

КОМИТЕТ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ И МЕТРОЛОГИИ
МИНИСТЕРСТВА ТОРГОВЛИ И ИНТЕГРАЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
РГП «КАЗАХСТАНСКИЙ ИНСТИТУТ СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ»

УДК: УДК 661.7:006.86:547.626

Инв. №



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
РГП «КазСтандарт»

Г.М. Мухамбетов

2021 год

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

Исследование международного опыта выполнения измерений в области определения массовой концентрации толуилендиизоцианата от $0,002 \text{ мг/м}^3$ в воздушной среде и разработка на этой основе методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в воздушную среду толуилендиизоцианата, содержащегося в изделиях из полиуретана и полиуретановых синтетических каучуков, в целях применения и исполнения требований технических регламентов Евразийского экономического союза и осуществления оценки соответствия объектов технического регулирования требованиям, установленным к данному показателю в технических регламентах Евразийского экономического союза (отчет первого этапа научно-исследовательской работы)

Руководитель проекта

Е. А. Тусупкалиев

«23» 11

2021 г.

Республика Казахстан

Нур-Султан 2021

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель проекта



Е. А. Тусупкалиев.
(введение, заключение,
разделы 1, 2)

« 23 » 11 2021 г.

Исполнители:

Стар. науч. сотр., д.х.н.



А. К. Кадирбеков
(разделы 1, 2)

« 23 » 11 2021 г.

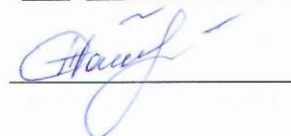
Стар. науч. сотр., к.х.н.,
ассоц.профессор



О.К. Югай
(разделы 1, 2)

« 23 » 11 2021 г.


Научный сотрудник



Ж.Н. Кайнарбаева
(разделы 1, 2)

« 23 » 11 2021 г.

Научный сотрудник



А. Ж. Аббиров
(разделы 1,2)

« 23 » 11 2021 г.

Научный сотрудник



С.А. Айтжанова
(разделы 1,2,3)

« 23 » 11 2021 г.

РЕФЕРАТ

Отчет 56 с., 1 рис., 4 табл., 25 источников.

ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТ, ПОЛИУРЕТАН, СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК, ДИИЗОЦИАНАТЫ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ, МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ, ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ С УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМИ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ ДЕТЕКТОРАМИ

Объекты исследования – международные стандарты, региональные документы, научно-информационные источники, законодательства экономически развитых государств.

Цель работы – разработка методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в воздушную среду толуилنديизоцианата, содержащегося в изделиях из полиуретана и полиуретановых синтетических каучуков, в концентрации от 0,002 мг/м³, на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации толуилنديизоцианата в воздушной среде.

Новизна: Впервые в результате проведенных экспериментов с учетом новых видов физико-химических методов анализа и теоретического анализа международных стандартов будет разработана методика определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в воздушную среду толуилنديизоцианата, содержащегося в изделиях из полиуретана и полиуретановых синтетических каучуков, в концентрации от 0,002 мг/м³.

Требования к уровню миграции ТДИ из полиуретановых материалов установлены в ТР ТС 017/2011 «О безопасности изделий легкой промышленности».

Учитывая широкую распространенность полиуретановых материалов и класс опасности ТДИ, назрела необходимость разработки методики определения уровня его миграции в воздушную среду с применением современных методов анализа, существующих в мировой практике.

В разделе 2 приведена историография по исследуемой проблематике определения уровня миграции в воздушную среду толуилنديизоцианата, в том числе, содержащегося в изделиях из полиуретана и полиуретановых синтетических каучуков, описаны стандартные методы анализа толуилنديизоцианата в воздушных средах, содержащиеся в международных и региональных документах по стандартизации.

В разделе 3 описываются результаты анализа международных стандартов (правил, директив, рекомендаций и иных документов, принятых международными организациями по стандартизации), региональных документов (регламентов, директив, решений, стандартов, правил и иных документов), а также законодательства экономически развитых государств (США, Великобритания, Германия, Китай, Япония), научно-информационных

источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации толуилендиизоцианата в воздушной среде, в том числе выделяемого из изделий из полиуретана и полиуретановых синтетических каучуков, в концентрации от 0,002 мг/м³.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Обозначения и сокращения	6
Введение	7
Основная часть	8
1 Характеристика и свойства толуилендиизоцианата	8
2 Историография по исследуемой проблематике определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в воздушную среду толуилендиизоцианата, содержащегося в изделиях из полиуретана и полиуретановых синтетических каучуков, на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации толуилендиизоцианата в воздушной среде	10
3 Анализ международных стандартов (правил, директив, рекомендаций и иных документов, принятых международными организациями по стандартизации), региональных документов (регламентов, директив, решений, стандартов, правил и иных документов), а также законодательства экономически развитых государств (США, Великобритания, Германия, Китай, Япония), научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации толуилендиизоцианата в воздушной среде, в том числе выделяемого из изделий из полиуретана и полиуретановых синтетических каучуков, в концентрации от 0,002 мг/м ³	19
Выводы и рекомендации	52
Заключение	53
Список использованных источников	55

ОБОЗНАЧЕНИЕ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие термины с соответствующими обозначениями и сокращениями:

ТДИ	Толуилендиизоцианат
ТДА	Толуилендиамин
ГОСТ	Межгосударственный стандарт
ГХ-МС	Газовая хромато-масс-спектрометрия
ВЭЖХ	Высокоэффективная жидкостная хроматография
ЭХД	Электрохимический детектор
UV	Ультрафиолетовый детектор
FL	Флуоресцентный детектор
LC-CLND	Жидкостная хроматография-хемилюминесцентное обнаружение азота
МС	Масс-спектрометрия
ГХ-TSD	Газовый хроматограф - термоэмиссионный специфический детектор
ПДК	Предельно допустимая концентрация
DBA	Дибутиламин
1,2 PP	1-(2-пиридил)-пиперазин
1,2-МП	1-(2-метоксифенил) пиперазин
ACN:DMSO	Ацетонитрил/диметилсульфоксид
MDI	Метилен-бис-(4-фенилизоцианат)
МАМА	9(н метиламинометил) антрацен
МАР	1-(9-антраценилметил) пиперазин
МДИ	Метилendifенилдиизоцианат
GFF	Фильтр из стекловолокна
ПФАС	Полифторалкильные соединения

ВВЕДЕНИЕ

Толуилендиизоцианат (ТДИ) — ароматическийдиизоцианат, существует в виде двух изомеров: 2,4-ТДИ и 2,6-ТДИ. ТДИ совместно с полиолом является сырьём для производства полиуретанов. На производство ТДИ приходится около 30 % мирового рынка изоцианатов по состоянию на февраль 2011 г. [1]. В высоких концентрациях очень ядовит.

Коммерчески используются несколько видов ТДИ, в том числе чистый 2.4 изомер (ТДИ 100), ТДИ 80 (ТДИ 80/20, Т-80) — смесь из 80 % 2.4-изомера и 20 % 2.6-изомера (самый широко применяемый вид, поскольку его производство наиболее дешёво), ТДИ 65/35 (Т-65) — смесь из 65 % 2.4-изомера и 35 % 2.6-изомера. Чистый 2,4-ТДИ вырабатывается в промышленности в ограниченных количествах для специальных целей. Чистый 2,6-ТДИ выпускается только как лабораторный реагент. Также для особых целей производится модифицированный ТДИ [2].

Основная продукция из ТДИ: уретановые (полиуретановые) лаки, покрытия; уретановые (полиуретановые) герметики, клеи; уретановые (полиуретановые) эластомеры и изделия (ролики, валы, детали интерьера автомобиля); поролон; формованные изделия из пенополиуретана (сиденья, матрасы).

Толуилендиизоцианаты, как и другие изоцианаты особо токсичны, числятся в списке сильнодействующих ядовитых веществ.

Острое воздействие высоких уровней толуилендиизоцианата у людей при вдыхании приводит к сильному раздражению слизистой оболочки кожи и глаз и влияет на дыхательную, желудочно-кишечную и центральную нервную систему. Хроническое ингаляционное воздействие толуилендиизоцианата на людей привело к значительному снижению функции легких у рабочих, астматической реакции, характеризующейся хрипом, одышкой и сужением бронхов. ТДИ является одним из чрезвычайно опасных веществ, которые при длительном воздействии на организм человека, приводят к серьёзным негативным последствиям для здоровья. В этой связи, данные исследования являются актуальными.

На современном этапе в отечественной и мировой практике существует ряд методик, используемых для определения ТДИ в воздухе. Большая часть из них основана на методах высокоэффективной жидкостной хроматографии и газо-жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1. Характеристика и свойства толуилендиизоцианата

Согласно номенклатуре ИЮПАК (IUPAC - система наименований химических соединений и описания науки химии в целом) систематическое наименование толуилендиизоцианата – 2,4-диизоциано-1-метил-бензол.

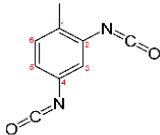
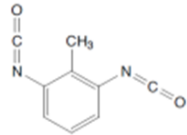
Толуилендиизоцианат (ТДИ) — ароматический диизоцианат, существует в виде двух изомеров: 2,4-толуилендиизоцианат и 2,6-толуилендиизоцианат.

Традиционное название: ТДИ, Толуилендиизоцианат, ТДИ 80, ТДИ 80/20, ТДИ Т-80. Химическая формула: $C_9H_6N_2O_2$

Толуилендиизоцианат особо токсичен, числится в списке сильнодействующих ядовитых веществ, относится ко второму классу опасности и в высоких концентрациях может являться сенсibilизатором и аллергеном, подобно другим органическим изоцианатам. Чрезвычайно ядовит, относится к сильнодействующим ядовитым веществам (СДЯВ).

Физико-химические свойства толуилендиизоцианата приведены в таблице 1 [3].

Таблица 1 – Физико-химические свойства толуилендиизоцианата

Наименование физико-химических свойств	Толуилендиизоцианат mixed	2,4 - толуилендиизоцианат	2,6 - толуилендиизоцианат
CAS	26471-62-5	584-84-9	91-08-7
Состояние	бесцветная или бледно-желтая жидкость		
Молярная масса, г/моль	174.15		
Плотность, г/см ³	1.214		
Структурная формула			
Температура кипения, °С	251	251	129 до 133
Температура плавления, °С	от 11 до 14	от 19,5 до 21,5	18,3
Температура вспышки, °С		127	
Давление паров при 25°С, mmHg	0,023	0,008	0,021

Растворимость	Хорошо растворяется в ацетоне, бензоле, этиловом эфире. Смешивается со спиртом (разложение), с эфиром, ацетоном, бензолом, четыреххлористым углеродом, хлорбензолом, монометиловым эфиром дигликоля, керосином. Слабо растворим в воде, быстро гидролизуется в воде
---------------	--

Толуилендиизоцианат могут выделяться в окружающую среду в виде летучих выбросов и из выхлопных газов при производстве, транспортировке и использовании диизоцианата толуола при производстве пенополиуретановых изделий и покрытий.

