلول ۱ میلی گرم در میلی لیتر دی ایزوسیانات تولوئن را درون بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری ریخته و با محلول ۱ میلی گرم در میلی لیتر ۱- (۲-پیریدیل) پی‌پیرازین به حجم برسانید. محلول را به خوبی تکان داده و اجازه دهید به مدت یک شب واکنش دهند. به منظور حصول اطمینان از مناسب بودن مقدار اضافی ۱- (۲-پیریدیل) پی‌پیرازین، بیشتر از ۳ میلی لیتر محلول دی ایزوسیانات تولوئن استفاده نکنید. برای محاسبه غلظت این استانداردها از ضریب تبدیل بیان شده در بند ۵-۲-۱، استفاده نکنید. از محلول‌های تازه استفاده کنید. به منظور آماده سازی صحیح استانداردها، باید مقدار ایزومر دی ایزوسیانات تولوئن خالص به درستی مشخص شده باشد.

۵-۲-۳ محلول‌های استاندارد تجاری

محلول‌های استاندارد تجزیه‌ای بصورت تجاری در دسترس هستند.

۵-۳ محلول استخراج فیلتر

این محلول از مخلوط استونیتریل و دی متیل سولفوکسید به نسبت حجمی ۹۰ به ۱۰ تشکیل شده است.

۴-۵ محلول پوشش دهنده فیلتر ۱-(۲-پیریدیل) پی پیرازین

این محلول از ۴ میلی گرم در میلی لیتر (۰/۰۲۵ میلی مول در لیتر) ۱-(۲-پیریدیل) پی پیرازین در متیلن کلراید تشکیل شده است.

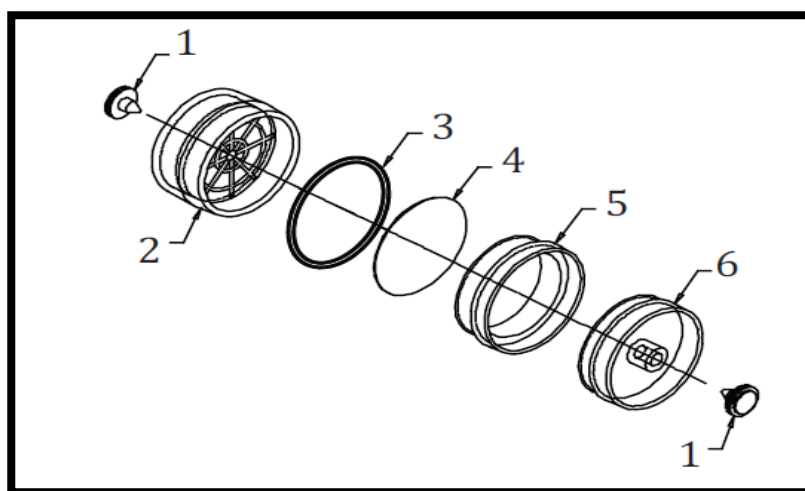
۵-۵ فاز متحرک HPLC

این محلول از آمونیوم استات ۰/۰۱ مولار (بافری شده توسط استیک اسید در pH ۶/۲) در آب و استونیتریل تشکیل شده است. ترکیب دقیق فاز متحرک وابسته به ستون مورد استفاده در HPLC می باشد. محلول بافر آمونیوم استات را می توان بصورت جداگانه تهیه نمود و در گرادیان برنامه ریزی حلال با استونیتریل مورد استفاده قرار داد.

۶ دستگاهها

۶-۱ نمونه گیر هوا

نمونه گیر هوا شامل کاست پلی استایرن دارای سه تکه ۳۷ میلیمتری با یک فیلتر فیبر شیشه ای (نوع A/E فاقد بایندر) پوشش داده شده با ۲ میلی گرم ۱-(۲-پیریدیل) پی پیرازین است (شکل ۱ را ببینید).



راهنما:

- 1 درپوش
- 2 کف کاست
- 3 حلقه جداکننده^۱
- 4 فیلتر پوشش داده شده^۲
- 5 حلقه
- 6 بالای کاست

شکل ۱- کاست نمونه برداری هوا

1- Space Ring
2- Coated Filter

۶-۱-۱ آماده‌سازی فیلترهای پوشش داده شده

حجم کافی از محلول حاوی ۴ میلی گرم در میلی‌لیتر ۱- (۲-پیریدیل) پی‌پیرازین در متیلن کلراید را تهیه کنید. حجم بر اساس تعداد فیلترهایی که پوشش داده شده می‌باشد. ۰/۵ میلی‌لیتر از این محلول را برای پوشش دادن هر فیلتر استفاده کنید. از هود دمه^۱ با عملکرد مناسب برای تبخیر حلال استفاده کنید و زمان در معرض قرار گرفتن فیلترها با نور را در طی پوشش دادن، خشک کردن و اقدامات بعدی به حداقل برسانید. فیلترهای فیبر شیشه‌ای پوشش داده نشده را بطور جداگانه بر روی صفحه‌ی سیم کروم-نیکل یا در کناره‌های بشرهای شیشه‌ای ۴۰ میلی‌لیتر قرار دهید بطوری که تنها لبه‌های فیلتر محافظت شده باشند. به دقت و به آرامی، ۰/۵ میلی‌لیتر از محلول ۱- (۲-پیریدیل) پی‌پیرازین را در مرکز فیلتر بریزید. این حجم محلول برای خیس کردن فیلتر بطور کامل، کافی می‌باشد. اجازه دهید حلال متیلن کلراید در هود به مدت ۱ ساعت تبخیر شود. فیلترهای پوشش داده شده را به ظرف خشک تمیزی منتقل کنید، درب ظرف را کمی ببندید و آن را در دسیکاتور خلاء مجهز به تله سرد قرار دهید. فیلترها را در فشار کاهش یافته برای حدود ۲ ساعت، بیشتر خشک کنید. حداقل سه فیلتر پوشش داده شده را برای دی ایزوسیانات تولوئن بعد از اینکه خشک شدند آنالیز کنید و باقی فیلترها را در ظرف دربسته در یک فریزر با دمای ۲۰- درجه سلسیوس نگهداری کنید. توصیه‌های مختلفی برای طول عمر این فیلترها وجود دارد، به هر حال، با نگهداری فیلترها در فریزر، بعد از آماده‌سازی تا یکسال می‌توان به طور موفقیت آمیز استفاده کرد.

یادآوری- ایزوسیانات‌ها، انیدریدها، الکل‌ها، کربوکسیلیک اسیدها یا آمین‌ها را در همان فریزر نگهداری نکنید.

۶-۱-۲ فیلترهای پوشش داده شده تجاری

فیلترهای فیبر شیشه‌ای پوشش داده شده با ۱- (۲-پیریدیل) پی‌پیرازین بصورت تجاری موجود است، به هر حال، ممکن است مقدار ۱- (۲-پیریدیل) پی‌پیرازین پوشش داده شده بر روی فیلتر با مقدار تعیین شده در این استاندارد متفاوت باشد.

