



جمهوری اسلامی ایران  
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۲۰۹۳۶

چاپ اول

۱۳۹۲

INSO

20936

1st.Edition

2016

کیفیت هوای محیط کار - اندازه‌گیری  
ایزوسیانات در هوا با استفاده از دستگاه  
نمونه‌برداری دوفیلتره و آنالیز با  
کروماتوگرافی مایع در فشار بالا

**Workplace air quality — Determination of  
isocyanate in air using a double-filter  
sampling device and analysis by  
highpressure liquid chromatography**

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 پیشنهادهای 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)<sup>۱</sup>، کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)<sup>۲</sup> و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)<sup>۳</sup> است و به عنوان تنها رابط<sup>۴</sup> کمیسیون کدکس غذایی (CAC)<sup>۵</sup> 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. 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 کارگردی 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

« کیفیت هوای محیط کار – اندازه‌گیری ایزوسیانات در هوا با استفاده از دستگاه نمونه‌برداری دوفیلتره و آنالیز با کروماتوگرافی مایع در فشار بالا »

### رئیس:

جعفرزاده حقیقی فرد، نعمت اله  
(دکترای شیمی)

### سمت و/یا نمایندگی

هیأت علمی دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور  
اهواز

### دبیر:

حاتمی، امیر  
(فوق لیسانس شیمی)

مدیرعامل شرکت پرشیا پژوهش شریف

### اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

آتشی، مزگان  
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

پولادزاده، اعظم  
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت پیشگامان

پرهیزگار، مریم  
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس پتروشیمی ماهشهر

چرمزاده، مهرناز  
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

حاتمی، امیر  
(فوق لیسانس شیمی)

مدیر عامل شرکت پرشیا پژوهش

خدابخش نژاد، فرزانه  
(فوق لیسانس مهندسی محیط زیست)

کارشناس گروه ملی صنعتی فولاد ایران

صفدری، فرهاد  
(لیسانس بهداشت محیط)

کارشناس آلودگی هوای معاونت بهداشت

کارشناس

قمی، متینه  
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

گیلاسی، فهیمه  
(لیسانس شیمی)

شرکت خوزستان پژوهش گستر بردیا

مکوندی، علی  
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی  
استان خوزستان

مهرمولایی، فاطمه  
(لیسانس شیمی)

## فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
و	پیش‌گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۲	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصول آزمون
۳	۴ مواد و/یا واکنشگرها
۴	۵ وسایل
۵	۶ نمونه برداری هوا
۷	۷ روش انجام آزمون
۸	۸ فرآوری نمونه
۹	۹ شرایط HPLC
۱۱	۱۰ آنالیز
۱۲	۱۱ مزاحمت
۱۲	۱۲ اندازه‌گیری خصوصیات عملکردی
۲۳	پیوست الف (اطلاعاتی) خصوصیات عملکردی
۲۵	پیوست ب (اطلاعاتی) کروماتوگرام‌های نمونه
۳۳	پیوست پ (اطلاعاتی) کتاب‌نامه

## پیش گفتار

استاندارد " کیفیت هوای محیط کار- اندازه‌گیری ایزوسیانات در هوا با استفاده از دستگاه نمونه‌برداری دوفیلتره و آنالیز با کروماتوگرافی مایع در فشار بالا" که پیش نویس آن در کمیسیون های مربوط توسط شرکت زرگستر روبینا تهیه و تدوین شده است و در بیست و پنجمین اجلاس کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۹۲/۱۲/۶ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدید نظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

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

ISO 17736: 2010, Workplace air quality — Determination of isocyanate in air using a double-filter sampling device and analysis by high pressure liquid chromatography

# کیفیت هوای محیط کار - اندازه‌گیری ایزوسیانات در هوا با استفاده از دستگاه نمونه‌برداری دوفیلتره و آنالیز با کروماتوگرافی مایع در فشار بالا

## ۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روشی برای نمونه‌برداری و آنالیز ایزوسیانات‌های هوا در محیط کار است.

این استاندارد برای ترکیبات آلی حاوی گروه‌های عاملی ایزوسیانات آزاد کاربرد دارد و برای تعیین کمی مونومرها، پلیمرها و موادی که قابل تبدیل به پلیمرها هستند، بخارات و آئروسول‌ها اختصاصی است. نمونه‌برداری اختلافی از هوا با یک دستگاه جداسازی<sup>۱</sup> انجام می‌شود که می‌تواند حالت فیزیکی ایزوسیانات‌های آنالیز شده را به محض یافتن در محل نشان دهد. با این حال، این ظرفیت ممکن است محدودیت‌هایی را برای موقعیت‌های آرایه شده نشان دهد، برای مثال وقتی آئروسول‌های جمع‌آوری شده روی اولین فیلتر حاوی مونومرهای آزادی باشند که به فیلتر دوم مهاجرت کرده و سپس به صورت ایزوسیانات فاز بخار تعیین کمی می‌شوند. اندازه‌گیری مونومرهای آروماتیک شامل تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI)<sup>۲</sup> و ۴،۴-دی‌ایزوسیاناتو دی‌فنیل متان (MDI)<sup>۳</sup> است. مونومرهای آلیفاتیک شامل ایزوفورن دی‌ایزوسیانات (IPDI)<sup>۴</sup>، ۴،۴-متیلن بیس- (سیکلو‌هگزیل ایزوسیانات) (HDMI)<sup>۵</sup> و ۱،۶-هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI)<sup>۶</sup> است.

این استاندارد برای تعیین الیگومرها و موادی که قابل تبدیل به پلیمرهای ایزوسیانات هستند نیز کاربرد دارد. روش دو فیلتره برای تعیین کوتاه مدت (۱۵ دقیقه) در معرض قرارگیری غلظت‌های ایزوسیانات‌های آلی در محیط محل کار، به وسیله پایش شخصی یا پایش در مکان ثابت طراحی شده است. به‌هرحال اگر انتظار می‌رود در معرض قرارگیری فقط به شکل بخار باشد، زمان نمونه‌برداری می‌تواند تا هشت ساعت افزایش یابد. هنگامی که فیلتر پس از نمونه‌برداری سریعاً در محل مشتق‌سازی می‌شود، اتلاف آئروسول ایزوسیانات به دلیل واکنش آن با مواد شیمیایی دیگر به‌جز برای سیستم‌های ایزوسیانات با واکنش بسیار سریع مانند افشانه کف MDI در کاربردهای پلی اورتان قابل صرف‌نظر کردن است.

این استاندارد برای اندازه‌گیری ایزوسیانات‌های آلی هوا در گستره غلظتی معادل NCO از  $0.1 \mu\text{g}$  تا  $21 \mu\text{g}$  در هر نمونه متناظر با تقریباً  $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$  تا  $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$  برای یک نمونه با حجم ۱۵ l کاربرد دارد. این گستره حدود هشت برابر مقدار حد آستانه (TLV)<sup>۷</sup> در حال حاضر تثبیت شده ۵ ppb را برای مونومرها در بر می‌گیرد که توسط تعداد زیادی از مراجع ملی تنظیم شده است.

- 
- 1- Segrating device
  - 2- Toluene diisocyanate
  - 3- 4,4'-diisocyanato-diphenylmethane
  - 4- Isophorone diisocyanate
  - 5- 4,4'-methylene bis-(cyclohexyl isocyanate)
  - 6- 1,6-hexamethylene diisocyanate
  - 7- Threshold limit value

## ۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه ها و تجدید نظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدید نظر و اصلاحیه های بعدی آن ها مورد نظر است. استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۲-۷۴۴۲، درستی (صحت و دقت) روش ها و نتایج اندازه گیری - قسمت دوم: روش پایه برای تعیین تکرارپذیری و تجدیدپذیری

2-2 EN 1232, Workplace atmospheres — Pumps for personal sampling of chemical agents - Requirements and test methods

## ۳ اصول آزمون

یک حجم اندازه گیری شده از هوا از میان یک دستگاه نمونه برداری دوفیلتره کشیده می شود، که در آن فیلتر اول ساخته شده از پلی تترا فلورو اتیلن (PTFE)<sup>۱</sup> آئروسول ها را جمع آوری می کند و سپس بخار ایزوسیانات روی یک فیلتر فیبر شیشه ای (GF)<sup>۲</sup> اشباع شده با ۹- (متیل آمینومتیل) آنتراسن (MAMA)<sup>۳</sup> جذب می شود. ایزوسیانات موجود به صورت آئروسول روی یک فیلتر PTFE جمع آوری شده و فوراً پس از نمونه برداری در یک محلول ۵ml از ۱- (۲- متوکسی فنیل) پایپرازین (MP)<sup>۴</sup> با غلظت ۰.۱ mg/ml در تولوئن مشتق سازی می شود. هر دو محلول مشتقات اوره مونومر و الیگومر ایزوسیانات با استفاده از کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC)<sup>۵</sup> فاز معکوس جدا می شوند. مونومرهای بخار به وسیله HPLC با استفاده از آشکارساز فلئوئورسانس (FL)<sup>۶</sup> و فرابنفش (UV)<sup>۷</sup>، آنالیز می شوند. آشکارسازی فلئوئورسانس زمانی استفاده می شود که غلظت ها کمتر از ۲۵٪ TLV باشند. آئروسول های مونومری و اولیگومری به وسیله HPLC با یک آشکارساز UV برای تعیین کمی و یک آشکارساز آرایه دیودی (DAD)<sup>۸</sup> برای شناسایی، آنالیز می شوند. تعیین کمی آئروسول های مونومری در مقایسه با استاندارد مونومر ایزوسیانات مربوطه انجام می شود. غلظت کل ایزوسیانات در هوا از مجموع تمام پیک های مشتقات ایزوسیانات به صورت تابع NCO محاسبه می شود. در بعضی موارد یک نمونه توده برای کالیبراسیون استفاده می شود و نتایج به صورت جرم پایه در حجم گزارش می شود.

- 1- Polytetrafluoroethylene
- 2- Glass fiber
- 3- 9-(methylaminomethyl)anthracene
- 4- 1-(2-methoxyphenyl)piperazine
- 5- High performance liquid chromatography
- 6- Ultraviolet
- 7- Fluorescence
- 8- Diode array detector



حدهای آشکارسازی تعیین کمی برای ایزوسیانات به صورت ۱۰s تعریف می‌شود که در آن s، انحراف استاندارد به دست آمده از ۱۰ اندازه‌گیری انجام شده بر روی محلول استاندارد است که غلظت آن نزدیک به حد آشکارسازی مورد انتظار است و به ترتیب تقریباً ۰/۰۲۶µg در هر نمونه و ۰/۰۲۹µg در هر نمونه و ۰/۰۳۶ µg در هر نمونه برای HDI، TDI و MDI فاز بخار تخمین زده شده است. حد آشکارسازی تعیین کمی برای فاز آئروسول HDI، TDI و MDI برابر با ۰/۰۳۱µg در هر نمونه است.

یادآوری- محاسبه ایزوسیانات‌های الیگومری با این استاندارد به صورت معادل عامل NCO کل بیان می‌شود که از ضریب پاسخ مونومر متناظر برای محاسبه الیگومر استفاده می‌شود.

#### ۴ مواد و/یا واکنشگرها

به جز موارد مشخص شده در این استاندارد در کل آزمون باید از واکنشگرهای با درجه خلوص تجزیه‌ای مشخص و آب مقطر یا یون‌زدایی شده یا آب با خلوص معادل استفاده کنید.

۴-۱ آب، با درجه خلوص HPLC یا معادل آن

۴-۲ ۱-۲- متوکسی فنیل) پایپرازین (MP)، با کسر جرمی بیش‌تر از ۹۸٪

۴-۳ ۳-۹- متیل آمینومتیل) آنتراسین (MAMA)، با کسر جرمی بیش‌تر از ۹۹٪

۴-۴ استیک اسید، گلاسیال، با درجه خلوص HPLC

۴-۵ استیک انیدرید، ACS تایید شده

۴-۶ تری‌اتیل‌آمین، با کسر جرمی بیش‌تر از ۹۸٪ عیارسنجی شده با GC

۴-۷ فسفریک اسید، ACS تایید شده

۴-۸ حلال‌های واکنشگر، عموماً توصیه می‌شود تولوئن، دی‌متیل‌فرامید و استونیتریل با درجه HPLC باشد. آن‌ها باید عاری از ترکیباتی باشند که همراه با ماده موردنظر شویس می‌شوند. برای جلوگیری از هرگونه تداخل ناشی از حلال، کنترل کیفیت را بر روی هر بهر مختلف حلال انجام دهید.