Толуилендиизоцианат в основном используется в качестве промежуточного химического соединения при производстве полиуретановых продуктов. Толуилендиизоцианат чрезвычайно токсичен при остром (краткосрочном) и хроническом (долгосрочном) воздействии. Острое воздействие высоких уровней толуилендиизоцианата у людей при вдыхании приводит к сильному раздражению кожи и глаз и влияет на дыхательную, желудочно-кишечную и центральную нервную системы. Хроническое ингаляционное воздействие толуилендиизоцианата на людей привело к значительному снижению функции легких у рабочих, астматической реакции, характеризующейся хрипом, одышкой и сужением бронхов. ТДИ является одним из одиннадцати веществ, перечисленных в законе «Чрезвычайно опасные вещества» (New Jersey Toxic Catastrophe Prevention Act), которые при воздействии на человека, с большой долей вероятности приведут к серьезным последствиям для здоровья, в том числе смерти или постоянной нетрудоспособности.

Исследования на животных сообщили о значительном увеличении случаев опухолей поджелудочной железы, печени и молочных желез от воздействия толуилендиизоцианат через желудочный зонд (экспериментальное введение химического вещества в желудок). Международное агентство по изучению рака (IARC) классифицировало толуилендиизоцианат как группу 2В, возможно канцерогенный для человека [4].

Предельно-допустимые концентрации (ПДК) толуилендиизоцианат составляют:

– в атмосферном воздухе ПДК максимально-разовая – $0,005 \text{ мг/м}^3$, среднесуточная – $0,002 \text{ мг/м}^3$; в воздухе рабочей зоны – $0,05 \text{ мг/м}^3$ [5].

2. Историография по исследуемой проблематике определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в воздушную среду толуилендиизоцианата, содержащегося в изделиях из полиуретана и полиуретановых синтетических каучуков, на основе применяемых в мировой практике методов и методик определения массовой концентрации толуилендиизоцианата в воздушной среде

Основной метод получения толуилендиизоцианата заключается в нитровании толуола до динитротолуола. Далее динитротолуол подвергают каталитическому гидрированию до толуолдиамин. Последний растворяют в инертном растворителе и вводят во взаимодействие с фосгеном.

ТДИ можно получить непосредственно из динитротолуола жидкофазным карбонилированием в среде о-дихлорбензола. Этот метод позволяет избежать использования фосгена, а проблема отходов состоит только в утилизации хлороводорода. Однако этот метод ещё не нашёл промышленного применения.

Инновационный подход в производстве диизоцианатов сейчас использует Bayer. Компания, разработав технологию, по которой фосгенирование проводится не в жидкой, а в газовой фазе. Эта технология позволяет сократить расход растворителя на 80 %, потребление энергии — на 60 %, инвестиции — на 20 %.

Основное применение ТДИ — производство эластичных полиуретановых пен. Для вспенивания полимера применяют различные низкокипящие вещества, например, фреон или пентан. Полученный пенополиуретан может обладать различными степенями жесткости, плотности, «эффектом памяти» и т. п. (в зависимости от марки), что позволяет применять полученный материал в большом спектре изделий.

В исследованиях Романенкова И. Г. (Физико-механические свойства пенистых пластмасс, М., 1970) приведены данные, о строение отвердевших пен в пенопластах. Пенопласты содержат преимущественно замкнутые, не сообщающиеся между собой полости, разделённые прослойками полимера. Этим они отличаются от поропластов, пронизанных системой связанных каналов-пор, то есть имеющих губчатую структуру. Выделение пенопласта среди прочих газонаполненных пластмасс в отдельную классификационную группу по признаку изолированности ячеек-полостей условно, так как во многих пеноматериалах значительная их часть всё же соединена. В исследовании к пенопластам относят любой газонаполненный полимер, полученный путём вспенивания и последующего отверждения первоначально жидкой или пластично-вязкой композиции. В производстве пенопласта, газ диспергируют в полимерном полуфабрикate (растворе, расплаве, жидком олигомере, дисперсии) или создают условия для выделения газовой

фазы непосредственно в объёме отверждаемого продукта. Используют различные технологические приёмы вспенивания: механическое перемешивание или барботирование в присутствии пенообразователей; введение газообразователей (веществ, разлагающихся с выделением газа) или веществ, взаимодействующих с образованием газообразных продуктов; насыщение исходной смеси газом под давлением с последующим снижением давления; введение жидкостей, быстро испаряющихся с повышением температуры. В зависимости от состава композиции и условий её отверждения получают материал с преимущественно открытыми или замкнутыми ячейками.

Приводится информация, что пористые материалы можно получать также вымыванием из монолитной полимерной заготовки растворимого наполнителя, спеканием порошкообразных полимерных материалов, путём конденсационного структурообразования в растворах полимеров. Близки по свойствам к пенопласту газонаполненные пластмассы, полученные с применением полых наполнителей, например, заполненных газом сферических микрокапсул.

Предлагаются, что пенопласты можно приготовить из большинства синтетических и многих природных полимеров. Однако пенопласты промышленного назначения выпускают главным образом на основе полистирола, поливинилхлорида, полиуретанов, полиэтилена, фенольных, эпоксидных, карбамидных и кремнийорганических смол. В качестве газообразователей применяют азосоединения, нитросоединения, карбонат аммония и др.; из легкокипящих жидкостей — изопентан, метилхлорид, фреоны. В промышленности выпускают жёсткие и эластичные пенопласты с размером ячеек 0,02—2 мм (иногда до 3—5 мм). Они обладают чрезвычайно низкой кажущейся плотностью (0,02— 0,5 г/см³) и превосходными тепло- и звукоизоляционными свойствами. В работе приводится что водостойкость, механические и электрические характеристики пенопластов зависят от химической природы и рецептурного состава полимерной композиции, а также от особенностей структуры готового продукта.

Приводится широкое применение пенопласта в самолёто- и судостроении, в транспортном и химическом машиностроении, в строительстве зданий и технических сооружений как тепло- и звукоизоляционный материал. Используют при изготовлении многослойных конструкций, различных плавучих средств (понтонных, лёгких лодок, бакенов, спасательных поясов и др.). Прозрачность пенопласта для радиоволн и достаточно высокие диэлектрические и гидроизоляционные свойства обеспечивают этим материалам применение в радио- и электротехнике. Из пенопласта делают амортизирующие и демпфирующие прокладки, разнообразную тару для оптических

приборов, электронной аппаратуры и др. изделий. Эластичные пенопласты используют в производстве мягкой мебели и тёплой одежды.

В исследованиях Уитби Г. С., (Синтетический каучук, пер. с англ., М. - Л., 1957) Литвина О. Б., (Основы технологии синтеза каучуков, М., 1972; «Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева», 1968, т. 13, № 1), Кирпичникова П. А., Аверко-Антоновича Л. А., Аверко-Антоновича Ю. А., (Химия и технология синтетического каучука, Л., 1970; Справочник резинщика. Материалы резинового производства, М., 1971.) приводятся что, уретановые каучуки разных типов синтезируют по единой технологической схеме, с изменением соотношения исходных веществ – диизоцианатов (2,4-толуилендиизоцианата и др.) и полиэфиров с концевыми гидроксильными группами (например, полиэтиленгликольадипината).

Плотность уретановых каучуков $0,93\text{--}1,26 \text{ г/см}^3$, температура стеклования от -35 до -44 °С. Характерная особенность этих каучуков – высокая удельная энергия когезии [$378\text{--}588 \text{ кДж/моль}$ ($90\text{--}140 \text{ ккал/моль}$)], благодаря чему резины на основе уретановых каучуков отличаются уникальными механическими свойствами: их прочность при растяжении составляет $30\text{--}50 \text{ Мн/м}^2$ ($300\text{--}500 \text{ кгс/см}^2$), истираемость $50\text{--}100 \text{ см}^3/\text{квт ч}$. Резины устойчивы к действию масел, топлив, растворителей, ультрафиолетового света, γ -радиации, озона. Их недостатки – низкая гидролитическая стабильность и сравнительно невысокая термостойкость.

В промышленности наиболее широко применяют литьевые уретановые каучуки, из которых изготавливают массивные шины для внутризаводского транспорта, детали грохотов для классификации углей, конвейерные ленты, приводные ремни, уплотнители и амортизаторы, подошву обуви, основу ковровых изделий и декоративных обоев. Термоэластопласты используют главным образом в производстве разнообразных деталей автомобилей, вальцуемые уретановые каучуки – при изготовлении различных изделий сложного профиля, а также искусственной кожи для верха обуви. Торговые названия уретановых каучуков широк: адипрен, тексин, джентан, эластотан и др. (США), вулколлан, дуретан, десмопан, урепан (ФРГ), и др. Мировое потребление уретановых каучуков выросло за последние 50 лет в несколько раз.

В Энциклопедии полимеров *М. М. Гольдберга*, Полиуретановые лаки подразделяют на двух- и одноупаковочные. Первые состоят чаще всего из двух растворов: один – с гидроксилсодержащим олигомером (простой или сложный олигоэфир, эпоксидная или алкидная смола), другой – с низкомолекулярным продуктом взаимодействия диизоцианата, взятого в избытке, с двух- или трёхатомным спиртом (например, 2,4-толуилендиизоцианата с диэтиленгликолем). Растворы смешивают непосредственно перед

применением во избежание желатинизации лака, компоненты которого быстро реагируют при комнатной температуре. Одноупаковочные полиуретановые лаки содержат раствор сложного олигоэфира и т. н. «блокированного», или «скрытого», изоцианата (например, продукта его взаимодействия с фенолом), реагирующего с олигоэфиром только при повышенных температурах; блокирующий агент при этом улетучивается. Растворители и разбавители полиуретановых лаков - кетоны, сложные эфиры (главным образом ацетаты), ароматические углеводороды, не содержащие следов воды и спиртов; катализаторы отверждения покрытий - третичные амины, соли органических кислот. Полиуретановые лаки наносят на защищаемую поверхность методами распыления (в т. ч. в электрическом поле), электроосаждения и др. Плёнки одноупаковочных систем сушат при 150-350 °С, двухупаковочных - при обычных температурах (иногда во влажной атмосфере) или при 80-120 °С. Покрытия нерастворимы (необратимы), отличаются хорошей адгезией к металлу, дереву, пластмассам, коже, тканям, бетону, штукатурке, высокими электроизоляционными свойствами, абразивостойкостью. Они устойчивы в пресной и морской воде, парах неорганических кислот, углеводородных растворителей, длительно (до нескольких лет) сохраняют блеск, а пигментированные материалы - полиуретановые эмали - также и цветовой тон. Полиуретановыми покрытиями защищают химическую и радиоэлектронную аппаратуру, детали судов и самолётов, строительные конструкции из бетона, полы, мебель, спортивный инвентарь и др.