۶-۱-۳ متصل کردن کاست‌های نمونه برداری

فیلترهای پوشش داده و کاست‌های آماده شده را در فریزر نگهداری کنید. سعی کنید نیازهای نمونه برداری را پیش‌بینی کنید و زمان نگهداری برای کاست‌های نمونه‌برداری آماده شده را به حداقل برسانید. یک حلقه‌ی جداکننده سلولزی را در کف کاست قرار دهید، سپس فیلتر پوشش داده شده را در بالای حلقه‌ی جداکننده گذاشته و حلقه‌ی میانی کاست را در بالای فیلتر پوشش داده شده قرار دهید. فشار کافی را برای درزبندی کامل کاست نمونه‌برداری آماده، بکار برید. کاست را با نوار پلاستیکی ضخیم درزبندی کنید. نمونه‌برداری با یک کاست رو باز انجام می‌شود بنابراین، نیاز نیست بالای کاست بطور محکم به ابزار نمونه‌برداری متصل شوند مگر اینکه ابزار نمونه‌بردار متصل شده در مکانی نگهداری شود که احتمال وجود آلودگی هست یا اینکه قبل از استفاده بیش از یک یا دو روز نگهداری شده باشد.

1- Fume Hood

۶-۲ پمپ نمونه برداری

پمپ باید الزامات استاندارد EN 1232 یا معادل آن را کاملا برآورده سازد. پمپ نمونه برداری باید قادر به حفظ سرعت جریان (0.05 ± 0.10) لیتر بر دقیقه متصل به ابزار نمونه‌گیر هوایی که در مسیر جریان قرار دارد باشد.

۶-۳ کالیبره کردن پمپ نمونه‌برداری

پمپ نمونه‌برداری را با کاست نمونه‌برداری که در مسیر جریان قرار گرفته است را با استفاده از جریان‌سنج خارجی کالیبره شده ای که صحت آن در گستره $2 \pm$ درصد باشد کالیبره کنید.

۶-۴ لوله‌گذاری

جهت اتصال کاست نمونه برداری به پمپ نمونه‌برداری از شیلنگ پلاستیکی قابل انعطاف حدود ۹۰ سانتی متری استفاده کنید. گیره‌هایی برای محکم نگه داشتن نمونه‌گیر و لوله به لباس کاربر در محدوده تنفس باید فراهم گردد.

۶-۵ جریان‌سنج

بمنظور بررسی سرعت جریان، از یک جریان‌سنج کالیبره قابل حمل که قادر به اندازه‌گیری سرعت جریان $0.05 \pm$ لیتر بر دقیقه در گستره $0.05 \pm$ لیتر بر دقیقه با کاست نمونه‌برداری هوای در مسیر جریان استفاده کنید. جریان‌سنج وسیله‌ی اصلی کالیبره نیست.

۶-۶ سیستم کروماتوگرافی مایع

۶-۶-۱ سیستم HPLC

یک سیستم HPLC شامل تزریق کننده خودکار، گرمخانه ستون، سیستم پمپ کننده HPLC قادر به شویش گرادیان، آشکارساز فلورسانس و/یا آشکارساز فرابنفش برای آنالیز نمونه‌ها، مورد نیاز می‌باشد. سیستم پردازش کامپیوتری برای جمع آوری داده‌ها مناسب است.

۶-۶-۲ ستون HPLC

ستون‌های HPLC C-۱۸ و C-۸، ستون‌های بسیار خوبی هستند که قادر به جداسازی ایزومرهای ۲، ۴- و ۶-دی ایزوسیانات تولوئن از انواع مداخله گرهای موجود می‌باشند. ستون انتخاب شده می‌تواند با یک ستون محافظ مناسب، بکار برده شود. استفاده از ستون محافظ، اختیاری است.

۶-۶-۳ سرنگ‌ها و صافی‌های سرسرنگی

از سرنگ‌ها و صافی‌های سرسرنگی پلی تترافلوئور اتیلن یکبار مصرف با اندازه منافذ 0.2 میکرومتر استفاده کنید که سازگار با مخلوط‌های استونیتریل و دی متیل سولفوکسید برای صاف کردن محلول‌های نمونه باشند.

۷ نمونه برداری هوا

۷-۱ کالیبره کردن پمپ نمونه برداری

هر پمپ نمونه برداری را با یک کاست فیلتر نمونه بردار در مسیر جریان هوا (0.5 ± 1) لیتر بر دقیقه با استفاده از جریان سنج تایید شده قابل ردیابی با استانداردهای ملی کالیبره کنید. کالیبره کردن پمپ باید قبل از نمونه برداری انجام شده و بعد از نمونه برداری تصدیق گذاری شود. سرعت های نمونه برداری باید در گستره ۵ درصد باشند در غیر اینصورت نمونه نامعتبر است. برای کالیبره کردن پمپ های نمونه بردار از همان نوع نمونه برداری که برای هوا به کار برده می شود استفاده کنید اما از خود نمونه بردار هوا استفاده نشود.

۷-۲ اقدامات ایمنی

تمامی اقدامات ایمنی که برای نمونه برداری فضای کاری به کار می رود را انجام دهید. تجهیزات نمونه برداری باید طوری به لباس متصل گردند که برای انجام کار یا ایمنی مزاحمت ایجاد نکنند.

۷-۳ آماده سازی ابزار نمونه گیر هوا

قسمت بالایی کاست را برای نمونه برداری رو باز بردارید. درپوش^۱ پایینی کاست را برداشته و شیلنگ پلاستیکی انعطاف پذیر را به نمونه بردار هوا توسط اتصال لویر^۲ متصل کنید. قرار گرفتن فیلتر نمونه برداری در معرض نور را کاهش دهید. پمپ نمونه بردار کالیبره شده را به شیلنگ پلاستیکی انعطاف پذیر و یک نمونه گیر هوا متصل کنید. از جریان سنج کالیبره شده قابل حمل برای کنترل سرعت جریان استفاده کنید.

۷-۴ جمع آوری نمونه های هوا

در یک فضای عاری از ایزوسیانات، با استفاده از گیره، ابزارهای نمونه بردار هوای رو باز و شیلنگ را به لباس کاربر در محدوده تنفس که روی آن به سمت پایین است متصل کنید. پمپ نمونه برداری را به کمربند لباس یا محل ایمن دیگری متصل کنید. پس از آماده شدن برای نمونه برداری، پمپ نمونه برداری را روشن نموده و زمان شروع را ثبت کنید. نمونه هایی را با سرعت ۱ لیتر بر دقیقه بمدت ۱۵ دقیقه تا زمان نمونه برداری بیشینه ۴ ساعت جمع آوری کنید. برای محاسبه متوسط وزنی- زمانی ۸ ساعته، دو نمونه ۴ ساعته متوالی جمع آوری کنید. قرار گرفتن فیلتر نمونه برداری در معرض نور را کاهش دهید. بعد از اینکه نمونه برداری انجام شد، زمان پایانی را ثبت نموده و پمپ نمونه برداری را خاموش و تجهیزات نمونه گیری را از لباس جدا کنید. درب بالایی کاست و درپوش پایینی را ببندید. نمونه های جمع آوری شده را در دمای محیط و در تاریکی به مدت ۶ روز نگه داری کنید. اگر نمونه ها جمع آوری شده ظرف مدت ۶ روز آنالیز نمی شوند، آن ها را در فریزر با دمای -20 درجه سلسیوس نگهداری کنید. به دقت، دما و فشار اتمسفری را در محل نمونه برداری تعیین و ثبت کنید. اگر آئروسول های دی ایزوسیانات تولوئن وجود داشته باشند، توصیه می شود که نمونه های جمع آوری شده مطابق با دستورالعمل بند ۸-۲ استخراج شوند.

1- End plug

2- Luer fitting

۷-۵ نمونه‌های شاهد

حداقل یک نمونه شاهد به ازای هر ۱۰ نمونه هوا آماده کنید. نمونه‌گیری‌های هوای شاهد باید بطور یکسان با نمونه‌های حقیقی هوا بکار روند به استثنای اینکه هیچ هوایی از میان آن‌ها عبور داده نشود.