#### ۴-۹ محلول بافر و فاز متحرک HPLC

۴-۹-۱ بافر تری‌اتیل‌آمین (آنالیز بخار)، ۳۰ ml تری‌اتیل‌آمین (بند ۴-۶) را در یک بالن حجم‌سنجی ۱ l در آب رقیق کنید و به حجم برسانید. pH این محلول را با فسفریک اسید (بند ۴-۷) بر روی ۳ تنظیم کنید. محلول را با یک فیلتر ۰/۲۲ µm تحت خلا فیلتر کنید.

۴-۹-۲ بافر سدیم استات (آنالیز آئروسول)، تقریباً ۱۲/۵ g از سدیم‌استات را در ۱ l آب با درجه خلوص HPLC (بند ۴-۱) توزین کنید. pH این محلول را توسط استیک اسید گلاسیال (بند ۴-۴) بر روی ۶ تنظیم کنید. محلول حاصل را با یک فیلتر ۰/۲۲ µm تحت خلا فیلتر کنید.

۳-۹-۴ فاز متحرک (آنالیز بخار)، یک مخلوط حلال از استونیتریل (بند ۴-۸) و بافر تری‌اتیل‌آمین (بند ۴-۹-۱). بخش مناسب از هر حلال به ایزوسیانات آنالیز شده بستگی دارد (جدول ۱ را ببینید).

۴-۹-۴ فاز متحرک (آنالیز آئروسول)، یک مخلوط حلال از استونیتریل (بند ۴-۸) و بافر سدیم استات (بند ۴-۹-۲). بخش مناسب هر حلال به ایزوسیانات آنالیز شده بستگی دارد (جدول ۲ را ببینید).

#### ۴-۱۰-۴ محلول‌های واکنشگر

۱-۱۰-۴ محلول واجدبی (آنالیز بخار)، یک مخلوط حلال متشکل از ۶۷٪ کسر حجمی دی‌متیل‌فرمامید (بند ۴-۸) و ۳۳٪ کسر حجمی فاز متحرک

۲-۱۰-۴ محلول مشتق سازی (آنالیز آئروسول)، ۱۰ mg از MP (بند ۴-۲) را توزین کرده و به یک بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ ml منتقل کنید. آن را حل کرده و با تولوئن (بند ۴-۸) به حجم برسانید. غلظت نهایی این محلول MP معادل با ۰/۱ mg/ml می‌باشد.

### ۵ وسایل

۱-۵ سیستم نمونه‌برداری، از یک کاست ۳۷ mm سه قطعه‌ای با رویه بسته استفاده می‌شود. مجموعه نمونه‌برداری<sup>۱</sup> شامل یک فیلتر PTFE با تخلخل ۵ μm می‌باشد که به دنبال آن یک فیلتر فیبر شیشه‌ای ۳۷ mm عاری از چسب می‌باشد که با MAMA (بند ۴-۳) اشباع شده و به وسیله یک پد<sup>۲</sup> کمکی سلولز حمایت می‌شود (شکل ۱ را ببینید).

این مجموعه نمونه‌برداری به‌طور تجاری به‌صورت ISO-CHEK در دسترس است.

یادآوری- (نام تجاری یک محصول خریداری شده توسط SKC است. این اطلاعات برای راحتی کاربران این استاندارد است و تاییدی توسط ISO محصول ذکر شده نیست. محصولات مشابه ممکن است در صورت نشان دادن نتایج یکسان استفاده شوند.)

۲-۵ پمپ نمونه‌برداری، این پمپ باید الزامات استاندارد EN1232 یا معادل آن را برآورده کند.

هم‌چنین توصیه می‌شود پمپ در انطباق با مقررات ایمنی محلی باشد.

۳-۵ لوله‌گذاری، از جنس پلاستیک، لاستیک یا ماده مناسب دیگر با طول حدود ۹۰۰ mm و قطر مناسب باشد تا از مقاوم بودن هر دو پمپ (بند ۵-۲) و کاست نمونه‌برداری دو فیلتره (بند ۵-۱) در برابر نشتی اطمینان حاصل شود. گیره‌ها باید جهت نگه‌داشتن کاست و اتصال دادن لوله به یقه کارگر، در حوالی ۳۰۰ mm ناحیه تنفسی فراهم شوند.

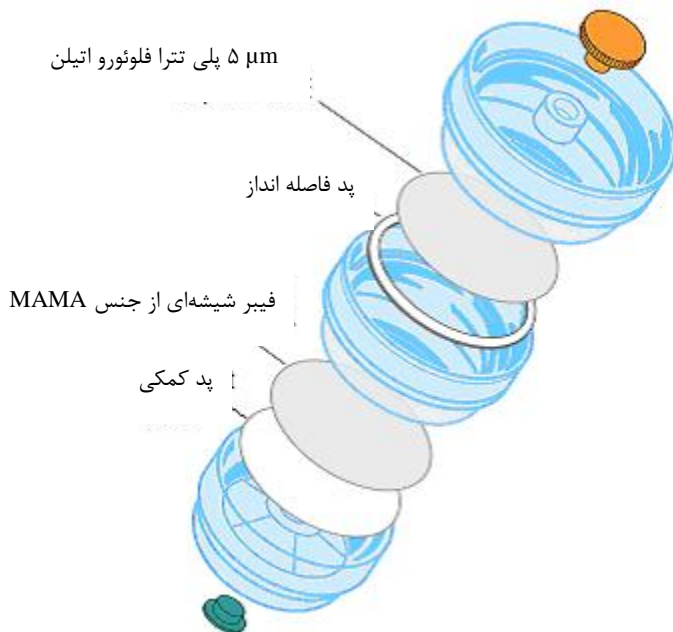
۴-۵ جریان‌سنج، قابل حمل، قادر به اندازه‌گیری نرخ جریان مناسب در حدود ۵٪ ± و کالیبره شده در مقابل یک استاندارد اولیه.

---

1-Sampling train

2-Pad

۵-۵ ظرف شیشه‌ای، شامل یک ظرف شیشه‌ای ۳۰ ml مجهز به درپوش مارپیچی با آستری از جنس PTFE، با قابلیت دریافت فیلترهای ۳۷ mm.



شکل ۱- کاست سه قطعه‌ای ۳۷ mm

۶-۵ سیستم کروماتوگرافی مایع، یک HPLC متصل به آشکارسازهای UV و FL مورد نیاز است. توصیه می‌شود در مواقعی که کم‌تر از  $0.180 \mu\text{g}$  در هر نمونه از ایزوسیانات است، از آشکارساز FL برای تعیین مقدار بخارات مونومری استفاده شود. آشکارساز آرایه دیودی (DAD) نیز جهت تایید شناسایی مناسب است.

۷-۵ نمونه بردار خودکار، به صورت تجاری مجهز به یک لوپ نمونه برداری در گستره  $10 \mu\text{l}$  تا  $100 \mu\text{l}$  موجود است.

۸-۵ ستون HPLC، از جنس فولاد زنگ‌نزن، نوع C-18، با قابلیت جداسازی مشتقات مورد نظر آورده.

## ۶ نمونه برداری هوا

### ۱-۶ کالیبراسیون سیستم نمونه برداری

سیستم نمونه برداری (بند ۱-۵) را با یک دستگاه نمونه بردار نماینده، که به صورت در خط<sup>۱</sup> نصب شده، با استفاده از یک کالیبره سنج خارجی مناسب کالیبره کنید. توصیه می‌شود یک انتهای جریان سنج کالیبره شده (بند ۴-۵) جهت اطمینان از عملیات صحیح، در فشار جو باشد.

## ۲-۶ آماده‌سازی وسایل نمونه‌برداری

بهتر است یک ظرف شیشه‌ای (بند ۵-۵) حاوی ۵ ml محلول مشتق‌سازی‌شده MP (بند ۴-۲-۱۰) قبل از نمونه‌برداری در آزمایشگاه آماده شود. توصیه می‌شود برای هر نمونه مورد استفاده، یک ظرف آماده کنید.

## ۳-۶ آماده‌سازی فیلتر اشباع شده با MAMA

حدوداً ۱۰۰ فیلتر GF را در یک بشر حاوی ۲۵ mg MAMA (بند ۴-۳) که در ۲۵۰ ml تولوئن (بند ۴-۸) برای یک دوره زمانی ۳۰ دقیقه حل شده، قرار دهید. فیلترها را با استفاده از قیچی از بشر جدا کرده و به‌منظور خشک کردن، آن‌ها را بر روی یک ورقه آلومینیومی، در محلی دور از نور به مدت ۱۲ ساعت انتقال دهید. حجم محلول جذب شده با یک فیلتر، ۵۰۰  $\mu\text{l}$  ارزیابی می‌شود که برابر با جرم تقریباً ۵۰  $\mu\text{g}$  از MAMA بر روی هر فیلتر می‌باشد. این مقدار متناظر با تقریباً ۰/۱۱  $\mu\text{mol}$  است و ۳۶ برابر مقداری است که قبل از این که واکنش‌گر در غلظت ۵ ppb نمونه‌برداری شده با سرعت ۱ l/min به مدت ۱۵ دقیقه خارج شود (واکنش دهد)، در حین نمونه‌برداری موردنیاز است.

## ۴-۶ جمع‌آوری نمونه‌ها

حجم نمونه‌برداری پیشنهاد شده برای سیستم نمونه‌برداری دو فیلتره (بند ۵-۱) ۱۵ l (۱ l/min) برای دوره زمانی ۱۵ دقیقه‌ای می‌باشد. این حجم نمونه‌برداری جهت در معرض قرارگیری کوتاه مدت و برای مخلوط‌هایی از ذرات هوا برد و بخار استفاده می‌شود. اگر همه در معرض قرارگیری مورد انتظار به شکل بخار باشد، زمان نمونه‌برداری می‌تواند تا ۸ ساعت افزایش یابد.

مطابق استاندارد EN 1232، نرخ جریان پمپ (بند ۵-۲) را بر روی تقریباً ۱ l/min تنظیم کنید. برای جبران هرگونه افت فشار مربوط به کاست، اطمینان حاصل کنید که نرخ جریان با دستگاه نمونه‌برداری در محل تنظیم شده است. پمپ را خاموش کرده و از یک نمونه‌بردار جدید استفاده کنید. مشخصات نمونه و تمام داده‌های نمونه‌برداری مرتبط را ثبت کنید.

**یادآوری-** یک دستگاه نمونه‌برداری را به‌عنوان کالیبره‌کننده جهت کالیبراسیون بعدی پمپ نگه‌دارید.

نمونه‌بردار را به یقه کارگر وصل کنید و نمونه را تا جایی که ممکن است نزدیک ناحیه تنفسی قرار دهید. پمپ نمونه‌برداری را در یک جیب مناسب قرار دهید (مطمین شوید که خروجی پمپ محدود نشده است) یا به یک کمربند که دور کمر بسته شده ثابت کنید. پمپ را روشن کنید و زمان شروع دوره نمونه‌برداری را یادداشت نمایید. در پایان دوره نمونه‌برداری قبل از جدا کردن کاست، نرخ جریان را بررسی کرده و یادداشت نمایید. نرخ جریان پمپ بهتر است در حدود  $\pm 5\%$  تغییرات مقدار اسمی باشد. اگر بزرگ‌تر باشد نمونه را دور بریزید.