Основные компоненты полиуретановых клеев - ароматические или алифатические изоцианаты, содержащие в молекуле не менее двух NCO-групп, и гидроксилсодержащие олигомеры (например, олигоэфиры, синтезируемые из адипиновой кислоты и триметилпропана). Полиуретановые клеи могут содержать инициаторы отверждения (небольшие количества воды, спирта, водных растворов солей органических кислот и щелочных металлов) и наполнители (диоксид титана, оксид цинка, портландцемент). Для лучшего совмещения компонентов и регулирования вязкости в полиуретановые клеи часто вводят растворители (например, ацетон), для повышения начальной липкости — синтетические смолы (например, перхлорвиниловые), для улучшения смачивания поверхности склеиваемых материалов — поверхностно-активные вещества. Компоненты смешивают при ~ 20 °С непосредственно перед применением полиуретановых клеев; жизнеспособность образующихся при этом пастообразных составов от 30 мин до ~ 3 ч. Продолжительность отверждения клеевого слоя, который наносят кистью или шпателем, от нескольких часов до 2 сут при комнатной температуре или 2—6 ч при 60—120 °С. Клеевые соединения пригодны для эксплуатации от — 200 до 60—120 °С (при использовании полиуретановых клеев из многоядерных ароматических изоцианатов — до

150 °С и выше), стойки к действию масел, топлив, плесневых грибов, имеют хорошую адгезию к металлам, пластмассам, силикатному и органическому стеклу, древесине, текстильным материалам. Особенно высокими механическими свойствами характеризуются клеевые соединения «горячего» отверждения. При длительном воздействии воды свойства соединений могут несколько ухудшаться. Полиуретановые клеи сравнительно дороги; некоторые исходные вещества для их синтеза (например, толуилендиизоцианаты) токсичны. Применяют Полиуретановые клеи в машиностроении, авиационной и космической технике, в строительстве.

В работах Кошелева Ф. Ф., Корнева А. Е., Климова Н. С., (Общая технология резины, 3 изд., М., 1968) и Справочника инженера-строителя И. А. Онуфриева и А. С. Данилевского (т. 1. 2 изд., под ред., М., 1965) указываются, что герметизирующие составы, герметики, материалы на основе различных полимеров, предназначены для нанесения на болтовые, заклёпочные и др. соединения металлических конструкций, приборов, агрегатов, для уплотнения стыков между панелями наружных стен зданий с целью обеспечения их непроницаемости. Кроме полимера, герметизирующие составы содержат обычно наполнители, вулканизирующие агенты или отвердители и др. компоненты. Герметизирующие составы применяют в виде паст, замазок или растворов в органических растворителях. Герметизирующий материал образуется непосредственно на соединительном шве в результате вулканизации (отверждения) полимерной основы или испарения растворителя.

Основные требования к герметизирующим составам:

- прочность и эластичность;
- высокая адгезия к металлам;
- устойчивость к действию рабочих сред (керосин, бензин, масла, спирт, кислоты, щёлочи, вода и др.);
- тепло- и морозостойкость; кроме того, герметизирующие составы не должны вызывать коррозии металлов. Герметизирующие составы, применяемые для защиты радиоэлектронной аппаратуры, должны обладать высокими электроизоляционными свойствами.

Толуилендиизоцианат (ТДИ) — ароматический диизоцианат, существует в виде двух изомеров: 2,4-ТДИ и 2,6-ТДИ. ТДИ совместно с полиолом является сырьём для производства полиуретанов. Анализируется различными методами, методиками и средствами измерений в зависимости от содержания в исследуемых изделиях:

Наиболее распространённые герметизирующие составы изготовляют на основе полисульфидных каучуков (например, герметизирующие составы типа У-30, УТ-32) и

кремнийорганических каучуков (например, герметизирующие составы типа виксинт, ВПГ, сильпен). Герметизирующие составы широко используют в авиационной, автомобильной, судостроительной и др. отраслях промышленности, в строительстве. Они находят применение также и в областях, не связанных с их основным назначением, например, в криминалистике, технике зубопротезирования и др. для изготовления точных слепков и отливок.

Литературный обзор международных документов и стандартов по исследуемой проблематике контроля содержания толуилنديизоциана (ТДИ) в воздухе приводится в таблице 2. На сегодняшний день информации по данным документам и стандартам недостаточно, что бы сделать, однако важность задачи определения ТДИ в воздушной среде, в том числе выделяемого из изделий из полиуретана и полиуретановых синтетических каучуков во всем мире очевидна.

Таблица 2-Международные документы и стандарты

Международные документы и стандарты зарубежных стран	Наименования международных документов и стандартов
Документы Германии (DIN)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Научный отчет ЕСНА по оценке предельных значений диизоцианатов на рабочем месте. 2. Руководящие уровни острого воздействия для отдельных химических веществ находящиеся в воздухе: Том 4. 3. Международная программа по химической безопасности. критерии охраны окружающей среды. 4. Диизоцианаты толуола – Добавление для оценки значения НДТ. 5. HSDB 2,4-Толуилنديизоцианат. 6. Профессиональное воздействие диизоцианатов в Европейском Союзе. 7. Токсикологический профиль для толуилنديизоцианат и метилendifенилдиизоцианат. 8. Гексаметилنديизоцианат, 2,4-толуилنديизоцианат, 2,6-толуилendlдиизоцианат, диизоцианатизофорона и 4,4'-метилendifенилдиизоцианат – Определение гексаметилنديамина, 2,4-толуолдиамина, 2,6-толуолдиамина, изофорондиамина и 4,4'-метилنديанилина в моче с использованием газовой хроматографии-масс-спектрометрии. 9. Обнаружение диизоцианатов в гнездовом материале, связанное со смертностью голубиных птенцов.
Европейские стандарты EN, американские стандарты ASTM, международные стандарты ISO	<ol style="list-style-type: none"> 1. BS ISO 14382:2012 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 (BS ISO 14382: 2012 Атмосфера на рабочем месте. Определение паров толуолдиизоцианата с использованием стекловолоконных фильтров, покрытых 1- (2-

	<p>пиридил) пиперазином, и анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовыми и флуоресцентными детекторами);</p> <p>2. ASTM D5606-19 Standard Specification for Toluene for Toluene Diisocyanate (TDI) Feedstock. ISO 10283:2007 (CSN EN ISO 10283) Binders for paints and varnishes — Determination of monomeric diisocyanates in isocyanate resins (ASTM D5606-19 Стандартные технические условия на толуол для исходного сырья толуолдиизоцианата (TDI). ISO 10283: 2007 (CSN EN ISO 10283) Связующие для красок и лаков. Определение мономерных диизоцианатов в изоцианатных смолах);</p> <p>3. 21/30394853 DC BS EN ISO 23861 Workplace air. Chemical agent present as a mixture of airborne particles and vapours. Requirements for evaluation of measuring procedures using sampler (21/30394853 DC BS EN ISO 23861 Воздух на рабочем месте. Химический агент представляет собой смесь взвешенных в воздухе частиц и паров. Требования к оценке методик измерения с использованием пробоотборника);</p> <p>4. CSN EN 13999-4+A1 Adhesives - Short term method for measuring the emission properties of low-solvent or solvent-free adhesives after application - Part 4: Determination of volatile diisocyanates (CSN EN 13999-4 + A1 Клеи - Краткосрочный метод измерения эмиссионных свойств клеев с низким содержанием растворителей или без растворителей после нанесения - Часть 4: Определение летучих диизоцианатов).</p>
<p>Документы и стандарты Китая</p>	<p>1. GB/T 32471-2016 - Plastics - Determination of the isomer ratio in toluene diisocyanates for use in the production of polyurethanes (GB / T 32471-2016 - Пластмассы - Определение соотношения изомеров в толуолдиизоцианатах для использования в производстве полиуретанов);</p> <p>2. GB/T 32469-2016 - Plastics-Polyurethane raw materials. Toluene diisocyanate (GB / T 32469-2016 - Сырье для пластмасс и полиуретана. Толуолдиизоцианат);</p> <p>3. GB/T 18446-2009 - Binders for paints and varnishes. Determination of monomeric diisocyanates in isocyanate resins (GB / T 18446-2009 - Связующие для красок и лаков. Определение мономерных диизоцианатов в изоцианатных смолах);</p> <p>4. GB 18581-2009 - Indoor decorating and refurbishing materials. Limit of harmful substances of solvent based coatings for woodenware (GB 18581-2009 - Материалы для внутренней отделки и ремонта. Ограничение содержания вредных веществ в покрытиях на основе растворителей для деревянной посуды);</p> <p>5. GB 31604.45-2016 - Food contact materials for export. Polymer materials. Determination of isocyanates by high performance liquid chromatography (GB 31604.45-2016 - Материалы, контактирующие с пищевыми продуктами, на экспорт. Полимерные материалы. Определение изоцианатов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии)</p> <p>6. GB/T 12009.2-2016 - Plastics. Aromatic isocyanates for use in the production of polyurethane. Part 2: Determination of hydrolysable chlorine (GB / T 12009.2-2016 - Пластмассы. Ароматические изоцианаты для использования в производстве полиуретана. Часть 2:</p>

	Определение гидролизуемого хлора.)
Стандарты, статьи и документы Великобритании	<ol style="list-style-type: none"> 1. Измерение коэффициента диффузии нафталина в воздухе. 2. Определение изоцианатов в атмосфере на рабочем месте методом HPLC. 3. Международная программа по химической безопасности. 4. Научный отчет ЕСНА по оценке предельных значений диизоцианатов на рабочем месте. 5. Определение местоположения и оценка выбросов в атмосферу из источников фосгена. 6. Диссертация, представленная в аспирантуру естественных и прикладных наук из ближневосточного технического университета. 7. ISO 14382:2012 Атмосфера на рабочем месте — Определение паров толуилендиизоцианта с использованием фильтров из стекловолокна с покрытием 1-(2-пиридил)пиперазина и анализ с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовыми и флуоресцентными детекторами.
Статьи и документы Японии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Отчет BASF* в Японии за 2019 год. 2. Отчет о ситуации в ПФАС Японии. 3. Закон о содействии улучшению воздействия некоторых химических веществ на окружающую среду и регулирование выбросов (на японском). 4. Акт о подтверждении и т.д. Количества высвобождения определенного химического вещества. Вещества в окружающей среде и содействие совершенствованию управления ими. 5. Порядок приведения в исполнение Акта о подтверждении и сумма освобождения от конкретных химических веществ в окружающей среде и содействие совершенствованию управления ими. 6. Количество выбросов химических веществ и т.д., подлежащих сбору Министерством торговли (б) количество выбросов химических веществ и т.д., подлежащих сбору Министерством торговли (в) Количество выбросов химических веществ и т.д. (на японском). 7. Постановление Министерства об определении методов и т.д. Предоставления информации о свойствах и обращении с указанными химическими веществами и т.д. (на японском). 8. Руководящие принципы по мерам регулирования химических веществ, отнесенных к I и II классу, и т.д. для предприятий, которые обрабатывают определенные химические вещества и т.д. (на японском). 9. Методы и т.д. регистрации уведомленных данных в файлах, касающихся количества выпущенных и т.д. химических веществ, обозначенных классом I (на японском). 10. Стандарты оценки Конфиденциальной информации, указанной в статье 6 Закона о подтверждении и т.д. Объемов выбросов конкретных химических веществ в окружающую среду и содействии совершенствованию управления ими (на японском).
Документы США:	<ol style="list-style-type: none"> 1. Агентство по охране окружающей среды США. Профиль информации о химической опасности диизоцианата толуола. Подготовлено Информационным центром по химическим эффектам, Национальная лаборатория Ок-Риджа, Ок - Ридж, Теннесси, 1984 г. 2. Агентство по охране окружающей среды США. Химический профиль EPA для толуола 2,4-диизоцианата. 1987.