۷-۶ جابجایی نمونه

نمونه‌های هوای جمع آوری شده و نمونه‌بردار هوای شاهد در کوتاه‌ترین زمان ممکن در همان روز تحویل به آزمایشگاه تجزیه‌ای داده شود. اگر تاخیر اجتناب ناپذیر باشد، شاهد‌ها و نمونه‌های هوا در یک یخچال عاری از ایزوسیانات نگهداری شوند. نمونه‌های هوا و شاهد‌ها را با نمونه‌های کلی^۱ حمل نکنید. عوامل تداخلگر بالقوه را در برگه نمونه برداری همراه یادداشت کنید. احتیاط‌ها و محدودیت‌های جابجایی نمونه نسبت به حلال‌های استخراجی در زمانی که نمونه‌ها در محل استخراج می‌شوند و به آزمایشگاه منتقل می‌شوند باید رعایت شود.

۸ آنالیز HPLC

۸-۱ احتیاط‌های ایمنی

کاربر باید در حین آنالیز جهت ایمنی در مقابل حلال‌ها و واکنش‌گرها از عینک‌های ایمنی، دستکش یکبار مصرف مناسب، و روپوش آزمایشگاهی استفاده کند.

۸-۲ آماده‌سازی نمونه

فیلترهای نمونه و شاهد را جداگانه به ویال‌های شیشه‌ای ۴ میلی‌لیتری، طوری منتقل کنید که در راستای سطح درونی ویال‌ها باشند و تاخورد و مچاله نشده باشند. ۲۱۰ میلی‌لیتر از مخلوط استونیتریل و دی‌متیل سولفوکسید به نسبت حجمی ۹۰ به ۱۰ را به هر ویال منتقل کنید. درب ویال‌ها را با درب‌های پلی‌تترافلوئورو اتیلن^۲ شیاردار درزبندی نموده و نمونه‌ها را بر روی شیکر بمدت ۱۵ دقیقه استخراج کنید. محلول‌های استخراج شده را به ویال‌های تزریق کننده خودکار کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا با استفاده از صافی‌های سرسرنگی ۰٫۲ میکرومتر بمنظور صاف کردن محلول‌ها انتقال دهید. شاهد واکنش‌گر (محلول‌ها را با صافی‌های سرسرنگی صاف کنید) را برای تأیید عدم آلودگی واکنش‌گر، آنالیز کنید.

۸-۳ آماده‌سازی استانداردها

دو استاندارد ذخیره از منابع مستقل و مجزا برای ۲، ۴ و ۶-دی ایزوسیانات تولوئن تهیه کنید. اگر تعیین مقدار هر دو ایزومر مورد نظر باشد، بهتر است استانداردهای ذخیره برای ایزومرها بصورت مجزا تهیه شوند. حداقل ۵ گستره استاندارد کاری را با رقیق کردن استانداردهای ذخیره با مخلوط استونیتریل و دی‌متیل سولفوکسید به نسبت حجمی ۹۰ به ۱۰ تهیه کنید. استانداردهای کاری برای ۲، ۴- و ۶-دی ایزوسیانات تولوئن می‌تواند در یک محلول تهیه شود بعد از تأیید اینکه یک ایزومر با ایزومر دیگر آلوده نمی‌شود. غلظت گستره کاری، وابسته به مقداری ایزوسیانات تولوئن مورد نظر در نمونه‌ها است. برای مثال، جرم ۲، ۴-دی

1- Bulk Samples

2- Polytetrafluoroethylene

ایزوسیانات تولوئن معادل با ۲۰ نانولیتتر بر لیتر برای یک نمونه ۱۵ لیتری، برابر با ۲/۱ میکروگرم در نمونه است. استانداردها را در ۲/۰ میلی لیتر محلول استخراجی تهیه نموده و غلظت‌ها را بر حسب میکروگرم در نمونه بیان کنید. غلظت‌های نمونه باید در گستره‌ی غلظت‌های استانداردها باشند.

۸-۴ شرایط HPLC

نوع ستون (برای مثال)، ستون ۱۸-ODS با ابعاد (۱۵۰ × ۴/۶) میلی متر همراه با ستون محافظ با همان فاز؛ دمای ستون ۵ درجه سلسیوس بالاتر از دمای محیط (یا دمای مناسب دیگر)؛ فاز متحرک، A= استونیتریل و B= آب بافری شده با استات آمونیوم ۰/۰۱ مول بر لیتر تنظیم شده در pH معادل ۶/۲ با استیک اسید.

گرادیان (برای مثال)، ۲۵ درصد A + ۷۵ درصد B از دقیقه صفر تا ۴؛

۲۵ درصد A + ۷۵ درصد B به ۵۰ درصد A + ۵۰ درصد B در ۸ دقیقه

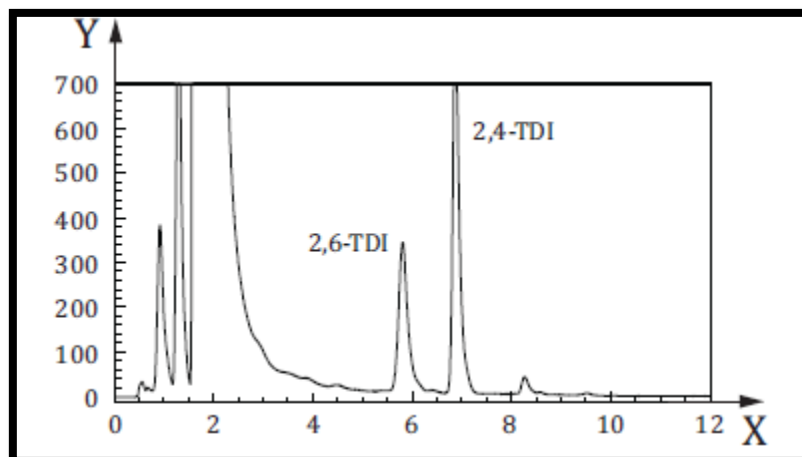
در ۵۰ درصد A + ۵۰ درصد B به مدت ۳ دقیقه ثابت نگه داشته شود.

سرعت جریان، ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه

حجم تزریق، ۱۰ میکرولیتر تا ۲۵ میکرولیتر

آشکارساز، UV در ۲۵۴ نانومتر، فلئورسانس در طول موج برانگیختگی ۲۴۰ نانومتر و طول موج نشر ۳۷۰ نانومتر.

یادآوری - استفاده از هر دو آشکارساز برای این استاندارد الزامی نیست، اما توصیه می‌شود در صورت امکان از هر دو آشکارساز استفاده گردد و بصورت متوالی متصل شوند. پاسخ آشکارسازها باید بطور همزمان توسط سیستم پردازش داده جمع‌آوری گردد بنحوی که بتوان آن‌ها را مقایسه کرد تا برای شناسایی پیک و کمی‌سازی مورد استفاده قرار گیرند. آشکارساز فلئورسانس معمولاً حساس‌تر از آشکارساز فرابنفش است. بطور معمول، آشکارساز فلئورسانس برای تعیین مقدار نمونه‌های حاوی ۰/۰۲ میکروگرم تا ۱ میکروگرم دی ایزوسیانات تولوئن و آشکارساز فرابنفش برای نمونه‌های حاوی بیشتر از ۱ میکروگرم دی ایزوسیانات تولوئن استفاده می‌شوند. یک کروماتوگرام معمول از ایزومرهای دی ایزوسیانات تولوئن، توسط آشکارساز فلئورسانس از نمونه حاوی تقریباً ۱ میکروگرم در هر نمونه در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲ - کروماتوگرام معمول برای دی ایزوسیانات تولوئن

۹ آنالیز

۹-۱ کالیبراسیون

برای هر سری از نمونه‌ها، با استفاده از حداقل ۵ استاندارد از یکی از دو منبع مجزای دی ایزوسیانات تولوئن، هر دو آشکارساز را کالیبره کنید. استانداردهای تهیه شده از منبع دیگر را برای بررسی منحنی کالیبراسیون بکار برید. نتایج آنالیز این استانداردها باید در گستره ± 10 درصد غلظت واقعی مطابقت داشته باشند. غلظت استانداردها باید در گستره خطی آشکارسازها باشد. غلظت استانداردها نباید سیگنال آشکارسازی تولید کند که متجاوز از ظرفیت آشکارساز باشد. استاندارد صحه‌گذاری کالیبراسیون باید تقریباً هر ۱۰ نمونه هوا برای بررسی منحنی کالیبراسیون مورد آنالیز قرار گیرد.