نرخ جریان میانگین را برحسب لیتر در دقیقه، با میانگین‌گیری از اندازه‌گیری‌های نرخ جریان در حین دوره نمونه‌برداری محاسبه کرده و حجم هوای نمونه‌برداری شده را با ضرب کردن نرخ جریان میانگین در زمان نمونه‌برداری، در دقیقه محاسبه کنید. به محض این که دوره نمونه‌برداری تمام شد بلافاصله فیلتر PTFE را با استفاده از قیچی از دستگاه نمونه‌برداری جدا کنید و فیلتر را درون ظرف شیشه‌ای (بند ۵-۵) حاوی ۵ mL

محلول مشتق‌سازی شده از MP (بند ۴-۱۰-۲) قرار دهید. مراقب باشید که از تماس با فیلتر GF هنگام برداشتن فیلتر PTFE از وسیله نمونه‌برداری جلوگیری شود. ظرف را با عدد شناسایی نمونه‌بردار مربوطه مشخص کنید. اتلاف آئروسول ایزوسیانات به جز برای سیستم‌های ایزوسیانات با واکنش بسیار سریع مانند افشانه کف MDI در کارگردهای پلی اورتان، به دلیل واکنش آن‌ها با مواد شیمیایی دیگر قابل صرف‌نظر کردن است.

## ۵-۶ شاهد‌ها

توصیه می‌شود که شاهد‌های میدانی با استفاده از کاست‌هایی مانند آنچه در نمونه‌برداری استفاده شد تهیه شده و در معرض روش کار راه اندازی مشابه با نمونه‌ها، به جز از نظر دوره واقعی نمونه‌برداری قرار بگیرند. به صورت شاهد‌های در محل به آن‌ها برچسب بزنید. یک شاهد برای هر ۱۰ نمونه یا هنگام تغییر دسته نمونه‌بردار تهیه کنید.

## ۷ روش انجام آزمون

### ۱-۷ احتیاطات ایمنی

به منظور محافظت چشم‌ها و دست‌ها از حلال‌ها و واکنشگرهای مضر و برای کاهش احتمال آلودگی، در طول آنالیز عینک‌ها و دستکش‌های یک‌بار مصرف مناسب بپوشید.

### ۲-۷ استاندارد کالیبراسیون

#### ۱-۲-۷ آماده‌سازی مشتقات مونومر

دی‌ایزوسیانات مناسب را به محلول MAMA با نسبت ۱ mmol دی‌ایزوسیانات به علاوه ۲ mmol MAMA یا ۱ mmol مونوایزوسیانات به علاوه ۱ mmol MAMA به آهستگی اضافه کنید؛ ممکن است مقدار اضافی کمی از MAMA موردنیاز باشد. ممکن است انتخاب حلال از یک ایزوسیانات به دیگری متفاوت باشد. معمولاً دی‌کلرومتان مناسب است، اما بعضی از واکنش‌ها، عملکرد بهتری با استفاده از دی‌اتیل اتر نشان داده شده است. بیشتر واکنش‌ها گرمازا هستند و بنابراین ممکن است استفاده از یک حمام یخ برای خنک کردن مخلوط حاصل مورد نیاز باشد.

جمع‌آوری رسوب اوره کریستالی سفید با استفاده از فیلتر کاغذی (مثل واتمن شماره ۴۲) انجام می‌شود. به منظور حذف مقدار اضافی MAMA، رسوب حاصل با تولوئن (بند ۴-۸) شسته می‌شود. مشتقات اوره به مقدار کمی در تولوئن محلول هستند. در صورت لزوم، انجام خالص‌سازی رسوب با انحلال در متانول گرم و سپس استفاده از حمام یخ برای خنک کردن محلول برای رسوب‌گذاری مجدد جامد، فیلتر کردن و خشک کردن مشتقات اوره خالص، مجاز است. خلوص مشتقات به وسیله نقطه ذوب و آنالیز HPLC تعیین می‌شود.

#### ۲-۲-۷ آماده‌سازی محلول‌های استاندارد از مشتقات اوره-مونومر ایزوسیانات (MAMA)

حدود ۲۵ mg از مشتق اوره را در یک بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ ml به دقت توزین کرده و تا خط نشانه با دی‌متیل فرمامید (بند ۴-۸) رقیق کنید. بخش‌هایی از این محلول را برداشته و به صورت حجم‌سنجی با محلول واجدبی

رقیق کنید تا مجموعه‌ای از محلول‌های استاندارد کاری نسبت به غلظت NCO در محدوده  $0.1 \mu\text{g/ml}$  تا  $2.1 \mu\text{g/ml}$  ایجاد شود. در صورتی که محدوده غلظتی نمونه‌ها از محدوده غلظتی استانداردها بیش‌تر شود، محلول‌های استاندارد بیشتری آماده کنید.

غلظت ایزوسیانات در استاندارد،  $\rho_{NCO, std}$ ، بر حسب میکروگرم بر میلی‌لیتر، با استفاده از رابطه ۱ ارایه می‌شود:

$$\rho_{NCO, std} = \frac{\rho_{ud, std} M_{NCO} N}{M_{ud}} \quad (1)$$

که در آن:

$\rho_{ud, std}$  غلظت مشتق اوره در استاندارد، بر حسب میکروگرم بر میلی‌لیتر؛

$M_{NCO}$  جرم مولکولی نسبی NCO؛

$N$  تعداد گروه‌های (عامل‌ها) ایزوسیانات در هر مولکول؛

$M_{ud}$  جرم مولکولی نسبی مشتق اوره است.

### ۷-۲-۳ پایداری اوره-ایزوسیانات‌ها در محلول‌ها

محلول‌های ذخیره مشتقات اوره-مونومر ایزوسیانات در صورت نگهداری در یخچال، در یک دوره زمانی یک‌ساله پایدار می‌مانند. محلول‌های کاری اوره-مونومر ایزوسیانات به مدت بیش‌از ۹۰ روز پایدار می‌مانند.

### ۷-۲-۴ آماده‌سازی محلول استاندارد برای آنالیز ایزوسیانات‌های آئروسول

برای هر ایزوسیانات مورد آنالیز، یک محلول ذخیره از ایزوسیانات مونومری با استفاده از حجم معلومی از تولوئن (بند ۴-۸) به‌منظور دستیابی به غلظت تقریبی  $10 \text{ mg/l}$  تهیه کنید. استانداردهای کاری با رقیق‌سازی بیش‌تر با تولوئن برای تولید یک محدوده کاری از  $0.1 \mu\text{g/ml}$  تا  $1.0 \mu\text{g/ml}$  ایجاد می‌شوند. هنگامی که در یخچال نگهداری شود، محلول‌های ذخیره برای چند ماه پایدار می‌مانند. باین‌حال، توصیه می‌شود محلول استاندارد کاری به‌صورت هفتگی تهیه شود.

## ۸ فرآوری نمونه

### ۸-۱ آنالیز بخار

توصیه می‌شود نمونه‌ها، کنترل‌های کیفی، و شاهد‌ها با روشی مشابه دریافت شوند. فیلتر GF را از جعبه خارج کرده و در ظرف شیشه‌ای  $30 \text{ ml}$  (بند ۵-۵) قرار دهید.  $2 \text{ ml}$  از محلول واجدبی (بند ۴-۱۰-۱ را ببینید) به ظرف (بند ۵-۵) اضافه کنید. ظرف را بسته و به مدت  $30 \text{ min}$  در یک تکان‌دهنده پیستونی<sup>۱</sup> تکان دهید. محلول را در یک ویال نمونه‌بردار خودکار (بند ۵-۷) با استفاده از فیلتر سرنگی  $0.22 \mu\text{m}$  فیلتر کنید. با استفاده از شرایط بخار HPLC بیان شده در بند ۹-۲، آنالیز کنید.

## ۲-۸ آنالیز آتروسول

توصیه می‌شود نمونه‌ها، کنترل‌های کیفی و شاهد‌ها با روشی مشابه دریافت شوند. محلول را از ظرف نمونه‌برداری (بند ۶-۲ را ببینید) به یک ویال تبخیر منتقل کنید. ظرف نمونه‌برداری را شسته و سه بار با ۱ ml تولوئن (بند ۴-۸) فیلتر کنید. برای محلول استاندارد، ۵ ml محلول مشتق‌سازی MP (بند ۴-۱۰-۲) را در یک ویال تبخیر قرار دهید. ۱ ml محلول استاندارد کاری (بند ۷-۲-۴) را به ویال اضافه کرده و به آرامی مخلوط کنید تا اوره-مونومر تولید شود. نمونه‌ها، شاهد‌ها و استاندارد سپس به صورت زیر فراوری می‌شوند. تمامی ویال‌ها را در یک تبخیرکننده خلا از قبل حرارت داده شده تا دمای ۵۰°C قرار داده و تا خشک شدن تبخیر کنید. اجازه دهید ویال‌ها تا دمای محیط خنک شوند. باقی‌مانده را در ۱ ml استیک انیدرید (بند ۴-۵) ۰.۵٪ کسر حجمی در استونیتریل (۴-۸) حل کنید. محلول را در یک ویال نمونه‌بردار خودکار (بند ۵-۷)، با استفاده از یک فیلتر سرنگی ۰.۲۲ μm فیلتر کنید. با استفاده از شرایط HPLC بیان شده در بند ۹-۳ برای الیگومرهای NCO آنالیز کنید.

## ۹ شرایط HPLC

### ۱-۹ کلیات

استفاده از انواعی از شرایط کروماتوگرافی برای آنالیز ایزوسیانات‌های آلی در محلول مجاز است. انتخاب به میزان زیادی به ماهیت ترکیبات مزاحمی که ممکن است آنالیز کروماتوگرافی را تحت تاثیر قرار دهند، بستگی دارد.

### ۲-۹ شرایط HPLC-ایزوسیانات‌های بخار

شرایط معمول برای آنالیز ایزوسیانات‌های بخار عبارتند از:

نوع ستون :	فاز ساکن C-18 (اکتادسیل سیلیکا- ODS <sup>۱</sup> مانند ODS-1)، ۳ μm، ۳۱۲ mm × ۱۵۰ mm
دمای ستون :	محیط
نرخ جریان :	۰.۶ ml/min
حجم تزریق :	۱۵ μl
آشکارساز UV :	۲۵۴ nm
آشکارساز فلوروسانس	
نشر :	۴۱۲ nm
برانگیختگی :	۲۵۴ nm

یادآوری-گرم‌خانه ستون را می‌توان به منظور دستیابی به زمان‌های بازداری پایدارتر، از طریق پایدار کردن دمای ستون به کار برد. فاز متحرک و زمان‌های بازداری مورد انتظار برای ایزوسیانات‌های مونومری رایج‌تر، در جدول ۱ ارایه شده است.

جدول ۱- فاز متحرک و زمان بازداری مورد انتظار برای ایزوسیانات‌های مونومری رایج‌تر

ایزوسیانات						روش
HMDI	IPDI <sup>a</sup>	2,6-TDI	2,4-TDI	MDI	HDI	
۲۰+۸۰	۲۵+۷۵	۶۵+۳۵	۳۰+۶۵	۳۰+۷۰	۲۵+۷۵	فاز متحرک (بند ۴-۹-۳) بافر تری‌تیل آمین (بند ۴-۹-۱) + استونیتریل (بند ۴-۸)
۱۲/۲ <sup>b</sup>	۶/۷	۹/۰	۶/۸	۶/۰	۴/۶	زمان بازداری مورد انتظار، بر حسب دقیقه
<sup>a</sup> یک ایزومر برای IPDI اعتبارسنجی شد. <sup>b</sup> زمان بازداری ایزومر HMDI اصلی						

### ۳-۹ شرایط HPLC- ایزوسیانات‌های آئروسول

شرایط معمول برای آنالیز ایزوسیانات‌های آئروسول عبارتند از:

آشکارساز فلوئورسانس: ODS-1، فاز ساکن C18، ۳ μm، ۱۵۰ mm × ۳/۲۰ mm (HDI، TDI، IPDI و HMDI)

ODS-2، فاز ساکن C18، ۳ μm، ۱۵۰ mm × ۳/۲۰ mm (MDI)

دمای ستون: محیط

نرخ جریان: ۰/۶ ml/min

حجم تزریق: ۳۰ μl تا ۴۰ μl

آشکارساز UV: ۲۴۲ nm

فاز متحرک و زمان‌های بازداری برای ایزوسیانات‌های مونومری و الیگومری رایج‌تر در جدول ۲ آرایه شده است.