	<p>3. Агентство по охране окружающей среды США. Интегрированная система информации о рисках (IRIS) по толуолу 2,4-/2,6- Смесь диизоцианатов. Национальный центр экологической оценки, Управление исследований и разработок, Вашингтон, округ Колумбия. 1999.</p> <p>4. Международное агентство по исследованию рака (МАИР). Монографии МАИР по оценке канцерогенного риска химических веществ для человека. Том 39. Всемирная организация здравоохранения, Лион. 1986.</p> <p>5. Калифорнийское агентство по охране окружающей среды (CalEPA). Руководство по оценке рисков программы "Горячие точки токсичности воздуха": Часть II. Документ технической поддержки для описания Доступных Факторов эффективности лечения рака. Управление по оценке опасности для здоровья окружающей среды, Беркли, Калифорния, 1999 г.</p> <p>6. Национальный институт безопасности и гигиены труда (NIOSH). Карманный справочник по химическим опасностям. США Департамент здравоохранения и социальных служб, Служба общественного здравоохранения, Центры по контролю и профилактике заболеваний. Цинциннати, О. 1997.</p> <p>7. Управление по охране труда и гигиене труда (OSHA). Стандарты безопасности и гигиены труда, Токсичные и опасные вещества. Свод федеральных нормативных актов. 29 CFR 1910.1000. 1998.</p> <p>Журналы, доп. материалы</p> <p>8. Дж. Э. Амуре и Э. Хаутала. Запах как средство обеспечения химической безопасности: Пороговые значения запаха по сравнению с пороговыми предельными значениями и летучестью для 214 промышленных химикатов при разбавлении воздуха и воды. Журнал прикладной токсикологии, 3(6):272-290. 1983.</p> <p>9. Американская конференция правительственных промышленных гигиенистов (ACGIH). 1999 TLV и BEIs. Пороговые предельные значения для химических веществ и Физических агентов. Индексы Биологического Воздействия. Цинциннати, Огайо, 1999 г.</p> <p>10. Национальная программа токсикологии. Токсикологические и канцерогенетические исследования 2,4(80%)- и 2,6(20%)-диизоцианата толуола товарного сорта (CAS № 26472-62-5) у крыс F344 и мышей B6C3F1 (исследования Gavage). TR251. 1986</p> <p>11. Получение, характеристика и оценка полиуретановых эластомеров на основе Полиэфиргликоля, Толуилендиизоцианата и реагентов с расширительной цепью, Журнальная статья Хан Х., Вэй Ф., Браун Дж., Май 2011 г. - JTE Том 39, выпуск 3JTE103280</p>
BASF*	<p>Крупнейшие производители <u>BASF</u>, <u>Bayer</u> (на этих двух производителей приходится около половины мощностей), <u>Mitsui Chemicals</u>, <u>Dow</u>, а также <u>BorsodChem</u> (которая с начала 2011г является частью Yantai Wanhua) и др. Все основные производители ТДИ являются членами Международного Института Изоцианатов (International Isocyanate Institute), целью которого является содействие безопасному обращению с МДИ и ТДИ на рабочих местах, в обществе и окружающей среде.</p>

3. Анализ международных стандартов (правил, директив, рекомендаций и иных документов, принятых международными организациями по стандартизации), региональных документов (регламентов, директив, решений, стандартов, правил и иных документов), а также законодательства экономически развитых государств (США, Великобритания, Германия, Китай, Япония), научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации толуилنديизоцианата в воздушной среде, в том числе выделяемого из изделий из полиуретана и полиуретановых синтетических каучуков, в диапазоне массовой концентрации от 0,002 мг/м³.

За отчетный период согласно Календарному плану проведен анализ и обобщены результаты международных стандартов и иных документов по стандартизации (европейские стандарты EN, американские стандарты ASTM, международные стандарты ISO), касательно выполнения измерений в области определения массовой концентрации толуилنديизоцианата в воздушной среде.

Изучены толуилنديизоцианат, толуол из диизоцианата толуола (TDI): чистота, кислотный цвет, бензол, наноматериалы, этилбензол, ксилолы и внешний вид толуола, проверка на соответствие предписанным требованиям. Проанализирована методика определения толуола. Выявлено, что большинство методик являются только информационными, а не официальной частью изученных стандартов. В частности, ASTM не дает никаких явных или подразумеваемых гарантий и не делает никаких заявлений о том, что содержание этой аннотации является точным, полным или актуальным.

Отмечена разница в методах исследования и применяемых оборудованях между европейскими (EN), американскими (ASTM) и международными стандартами (ISO). Исходя из парка оборудований, производимых в некоторых странах, где выпускается газовые хроматографы, ВЭЖХ и масс-спектрометры разница отмечается методами исследования.

Из представленного списка методик можно выделить несколько основных методов обнаружения и определения содержания толуилنديизоцианатов в воздушной среде:

Это два метода измерения содержания изоцианатов ароматических изоцианатов, используемых в качестве полиуретанового сырья. Метод А применим к очищенному толуилنديизоцианату, метилен-бис-(4-фенилизоцианату) (MDI) и их форполимерам. Метод В применим к очищенным, неочищенным или модифицированным изоцианатам, полученным из толуилنديизоцианата, метиленбис-(4-фенилизоцианат) и полиметиленполифенилизоцианат. Он также может быть использован для смесей

изомеров толуилنديизоцианата, метилен-бис-(4-фенилизоцианат) и полиметиленполифенилизоцианат. Где по Методу А образец изоцианата реагирует с избытком дибутиламина в толуоле с образованием соответствующей замещенной мочевины. После охлаждения до комнатной температуры в качестве соразтворителя добавляют ацетон, затем реакцию смесь повторно титруют стандартизированным водным HCl с использованием потенциометрического или колориметрического определения конечной точки. И по Методу В образец изоцианата реагирует с избытком дибутиламина в растворителе толуол/трихлорбензол с образованием соответствующей замещенной мочевины. После охлаждения до комнатной температуры реакцию смесь разбавляют метанолом и потенциометрически или колориметрически титруют метанольной соляной кислотой. Повторяемость $\pm 0,4 \%$, воспроизводимость $\pm 0,8\%$ относительной (при доверительной вероятности $P=95 \%$). Данные два метода представлены в ISO 14896 - 2009 Пластмассы. Полиуретановое сырье. Определение содержания изоцианатов.

Метод определения массовой концентрации анилина, п-нитроанилина, толуилنديизоцианата в пробах промышленных выбросов в атмосферу, воздуха рабочей зоны турбидиметрическим методом основано на измерении оптической плотности на фотоэлектроколориметре раствора шиффового основания жёлтого цвета, которое образуется при взаимодействии продуктов гидролитического расщепления компонентов с п-диметиламинобензальдегидом в уксуснокислой среде, в диапазоне измерений $0,0020 - 1,0 \text{ мг/м}^3$ в атмосферном воздухе; в диапазоне $0,0050-50 \text{ мг/м}^3$ в воздухе рабочей зоны. Метод представлен в ФР.1.31.2011.11269 Методика выполнения измерений массовой концентрации изоцианатов и ароматических аминов в промышленных выбросах в атмосферу, воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе фотометрическим методом.

И наиболее распространенные в последний период времени методы испытаний - это методы определения газообразных 2,4-толуилنديизоцианат и 2,6-толуилنديизоцианат в пробах воздуха, взятых с рабочего места и окружающей атмосферы методом ВЭЖХ с УФ или Ф детектором. Определение содержания ТДИ и ТДА соответствует $0,0,14 - 11 \text{ ppb(V)}$ и включает в скобки установленное значение TLV в 1 ppb(v) , длительность эквивалентна заявлена в стандарте ASTM D5932-20 Стандартный метод испытаний для определения 2,4-толуилنديизоцианата (2,4-ТДИ) и 2,6-толуилنديизоцианата (2,6-ТДИ) в воздухе (с 9-(нметиламинометилом) метод антрацена) (МАМА) на рабочем месте.

Количественное и качественное определение может быть выполнено с использованием различных методов LC-MS или LC-MS/MS. Жидкостная хроматография-

хемилюминесцентное обнаружение азота (LC-CLND) или жидкостная хроматография-ультрафиолетовое обнаружение ароматических изоцианатов, может использоваться для определения более высоких концентраций изоцианатов. Метод подходит для определения широкого спектра различных изоцианатов как в газе, так и в фазы частиц. Типичными монофункциональными изоцианатами, которые могут быть определены, являются изоциановая кислота, метилизоцианат, этилизоцианат, пропилизоцианат, бутилизоцианат и фенилизоцианат. Типичные мономерные диизоцианаты включают 1,6-гексаметилендиизоцианат, 2,4 - и 2,6-толуилендиизоцианат, 4,4'-метиленидифенилдиизоцианат, 1,5-нафтил диизоцианат, диизоцианатизофорона и 4,4'-диизоцианат дициклогексилметана. Где метрологические характеристики метода: 0,02 нг/м³ для TDI (15 л), диапазон 0,001-200 000 мкг/м³ для TDI (5 л); 1 л/мин и 30 мин или 0,2 л/мин и >8 ч. ISO 17734-1:2013 Определение азоторганических соединений в воздухе с помощью жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. Часть 1: Изоцианаты с использованием производных дибутиламина

Согласно документа MDHS 25/4 применяется метод ВЭЖХ с последовательно включенными ультрафиолетовыми (УФ) и электрохимическими (ЕС) детекторами. Предел обнаружения LOD 07 мкг NCO / м³. Предел количественного определения LOQ 0,27 мкг NCO / м³ (15 л).

Перечень и основные характеристики методик, рекомендованных для определения толуилендиизоцианата в воздухе приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Методики толуилендиизоцианата в образцах воздуха

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
<p>ISO 17734-1:2013 Определение азоторганических соединений в воздухе с помощью жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. Часть 1: Изоцианаты с использованием производных дибутиламина</p>	<p>ВЭЖХ -MS Количественное и качественное определение может быть выполнено с использованием различных методов LC-MS или LC-MS/MS. Жидкостная хроматография-хемилюминесцентное обнаружение азота (LC-CLND) или жидкостная хроматография-ультрафиолетовое обнаружение ароматических изоцианатов, может использоваться для определения более высоких концентраций изоцианатов. Метод подходит для определения широкого спектра различных изоцианатов как в газе, так и в фазы частиц.</p>	<p>ВЭЖХ и минимизации обслуживания МС и минимизации потребления подвижной фазы. ЖХ-МС. Фокусировка на колонке выполняется с помощью частично заполненных петель (обычно общий объем 10 мкл) 2 мкл петлевых инъекций между 4 + 4 мкл 50/20/30 воды / метанола / ацетонитрила. LC-CLND. Фокусировка на колонке выполняется с помощью частично заполненных петель (обычно общий объем 10 мкл) 2 мкл петлевых инъекций между 4 + 4 мкл смеси 50/50 метанол / вода. Насос для ВЭЖХ, со скоростью потока 100 мкл/мин требуется. Аналитическая колонка</p>	<p>DBA / Импинджер/фильтр или трубка/фильтр (отбор проб без растворителя) Пробоотборник - импинджер с фильтром, пробоотборный насос, пароуловитель или пробоотборник без растворителей подключенный к насосу для отбора проб. стекловолоконный фильтр 13 мм (без связующего) с размером пор 0,3 мкм. держатель фильтра из полипропилена 13 мм с соединениями типа «люэровский замок». Миниатюрный импинджер. Пробоотборник без растворителей - 1,5 мл 1,4 М DBA-уксусной кислоты в метаноле</p>	<p>0,02 нг/м³ для TDI (15 л), диапазон 0,001-200 000 мкг/м³ для TDI (5 л); 1 л/мин и 30 мин или 0,2 л/мин и >8 ч. Результаты измерения массовой концентрации изоцианатов в воздухе рабочей зоны должны сопровождаться оценкой неопределенности, выраженной как расширенная неопределенность</p>