اگرچه در این روش ذکر نشده است، استفاده از یک استاندارد داخلی احتمالاً عملکرد روش را بهبود می‌بخشد. استاندارد داخلی می‌تواند برخی موارد نظیر تغییر در حجم تزریق و جایجایی زمان بازداری را شناسایی و/یا تصحیح کند.

۹-۱-۱ منحنی کالیبراسیون

منحنی‌های کالیبراسیون مجزایی را برای هر ایزومر دی ایزوسیانات تولوئن و برای هر آشکارساز با رسم ارتفاع یا سطح زیر پیک استانداردها در مقابل جرم بر حسب میکروگرم در هر نمونه رسم کنید.

۱۰ کنترل کیفیت

تعداد مناسبی از فیلترهای نمونه‌برداری هوای آلوده شده توسط کاربر را با افزودن محلول‌های استاندارد دی ایزوسیانات تولوئن به آن‌ها، در مقادیر مورد انتظار که در نمونه‌ها موجود می‌باشند یا در مقادیری که متناسب با گستره‌ی نمایش دی ایزوسیانات تولوئن است آماده‌سازی کنید. بیشینه حجم مورد نظر برای آلوده کردن ۲۰ میکرولیتر باشد. فیلترهای آلوده شده توسط کاربر را به همان شیوه نمونه‌های هوا آماده‌سازی و آن‌ها را همراه با مجموعه‌ای از نمونه‌های هوا آنالیز کنید. نتایج تجزیه‌ای باید برای نمونه‌های آلوده شده توسط کاربر در گستره ± 10 درصد مقدار واقعی‌شان باشد.

بسیاری از آزمایشگاه‌ها یک برنامه کنترل کیفیت قراردادی دارند که خطای تجزیه‌ای داخلی، تخمین زده می‌شود. تخمین معمولاً از نمودارهای کنترلی بر اساس آنالیز یک سری از نمونه‌های کنترلی مجهول در طی یک دوره زمانی انجام می‌شود. گاهی اوقات خطای تجزیه‌ای بصورت آماری با خطای نمونه‌برداری تخمین زده شده، ترکیب شده و آمار بدست آمده به متخصص بهداشت، امکان تصمیم‌های آگاهانه با در نظر گرفتن نتایج نمونه و در معرض قرارگیری محیط کار واقعی را می‌دهد. هر آزمایشگاه باید برنامه کنترل کیفیت خود را توسعه دهد و نمی‌تواند از نتایج دیگر آزمایشگاه‌ها استفاده کند.

۱۱ تعیین مقدار کمی نمونه

۱۱-۱ تعیین جرم دی ایزوسیانات تولوئن در هر نمونه

تائید کنید که پاسخ‌های آشکارساز برای هر نمونه در گستره‌ی پاسخ‌های آشکارساز برای استانداردها است. نمونه‌های با مقدار بالا را می‌توان توسط حلال استخراجی رقیق کرد و سپس آنالیز مجدد نمود. با استفاده از معادله (۲)، می‌توان در هر نمونه، جرم (m_{sam}) ۲، ۴ و ۶- دی ایزوسیانات تولوئن را بر حسب میکروگرم بطور مجزا با مقایسه پاسخ آشکارساز برای هر ایزومری که در نمونه موجود است با منحنی کالیبراسیون مناسب، تعیین کرد.

$$m_{sam} = \frac{m_{sam\ curve} f_d}{\eta} \quad (2)$$

که در آن:

$m_{sam\ curve}$ ، جرم دی ایزوسیانات تولوئن بر حسب میکروگرم در هر نمونه از منحنی کالیبراسیون؛
 f_d ، رقیق سازی نمونه (اگر لازم باشد) مورد نیاز برای آوردن نتیجه نمونه درون گستره کالیبراسیون؛
 η ، کارایی استخراج بیان شده بصورت معادل اعشاری آن (هر آزمایشگاه کارایی استخراج را باید بصورت داخلی تعیین کند) می‌باشد.

۱۱-۲ تعیین غلظت جرمی دی ایزوسیانات تولوئن در هوا

غلظت‌های جرمی (γ)، بر حسب میکروگرم در هر متر مکعب هوا برای هر ایزومر دی ایزوسیانات تولوئن، با استفاده از معادله (۳) محاسبه می‌شود:

$$\gamma = \frac{m_{sam}}{V} \quad (3)$$

که در آن:

m_{sam} ، جرم دی ایزوسیانات تولوئن در هر نمونه بر حسب میکروگرم؛
 V ، حجم هوای نمونه برداری شده بر حسب متر مکعب می‌باشد.

۱۱-۳ تعیین کسر حجمی دی ایزوسیانات تولوئن در هوا

کسرهای حجمی هوا (φ) برای هر ایزومر دی ایزوسیانات تولوئن بر حسب نانولیتتر در هر لیتر با استفاده از معادله (۴) محاسبه می‌شود:

$$\varphi = \frac{\gamma \times 24.45}{174.2} \quad (4)$$

که در آن:

γ ، غلظت جرمی دی ایزوسیانات تولوئن در جرم هوا بر حسب میکروگرم در هر متر مکعب ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)؛
24.45، حجم مولی گاز ایده‌ال در ۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۷۶۰ میلی‌متر جیوه؛
174.2، جرم ملکولی دی ایزوسیانات تولوئن می‌باشد.

۱۲ تداخل گرها

اگر آئروسول‌های دی ایزوسیانات تولوئن موجود باشند، توصیه می‌شود نمونه‌های جمع‌آوری شده مطابق با بند ۲-۸ استخراج شود.

هر ماده شیمیایی که با ۱-۲-پیریدیل)پی‌پیرازین واکنش دهد یا در واکنش مشتق‌سازی با دی ایزوسیانات تولوئن با آن رقابت کند، یک تداخل نمونه‌برداری بالقوه می‌باشد. تداخل‌گرهای بالقوه شامل انیدریدها، آمین‌ها، الکل‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک می‌باشند.

هر ماده شیمیایی که زمان بازداری یکسانی با زمان بازداری دی ایزوسیانات تولوئن اوره در HPLC داشته باشد، و هم در آشکارساز فرابنفش و هم در فلئوئورسانس پاسخ ایجاد کند، یک تداخل‌گر تجزیه‌ای بالقوه می‌باشد. تداخل‌گرهای تجزیه‌ای را می‌توان گاهی اوقات با تغییر شرایط HPLC برطرف کرد. اگر نسبت پاسخ آشکارساز فرابنفش به پاسخ آشکارساز فلئوئورسانس بطور معناداری متفاوت از استانداردها و نمونه‌ها باشد، آن‌گاه احتمال تداخل‌گرهای تجزیه‌ای باید بررسی شود.