جدول ۲- فاز متحرک و زمان بازداری مورد انتظار برای ایزوسیانات‌های مونومری رایج‌تر

ایزوسیانات							روش
IPDI	2,6-TDI	2,4-TDI	الیگومرهای MDI	MDI	الیگومرهای HDI	HDI	
۶۰+۴۰	۵۰+۵۰	۵۰+۵۰	۶۰+۴۰	۶۰+۴۰	۵۵+۴۵	۵۵+۴۵	فاز متحرک (بند ۴-۹-۳) بافر سدیم استات (بند ۴-۹-۱) + استونیتریل (بند ۴-۸)
۴/۷	۶/۰	۶/۵	۷ تا ۴۵	۴/۷	۳۵ تا ۶	۵/۷	زمان بازداری مورد انتظار، بر حسب دقیقه



## ۱۰ آنالیز

### ۱-۱۰ منحنی کالیبراسیون

برای هر مرحله از آنالیز، یک منحنی کالیبراسیون به وسیله تزریق حداقل سه محلول استاندارد کاری به گونه‌ای که در بند ۷-۲ آماده و در بند ۸ فرآوری شده، تهیه کنید. علامتی از مشتق آورده-مونومر ایزوسیانات موردنظر در برابر غلظت معادل NCO رسم می‌شود. توصیه می‌شود ضریب همبستگی برابر با ۰/۹۹ یا بزرگتر باشد. به ازای هر ۱۰ تزریق، یک استاندارد کاری به منظور تصدیق پایداری پاسخ آشکارسازها در سرتاسر مرحله، تزریق می‌شود. اگرچه در روش بیان نشده، اما استفاده از یک استاندارد داخلی به منظور بهبود عملکرد روش محتمل است. استاندارد داخلی می‌تواند مواردی مثل تنوع در حجم تزریق و انحراف<sup>۱</sup> زمان بازداری را شناسایی و تصحیح کند. مطمئن شوید که استانداردهای داخلی ذاتا در نمونه حضور ندارند و در ناحیه‌هایی از کروماتوگرام شویش می‌شوند که آنالیت‌ها شویش نمی‌شوند.

### ۱۰-۲ کنترل کیفیت

#### ۱۰-۲-۱ ایزوسیانات‌های بخار

برای آشکارساز UV، یک فیلتر GF اشباع شده با  $15 \mu\text{l}$  از محلول ذخیره آماده شده در بند ۷-۲-۲ را اسپایک کنید. فیلتر GF را به یک ظرف شیشه‌ای (بند ۵-۵) منتقل کنید؛ اجازه دهید با درپوش خشک شود و مانند نمونه فرآوری کنید (بند ۸-۱ رابینید). برای آشکارساز فلئوئورسانس، به همان روش مشابه اقدام کنید، غیر از اینکه محلول ذخیره به نسبت ۱ به ۱۰ (۱ ← ۱۰) با محلول واجذبی رقیق شود (بند ۴-۱۰-۱).

#### ۱۰-۲-۲ ایزوسیانات‌های آئروسل

یک نمونه کنترل کیفیت را با تکرار روش کار بیان شده در بند ۷-۲-۴ با استفاده از یک ایزوسیانات مونومری از یک شماره بهر متفاوت آماده کنید. توصیه می‌شود غلظت نمونه کنترل کیفیت، نقطه میانی محدوده کاری باشد.

### ۱۰-۳ اندازه‌گیری کمی نمونه

#### ۱۰-۳-۱ محاسبه ایزوسیانات بخار

غلظت ایزوسیانات نهایی در هوا،  $\rho_{V,air}$ ، بر حسب میکروگرم بر متر مکعب، با استفاده از رابطه ۲ تعیین می‌شود:

$$\rho_{V,air} = \frac{m_{mono}}{V} \quad (2)$$

که در آن:

$m_{mono}$  جرم مونومر ایزوسیانات موجود در محصول استخراج بدست آمده از منحنی کالیبراسیون، بر حسب گرم؛  
 $V$  حجم هوای نمونه، بر حسب متر مکعب است.

### ۱۰-۳-۲ محاسبه ایزوسیانات‌های آئروسول

غلظت برای ایزوسیانات‌های آئروسول با استفاده از منحنی کالیبراسیون به‌دست آمده از مشتق اوهره- مونومر (بند ۷-۲-۴ رابینید) محاسبه می‌شود و بر حسب جرم معادل ایزوسیانات مونومری در واحد حجم بیان می‌شود. کل غلظت NCO در معادل مونومر، با جمع کردن علامت‌های حاصل از تمامی پیک‌های الیگومری روی کروماتوگرام و وارد کردن آن به رابطه منحنی کالیبراسیون (بند ۷-۲-۲ را ببینید) به‌دست می‌آید. طیف آشکارساز آرایه دیودی، شناسایی و تصدیق از پیک شویش شده آرایه می‌کند تا به‌عنوان یک الیگومر ایزوسیانات مرتبط در نظر گرفته شود. به‌منظور درست‌یابی به جرم نهایی، بر حسب میکروگرم‌های معادل NCO، یک رابطه دربرگیرنده جرم مولی عامل NCO (۴۲ g/mol)، تعداد گروه‌های NCO در مونومر (معمولاً دو عدد) و جرم مولی ایزوسیانات درگیر شده در آنالیز (مثل TDI، با جرم مولی ۱۷۴ g/mol) استفاده می‌شود. غلظت نهایی ایزوسیانات آئروسول در هوا،  $\rho_{a,air}$ ، بر حسب میکروگرم معادل NCO بر متر مکعب، با استفاده از رابطه ۳ و ۴ تعیین می‌شود:

$$m_{NCO} = \frac{m_{mono,eq} M_{NCO} N}{M_i} \quad (3)$$

$$\rho_{a,air} = \frac{m_{NCO}}{V} \quad (4)$$

که در آن:

$m_{NCO}$  جرم ایزوسیانات الیگومر، بر حسب میکروگرم‌های معادل NCO؛  
 $m_{mono,eq}$  جرم الیگومرهای ایزوسیانات به‌دست‌آمده توسط جمع کردن تمامی پیک‌های الیگومری، بر حسب میکروگرم‌های معادل مونومر NCO؛  
 $M_{NCO}$  جرم مولی عامل NCO (۴۲ g/mol)؛  
 $N$  تعداد گروه‌ها (عوامل)ی ایزوسیانات در ایزوسیانات مونومری درگیر در آنالیز؛  
 $M_i$  جرم مولی ایزوسیانات مونومری درگیر در آنالیز، بر حسب گرم بر مول؛  
 $V$  حجم هوای نمونه، بر حسب متر مکعب است.

### ۱۱ مزاحمت

اتمسفر نمونه‌برداری شده ممکن است حاوی ترکیباتی باشد که منجر به ایجاد پیک‌های کروماتوگرافی می‌شوند که تحت شرایط HPLC انتخاب شده برای روش، با نمونه تداخل می‌کنند. به‌ویژه، آمین‌های آلیفاتیک و آروماتیک مکرراً همراه با ایزوسیانات‌ها واقع می‌شوند. با این حال، توصیه می‌شود با استفاده از یک آشکارساز آرایه دیودی، فلوتورسانس یا یک اسپکترومتر جرمی می‌توان پیک‌های مزاحم در کروماتوگرام را رد کرد. اگر احتمال حضور مواد مزاحم در محیط نمونه‌برداری وجود دارد، توصیه می‌شود حضور آن‌ها برای آزمون‌گر شناخته شود.

## ۱۲ اندازه‌گیری خصوصیات عملکردی

### ۱-۱۲ مقدمه

اندازه‌گیری غلظت ایزوسیانات‌ها در هوای محیط کار<sup>۱</sup> با عدم قطعیتی همراه می‌شود که بیان آن به‌صورت عدم قطعیت سراسری (مطابق استاندارد EN 482) یا عدم قطعیت بسط یافته (مطابق استاندارد ISO/IEC 98-3) مجاز است. بنابراین، یک ارزیابی عدم قطعیت باید مطابق یکی یا سایر این تعاریف از عدم قطعیت انجام گیرد. در هر دو مورد، این ارزیابی شامل تعیین میزان مشارکت در عدم قطعیت ارزیابی شده به‌وسیله آزمایشگاه و آزمون‌های میدانی هم‌زمان یا از اطلاعات موجود است. مقادیر به‌دست‌آمده از اندازه‌گیری عدم قطعیت ممکن است سپس با معیارهای تنظیم شده، مثل آن‌هایی که در استاندارد EN 482 ارائه شده یا در قوانین ملی و بین‌المللی تعریف شده‌اند، مقایسه شوند.

این بخش در مورد تعیین خصوصیات عملکردی به‌دست‌آمده از استاندارد ISO 17734-1 با تغییرات کم نسبی است. اکثر فاکتورهایی که در عدم قطعیت سهم دارند، مشابه هستند؛ بنابراین، تغییرات به‌خاطر اختلافات بین استاندارد ISO 17734-1 و این روش است.

### ۱۲-۲ تثبیت شرایط عدم قطعیت‌های مربوطه و معیارها

جدول ۳ را ببینید.

### ۱۲-۳ ارزیابی خصوصیات عملکردی، به‌دنبال دستیابی به جزئیات در استاندارد ISO/IEC 98-3

#### ۱۲-۳-۱ کارایی جمع‌آوری - مربوط به توزیع اندازه ذره

#### ۱۲-۳-۲ نمونه‌برداری از هوا

#### ۱۲-۳-۱-۲ حجم نمونه‌برداری

حجم هوای نمونه، بر اساس اندازه‌گیری نرخ جریان نمونه قبل و بعد از نمونه‌برداری محاسبه می‌شود:

$$V_{sam} = \frac{q_0 + q_t}{2} t \quad (5)$$

$q_0$  نرخ جریان نمونه در شروع دوره زمانی نمونه‌برداری، برحسب میلی‌لیتر بر دقیقه؛

$q_t$  نرخ جریان نمونه در انتهای دوره نمونه‌برداری؛

$t$  زمان نمونه‌برداری برحسب دقیقه است.

جدول ۳- تثبیت شرایط عدم قطعیت‌های مربوطه و معیارها

معیار	بخش	نشانه یا علامت اختصاری	مشارکت در عدم قطعیت
	۲-۳-۱۲	$V_{sam}$	حجم نمونه
عدم قطعیت نسبی کم‌تر از ۲٪		$q_{cal}$	جریان نمونه- کالیبراسیون
کم‌تر از ۵٪		$\Delta q$	جریان نمونه- تغییرات
۳٪ عدم قطعیت نسبی		$t$	زمان نمونه‌برداری
عدم قطعیت نسبی کم‌تر از ۴٪		$T$	آگاهی از دمای در طول نمونه‌برداری
عدم قطعیت نسبی کم‌تر از ۲٪		$p$	آگاهی از فشار در طول نمونه‌برداری
	۳-۳-۱۲	$m_{sam}$	جرم آنالیت
عدم وجود اختلاف مهم بین نتایج آنالیز نمونه‌ها قبل و بعد از ذخیره‌سازی		AS	پایداری آنالیت در طول ذخیره‌سازی
بیش‌تر از ۹۰٪ در مقدار حدی با عدم قطعیت نسبی کم‌تر از ۳٪		$\eta_{RE}$	ضریب استخراج و واکنش
عدم قطعیت نسبی کم‌تر از ۲۰٪	۱۲-۳-۳-۱۲	$\varphi$	ضریب پاسخ
عدم قطعیت نسبی کم‌تر از ۲٪		$M_{cs}$	جرم ایزوسیانات در استانداردهای کالیبراسیون
باقی‌مانده نسبی خارج از محدوده کالیبراسیون کم‌تر از ۳٪؛ در مقدار حدی کم‌تر از ۲٪		LOF	عدم مناسب بودن کالیبراسیون
کم‌تر از ۳٪		RD	انحراف پاسخ بین کالیبراسیون‌ها
کم‌تر از ۱٪		$r$	دقت آنالیزی
ضریب تفکیک بیش‌تر از ۱، آشکارساز آرایه دیودی استفاده شده است		$s$	گزینش پذیری
کم‌تر از ۵۰ ng با عدم قطعیت نسبی کم‌تر از ۵٪	۴-۳-۱۲	$M_{BL}$	سطح شاهد
عدم قطعیت نسبی کم‌تر از ۷٫۵٪	۵-۳-۱۲		تغییرات بین آزمایشگاهی

عدم قطعیت در حجم هوای نمونه از مشارکت موارد زیر ایجاد می‌شود:

الف- اندازه‌گیری‌های نرخ‌های جریان قبل و بعد از نمونه‌برداری؛

ب- اندازه‌گیری زمان نمونه‌برداری؛

پ- تغییرات در نرخ جریان در طول دوره نمونه‌برداری؛

و ممکن است به‌صورت رابطه ۶ بیان شود:

$$\frac{u^2(v_{sam})}{V_{sam}^2} = \frac{u^2(q_0) + u^2(q_t)}{(q_0 + q_t)^2} + \frac{u_t^2}{t^2} + \frac{u_{var, q}^2}{[(q_0 + q_t)/2]^2} \quad (6)$$

که در آن اصطلاح آخر، مشارکت عدم قطعیت به علت تغییرات نرخ جریان در طول نمونه‌برداری را ارایه می‌کند.