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
	<p>Типичными монофункциональными изоцианатами, которые могут быть определены, являются изоциановая кислота, метилизоцианат, этилизоцианат, пропилизоцианат, бутилизоцианат и фенилизоцианат. Типичные мономерные диизоцианаты включают 1,6-гексаметилендиизоцианат, 2,4- и 2,6-толуилendiизоцианат, 4,4'-метилендифенилдиизоцианат, 1,5-нафтилдиизоцианат, диизоцианатизофорона и 4,4'-диизоцианат дициклогексилметана.</p>	<p>(ЖХ-МС и ЖХ-CLND), способная разделять различные производные изоцианата. Короткие (<40 см) трубки с небольшим внутренним диаметром (обычно ID <0,1 мм). Детекторы. ЖХ-МС. Ультразвуковая ванна. Испаритель. Стеклопосуда, стеклянные мензурки и мерные колбы (мерные колбы должны соответствовать ISO 1042).</p>		
<p>ISO 17735:2019 Атмосфера на рабочем месте - Определение общего количества</p>	<p>ВЭЖХ с LC-MS-MS or FL or UV Измеренный объем воздуха всасывается либо через импинджер,</p>	<p>ВЭЖХ, хроматографическая колонка (150 мм × 2,0 мм, 5 мкм C8 диоксид кремния высокой</p>	<p>MAP / Фильтры, пропитанные реагентом, и/или образцы, подвергающиеся воздействию</p>	<p>Для фильтров 0,7 –1,4 мкг/м³ (15 л) и образцов импинджера в 3-4 раза выше; 1 л -960 л; 1 или 2 л/мин</p>

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
<p>изоцианатных групп в воздухе с использованием 1-(9-антраценилметил)пиперазин реагент и жидкостная хроматог</p>	<p>содержащий раствор 1-(9-антраценилметил)пиперазин (МАР), за которым следует пропитанный фильтр. Используется импинджер, раствор подвергается твердофазной экстракции, а элюат концентрируется и анализируется методом ВЭЖХ с обратной фазой с последовательным определением поглощения ультрафиолетового излучения и флуоресценции (FL). ВЭЖХ/UV / FL.</p>	<p>чистоты), защитная колонка (4 мм × 2,0 мм C8 Octyl, MOS), пробоотборник ИОМ (нержавеющая сталь), жидкостная хроматографическая система (автосэмплер, термостат колонки, флуоресцентный детектор, постколоночный насос, откачивающая система с возможностью градиентного элюирования, вакуумный дегазатор и детектор поглощения УФ / видимой области с переменной длиной волны), микролитровый шприц, миниатюрный импинджер (градуированный приемник и коническая входная трубка), портативный расходомер, роторный</p>	<p>Импинджер, содержащий раствор 1-(9-антраценилметил)пиперазин (МАР), фильтр, пропитанный МАР, Выбор пробоотборника зависит от химических и физических характеристик изоцианата, находящегося в воздухе [8]. Если используется импинджер, раствор подвергается твердофазной экстракции, а элюат концентрируется и анализируется методом ВЭЖХ с обратной фазой с последовательным определением поглощения ультрафиолетового излучения и флуоресценции (FL). Если для отбора проб используется пропитанный фильтр, он экстрагируется</p>	<p>Результаты измерения массовой концентрации изоцианатов в воздухе рабочей зоны должны сопровождаться оценкой неопределенности, выраженной как расширенная неопределенность</p>

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
		<p>испаритель, отбор проб насос, вакуумный коллектор SPE, ультразвуковой аппарат, вакуум-фильтрационный аппарат. Оборудование для фильтрации и твердофазной экстракции Растворитель для ВЭЖХ перед использованием фильтруют через устойчивый к растворителям аппарат для вакуумной фильтрации с использованием нейлоновых фильтров 0,45 мкм. Перед анализом образцы фильтров пропускают через шприцевые фильтры из ПТФЭ 0,45 мкм. Образцы импинжера подвергаются твердофазной</p>	<p>растворителем либо в полевых условиях после завершения отбора проб, либо в лаборатории. Ожидание извлечения фильтра до тех пор, пока образец не будет получен аналитической лабораторией, допустимо только для анализа изоцианатов, собранных в виде паров. Этот раствор фильтруют и анализируют методом ВЭЖХ/UV / FL. Пики, полученные изоцианатом, идентифицируются на основе их UV - и FL - реакций и путем сравнения с хроматограммой производного объемного изоцианатного продукта, если таковой имеется. Фильтры стекловолокно (без связующего), проникновение не более 5% массовой доли</p>	

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
		<p>экстракции (ТФЭ) с использованием вакуумного коллектора ТФЭ. Одноразовые вкладыши из ПТФЭ вставляются в порты вакуумного коллектора, чтобы исключить загрязнение пробы. Пробирки для ТФЭ (силикагель с нормальной фазой, 6 мл / 500 мг) вставляются во входные отверстия одноразовых вкладышей из ПТФЭ. 6,7 Система жидкостной хроматографии - Автосэмплер - автоматический пробоотборник, способный вводить образцы приемлемой точности. Насосная система Требуется ВЭЖХ с градиентным элюированием. Система</p>	<p>отбираемого аэрозоля. Миниатюрный импиджер состоит из градуированного приемника и сужающейся впускной трубы. Эти две части должны быть подобраны так, чтобы расстояние между входом и дном ресивера составляло от 1 мм до 2 мм. Насос для отбора проб должен перекачивать до 2 л / мин и соответствовать требованиям EN 1232 или его эквивалента. Трубка пластиковая, резиновая или другая подходящую трубку длиной около 900 мм и подходящего диаметра, чтобы обеспечить герметичное соединение как с насосом, так и с выходным отверстием пробоотборника. Должны быть предусмотрены</p>	

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
		<p>ВЭЖХ имеет высокоинертные пути прохождения жидкости [полиэфирэфиркетон (РЕЕК) или титан] после точки ввода пробы. Если после точки ввода пробы в ВЭЖХ есть пути прохождения жидкости из нержавеющей стали, желательнее по возможности заменить их трубкой из ПЭЭК. Аналитическая колонка 150 мм × 2,0 мм с неподвижной фазой, состоящей из кремнезема высокой чистоты С8 5 мкм.3). Рекомендуется использовать короткую сменную защитную колонку, содержащую такую же неподвижную фазу, перед аналитической колонкой.</p> <p>1) Флуран является примером доступного на</p>	<p>зажимы для крепления пробоотборника и соединительной трубки к пользователю. Было замечено, что импинджерные растворители (в частности, толуол) могут выщелачивать вещества из трубок, которые в конечном итоге мешают анализу пробы. Портативный расходомер, способный измерять соответствующий объемный расход ± 5%.</p>	

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
		<p>рынке подходящего продукта. Эта информация предоставлена для удобства пользователей этого документа и не означает одобрения этого продукта со стороны ISO. 2) Tugon R-3603 является примером доступного на рынке подходящего продукта. Эта информация предоставлена для удобства пользователей этого документа и не означает одобрения этого продукта со стороны ISO. 3) Prodigy 5 мкм C8 является примером доступного на рынке подходящего продукта. Аналитическая колонка находится в термостате колонки, поддерживающем температуру 30 ° C или, по крайней мере, на 5 ° C</p>		

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
		<p>выше температуры окружающей среды</p> <p>Насос для подачи кислоты после колонны</p> <p>Используется насос ВЭЖХ, который способен подавать одну подвижную фазу со скоростью 0,132 мл / мин в смесительный тройник непосредственно после аналитической колонки..</p> <p>Детекторы В этом методе используются два последовательно включенных детектора для идентификации и количественного определения: детектор поглощения УФ / видимого излучения с переменной длиной волны (УФ) и детектор флуоресценции.</p> <p>Предпочтительно использовать детектор флуоресценции с источником ксенона из-</p>		

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
		за более широкого диапазона доступных длин волн возбуждения. Однако допустимо использование флуоресцентного детектора с источником дейтерия.		
ISO 17736:2010 Качество воздуха на рабочем месте. Определение содержания изоцианата в воздухе с помощью прибора с двойным фильтром для образца и анализов методом жидкостной хроматографии под высоким давлением	ВЭЖХ	Прибор с двойным фильтром для образца и анализов методом жидкостной хроматографии под высоким давлением	МАМА /Двойные фильтры	0,67 – 140 мкг/м ³ (15 л); для кратковременного воздействия, но если образуется только пар, отбор проб может быть продлен до 8 часов; 1 л/мин Результаты измерения массовой концентрации изоцианатов в воздухе рабочей зоны должны сопровождаться оценкой неопределенности, выраженной как расширенная неопределенность
ISO 14382-2012 Воздух рабочей зоны. Определение паров	ВЭЖХ с /UV или FL Образцы собранные путем пропускания известного объема	ВЭЖХ, ультрафиолетовый детектор и / или флуоресцентный	(1,2PP) / Фильтры из стекловолокна с покрытием при одновременном отборе 4-	0,039 мкг для 2,4-TDI и 0,034 мкг для 2,6-TDI Верхний предел для этого метода составляет приблизительно 85 мкг

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
<p>толуиленизоцианат с применением фильтров из стекловолокна, пропитанных 1-(2-пиридил)-пиперазином и анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым и флуоресцентным детекторами</p>	<p>воздуха на рабочем месте через фильтры из стекловолокна, экстрагируют 90 + 10 частями по объему ацетонитрил / диметилсульфоксид (90 + 10 частей по объему ACN + DMSO) и анализируют с помощью ВЭЖХ с использованием ультрафиолетового (УФ) или флуоресцентного детектора.</p>	<p>детектор. Аналитическая колонка для ВЭЖХ. 2 мг 1-(2-пиридил)пиперазина (1-2PP), фильтры 13 мм и 37 мм (оба размера покрыты 2 мг 1-2PP), фильтры 37 мм. Фильтры Bayer 13 мм покрыты 5 мкл диэтилфталата на фильтр в дополнение к 2 мг 1-2PP. Портативный калиброванный расходомер, 1,00 л / мин с точностью ± 0,05 л / мин с установленной на линии кассетой для отбора проб воздуха.</p>	<p>часовой пробы со скоростью 1 л/мин из атмосферы, содержащей 50 нл/л ТДИ. Пробоотборник воздуха состоит из трех частей 37-миллиметровой кассеты из полистирола со стекловолоконным фильтром (без связующего типа А / Е), покрытым 2 мг 1-2PP. Насос для отбора проб, скорость потока (1,00 ± 0,05) л / мин при установленном пробоотборнике воздуха. Гибкая пластиковая трубка длиной около 90 см для подсоединения кассеты для отбора проб к насосу для отбора проб.</p>	<p>ТДИ на образец. Эти пределы для 15-минутной пробы, собранной со скоростью 1 л/мин, эквивалентны 0,36 нл/л для 2,4-ТДИ и 0,32 нл/л для 2,6-ТДИ. Для 4-часового образца, собранного со скоростью 1 л/мин, пределы эквивалентны 0,022 нл/л для 2,4-ТДИ и 0,020 нл/л для 2,6-ТДИ.</p>
<p>ISO 16702 2008 Качество воздуха рабочей зоны. Определение общего содержания</p>	<p>ВЭЖХ с LC В этом методе изоцианаты улавливаются за счет образования стабильного производного мочевины</p>	<p>Высокоэффективный жидкостный хроматограф (ВЭЖХ) с УВИД и ЭХД. ЭХД следует использовать в режиме окисления.</p>	<p>1,2-МР / Химически обработанные фильтры или импинджеры/фильтры Фильтры, диаметром 25 мм, подходят для использования в</p>	<p>Диапазон 0,1– 140 мкг/м³ (проба 15 л); от 0,5 мин до 8 часов Результаты измерения массовой концентрации изоцианатов в воздухе рабочей зоны должны</p>