۱۳ تعیین ویژگی‌های عملکردی

۱-۱۳ مقدمه

عدم قطعیت اندازه‌گیری دی ایزوسیانات تولوئن در هوای محیط کار می‌تواند محاسبه شود و بصورت عدم قطعیت بسط یافته مطابق با تعاریف عدم قطعیت معرفی شده در استانداردهای ISO/IEC Guide 98-3: 2008 یا در EN 482 بیان شود. تخمین عدم قطعیت باید مطابق با یکی از این تعاریف عدم قطعیت انجام شود. در هر دو مورد، تخمین عدم قطعیت شامل تعیین سهم‌های مختلف در عدم قطعیت می‌شود که توسط ابزارهای آزمایشگاهی و آزمون‌های شبیه‌سازی شده یا از اطلاعات موجود برآورد می‌گردد. آن‌گاه مقادیر بدست آمده از محاسبات اندازه‌گیری عدم قطعیت را می‌توان با معیارهای از قبل تعیین شده، برای مثال معیارهای EN 482، یا معیارهای تعریف شده در قوانین ملی یا بین‌المللی مقایسه نمود.

این بند برای تعیین مشخصات عملکردی برگرفته از استانداردهای ISO 17735 و ISO 17736 با تغییرات نسبتاً کم است. اگر چه بیشتر فاکتورهایی که باعث عدم قطعیت در روش‌های توصیف شده در استانداردهای ISO 17735 و ISO 17736 می‌شوند با فاکتورهای این روش یکسان هستند، تفاوت در روش‌ها باعث برخی ناهمخوانی‌ها در فاکتورهای مشارکت کننده می‌گردند.

معیارها و سهم‌های عدم قطعیت مربوط در جدول ۱ فهرست گردیده است.

جدول ۱- معیارها و سهم‌های عدم قطعیت مربوطه

| معیار | زیربند | اصطلاح اختصاری | نماد | سهم عدم قطعیت |
|--|--------|----------------|------------|--|
| | ۲-۲-۱۳ | - | V_{sam} | حجم نمونه |
| عدم قطعیت نسبی > ۲ درصد | | - | q_{cal} | کالیبراسیون جریان نمونه |
| > ۵ درصد | | - | Δq | اختلاف جریان نمونه |
| عدم قطعیت نسبی > ۳ درصد | | - | t | زمان نمونه‌برداری |
| عدم قطعیت نسبی > ۴ درصد | | - | T | آگاهی در مورد دما در طول نمونه‌برداری |
| عدم قطعیت نسبی > ۲ درصد | | - | p | آگاهی در مورد فشار در طول نمونه‌برداری |
| | ۳-۲-۱۳ | - | m_{sam} | جرم آزمون ^۱ |
| تفاوت معناداری بین نتایج آنالیز قبل و بعد از انبارش نمونه نباید وجود داشته باشد. | | AS | - | پایداری آزمون در طی انبارش |
| < ۹۰ درصد در مقدار حدی با عدم قطعیت نسبی > ۳ درصد | | RE | - | کارایی واکنش/استخراج |
| عدم قطعیت نسبی > ۲ درصد | | - | m_{cs} | جرم ایزوسیانات در استانداردهای کالیبراسیون |
| باقیمانده‌های نسبی در گستره‌ی کالیبراسیون > ۳ درصد؛ در مقدار حدی > ۲ درصد | | lof | - | عدم برازش منحنی کالیبراسیون |
| > ۳ درصد | | RD | - | انحراف پاسخ‌ها بین کالیبراسیون‌ها |
| > ۱ درصد | | r | - | دقت (پاسخ) تجزیه‌ای |
| ضریب تفکیک < ۱ | | sel | - | گزینش پذیری |
| > ۳ ng با عدم قطعیت نسبی > ۵ درصد | ۴-۲-۱۳ | - | m_{bl} | مقدار شاهد |
| عدم قطعیت نسبی > ۷/۵ درصد | ۵-۲-۱۳ | bL | - | تغییرات بین آزمایشگاهی |

۲-۱۳ تخمین مشخصات عملکردی (روش ISO GUM)

۱-۲-۱۳ کارایی جمع‌آوری

برای توصیف جامع الزامات عملکردی و آنالیزهای انجام شده، به استاندارد EN 13005 مراجعه کنید.

1 - Analyte

۱۳-۲-۲ نمونه برداری هوا

۱۳-۲-۲-۱ حجم نمونه برداری

حجم هوای نمونه برداری شده (V_{sam})، بر اساس اندازه گیری سرعت جریان نمونه قبل و بعد از نمونه برداری مطابق با استاندارد ISO 16200-1 از معادله (۵) محاسبه می شود:

$$V_{sam} = \frac{(q_{start} + q_{end})}{2} t \quad (۵)$$

که در آن:

q_{start} ، سرعت جریان نمونه برداری در ابتدای دوره نمونه برداری (معمولاً بر حسب میلی لیتر بر دقیقه)؛

q_{end} ، سرعت جریان نمونه برداری در پایان دوره نمونه برداری؛

t ، زمان نمونه برداری بر حسب دقیق می باشد.

عدم قطعیت در حجم هوای نمونه برداری در اثر موارد زیر بوجود می آید:

- اندازه گیری های سرعت های جریان پیش و پس از نمونه برداری؛

- اندازه گیری زمان نمونه برداری؛

- تغییرات در سرعت جریان در طی دوره نمونه برداری؛

و توسط معادله (۶) بیان می شود:

$$\frac{u^2(V_{sam})}{V_{sam}^2} = \frac{u^2(q_{start}) + u^2(q_{end})}{(q_{start} + q_{end})^2} + \frac{u_t^2}{t^2} + \frac{u_{var,q}^2}{[(q_{start} + q_{end})/2]^2} \quad (۶)$$

که جمله آخری، سهم عدم قطعیت ناشی از تغییرات سرعت جریان در طی نمونه برداری را نشان می دهد.

۱۳-۲-۲-۲ زمان نمونه برداری

زمان نمونه برداری (t) می تواند در گستره ± 0.5 دقیقه اندازه گیری شود. برای یک زمان نمونه برداری بین ۱۵ دقیقه تا ۴ ساعت، عدم قطعیت نسبی بخاطر اندازه گیری t ، کمتر از ۳ درصد می باشد.

۱۳-۲-۲-۳ تغییرات در سرعت جریان در طی نمونه برداری

سرعت جریان در طی نمونه برداری نامشخص است. عدم قطعیت بخاطر تغییرات در سرعت جریان در طی

نمونه برداری را می توان با فرض یک توزیع یکنواخت بصورت معادله (۷) تخمین زد:

$$u_{var,q}^2 = \frac{(q_{start} - q_{end})^2}{12} \quad (۷)$$

۱۳-۲-۲-۴ تبدیل حجم نمونه در دما و فشار استاندارد

برای تبدیل غلظت ها در STP^1 ، آگاهی از دما و فشار میانگین واقعی در طی نمونه برداری لازم می باشد. عدم

قطعیت ها در مقادیر دما و فشار بکار رفته برای تبدیل می تواند از اندازه گیری های واقعی با در نظر گرفتن عدم

قطعیت در کالیبراسیون حسگرهای دما و فشار بکار رفته مطابق معادله (۸) حاصل شوند:

$$u^2 = u_{cal}^2 + \frac{s_{meas}^2}{n} \quad (۸)$$

که در آن:

1-Standard Temperature and Pressure

u_{cal} عدم قطعیت ناشی از کالیبراسیون حسگر؛
 s_{meas} انحراف استاندارد اندازه‌گیری‌های دما و فشار؛
 n ، تعداد اندازه‌گیری‌های دما و فشار می‌باشند.