#### ۱۲-۳-۲-۲ زمان نمونه‌برداری

زمان نمونه‌برداری،  $t$  را می‌توان در حدود  $\pm 0.5$  دقیقه اندازه‌گیری کرد. برای یک زمان نمونه‌برداری ۱۵ دقیقه، عدم قطعیت نسبی مربوط به اندازه‌گیری  $t$ ، ۳٪ است.

#### ۱۲-۳-۲-۳ تغییرات در نرخ جریان در طول نمونه‌برداری

نرخ جریان در طول نمونه‌برداری نامعلوم است. عدم قطعیت مربوط به تغییرات در نرخ جریان در طول نمونه‌برداری را می‌توان با فرض توزیع یکنواخت با استفاده از رابطه ۷ تخمین زد:

$$u_{var, q}^2 = \frac{(q_0 - q_t)^2}{12} \quad (7)$$

#### ۱۲-۳-۲-۴ تبدیل حجم نمونه به STP

برای تبدیل غلظت‌ها به STP، آگاهی از فشار و دمای متوسط واقعی در طول نمونه‌برداری، موردنیاز است. عدم قطعیت‌ها در مقادیر  $T$  و  $p$  استفاده شده برای تبدیل، ممکن است از بندهای ۱۲-۳-۲-۴ و ۱۲-۳-۲-۴-۲ به دست آمده باشند.

۱۲-۳-۲-۴-۱ اندازه‌گیری‌های واقعی، به عدم قطعیت در کالیبراسیون حسگرهای فشار و دما می‌پردازد که به صورت رابطه ۸ استفاده می‌شوند:

$$u^2 = u_{cal}^2 + \frac{s_{meas}^2}{n} \quad (8)$$

که در آن:

$u_{cal}$	عدم قطعیت مربوط به کالیبراسیون حسگر؛
$s_{meas}$	انحراف استاندارد اندازه‌گیری‌های فشار و دما؛
$n$	تعداد اندازه‌گیری‌های فشار و دما است.

۱۲-۳-۲-۴-۱ آگاهی از کرانه‌های (حدود پایین و بالا) دما و فشار در طول نمونه‌برداری، با فرض این که به صورت یکنواخت توزیع شده باشند.

برای مثال اگر کرانه‌های دمایی به صورت  $T_{min}$  و  $T_{max}$  شناخته شده باشند، عدم قطعیت در  $T$  را می‌توان با استفاده از رابطه ۹ محاسبه کرد:

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

عموماً، اصطلاح اول در مقایسه با دومی قابل صرف‌نظر کردن است.

### ۱۲-۳-۲-۵ عدم قطعیت مرکب حجم نمونه

مشارکت‌ها در عدم قطعیت بالا برای ارابه عدم قطعیت در حجم نمونه تبدیل شده به STP به صورت رابطه ۱۰ ترکیب شده‌اند:

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

### ۱۲-۳-۳ آنالیز

#### ۱۲-۳-۳-۱ جرم نمونه

مجاز است که جرم ایزوسیانات در نمونه‌های هوا به صورت رابطه ۱۱ بیان شود:

$$m_{sam} = \frac{m_{anal}}{\eta_{coll} \Delta S k_{AS} \eta_{RE}} \quad (11)$$

که در آن:

$\eta_{coll}$  کارایی جمع‌آوری؛

$\Delta S$  تغییرپذیری نمونه‌بردار؛

$k_{AS}$  پایداری آنالیت در نمونه؛

$\eta_{RE}$  کارایی واکنش و استخراج؛

$m_{anal}$  جرم آنالیزی تصحیح نشده ایزوسیانات موجود در نمونه آنالیزی است.

#### ۱۲-۳-۳-۲ پایداری آنالیت

پایداری آنالیت باید به صورت آزمایشگاهی برای ذخیره‌سازی تحت شرایط (زمان، دما، محیط پیرامون) معمول برای آزمایشگاه مجزا برقرار شود. آزمون‌ها باید در سطحی از ایزوسیانات متناظر با غلظتی معادل با مقدار حدی انجام شوند.

در زمان‌های  $t=0$  و  $t=t$ ، باید تعداد  $n$  نمونه تحت تثبیت شرایط تکرارپذیری ( $n \geq 6$ ) آنالیز شوند. برای هر یک از زمان‌ها، نمونه‌ها باید به صورت تصادفی از هر دسته<sup>۱</sup> از نمونه‌های نماینده برداشته شوند تا اختلاف‌های غلظت سیستماتیک ممکن به حداقل برسند. به‌عنوان یک آزمون (نا)پایداری، باید یک آزمون  $t^2$  (اطمینان ۹۵٪، دو جانبه<sup>۲</sup>) انجام شود. عدم قطعیت تعیین پایداری شامل مشارکت‌هایی از:

الف- واجذبی (بخش تصادفی کارایی واجذبی)؛

ب- کالیبراسیون (بخش تصادفی کالیبراسیون)؛

پ- دقت آنالیزی؛

ت- ناهمگن بودن دسته نمونه است.

1- Batch  
2- t-test  
3- Two-sided

به همین صورت، سهم تعیین  $k_{AS}$ ، قبلا در مشارکتهای دیگر گنجانده شده و نیاز نیست که در محاسبه در نظر گرفته شود.

### ۱۲-۳-۳-۳ کارایی واکنش و استخراج

کارایی واکنش و استخراج ایزوسیانات و عدم قطعیت آن معمولا از اندازه‌گیری‌های تکراری بر روی مواد مرجع تایید شده (CRM) ایزوسیانات یا محصول (محصولات) واکنش آن به دست می‌آید. عدم قطعیت مربوط به استخراج و واکنش ناقص برای سطح ایزوسیانات متناظر با مقدار حدی، از مشارکت موارد زیر محاسبه می‌شود:

الف- عدم قطعیت در غلظت CRM؛

ب- انحراف استاندارد بازیابی متوسط؛

انحراف بین جرم ایزوسیانات در CRM و جرم متوسط ایزوسیانات تعیین شده به صورت رابطه ۱۲:

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

که در آن:

$m_{CRM}$  جرم تایید شده ایزوسیانات در CRM؛

$u_{CRM}$  عدم قطعیت در جرم تایید شده ایزوسیانات در CRM؛

$m_{DE}$  جرم متوسط ایزوسیانات تعیین شده؛

$s(m_{DE})$  انحراف استاندارد متوسط نتایج اندازه‌گیری‌های تکراری است.

اصطلاح آخر، عدم قطعیت مربوط به انحراف مهم بین جرم تایید شده و جرم تعیین شده را نشان می‌دهد که ممکن است از آن صرف نظر شود در صورتی که:

- انحراف از نظر آماری در سطح ۹۵٪ ناچیز باشد؛

- تصحیحی برای انحراف به کار رود.

در صورتی که یک CRM در دسترس نیست، توصیه می‌شود ماده دارای بالاترین کیفیت اندازه‌شناسی موجود، استفاده شود.

### ۱۲-۳-۳-۴ ضریب پاسخ

زمانی که این روش الیگومرهای ایزوسیانات را با منحنی کالیبراسیون مونومر مشتق شده به صورت کمی تعیین می‌کند، تغییر در پاسخ بین مونومر مشتق شده و الیگومرهای مشتق شده در عدم قطعیت مشارک می‌کنند. عدم قطعیت نسبی برای ضریب پاسخ (RF) در سطح ۱۰٪ تخمین زده می‌شود.

### ۱۲-۳-۳-۵ جرم آنالیزی تصحیح نشده ترکیب

عدم قطعیت در جرم آنالیزی تصحیح نشده یک ترکیب به وسیله موارد زیر تعیین می‌شود:

الف- عدم قطعیت در غلظت استانداردهای کالیبراسیون استفاده شده؛

- ب- عدم مناسب بودن تابع کالیبراسیون؛
- پ- انحراف پاسخ آشکارساز بین کالیبراسیون‌ها؛
- ت- دقت آنالیز؛
- ث- گزینش پذیری سیستم کروماتوگرافی.

### ۱۲-۳-۳-۶ استانداردهای کالیبراسیون

عدم قطعیت غلظت ایزوسیانات در استانداردهای کالیبراسیون استفاده شده، به نوع استانداردهای کالیبراسیون استفاده شده بستگی دارد.

برای استانداردهای کالیبراسیون شامل محلول‌های موجود در تولوئن و استونیتریل (بند ۴-۸)، عدم قطعیت از مشارکت موارد بندهای ۱۲-۳-۳-۱ و ۱۲-۳-۳-۲ ایجاد می‌شود:

۱۲-۳-۳-۱-۶ خلوص ایزوسیانات، که عموماً از ویژگی‌های سازنده به صورت یک حداقل خلوص،  $w$ ، مثلاً کسر جرمی  $w = 99\%$  یا بیش‌تر از  $99\%$  شناخته می‌شود. در مورد اول، عدم قطعیت نسبی مربوط به ناخالصی، به وسیله کسر جرمی  $(100 - w)\%$  ارایه می‌شود؛ در مورد دوم، عدم قطعیت نسبی ممکن است با فرض توزیع یکنواخت با استفاده از رابطه ۱۳ تخمین زده شود:

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

۱۲-۳-۳-۲-۶ عدم قطعیت‌ها در توزین‌های ترکیبات و محلول‌ها، که از عدم قطعیت ترازوی استفاده شده ناشی می‌شوند.

سهام اخیر عموماً برای توزین‌های اختلافی به صورت رابطه ۱۴ بیان می‌شود:

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

که در آن:

$u_{bal}$  عدم قطعیت ترازوی استفاده شده است.

### ۱۲-۳-۳-۷ عدم مناسب بودن تابع کالیبراسیون

عدم قطعیت مربوط به عدم مناسب بودن تابع کالیبراسیون برای غلظت مربوطه (متناظر با جرمی از ایزوسیانات نمونه‌برداری شده در مقدار حدی) را می‌توان از باقی‌مانده‌های تابع کالیبراسیون به دست آمده به وسیله یک رگرسیون خطی حداقل مربعات توزین شده در غلظت ایزوسیانات موجود در استاندارد کالیبراسیون محاسبه کرد (رابطه ۱۵):

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

که در آن:



$m_{reg}$  جرم ایزوسیانات محاسبه شده از رابطه رگرسیون در مقداری از استاندارد کالیبراسیون متناظر با نزدیک ترین مقدار به جرم ایزوسانات نماینده یک نمونه در مقدار حدی؛  
 $m_{std}$  جرم ایزوسیانات موجود در استاندارد کالیبراسیون متناظر؛  
 $\rho_{rel}$  باقی مانده نسبی برای مقدار غلظت ویژه است.

**یادآوری-** عدم مناسب بودن تابع کالیبراسیون در عدم قطعیت مربوط به واکنش یا استخراج ناقص مشارکت دارد؛ در صورتی که، کارایی اخیر اختلاف قابل توجهی با اولی داشته باشد. در آن مورد، صرف نظر از این که چه تصحیحی برای استخراج یا واکنش ناقص به کار می رود، نیازی به در نظر گرفتن عدم قطعیت مربوط به عدم مناسب بودن تابع کالیبراسیون در ارزیابی عدم قطعیت نیست.

### ۱۲-۳-۳-۸ انحراف در پاسخ آشکارساز

عدم قطعیت مربوط به انحراف پاسخ را می توان از داده های مربوط به اختلاف های نسبی در پاسخ های بین کالیبراسیون های متوالی با استفاده از رابطه ۱۶ تخمین زد:

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

که در آن:

$r_n$  پاسخ آشکارساز برای یک استاندارد کالیبراسیون متناظر با نزدیک ترین مقدار به جرم ایزوسیانات نماینده یک نمونه در مقدار حدی است.