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
<p>изоцианатных групп органических соединений в воздухе методом жидкостной хроматографии с использованием 1-(2-метокси-фенил)пиперазина (ГОСТ Р ИСО 16702-2008</p> <p>Качество воздуха рабочей зоны. Определение общего содержания изоцианатных групп органических соединений в воздухе методом жидкостной хроматографии с использованием 1-(2-метокси-фенил)пипе)</p>	<p>в результате реакции с 1-(2-метоксифенил)пиперазином (1,2 МП). Определенный объем воздуха прокачивают через стеклянный импинжер, содержащий раствор 1-(2-метоксифенил)пиперазина (1,2 МП), затем через фильтр.</p> <p>Любые органические изоцианаты, присутствующие в воздухе, будут вступать в реакцию с образованием нелетучих производных мочевины.</p> <p>Образовавшийся раствор концентрируют и анализируют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием электрохимического детектора (ЭХД) и</p>		<p>выбранном устройстве отбора проб. Эффективность улавливания выбранного фильтра должна быть не менее 95 %, фильтр должен быть пригоден для улавливания стабильных проб изоцианатов. Фильтры типа GF/A1), пропитанные МР, считаются подходящими. Для фильтров с пробами используют фильтродержатели, рекомендуемые Институтами профессиональной медицины, диаметром 25 мм, в виде кассет из нержавеющей стали. Было показано, что при использовании для отбора аэрозолей комбинации импинжер – фильтр более удобно применение фильтродержателя Swinnex1) диаметром 25</p>	<p>сопровождаться оценкой неопределенности, выраженной как расширенная неопределенность</p>

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
	<p>ультрафиолетового детектора в видимой области (UV). Было установлено, что исходные растворы производных изоцианатных мономеров остаются стабильными в течение приблизительно шести месяцев при условии хранения в морозильной камере [6]. Смесь 2,4-ТДИ и 2,6-ТДИ на фильтрах и в растворе толуола остается стабильной до 90 дней (эффективность ее извлечения с фильтра составляет 73 %, из раствора толуола – 81 %) [7]. Выбор устройства отбора проб зависит от агрегатного состояния, в котором изоцианаты присутствуют в воздухе. Отбор проб изоцианатов, находящихся в парообразном состоянии,</p>		<p>мм. Миниатюрный импинжер состоит из градуированного приемного устройства и входной трубки конической формы (например «непроливашка»). Насос для отбора проб, можно использовать насос с номинальным объемным расходом от 5 мл/мин до 5 л/мин Шланги из пластика, резины или другого подходящего материала, длиной около 900 мм, Расходомер, портативный, с погрешностью ± 5 %. Расходомеры, встроенные в насосы для отбора проб, не пригодны для точного измерения расхода. Фильтрующий элемент для фильтрации растворителей для жидкостной</p>	

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
	<p>может быть проведен с использованием только фильтра с пропиткой. Для смесей паров и взвешенных частиц рекомендуется использовать комбинацию импинжера и фильтра с пропиткой. Подробное описание альтернативной методики отбора проб приведено ниже.</p>		<p>хроматографии, изготовленный из материала, стойкого по отношению к этому растворителю, с размером пор не более 0,5 мкм. Для фильтрации десорбированных проб перед анализом методом ЖХ используют фильтры или шприцы с фильтрующими насадками с размером пор не более 0,5 мкм. Вспомогательные устройства Ремни или перевязь, при помощи которых насос для отбора проб может быть удобно размещен (в том случае, если размер не позволяет поместить его в кармане рабочего). Пинцеты с плоскими губками для переноса фильтров. Защитный кожух для</p>	

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
			импинжера. Ловушка с активированным углем для защиты насоса для отбора проб от паров толуола (при использовании насосов из пластика).	
ASTM D5836 – 20	ВЭЖХ/UV или FL		кассета, содержащей фильтр из стекловолокна / (1,2PP	-
ASTM D5932-20 Стандартный метод испытаний для определения 2,4-толуилنديизоцианата (2,4-ТДИ) и 2,6-толуилنديизоцианата (2,6-ТДИ) в воздухе (с 9-(нметиламинометилом) методом антрацена) (МАМА) на рабочем месте.	ВЭЖХ/UV или FL Метод испытаний охватывает определение газообразных 2,4-толуилنديизоцианат и 2,6-толуилنديизоцианат в пробах воздуха, взятых с рабочего места и окружающей атмосферы методом ВЭЖХ с УФ или Ф детектором.	Разделительное устройство. фильтре из стекловолокна (GFF), пропитанном 9-(N-метиламинометил) антраценом в диапазоне от 0,07 до 0,25 мг [9]. ВЭЖХ, оснащенного ультрафиолетовыми (UV) (длина волны 254 нм) и флуоресцентными детекторами (излучение 412 нм и возбуждение 254 нм). Сверхвысокий также можно использовать жидкостный	МАМА / Фильтры из стекловолокна	Область применения данного метода испытаний, использующего UV- и флуоресцентный детектор, проверен на 0,014-1,16мкг мономера 2,4- и 2,6-TDI/2,0 мл десорбционного раствора, что соответствует концентрациям от 0,001 до 0,077 мг/м ³ TDI на основе 15-литровой пробы воздуха. Это соответствует 0,0,14 - 11 ppb(V) и заключает в скобки установленное значение TLV в 1 ppb(v).

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
		хроматограф с высокой производительностью при условии, что его производительность эквивалентна заявленной в настоящем стандарте.		
ГОСТ 32535 – 2013 Толуилндиизоцианат. Определение содержания толуилндиизоцианата в воздушной среде.	Газовый хроматограф с электронно–захватным детектором Определение основано на переводе ТДИ в толуилндиамин (ТДА) в процессе отбора пробы воздуха, получении с помощью пентафторпропионового ангидрида производного ТДА и хроматографировании последнего на приборе с электронно–захватным детектором.	Хроматограф лабораторный газовый «Цвет-500» с электронно-захватным детектором. Весы аналитические 2-го класса по ГОСТ OIML R 76-1-2011. Секундомер, класс 3. Колбы мерные вместимостью 25—100 см ³ по ГОСТ 1770. Пипетки вместимостью 0,1—2; 5; 10 см ³ по ГОСТ 29169. Микрошприц МШ-10. Колонка хроматографическая стеклянная 100*0.3 см. Воронка делительная (25 см ³). Пробирки вместимостью	Аспирационное устройство, марка 822. Поглотительные приборы Зайцева Поглотительный раствор / Анализируемый воздух со скоростью 0,2 дм ³ /мин аспирируют через поглотительный прибор, содержащий 5 см ³ поглотительного раствора. Для измерения концентраций ТДИ на уровне предельно допустимой концентрации следует отобрать 0,4 дм ³ воздуха. Отобранная проба хранится в холодильнике 2 сут.	Диапазон от 0,025 до 1,25 мкг/дм ³ Нижний предел измерения концентрации ТДИ в анализируемом объеме раствора – 0,000002 мкг. Нижний предел измерения ТДИ в воздухе – 0,025 мг/м ³ при отборе 0,4 дм ³ воздуха. Характеристики погрешности измерений Относительная расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата k = 2) - 25 % (указанная неопределенность соответствует границам относительной суммарной погрешности ± 25 % при доверительной вероятности P = 0.95)

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
		1 см ³ по ГОСТ 25336.		
ФР.1.31.2011.1126 9 Методика выполнения измерений массовой концентрации изоцианатов и ароматических аминов в промышленных выбросах в атмосферу, воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе фотометрическим методом	Определение массовой концентрации анилина, п-нитроанилина, толуиленидиизоцианата в пробах промышленных выбросов в атмосферу, воздуха рабочей зоны турбидиметрическим методом основано на измерении оптической плотности на фотоэлектроколориметре раствора шиффового основания жёлтого цвета, которое образуется при взаимодействии продуктов гидролитического расщепления компонентов с п-диметиламинобензальдегидом в уксуснокислой среде.	Фотоэлектроколориметр	Поглотительный раствор (3 объёма 40 % уксусной кислоты и 1 объём глицерина) / Сорбционная трубка	В диапазоне 0,0020 - 1,0 мг/м ³ в атмосферном воздухе; в диапазоне 0,0050-50 мг/м ³ в воздухе рабочей зоны.

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
MDHS 25/3	LC		1,2-МР / Фильтры из химически обработанного стекловолокна	1 мкг/м ³
MDHS 25/4	ВЭЖХ /UV/ ЕС	ВЭЖХ, Весы, с точностью до ± 0,1 мг в диапазоне от 0 до 100 мг. Выбор лабораторной посуды, включая пипетки, химические стаканы, мерные цилиндры и мерные колбы, класс А, отвечающий требованиям BS EN ISO 1042: 2000.7 39 Поршневые микропипетки, соответствующие требованиям BS EN 8655-6: 2002.8 Система ВЭЖХ 40 Система ВЭЖХ с последовательно включенными ультрафиолетовыми (УФ) и электрохимическими (ЕС) детекторами.	1,2-МР / Фильтры из стекловолокна (пары); импинджер + фильтры из стекловолокна (аэрозоли)	LOD 0,07 мкг NCO / м ³ LOQ 0,27 мкг NCO / м ³ (15 л) Качественные и количественные пределы обнаружения изоцианата, определяемые как трехкратное и десятикратное стандартное отклонение шести холостых определений, обычно составляют около 0,001 и 0,004 мкг NCO на образец соответственно (обнаружение ЕС). Для пробы воздуха объемом 15 л эти цифры соответствуют качественному и количественному пределу обнаружения 0,07 мкг/м ³ и 0,27 мкг/м ³ соответственно. Комбинированная расширенная неопределенность ¹⁶ для ряда составов изоцианатов, содержащих четыре уровня концентрации на фильтрах, и пробоотборники для фильтров, пропитанных импинджером, составляли 54 %. Никаких существенных различий