کرانه‌های^۱ دما و فشار در طی نمونه‌برداری با فرض اینکه این‌ها بطور یکنواخت توزیع شده‌اند، مشخص می‌باشند.

برای مثال، اگر کرانه‌های دما را بصورت T_{max} و T_{min} مشخص کنیم، عدم قطعیت در T می‌تواند طبق معادله (۹) محاسبه شود:

$$u_T^2 = u_{cal}^2 + \frac{(T_{max}-T_{min})^2}{12} \quad (9)$$

معمولاً، جمله اول در مقایسه با جمله دوم قابل صرف‌نظر است.

۱۳-۲-۲-۵ عدم قطعیت ترکیبی حجم نمونه

سهم‌های عدم قطعیت‌های فوق ترکیب می‌شوند و عدم قطعیت در حجم نمونه تبدیل شده به STP توسط معادله (۱۰) محاسبه می‌شود:

$$\frac{u^2(V_{sam,STP})}{V_{sam,STP}^2} = \frac{u^2(V_{sam})}{V_{sam}^2} + \frac{u^2(T)}{\bar{T}^2} + \frac{u^2(P)}{\bar{P}^2} \quad (10)$$

۱۳-۲-۳ آنالیز

۱۳-۲-۳-۱ جرم نمونه‌برداری شده

جرم ایزوسیانات در نمونه‌های هوا مطابق با معادله (۱۱) بیان می‌شود:

$$m_{sam} = \frac{m_{anal}}{\eta_{CE} \nu_{SV} s_{AS} \eta_{REF} f_{RF}} \quad (11)$$

که در آن:

η_{CE} ، کارایی جمع‌آوری؛

ν_{SV} ، تغییرپذیری نمونه‌برداری؛

s_{AS} ، پایداری آزمون در نمونه؛

η_{RE} ، کارایی واکنش/استخراج؛

f_{RF} ، ضریب پاسخ؛

m_{anal} ، جرم تجزیه‌ای تصحیح نشده ایزوسیانات در نمونه تجزیه‌ای می‌باشد.

۱۳-۲-۳-۲ پایداری آزمون

باید بطور تجربی برای هر آزمایشگاه پایداری آزمون‌ها برای انبارش در شرایط معمول (زمان، دما، محیط) برقرار گردد. آزمون‌ها در سطح ایزوسیانات باید مطابق با غلظت معادل با مقدار حد، انجام شود.

در زمان‌های $t=0$ و $t=t$ ، n نمونه هر کدام باید تحت شرایط تکرارپذیری مورد بررسی قرار گیرند ($n \geq 6$). برای هر دو زمان، نمونه باید بطور تصادفی از یک گروه از نمونه‌های مورد نظر انتخاب شود تا اختلاف غلظت

ممکن سیستماتیک به حداقل برسد. برای آزمون پایداری (ناپایداری)، تست t انجام می‌شود (سطح اطمینان ۹۵ درصد، دو طرفه). عدم قطعیت تعیین پایداری شامل سهم‌های زیر می‌باشد:

- واجذب سطحی (بخش تصادفی از کارایی واجذب)؛

- کالیبراسیون (بخش تصادفی از کالیبراسیون)؛

- دقت تجزیه‌ای؛

- ناهمگن بودن نمونه کلی^۱.

در اینصورت سهم AS قبلا در سهم‌های دیگر وارد شده و نیازی به در نظر گرفتن آن نمی‌باشد.

۱۳-۲-۳ کارایی واکنش/استخراج

کارایی واکنش/استخراج دی ایزوسیانات تولوئن و عدم قطعیت آن معمولا از تکرار در اندازه‌گیری بر روی مواد مرجع تأیید شده^۲ دی ایزوسیانات تولوئن یا محصولات واکنشی آن بدست می‌آید. عدم قطعیت در نتیجه کامل نبودن واکنش/استخراج برای مقدار دی ایزوسیانات تولوئن متناسب با مقدار حدی از سهم‌های زیر محاسبه می‌شود:

-عدم قطعیت در غلظت ماده مرجع تأیید شده؛

-انحراف استاندارد میانگین بازیابی؛

اریبی^۳ بین جرم دی ایزوسیانات تولوئن در ماده مرجع تأیید شده و جرم میانگین دی ایزوسیانات تولوئن توسط معادله (۱۲) تعیین می‌شود:

$$\frac{u_{\eta_{RE}}^2}{\eta_{RE}^2} = \frac{u_{CRM}^2}{m_{CRM}^2} + \frac{s^2(m_{DE})}{m_{DE}^2} + \frac{(m_{DE}-m_{CRM})^2}{m_{CRM}^2} \quad (12)$$

که در آن

m_{CRM} جرم تأیید شده ایزوسیانات تولوئن در ماده مرجع تأیید شده؛

u_{CRM} عدم قطعیت در جرم تأیید شده دی ایزوسیانات تولوئن در ماده مرجع تأیید شده؛

m_{DE} جرم میانگین دی ایزوسیانات تولوئن اندازه‌گیری شده؛

$s(m_{DE})$ انحراف استاندارد از میانگین در نتایج تکرار در اندازه‌گیری می‌باشد.

جمله آخری، بیانگر عدم قطعیت به دلیل اریب قابل توجه بین جرم اندازه‌گیری شده و تأیید شده است و می‌تواند صرف‌نظر شود اگر:

- انحراف آماری در سطح ۹۵ درصد معنادار نباشد؛

- تصحیحی برای اریب اعمال شود.

اگر ماده مرجع تأیید شده در دسترس نباشد، توصیه می‌شود ماده اندازه‌گیری با بالاترین کیفیت موجود استفاده شود.

1- Sample batch

2- Certified Reference Materials (CRMs)

3- Bias

۱۳-۲-۳-۴ ضریب پاسخ

این روش کمی، مقدار دی ایزوسیانات تولوئن را با استفاده از استانداردهای تجزیه‌ای نسبتا خالص که یا در آزمایشگاه توسط واکنش‌گرهای خالص تهیه شده یا بصورت تجاری خریداری گردیده و سپس قبل از آنالیز رقیق شده‌اند، تعیین می‌کند. تغییر ناچیزی بین ضریب‌های پاسخ استانداردها و نمونه‌ها وجود دارد.

۱۳-۲-۳-۵ جرم تجزیه‌ای تصحیح نشده ترکیب

عدم قطعیت در جرم تجزیه‌ای تصحیح نشده ترکیب بصورت زیر تعیین می‌شود:

- عدم قطعیت در غلظت‌های استانداردهای کالیبراسیون بکار رفته؛

- عدم برازش تابع کالیبراسیون؛

- جابجایی پاسخ آشکارساز بین کالیبراسیون‌ها؛

- دقت تجزیه‌ای؛

- انتخاب پذیری سیستم کروماتوگرافی.

۱۳-۲-۳-۶ استانداردهای کالیبراسیون

عدم قطعیت غلظت دی ایزوسیانات تولوئن در استانداردهای کالیبراسیون بکار رفته وابسته به نوع استاندارد کالیبراسیون مورد استفاده بستگی دارد.