### ۱۲-۳-۳-۹ دقت آنالیز

عدم قطعیت مربوط به آنالیز تحت شرایط تکرارپذیری استانداردهای کالیبراسیون اجزای تشکیل دهنده مشابه تعیین می شود؛ باید حداقل ۶ آنالیز تکراری انجام شود. سپس عدم قطعیت با استفاده از رابطه ۱۷ محاسبه می شود:

$$u_r^2 = \frac{s_{anal}^2}{n \bar{r}^2} \quad (17)$$

که در آن:

$s_{anal}$  انحراف استاندارد پاسخ های تکراری؛

$n$  تعداد آنالیزهای تکراری؛

$\bar{r}$  پاسخ متوسط است.

در ارزیابی عدم قطعیت، این مشارکت قبلا در مشارکت های تعیین کارایی استخراج و واکنش گنجانده شده و نیازی به در نظر گرفتن آن در محاسبه نیست.

### ۱۲-۳-۳-۱۰ گزینه پذیرش تجزیه ای

۱۲-۳-۳-۱۰-۱ به منظور به حداقل رساندن عدم قطعیت مربوط به (ناآگاهی) شویش هم زمان مزاحم های بالقوه، باید سیستم جداسازی استفاده شده (ستون کروماتوگرافی مایع) بهینه شود.

قدرت تفکیک R سیستم کروماتوگرافی مایع استفاده شده، ارایه شده در رابطه ۱۸، باید بهتر از مورد اول باشد. در آن مورد، حداکثر عدم قطعیت مربوط به شویش هم‌زمان، ۲/۵٪ است. آن‌گاه مشارکت عدم قطعیت معمولی ۰/۷٪± است.

$$R = \frac{\Delta t_r}{0.85 (w_B + w_I)} \quad (18)$$

که در آن:

$\Delta t_r$  اختلاف در زمان‌های بازداری ایزوسیانات و مزاحم، برحسب ثانیه؛

$w_B$  عرض پیک در نصف ارتفاع پیک ایزوسیانات، برحسب ثانیه؛

$w_I$  عرض پیک در نصف ارتفاع پیک مزاحم، برحسب ثانیه است.

۱۲-۳-۳-۱۰-۲ آشکارساز باید قادر به تمایزگذاری بین آنالیت و مزاحم‌های بالقوه باشد.

آشکارساز آرایه دیودی برای کمک به شناسایی ترکیبات ایزوسیانات مشتق شده استفاده می‌شود.

۱۲-۳-۳-۱۱-۳ عدم قطعیت مرکب در جرم تجزیه‌ای ایزوسیانات

مشارکت‌های ذکر شده به‌جز عدم قطعیت مربوط به بی‌دقتی، برای ارایه عدم قطعیت جرم تجزیه‌ای ایزوسیانات به‌صورت رابطه ۱۹ ترکیب می‌شوند:

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

۱۲-۳-۳-۱۲-۳ عدم قطعیت مرکب در جرم نمونه ایزوسیانات

مشارکت‌های ارایه‌شده در بندهای ۱۲-۳-۳-۱۲ تا ۱۲-۳-۳-۸، ۱۲-۳-۳-۱۰ و ۱۲-۳-۳-۱۱ برای ارایه عدم قطعیت جرم ایزوسیانات موجود در نمونه هوا به‌صورت رابطه ۲۰ ترکیب می‌شود:

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

۱۲-۳-۴ جرم ترکیب در شاهد نمونه

جرم ایزوسیانات در شاهد نمونه به‌وسیله آنالیز تحت شرایط تکرارپذیری یک‌سری از شاهد‌های نمونه تعیین می‌شود؛ حداقل باید شش آنالیز تکراری انجام شود. سپس عدم قطعیت با استفاده از شیب تابع کالیبراسیون برون‌یابی شده تا مقدار پاسخ شاهد به‌صورت رابطه ۲۱ محاسبه می‌شود:

$$u(m_{BL}) = \frac{S_{BL}}{nb_{BL}} \quad (21)$$

که در آن:

$S_{BL}$  انحراف استاندارد نتایج تجزیه‌ای تکراری؛

$n$  تعداد تجزیه‌های تکراری؛

$b_{BL}$  شیب تابع کالیبراسیون در مقدار پاسخ شاهد است.

در صورتی که پاسخ شاهد کمتر از سه برابر مقدار نوفه<sup>۱</sup> آشکارساز در زمان بازداری ایزوسیانات است، مقدار شاهد و عدم قطعیت آن باید از مقدار نوفه آشکارساز با استفاده از شیب تابع کالیبراسیون برون‌یابی شده تا پاسخ صفر، با فرض توزیع یکنواخت، به صورت رابطه‌های ۲۲ و ۲۳ محاسبه شود:

$$m_{BL} = \frac{3r_0}{2b_0} \quad (22)$$

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

که در آن‌ها:

$r_0$  مقدار نوفه؛

$b_0$  شیب تابع کالیبراسیون در پاسخ صفر است.

### ۱۲-۳-۵ مشارکت‌های عدم قطعیت بین آزمایشگاهی

روش کارهای شرح داده شده در بالا محدود کننده نیستند، اما اجازه تغییرات احتمالی در رهیافت‌های بین آزمایشگاهی را میسر می‌سازند. مشارکت‌های عدم قطعیت اضافی حاصل را می‌توان به وسیله انجام مقایسه‌های بین آزمایشگاهی دربرگیرنده موارد زیر به صورت کمی تعیین کرد:

الف- روش کار اندازه‌گیری کامل شامل نمونه‌برداری؛

ب- قسمت آنالیزای روش کار اندازه‌گیری.

مقایسه‌های درون آزمایشگاهی باید مطابق با استاندارد ISO 5725-2 با استفاده از نمونه‌هایی با همگنی مناسب، سازمان داده شوند تا اطمینان حاصل شود که مشارکت عدم قطعیت درون آزمایشگاهی مربوط به ناهمگنی قابل صرف نظر کردن است. در عمل، یک عدم قطعیت مربوط به ناهمگنی کمتر از ۲٪ معمولاً مناسب است.

### ۱۲-۳-۶ عدم قطعیت مرکب

عدم قطعیت مرکب غلظت ایزوسیانات در هوای نمونه با ترکیب کردن مشارکت‌های آرایه شده به وسیله رابطه‌های ۱۰، ۲۰ و ۲۳ با افزودن عدم قطعیت درون آزمایشگاهی (در صورتی که مناسب در نظر گرفته شود) به شکل رابطه ۲۴ به دست می‌آید:

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

که در آن:

$u_{il}$  مشارکت عدم قطعیت درون آزمایشگاهی است.

### ۱۲-۳-۷ عدم قطعیت بسط یافته

عدم قطعیت بسط یافته در غلظت ایزوسیانات در هوای نمونه،  $\rho_m$ ، در سطح اطمینان ۹۵٪ به وسیله ضرب کردن  $u_c(\rho_m)$  با یک ضریب پوشش<sup>۲</sup> برابر با ۲، به دست می‌آید.

1- Noise  
2- Coverage

### ۱۲-۳-۸ عدم قطعیت معیارهای عملکردی

هنگام ترکیب کردن عدم قطعیت‌های مشخص شده برای خصوصیات عملکردی (بند ۱۲-۲)، یک موقعیت با بدترین حالت ایجاد می‌شود. نتیجه عدم قطعیت نسبی مرکب، که به صورت شرح داده شده در بند ۱۲-۳-۶ محاسبه شده،  $\pm 10\%$  است. عدم قطعیت بسط یافته،  $20\%$  است.

**پیوست الف**  
**(اطلاعاتی)**  
**خصوصیات عملکردی**

**الف-۱ عدم قطعیت مرکب**

براساس مقادیر عدم قطعیت فهرست شده در جدول الف-۱، عدم قطعیت مرکب مطابق با رابطه ۲۴، برای بخار ایزوسیانات ۲۵٪ و برای ایزوسیانات‌های موجود به صورت آئروسول (مونومر و الیگومرهای مرکب) ۴۵٪ تخمین زده شد.

**جدول الف-۱- تخمین‌های عدم قطعیت**

مشارکت در عدم قطعیت	درصد عدم قطعیت	توضیحات
حجم نمونه	۴	به مدت ۱۵ دقیقه نمونه هوا در نرخ جریات ۱ l/min
جریان نمونه- کالیبراسیون	۲	کالیبراسیون- ویژگی‌های دستگاهی
جریان نمونه- متغیر		تخمین
زمان نمونه‌برداری	۰/۲	
آگاهی از دما در طول نمونه‌برداری	۱	تخمین
آگاهی از فشار در طول نمونه‌برداری	۱	تخمین
جرم آنالیت		
مونومر	۸	
الیگومر	۱۳	
پایداری آنالیت در طول ذخیره‌سازی	قابل صرف نظر کردن	اگر تاخیر ذخیره‌سازی رعایت شود، مرجع
کارایی استخراج و واکنش	۶	مرجع
ضریب پاسخ	۱۰	تخمین، قابل کارگرد در مورد تعیین الیگومر
جرم ایزوسیانات در استانداردهای کالیبراسیون (توزین بعلاوه رقیق‌سازی)	۱	تخمین
عدم مناسب بودن کالیبراسیون	۴	محاسبه شده خارج از محدوده کالیبراسیون
انحراف پاسخ بین کالیبراسیون‌ها	قابل صرف نظر کردن	انحراف دستگاهی کوچک است و به وسیله تزریق استانداردهای کالیبراسیون در فاصله ارایه شده در سراسر مراحل آنالیز، تصدیق می‌شود.
دقت آنالیزی	۲	مرجع
گزینش پذیری	۳	تخمین
سطح شاهد	۱	تخمین

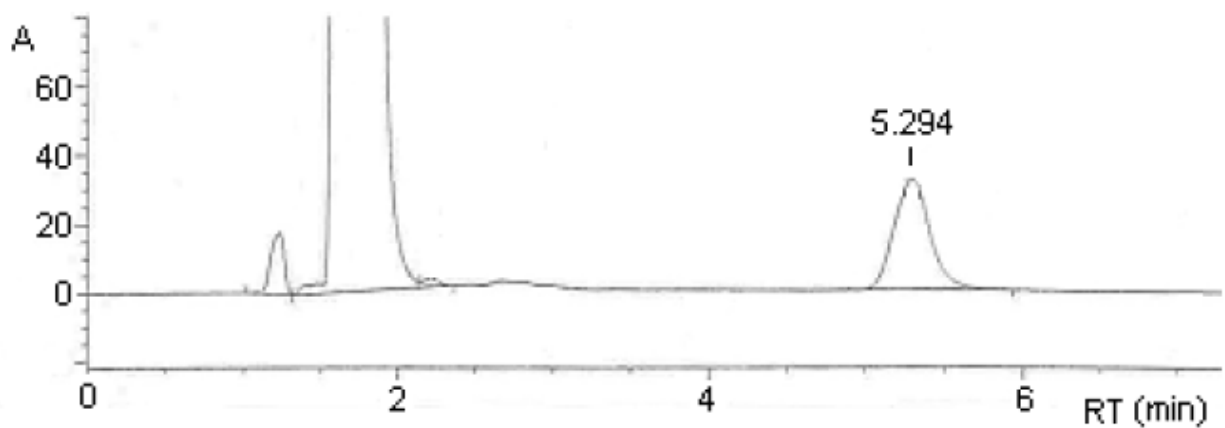
جدول الف-۱- ادامه

توضیحات	درصد عدم قطعیت	مشارکت در عدم قطعیت
HDI	۲۴	متغیرهای بین آزمایشگاهی <sup>a</sup> ؛ بخار (MAMA) تعیین مونومر ۱۳ آزمایشگاه مختلف؛ ۴۸۳ نمونه
TDI (2 isomers)	۲۳	
MDI	۲۳	
HDI	۴۵	متغیرهای بین آزمایشگاهی <sup>a</sup> ؛ آئروسول (MP) تعیین الیگومر به علاوه مونومر ۱۰ آزمایشگاه مختلف؛ ۹۶ نمونه
TDI	na	
MDI	۴۵	
<sup>a</sup> مطالعه بین آزمایشگاهی در حال پیشرفت، مقدارهای موجود شامل داده‌هایی از سال ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۵ بودند.		