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
		<p>Размеры колонны Длина, 100 мм; внутренний диаметр, 4,6 мм Упаковка колонки Октадецилсилан (C18), 5 мкм или аналогичный Температура колонки 20 ° С Скорость потока 1 мл.мин-1 УФ-детектор 242 нм и / или DAD Электрод из пористого графита, рабочий потенциал + 0,8 В Детектор ЕС Типичное время удерживания изоцианата (мин) «Медленные» условия «Быстрые» условия HDI 6 3 MDI 11,5 4.5 2,6-ТДИ 5 - 2,4-ТДИ 6,7 - HDI (полимеры) - От 6 до 45 МДИ (полимеры) - От 6 до 45 22 1- (2-Метоксифенил) пиперазин (1,2-МП, > 98% по массе). 23 Толуол: сушат над безводным хлоридом</p>		<p>между пробоотборниками с фильтром и импинджер-фильтром в этих тестах не наблюдалось.</p>

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
		<p>кальция или сульфатом магния для приготовления пропитанных фильтров или стандартов мономеров (этот этап можно пропустить для приготовления абсорбирующего раствора). 24 Ацетонитрил: чистота для ВЭЖХ. 25 Гексан: чистота для ВЭЖХ. 26 Дихлорметан: чистота для ВЭЖХ » 27 Вода: чистота для ВЭЖХ. 28 Безводный ацетат натрия. 29 Уксусный ангидрид. 1,2-МП фильтры с пропиткой 30</p>		
NIOSH 5522 (1998)	ВЭЖХ /FL or EC		Тryptamine/DMSO / Импинджер	Диапазон 10-250 мкг/м ³ для ТДИ (50 л); 15-360 л; 1-2 л/мин
NIOSH 5525 (2003)	ВЭЖХ /UV or FL		MAP / Фильтры из стекловолокна; импинджер + фильтры из стекловолокна	Диапазон 1,4–840 мкг/м ³ NCO (15 л); 1-500 л; 1-2 л/мин

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
<p>ISO 14896 - 2009 Пластмассы. Полиуретановое сырье. Определение содержания изоцианатов.</p>	<p>Два метода измерения содержания изоцианатов ароматических изоцианатов, используемых в качестве полиуретанового сырья. <u>Метод А</u> в первую очередь применим к очищенному толуилنديизоцианату, метилен-бис-(4-фенилизоцианату) (MDI) и их форполимерам. <u>Метод В</u> применим к очищенным, неочищенным или модифицированным изоцианатам, полученным из толуилنديизоцианата, метиленбис-(4-фенилизоцианат) и полиметиленполифенилизоцианат. Он также может быть использован для смесей изомеров толуилنديизоцианата, метилен-бис-(4-</p>	<p>Потенциометрический титратор или рН-метрс точностью до 0,1 мВ или лучше, оснащенный парой электродов или комбинированным стеклокаломельным электродом (заполненным раствором хлорида лития 1 моль / л в метаноле или эквивалентным раствором) и поршневой бюреткой с 20 мл емкость. Шприцы емкостью 2 мл и 5 мл, и шприцы с большим отверстием подходит для взвешивания вязких форполимеров с точностью до 1 мг. Магнитная мешалка. Аналитические весыс точностью до 0,1 мг. Колба с йодомместимость 500 мл, с шейкой из</p>		<p>Повторяемость (один аналитик) $\pm 0,4$ % (уровень достоверности 95%) с использованием колориметрического определения конечной точки или более чем на 0,2 % относительный (уровень достоверности 95%) с использованием потенциометрического автотитратора. Воспроизводимость (многолабораторная) $\pm 0,8\%$ относительной (уровень достоверности 95 %).</p>

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
	<p>фенилизоцианат) и полиметилениполифенилизоцианат.</p> <p>Метод А. Образец изоцианата реагирует с избытком дибутиламина в толуоле с образованием соответствующей замещенной мочевины. После охлаждения до комнатной температуры в качестве соразтворителя добавляют ацетон, затем реакцию смесь повторно титруют стандартизированным водным HCl с использованием потенциометрического или колориметрического определения конечной точки.</p> <p>Метод В. Образец изоцианата реагирует с избытком дибутиламина в растворителе толуол/трихлорбензол с</p>	<p>матового стекла (метод А).</p> <p>Коническая колба вместимостью 250 мл, с широким горлышком (метод Б).</p> <p>Пипетки мерные емкостью 25 мл (метод А) и 20 мл (метод В) в соответствии с ISO 4787.</p> <p>Измерительная пипетка, емкость 1 мл, в соответствии с ISO 648.</p> <p>Градуированные цилиндры емкостью 250 мл (метод А) и 100 мл (метод В) в соответствии с ISO 4788.</p> <p>Стакан, емкость 500 мл.</p> <p>Бюретка, емкость 50 мл, для колориметрического титрования в соответствии с ISO 385.</p>		

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
	образованием соответствующей замещенной мочевины. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь разбавляют метанолом и потенциометрически или колориметрически титруют метанольной соляной кислотой.			
CSN EN 13999-4+A1 Adhesives – Short term method for measuring the emission properties of low-solvent or solvent-free adhesives after application – Part 4: Determination of volatile diisocyanates. (Клеи – Краткосрочный метод измерения эмиссионные свойства	Данная спецификация охватывает толуол для исходного сырья из диизоцианата толуола (TDI) методом ВЭЖХ с детектором ультрафиолета (УФ).	Фильтрующий элемент с размером пор <0,5 мкм для фильтрации растворителей ВЭЖХ. Фильтры без шприца или шприцевые фильтры <0,5 мкм для фильтрации десорбированных образцов перед анализом ВЭЖХ. ВЭЖХ с детектором ультрафиолета (УФ). Камеры для испытаний на выбросы, описанная в EN 13999-1 или EN ISO 16000-9._	Пробоотборник Держатель фильтра, Головка 25 мм, оснащенная нержавеющей сталью. Промышленные фильтры 1-2MP или подготовленные пропитанные фильтры, как описано в ISO 16702. Устойчивый к растворителям фильтрующий элемент с размером пор <0,5 мкм для фильтрации растворителей ВЭЖХ. Насос для отбора проб EN	Результаты измерения массовой концентрации изоцианатов в воздухе рабочей зоны должны сопровождаться оценкой неопределенности, выраженной как расширенная неопределенность

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
малорастворимой или клеи без растворителей после применения - Часть 4: Определение летучих диизоцианатов)			1232 Трубка подходящего диаметра Пузырьковый измеритель или другое подходящее устройство, подходящее для калибровки расхода газа.	
ASTM D4660 – 18 Стандартные методы испытаний полиуретанового сырья: Определение содержания изомеров толуилендиизоцианата.	Данные методы испытаний измеряют количество изомера толуол-2,6-диизоцианата или изомера толуол-2,4-диизоцианата в смесях 2,4- и 2,6-изомеров толуилендиизоцианата. Для получения точных результатов в широком диапазоне возможных концентраций изомеров предусмотрены два различных метода испытаний. Метод испытания А — Применим к образцам ТДИ, содержащим от 5 % до 95 % изомера 2,6-ТДИ (от 5 % до 95 % изомера			В методе испытания А инфракрасный спектр раствора циклогексана в образце регистрируется в области 770-840 см ⁻¹ . Коэффициент поглощения полосы 805 см ⁻¹ к полосе 782 см ⁻¹ измеряется и преобразуется в процент 2,6-ТДИ, или процент 2,4-ТДИ, или и то, и другое, по ранее установленной калибровочной кривой. В методе испытаний В поглощение полосы 782 см ⁻¹ измеряется по инфракрасному спектру неразбавленного образца, а затем преобразуется в процент 2,6-ТДИ по ранее установленной калибровочной кривой.

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
	<p>2,4-ТДИ). Метод испытаний В — Применим к образцам ТДИ, содержащим от 0 % до 5 % изомера 2,6-ТДИ (от 95 % до 100 % изомера 2,4-ТДИ). Оба метода испытаний основаны на количественном измерении полос поглощения, возникающих в результате внеплоскостных деформационных колебаний ароматического кольца.</p>			
<p>ASTM D5836-20 Стандартный метод испытаний для определения 2,4-толуилنديизоцианата и 2,6-толуилنديизоцианата в атмосфере на рабочем месте</p>	<p>ВЭЖХ с Флуор или люмесц детектором. Определение 2,4-толуилنديизоцианата и 2,6-толуилنديизоцианата в пробах воздуха, взятых из атмосферы на рабочем месте, в кассете, содержащей фильтр из</p>	<p>ВЭЖХ с флуоресцентным или ультрафиолетовым детектором [10-13]. Также может использоваться жидкостный хроматограф сверхвысокой производительности.</p>	<p>Рекомендуется проводить полевую экстракцию для атмосфер, содержащих аэрозоли, чтобы избежать возможности недооценки.</p>	<p>Утвержденный диапазон метода испытаний, составляет от 1,4 до 5,6 мкг 2,4-ТДИ и 2,6-ТДИ, что эквивалентно приблизительно 9,8-39 ppb для 2,4-ТДИ и 2,6-ТДИ на основе пробы воздуха объемом 20</p>

Международный документ или стандарт	Метод (принцип)	Средства измерений, аппаратура, оборудование, Реактивы, стандартные образцы	Дериватизирующий агент / Пробоотборник	Предел обнаружения LOD; Предел количественного определения LOQ. Погрешность, неопределенность метода
(Метод 1,2 РР).	стекловолокна, пропитанный 1-(2-пиридил)пиперазином (1-2 РР). Эта процедура эффективна для определения содержания паров в атмосферах.			

Отбор проб и определение толуилндиизоцианатов в воздухе был и остается предметом исследований в ходе разработок методов испытаний содержания вредных и опасных веществ в воздушной среде. Поскольку именно на момент отбора проб приходится основная погрешность измерений. Поэтому следует уделить особое внимание к требованиям отбора проб и подготовке проб.

Порядок предоставления объектов для исследования, а также процедуры обращения с ними в дальнейшем должны соответствовать требованиям действующего законодательства в области определения массовой концентрации толуилндиизоцианата от 0,002 мг/м³ в воздушной среде и разработка на этой основе методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в воздушную среду толуилндиизоцианата, содержащегося в изделиях из полиуретана и полиуретановых синтетических каучуков, в целях применения и исполнения требований технических регламентов Евразийского экономического союза и осуществления оценки соответствия объектов технического регулирования требованиям, установленным к данному показателю в технических регламентах Евразийского экономического союза.

Самые современные аналитические методы включают высокоэффективную жидкостную хроматографию с использованием ультрафиолетового, флуоресцентного или электрохимического детектирования, отбор образцов (объектов исследования) для исследований и подготовку пробы к анализу.

В таблице 4 приведена информация основных методов определения концентрации толуилндиизоцианата в воздушной среде в международных статьях.