برای استانداردهای کالیبراسیون شامل مخلوط استونیتریل و دی متیل سولفوکسید به نسبت حجمی ۹۰ به ۱۰، عدم قطعیت از سهم‌های زیر حاصل می‌شود:

خلوص دی ایزوسیانات تولوئن؛ این معمولا از ویژگی‌های سازنده بصورت یک حداقل خلوص (w_p) شناخته می‌شود، برای مثال w_p برابر ۹۹ درصد کسر جرمی یا $w_p \leq 99$ درصد کسر جرمی. در مورد اول، عدم قطعیت نسبی به دلیل ناخالصی توسط رابطه‌ی $(100-w_p)$ درصد کسر جرمی محاسبه می‌شود. در مورد دوم، عدم قطعیت نسبی را می‌توان با فرض در نظر گرفتن توزیع یکنواخت با استفاده از معادله (۱۳) بیان کرد:

$$u_{pur}^2 = \frac{(100-w_p)^2}{12} \quad (13)$$

به طور مثال عدم قطعیت ترازوی مورد استفاده در توزین ترکیبات و محلول‌ها، عدم قطعیت ایجاد می‌کند.

سهم آخر معمولا برای تفاوت در توزین‌ها بصورت معادله (۱۴) بیان می‌شود:

$$u_{weigh}^2 = 2u_{bal}^2 \quad (14)$$

که در آن:

u_{bal} عدم قطعیت ترازوی بکار رفته شده است.

۱۳-۲-۳-۷ مناسب نبودن عدم برازش منحنی کالیبراسیون

عدم قطعیت به دلیل مناسب نبودن عدم برازش منحنی کالیبراسیون را می‌توان برای غلظت مربوط (متناسب با جرم دی ایزوسیانات تولوئن نمونه در مقدار حدی) از باقیمانده‌های یک تابع کالیبراسیون بدست آمده توسط رگرسیون خطی حداقل مربعات توزین شده در غلظت دی ایزوسیانات تولوئن در استاندارد کالیبراسیون با استفاده از معادله (۱۵) بدست آورد:

$$u_{lof}^2 = \frac{(m_{regr} - m_{std})^2}{m_{std}^2} = W_{res}^2 \quad (15)$$

که در آن:

m_{regr} ، جرم دی ایزوسیانات تولوئن محاسبه شده از معادله رگرسیون در مقدار استاندارد کالیبراسیون متناسب با نزدیکترین جرم دی ایزوسیانات تولوئن موجود در نمونه در مقدار حدی؛
 m_{std} ، جرم دی ایزوسیانات تولوئن موجود در استاندارد کالیبراسیون مربوط به آن؛
 W_{res} ، باقیمانده نسبی برای مقدار غلظتی خاص می باشد.

یادآوری: مناسب نبودن عدم برازش منحنی کالیبراسیون به عدم قطعیت ناشی از ناکامل بودن استخراج یا واکنش مربوط می باشد، اگر کارایی جمله آخر بطور معنادار از ۱ فاصله داشته باشد، در این مورد، صرف نظر از اینکه تصحیح برای ناکامل بودن واکنش / استخراج استفاده شود یا خیر، نیاز نیست عدم قطعیت بخاطر مناسب نبودن عملکرد کالیبراسیون، در تخمین عدم قطعیت محاسبه شود.

۱۳-۲-۳-۸ انحراف در پاسخ آشکارساز

عدم قطعیت بخاطر انحراف پاسخ را می توان از اطلاعات در تفاوت های نسبی در پاسخ های بین کالیبراسیون های بعدی با استفاده از معادله (۱۶) بدست آورد:

$$u_{drift}^2 = \frac{(r_n + r_{n-1})^2}{12[(r_n + r_{n-1})/2]^2} \quad (16)$$

که در آن:

r_n ، پاسخ آشکارساز برای استاندارد کالیبراسیون متناسب به نزدیکترین جرم دی ایزوسیانات تولوئن موجود در نمونه در مقدار حدی می باشد.

۱۳-۲-۳-۹ دقت آنالیز

عدم قطعیت آنالیز توسط کاربر تحت شرایط تکرار استانداردهای کالیبراسیون با ساختار یکسان تعیین می شود؛ حداقل ۶ آنالیز تکراری باید انجام شود. آن گاه عدم قطعیت توسط معادله (۱۷) محاسبه می شود:

$$u_r^2 = \frac{s_{anal}^2}{nr^2} \quad (17)$$

که در آن:

s_{anal} ، انحراف استاندارد تکرار در پاسخها؛

n ، تعداد آنالیزهای تکراری؛

r ، میانگین پاسخها می باشد.

در تخمین عدم قطعیت این سهم، قبلا سهم های کارایی واکنش/استخراج در نظر گرفته شده و نیازی به منظور کردن آن نیست.

۱۳-۲-۳-۱۰ انتخاب پذیری تجزیه ای

سیستم جداسازی بکار رفته (ستون کروماتوگرافی مایع، برنامه گرادیان) باید به منظور به حداقل رساندن عدم قطعیت ناشی از هم شویش مداخله گرهای بالقوه، بهینه شود.

تفکیک R سیستم کروماتوگرافی مایع بکار رفته (که توسط معادله‌ی ۱۸ داده شده است) باید بیشتر از ۱ باشد. در این مورد، بیشینه عدم قطعیت به خاطر هم شویسی ۲٫۵ درصد است. آن‌گاه سهم عدم قطعیت معمول $\pm 0.7\%$ درصد می‌باشد.

$$R = \frac{\Delta t_r}{0.85(b_B + b_I)} \quad (18)$$

که در آن:

Δt_r ، تفاوت در زمان بازداری پیک‌های آزمون و تداخل‌گرها بر حسب ثانیه می‌باشد.
 b ، پهنای پیک در نصف ارتفاع پیک بر حسب ثانیه که زیرنویس B مربوط به پیک‌های آزمون و زیرنویس I مربوط به پیک‌های تداخل‌گر می‌باشد.

۱۳-۲-۳-۱۱ عدم قطعیت ترکیبی در جرم تجزیه‌ای دی ایزوسیانات تولوئن

سهم‌های فوق، بمنظور به دست آوردن عدم قطعیت جرم تجزیه‌ای دی ایزوسیانات تولوئن شامل عدم قطعیت ناشی از بی دقتی بصورت معادله (۱۹) ترکیب می‌شوند:

$$\frac{u^2(m_{anal})}{m_{anal}^2} = \frac{u_{std}^2}{std^2} + u_{lof}^2 + u_{drift}^2 + u_{sel}^2 \quad (19)$$

۱۳-۲-۳-۱۲ عدم قطعیت ترکیبی در جرم نمونه برداری شده دی ایزوسیانات تولوئن

سهم‌های بیان شده در بندهای ۱۳-۲-۳ تا ۱۳-۲-۳-۸ و ۱۳-۲-۳-۱۱ برای ارائه عدم قطعیت جرم دی ایزوسیانات تولوئن در نمونه هوا بصورت معادله (۲۰) ترکیب می‌شوند:

$$\frac{u^2(m_{sam})}{m_{sam}^2} = \frac{u^2(m_{anal})}{m_{anal}^2} + \frac{u_{\eta_{RE}}^2}{\eta_{RE}^2} + \frac{u_{\eta_{RF}}^2}{\eta_{RF}^2} \quad (20)$$

۱۳-۲-۴ جرم ترکیب در نمونه شاهد

جرم دی ایزوسیانات تولوئن در یک نمونه شاهد با آنالیز در شرایط تکرارپذیری یک سری از نمونه‌های شاهد تعیین می‌شود و باید آنالیزها حداقل در ۶ تکرار انجام شوند، سپس عدم قطعیت با استفاده از شیب تابع کالیبراسیون برون یابی شده به مقدار پاسخ شاهد، توسط معادله (۲۱) محاسبه می‌شود:

$$u^2(m_{BL}) = \frac{s_{BL}^2}{na_{BL}} \quad (21)$$

که در آن:

s_{BL} ، انحراف استاندارد نتایج تجزیه‌ای؛

n ، تعداد آنالیزهای تکراری؛

a_{BL} ، شیب عملکرد کالیبراسیون در مقدار پاسخ شاهد می‌باشد.