### الف-۲ عدم قطعیت بسط یافته

با استفاده از یک ضریب پوشش برابر با ۲، عدم قطعیت بسط یافته برای بخار ایزوسیانات / ۵۰٪ و برای ایزوسیانات‌های موجود به صورت آئروسول (مونومر و الیگومرهای ترکیب شده)، ۹۰٪ است.

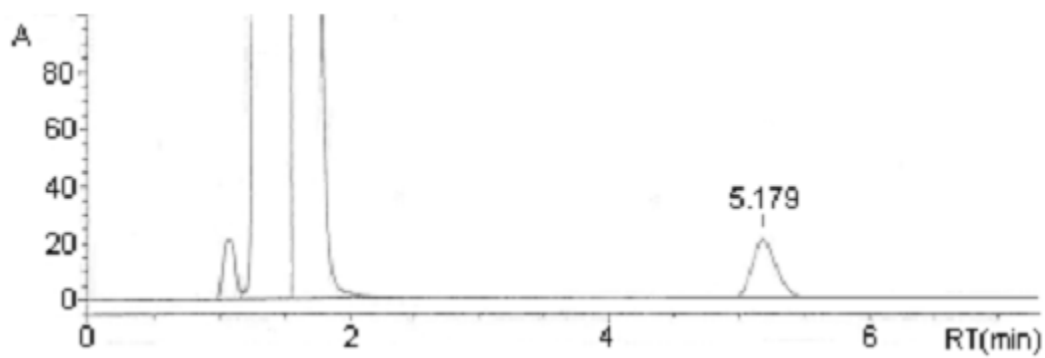
پیوست ب  
(اطلاعاتی)  
کروماتوگرام‌های نمونه



راهنما:

A جذب  
RT زمان بازداری بر حسب دقیقه

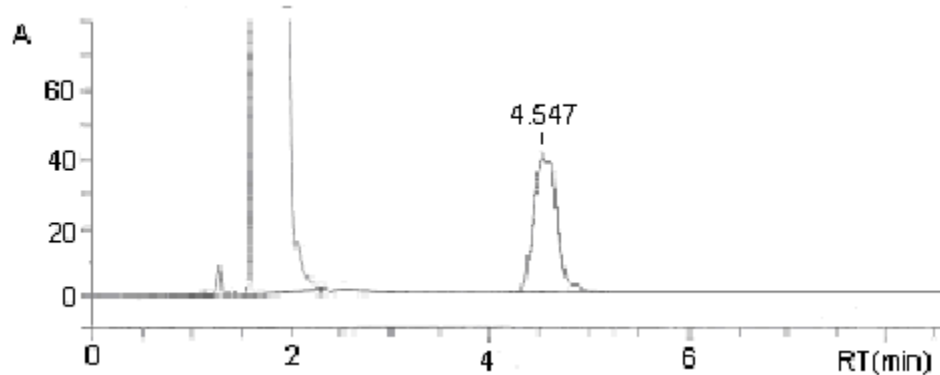
شکل ب-۱- کروماتوگرام UV مربوط به مشتق 2,4-TDI MAMA در طول موج ۲۵۴ nm



راهنما:

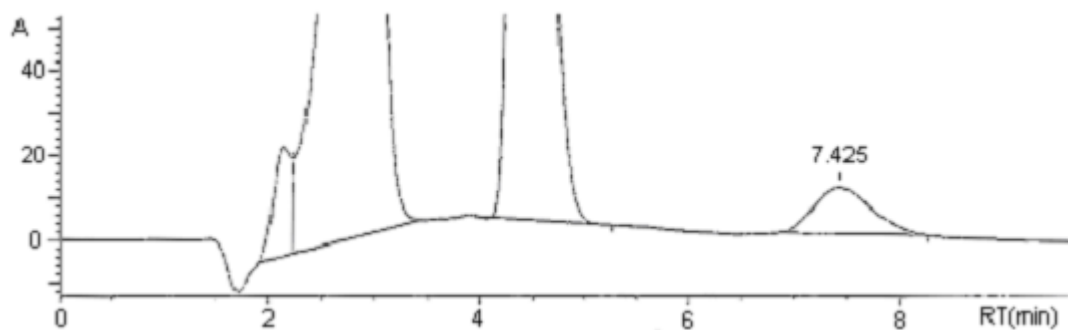
A جذب  
RT زمان بازداری بر حسب دقیقه

شکل ب-۲- کروماتوگرام UV مربوط به مشتق HDI MAMA در طول موج ۲۵۴ nm



راهنما:  
 جذب A  
 زمان بازداری بر حسب دقیقه RT

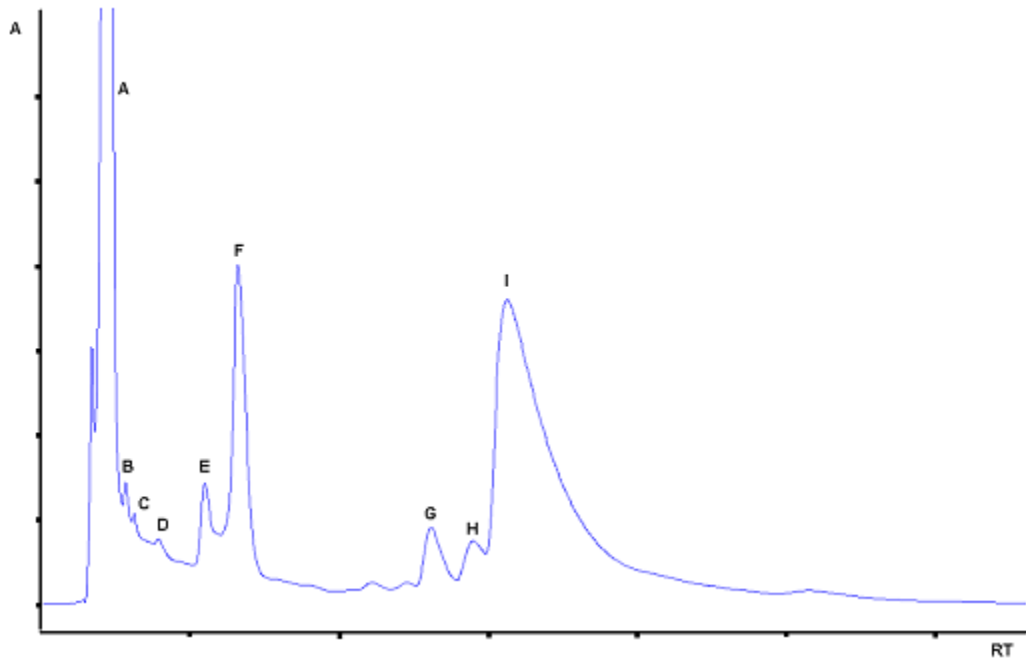
شکل ب-۳- کروماتوگرام UV مربوط به مشتق MDI MAMA در طول موج ۲۵۴ nm



راهنما:  
 جذب A  
 زمان بازداری بر حسب دقیقه RT

شکل ب-۴- کروماتوگرام UV مربوط به مشتق 2,4-TDI MP در طول موج ۲۴۲ nm





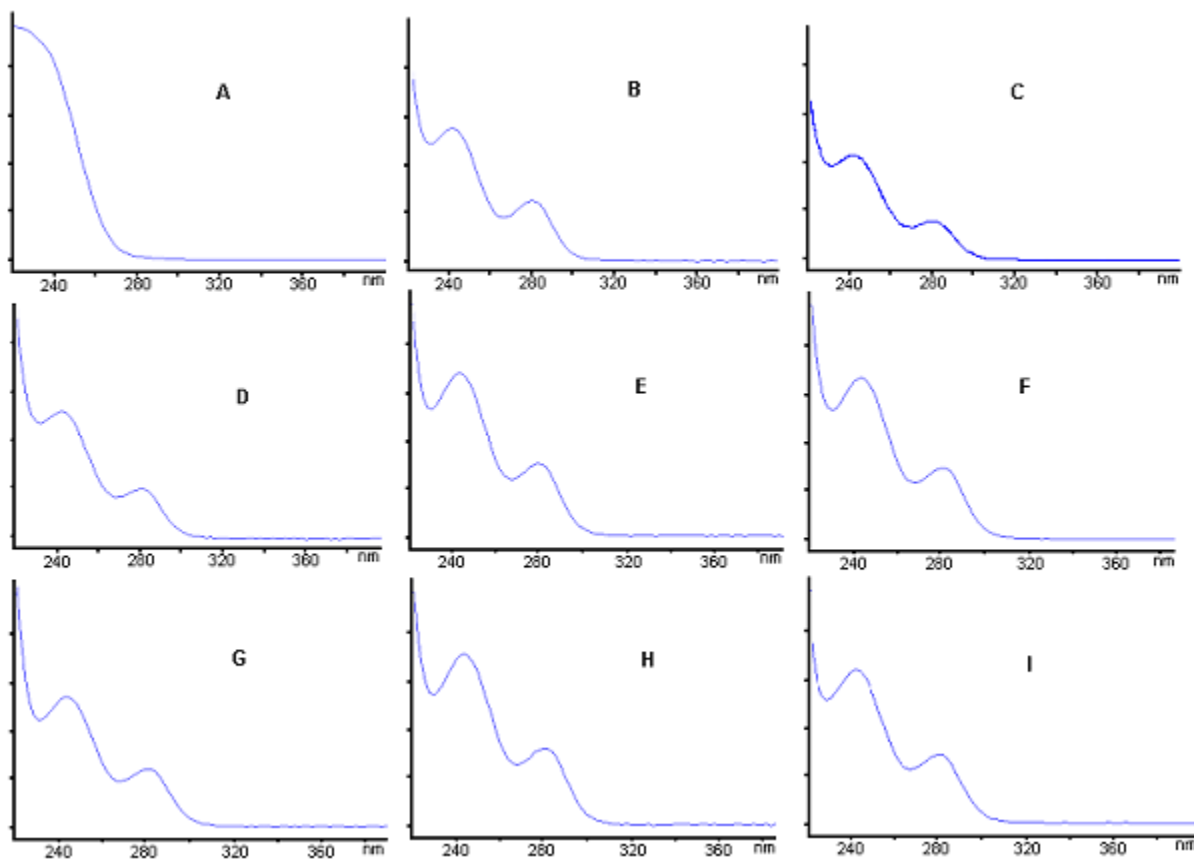
راهنما:

A جذب

RT زمان بازداری بر حسب دقیقه

پیکها I, H, G, F, E, D, C, B, A

شکل ب-۵- کروماتوگرام‌های UV(DAD) برای Desmodur N-3200 (poly HDI) مشتق شده با محلول مشتق‌سازی  
(بند ۴-۱۰-۲)