پاسخ شاهد کمتر از ۳ برابر مقدار نویز آشکارساز در زمان بازداری دی ایزوسیانات تولوئن می‌باشد، سپس مقدار شاهد و عدم قطعیت آن باید از مقدار نویز آشکارساز با استفاده از شیب تابع کالیبراسیون برون یابی شده به پاسخ صفر، با فرض توزیع یکنواخت توسط معادله‌های (۲۲) و (۲۳) محاسبه شود:

$$m_{BL} = \frac{3r_0}{2a_0} \quad (22)$$

$$u^2(m_{BL}) = \frac{9r_0^2}{12} \quad (23)$$

که در آن:

u_0 ، مقدار نویز؛

u_0 ، شیب تابع کالیبراسیون در پاسخ صفر می‌باشد.

۱۳-۲-۵ سهم عدم قطعیت بین آزمایشگاهی

روش‌های شرح داده شده در بالا، محدود کننده نمی‌باشند اما تغییرات ممکن در روش‌های بین آزمایشگاهی را اجازه می‌دهد. سهم‌های عدم قطعیت دیگر می‌تواند با انجام مقایسه‌های بین آزمایشگاهی شامل موارد زیر تعیین شوند:

- روش اندازه‌گیری کامل با در نظر گرفتن نمونه برداری؛

- بخش تجزیه‌ای روش اندازه‌گیری.

مقیاسات بین آزمایشگاهی باید مطابق با استاندارد ملی ایران به شماره ۲-۷۴۴۲ با استفاده از نمونه‌های کاملاً همگن انجام شود تا اطمینان حاصل گردد که سهم عدم قطعیت بین آزمایشگاهی بدلیل ناهمگنی ناچیز است. در عمل، عدم قطعیت به دلیل ناهمگنی کمتر از ۲ درصد، معمولاً کافی می‌باشد.

۱۳-۲-۶ عدم قطعیت ترکیبی

عدم قطعیت ترکیبی مقدار دی‌ایزوسیانات تولوئن در هوای نمونه‌گیری شده با ترکیب سهم‌های داده شده در معادله‌های (۱۰)، (۲۰) و (۲۳) و افزودن عدم قطعیت بین آزمایشگاهی (اگر بطور صحیح بررسی شده باشد) توسط معادله (۲۴) بدست می‌آید:

$$u_c^2(\gamma) = u^2(m_{sam}) + u^2(m_{BL}) + u^2(V_{sam,STP}) + u_{BL}^2 \quad (24)$$

که در آن u_{bl} ، سهم ناشی از عدم قطعیت بین آزمایشگاهی می‌باشد.

۱۳-۲-۷ عدم قطعیت بسط یافته

عدم قطعیت بسط یافته در غلظت دی‌ایزوسیانات تولوئن در نمونه‌های هوا با سطح اطمینان ۹۵ درصد با ضرب کردن $u_c(\gamma)$ در ضریب پوشش ۲ حاصل می‌شود.

۱۳-۲-۸ عدم قطعیت از معیارهای عملکرد

هنگام ترکیب عدم قطعیت‌های بیان شده برای ویژگی‌های عملکردی مطابق بند ۱۳-۲، نتایج مناسبی حاصل می‌شود. عدم قطعیت نسبی ترکیبی حاصل که مطابق با بند ۱۳-۲-۶ محاسبه شده است، $\pm 10\%$ درصد می‌باشد. عدم قطعیت بسط یافته $\pm 20\%$ درصد می‌باشد.

پیوست الف

(اطلاعاتی)

ویژگی‌های عملکردی

جدول الف - ۱ - تخمین عدم قطعیت

| توضیحات | عدم قطعیت (درصد) | سهام عدم قطعیت |
|---|---------------------|--|
| برای نمونه برداری هوای ۱۵ دقیقه ای با سرعت جریان ۱ لیتر بر دقیقه | ۴ | حجم نمونه |
| ویژگی دستگاه کالیبراسیون | ۲ | جریان نمونه - کالیبراسیون |
| تخمینی | ۳ | جریان نمونه - نوسان |
| | ۰٫۲ | زمان نمونه برداری |
| تخمینی | ۱ | آگاهی در مورد دما در طی نمونه برداری |
| تخمینی | ۱ | آگاهی در مورد فشار در طی نمونه برداری |
| | ۴ | جرم نمونه |
| آزمون پایداری انبارش با مرجع OSHA Method 42 | قابل صرف نظر | ناپایداری نمونه در طی انبارش |
| آزمون کارایی واکنش / استخراج با مرجع OSHA Method 42 | ۲ | کارایی واکنش / استخراج |
| تصدیق گذاری استاندارد های کالیبراسیون بطور متناوب در هر توالی آنالیز مورد بررسی قرار می گیرند. | قابل صرف نظر | ضریب پاسخ |
| تخمینی | ۱ | جرم دی ایزوسیانات تولوئن در استانداردهای کالیبراسیون (توزین - رقیق سازی) |
| محاسبه شده در محدوده کالیبراسیون مطابق با مرجع OSHA Method 42 | ۲ | نامناسب بودن کالیبراسیون |
| انحراف دستگاهی ذاتا کم می باشد و با استفاده از مخلوط کردن نمونه ها و تصدیق گذاری استانداردهای کالیبراسیون در هر توالی آنالیز تصحیح می شوند. | قابل صرف نظر | انحراف پاسخ ها بین کالیبراسیون ها |
| مرجع OSHA Method 42 | ۱ | دقت تجزیه ای |
| تخمین: شرایط HPLC توصیه شده، راه حل خوبی را فراهم می کند و مقایسه نتایج فلئورسانس و UV در شناسایی پیک کمک می نماید. | ۳ | انتخاب پذیری |
| تخمین: در هر توالی آنالیز، شاهد ها همراه با نمونه های مرتبط آنالیز می شوند. | ۱ | مقدار شاهد |
| در یک ارزیابی بین آزمایشگاهی از ASTM D5836 (اساس این استاندارد ملی) با ۱۳ آزمایشگاه شرکت کننده، میانگین بازیابی از نمونه های آلوده شده برای ۲، ۴ - و ۲، ۶ - دی ایزوسیانات تولوئن به ترتیب (۵٫۶ ± ۱۰٫۶) و (۵٫۷ ± ۱۰٫۴) درصد بود. دقت درون آزمایشگاهی اندازه گیری شده بعنوان ضریب تکرارپذیری تغییر برای ۲، ۴ - و ۲، ۶ - دی ایزوسیانات تولوئن به ترتیب ۶٫۲ و ۵٫۷ درصد بود. | ۸ | تغییرات بین آزمایشگاهی |

الف - ۲ عدم قطعیت ترکیبی

بر اساس معادله (۲۴) و مقادیر داده شده در الف-۱، عدم قطعیت ترکیبی حدود ۱۰ درصد تخمین زده می‌شود.

الف - ۳ عدم قطعیت گسترش یافته

با استفاده از ضریب پوشش ۲، عدم قطعیت گسترش یافته ۲۰ درصد می‌باشد.