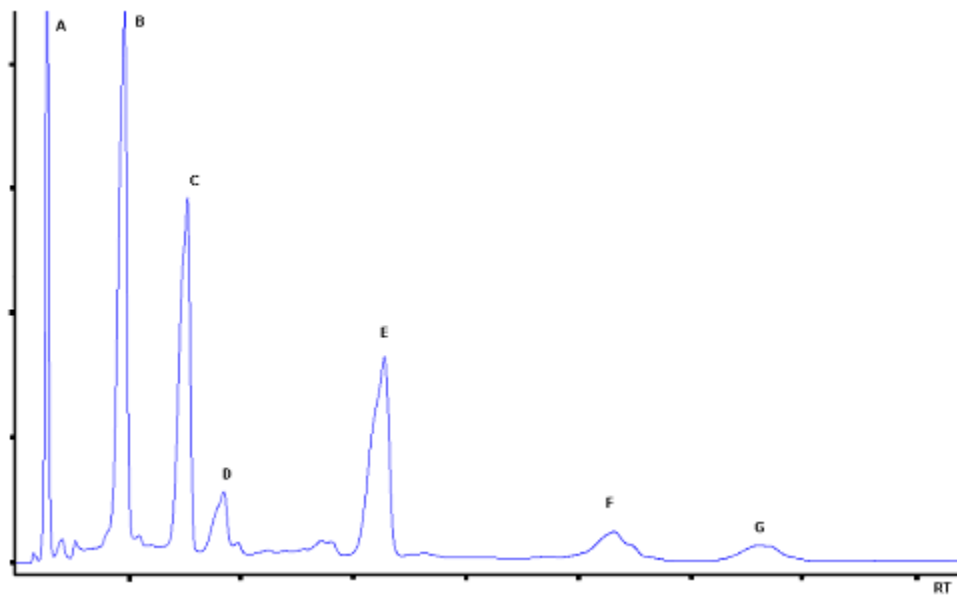


راهنما:

nm طول موج

یادآوری - تمامی گونه‌های ایزوسیانات به جز A

شکل ب-۶- طیف‌های UV برای Desmodur N-3200 (poly HDI) مشتق شده از شکل ب-۵

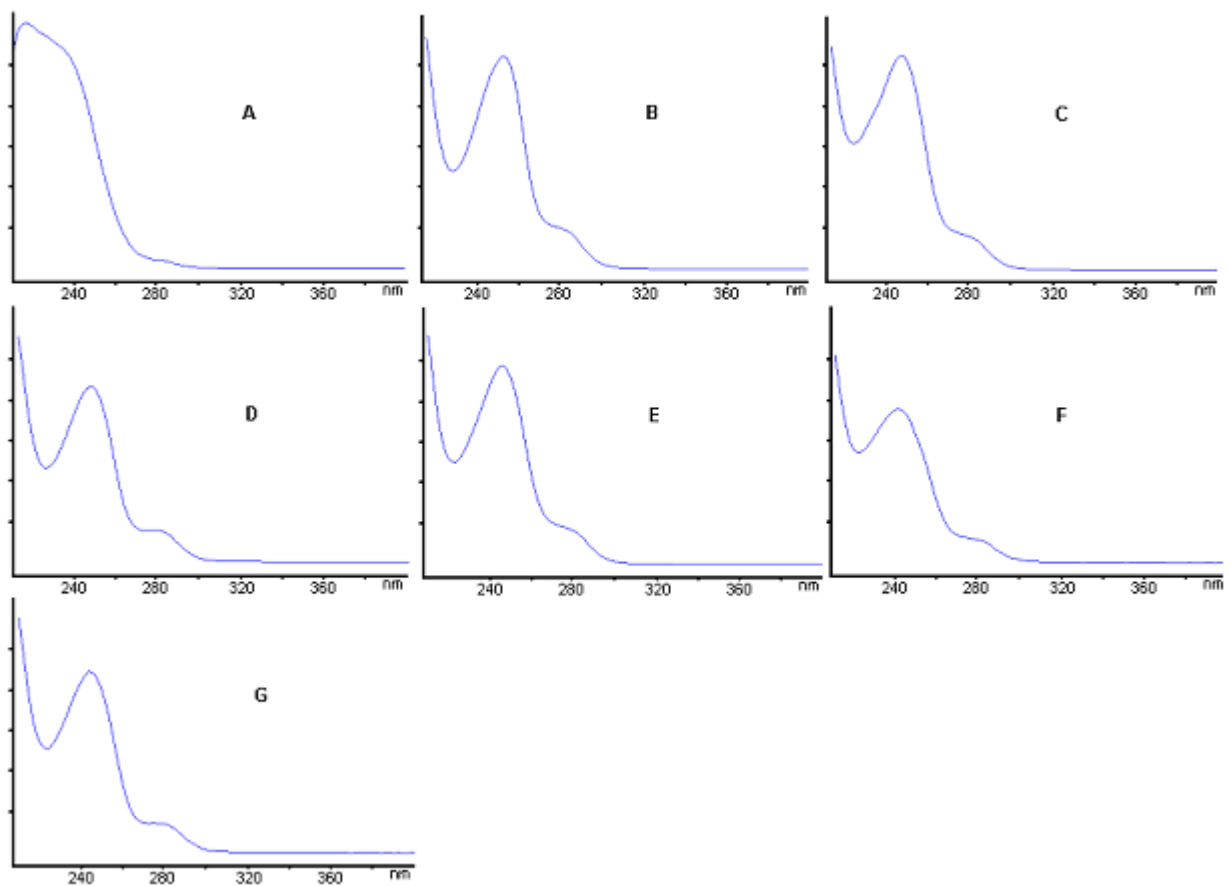


راهنما:

RT زمان بازداری

پیکها G, F, E, D, C, B, A

شکل ب-۷- کروماتوگرام های UV(DAD) برای محلول مشتق سازی (poly MDI) MPMondure-200 (بند ۴-۱۰-۲)

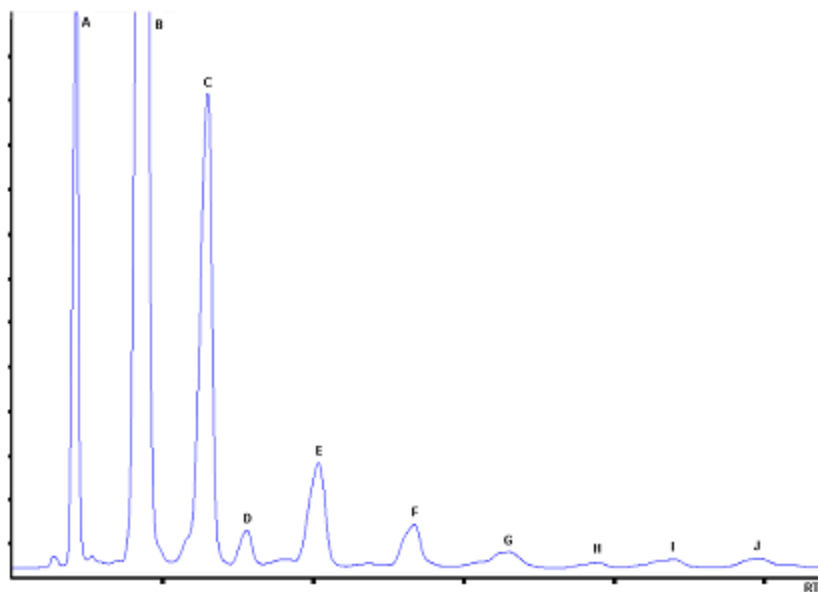


راهنما:

طول موج nm

یادآوری - تمامی گونه‌های ایزوسیانات به جز A

شکل ب-۸ - طیف‌های UV برای Mondur-200 (poly MDI) از شکل ب-۷

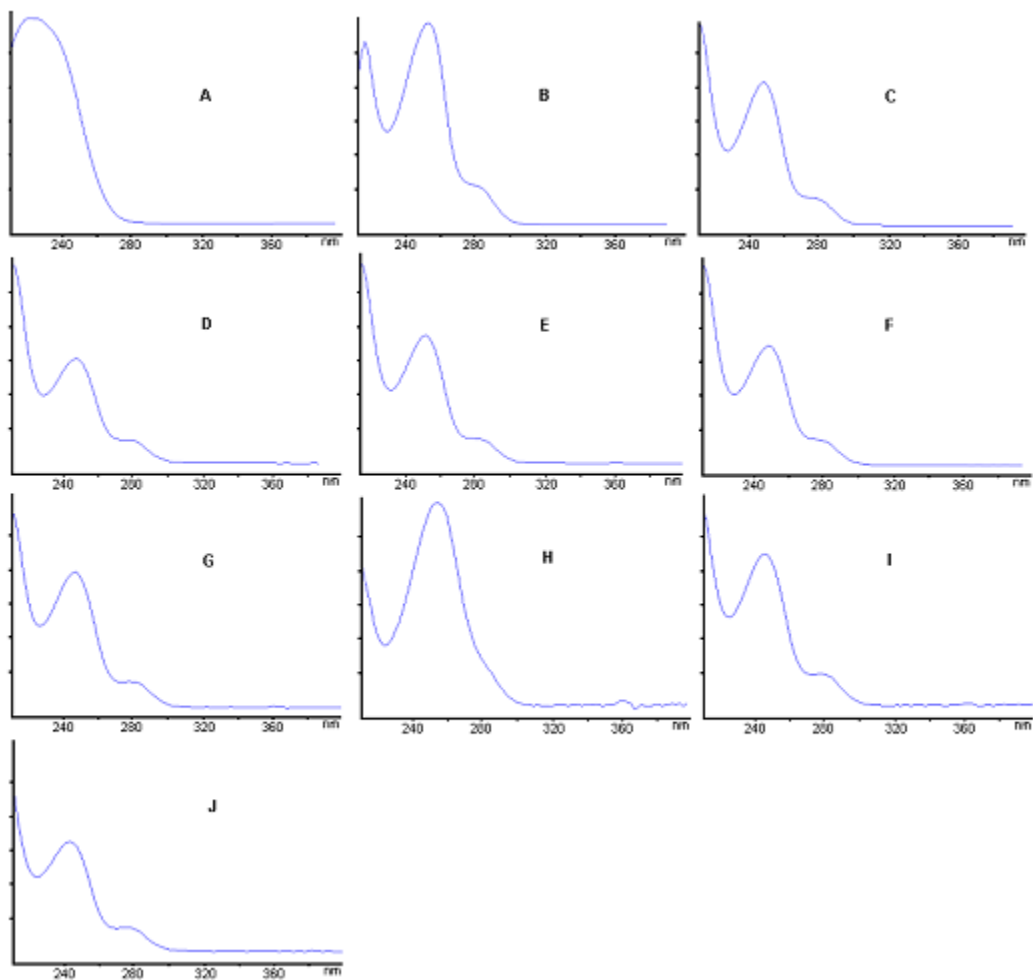


راهنما:

RT      زمان بازداری

پیکها      J , I , H , G , F , E , D , C , B , A

شکل ب-۹- کروماتوگرامهای UV (DAD) برای Robinate (poly MDI) مشتق شده با واکنشگر MP



راهنما:

nm طول موج

یادآوری - تمامی گونه‌های ایزوسیانات به جز A و H

شکل ب-۱۰- طیف‌های UV برای Robinate (poly MDI) از شکل ب-۹

## پیوست پ

### (اطلاعاتی)

#### کتاب نامہ

- [1] ISO 6141, Gas analysis — Requirements for certificates for calibration gases and gas mixtures
- [2] ISO 6145 (all parts), Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods
- [3] ISO 6349, Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Permeation method 6
- [4] ISO 17734-1:2006, Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry — Part 1: Isocyanates using dibutylamine derivatives
- [5] ISO/IEC Guide 98-3, Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)
- [6] EN 482:2006, Workplace atmospheres — General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents
- [7] ASTM D6561, Standard test method for determination of aerosol monomeric and oligomeric hexamethylene diisocyanate (HDI) in air with (methoxy-2-phenyl-1) piperazine (MOPIP) in the workplace
- [8] ASTM D6562, Standard test method for determination of gaseous hexamethylene diisocyanate (HDI) in air with 9-(N-methylaminomethyl) anthracene method (MAMA) in the workplace
- [9] ASTM D5932, Standard test method for determination of 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI) and 2,6-toluene diisocyanate (2,6-TDI) in air [with 9-(N-methylaminomethyl) anthracene method] (MAMA) in the workplace
- [10] ENGLAND, E., KEY-SCHWARTZ, R., LESAGE, J., CARLTON, G., STREICHER, R., SONG, R. Comparison of sampling methods for monomer and polyisocyanates of 1,6-hexamethylene diisocyanate during sprayfinishing operations. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 2001, 16, pp. 472-478
- [11] LESAGE, J., GOYER, N., DESJARDINS, F., VINCENT, J.-Y., PERRAULT, G. Workers' exposure to isocyanates. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1992, 53, pp. 146-153
- [12] LESAGE, J., STANLEY, J., KAROLY, W.J., LICHTENBERG, F.W. Airborne methylene diphenyl diisocyanate (MDI) concentrations associated with the application of polyurethane spray foam in residential construction. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2007, 4, pp. 145-155
- [13] TREMBLAY, P. Validation and evaluation of analytical methods for 1,6-hexamethylene diisocyanate and its prepolymers (translated from French), Thesis for Master's degree, IRSST/UQAM, Montreal, 2001
- [14] Institut de Recherche en Santé et en Sécurité du Travail (IRSST). Method validation — Internal data, 1992
- [15] Institut de Recherche en Santé et en Sécurité du Travail (IRSST). Method validation — Internal data, 2006