Таблица 4 – Обзор методик определения концентрации толуилндиизоцианата в воздушной среде в международных статьях

Пробоподготовка	Метод анализа	Предел обнаружения	Источники
Стекловолоконные фильтры (GFF), покрытые 1-(2-метоксифенил)пиперазином	ВЭЖХ/UV/МС	0,002 мкг/мл для 2,6-TDI, 0,011 мкг/мл для 2,4-TDI Пределы количественного определения составляли 0,006 мкг/мл, 0,037 мкг/мл	[14]
Улавливания из воздуха с помощью стекловолоконных фильтров, покрытых производным 1,(2-пиридил)пиперазина	ВЭЖХ/UV	н/д	[15]

Продолжение таблицы 4

Улавливался с помощью фильтров из стекловолокна, покрытых 1-(2-метоксифенил)-пиперазином. Фильтры были впоследствии десорбированы и проанализированы	ВЭЖХ/МС	56 нг пены TDI г-1 для пены, используемой в испытаниях на выбросы; 240-2800 нг пены TDI г-1 для пена, используемая в тестах на миграцию	[16]
Гидролизуется в разбавленной соляной кислотой	ГЖХ-МС	0.06 – 0.23 mg/m ³	[17]
ТДИ гидролизуется до соответствующих аминов в разбавленной серной кислоте	ГЖХ	0.004 mg/m ³	[18]
ТДИ, дериватизированный во время отбора проб гамма-(N-метиламинометил)антраценом	ВЭЖХ/FL/UV	0.0001 mg/m ³	[19]
ТДИ отбирают в абсорбированном растворе, содержащем 1-(2-метоксифенил)пиперазин (время отбора проб 10 мин при 1 л/мин)	ВЭЖХ/UV	0.0002 mg/m ³	[20]
ТДИ определяется как производные N-(4-нитробензил)пропиламина	ВЭЖХ/UV	1 µg/m ³	[21]
Улавливался с помощью фильтров из стекловолокна, покрытых 1-(2-метоксифенил)-пиперазином	ВЭЖХ/МС	~10 нг TDI г-1 пены (10 ppb, вт/вт) для каждого изомера TDI (т. е. 2,4-TDI и 2,6-TDI)	[22]

Толуилендиизоцианаты могут попадать в воздух в виде аэрозолей (например, распылительная окраска, вспенивание) или в виде паров и паров в горячих процессах (например, клеи-расплавы и герметики), а также могут выделяться при термической деструкции полиуретанов.

Отбор проб воздуха и методы анализа толуилендиизоцианатов требуют реакции с производным реагентами во время отбора проб для стабилизации функциональной группы. В большинстве методов отбора проб используется либо пропитанный фильтр с реагентом для дериватизации, либо импинджеры, в которых реагент для дериватизации растворяется в органическом растворителе, а анализируемый воздух пропускается через пузырьки, либо комбинация того и другого. Хотя импинджеры обеспечивают лучшие результаты для измерения систем быстрого отверждения, они часто более трудоемки в использовании для личного отбора проб (и могут представлять опасность утечки, испарения летучих органических растворителей и т.д.). [23]. Однако в продаже имеются устройства для предотвращения разливов.

Наиболее эффективным является использование метода масс-спектрометрии, так

как чувствительность ионно-циклотронного масс-спектрометра с преобразованием Фурье фирмы Брукер, Германия является наиболее эффективным для обнаружения диизоцианатов в воздушной среде (Диапазон масс, от 150 аем до 3000 аем. Точность определения молекулярной массы 0,25 ppm (in) ,0,6 ppm (ex). Максимальная скорость сканирования, спектров/сек 12).

Последовательное использование обоих детекторов позволяет аналитику быть уверенным в идентификации и количественном определении пиков ВЭЖХ. Могут быть использованы другие соотношения смеси ACN + DMSO при условии, что они протестированы и их использование единообразно на протяжении всего анализа.

Применение двух детекторов, установленных последовательно, дает аналитику уверенность в корректности идентификации ВЭЖХ пиков и правильности количественного анализа. Можно использовать смеси ACN:DMSO и с другим объемным отношением при условии их предварительной проверки и постоянного использования при анализах.

Расходомер не является основным калибровочным устройством.

система ВЭЖХ, состоящая из автоматического пробоотборника, термостата колонок, насосной системы ВЭЖХ, способной к градиентному элюированию, детектора флуоресценции и / или ультрафиолетового детектора.

Компьютеризированная система данных полезна для сбора и сокращения данных.

ЖК- и электрораспыления (ESP)-MS-детектирования, мониторинга положительных ионов. Количественная оценка производится путем мониторинга выбранных ионов (рисунок 1).

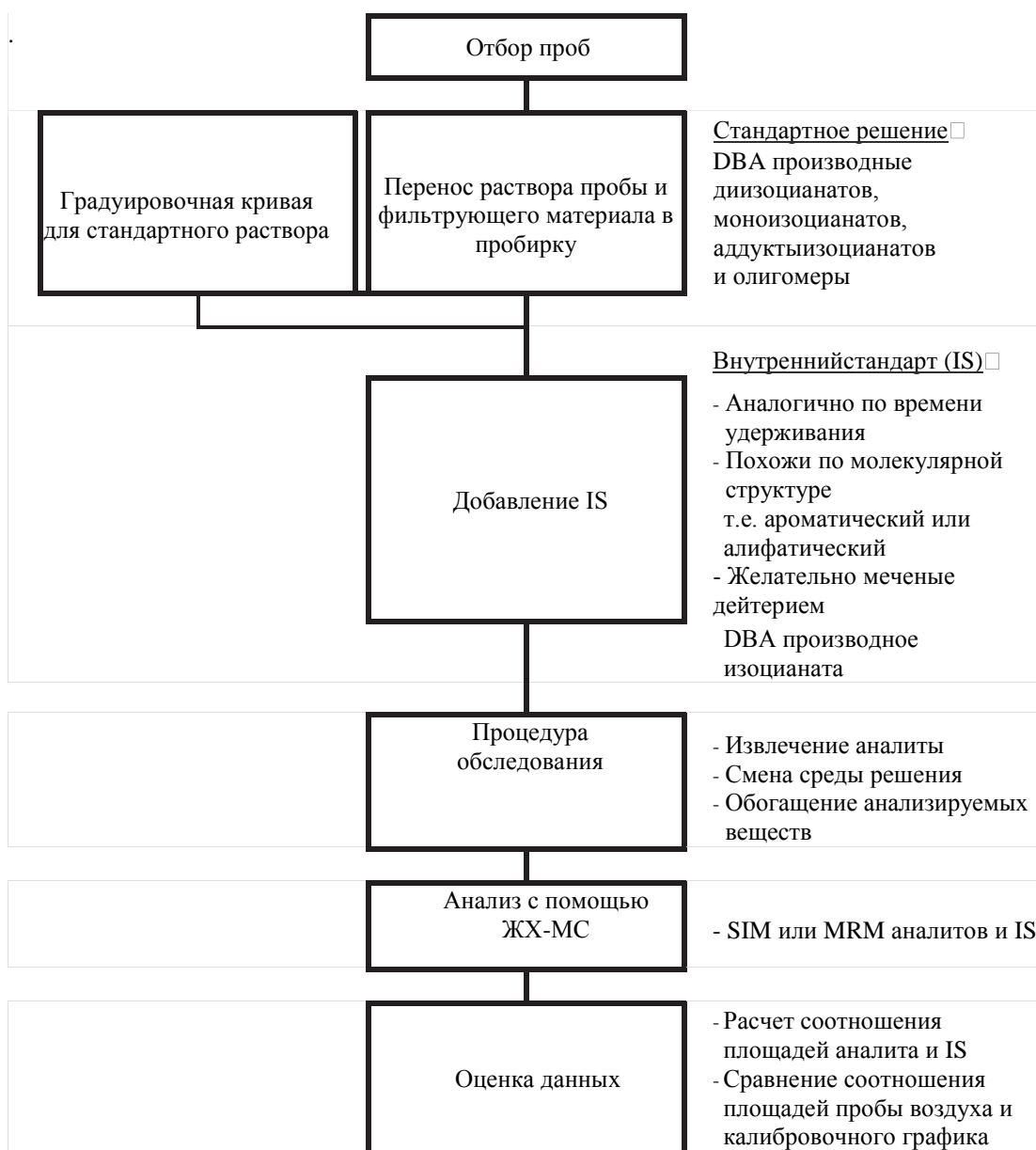


Рисунок 1 - Принцип описываемого метода

Количественное и качественное определение может быть выполнено с использованием различных методов LC-MS или LC-MS/MS. Жидкостная хроматография-хемилюминесцентное обнаружение азота (LC-CLND) или жидкостная хроматография-ультрафиолетовое обнаружение ароматических изоцианатов, может использоваться для определения более высоких концентраций изоцианатов.

Жидкостная хроматография является единственным методом, используемым для разделения изоцианатов перед анализом. Один или комбинация детекторов – ультрафиолетовый, флуоресцентный, электрохимический – может использоваться для идентификации и количественной оценки [24, 8]. Для идентификации и количественной оценки образцов из сложных сред необходимо использовать масс-спектрометрию. DBA -

это реагент, который был наиболее тщательно исследован в сочетании с масс-спектрометрическим анализом [25].

Реагентами, наиболее широко используемыми в течение последних 20 лет для дериватизации толуилендиизоцианатов в сочетании с хроматографическим анализом, являются следующие:

- N-[(4-нитрофенил)метил]пропиламин ('нитрореагент');
- 9-(N-метиламинометил)-антрацен (МАМА);
- 1-(2-пиридил)-пиперазин (РР);
- 1-(2-метоксифенил)-пиперазин (МП);
- 1-(9-антраценилметил)-пиперазин (КАРТА);
- ди-н-бутиламин (ДБА).

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

По результатам исследования международного опыта выполнения измерений в области определения массовой концентрации толуилендиизоцианата от 0,002 мг/м³ в воздушной среде и разработка на этой основе методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в воздушную среду толуилендиизоцианата, содержащегося в изделиях из полиуретана и полиуретановых синтетических каучуков, требуется разработать Методику количественного и качественного определения с использованием различных методов LC-MS или LC-MS/MS для низких концентраций изоцианатов.

Вместе с тем, разработка Методики определения ТДИ и ТДА методом жидкостной хроматографии-хемиллюминесцентного обнаружения азота (LC-CLND) или жидкостной хроматографии-ультрафиолетового обнаружения ароматических изоцианатов, может использоваться для определения более высоких концентраций изоцианатов.

Жидкостная хроматография является единственным методом, используемым для разделения изоцианатов перед анализом. Один или комбинация детекторов – ультрафиолетовый, флуоресцентный, электрохимический – может использоваться для идентификации и количественной оценки. Для идентификации и количественной оценки образцов из сложных сред необходимо использовать масс-спектрометрию. DBA - это реагент, который был наиболее тщательно исследован в сочетании с масс-спектрометрическим анализом

При разработке Методики будет учитываться прослеживаемость для подтверждения обеспечения единства измерений. В соответствии с ссылками на нормы погрешности к методам испытаний, излагаемым в методиках, исследование параметров объектов измерений с метрологическими характеристиками, при доверительной вероятности $P = 0,95$ провести в соответствии с требованиями:

- ГОСТ 8.010-2013 ГСИ. Методики выполнения измерений. Основные положения;
- РМГ 61-2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки;
- МИ 1967-89 Рекомендация. ГСИ. Выбор методов и средств измерений при разработке методик выполнения измерений. Общие положения;
- МИ 1317-2004. ГСИ. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ и обобщены результаты международных стандартов и иных документов по стандартизации (европейские стандарты EN, американские стандарты ASTM, международные стандарты ISO), касательно выполнения измерений в области определения массовой концентрации толуолдиизоцианата в воздушной среде.

Одна из процедур тестирования представляет собой миграционный тест для оценки потенциального воздействия на кожу ТДИ.

Тесты на миграцию проводились с использованием стекловолоконных фильтров (GFF), покрытых 1-(2-метоксифенил)пиперазином (1,2-МП), и анализировались с использованием ВЭЖХ, оснащенного УФ-детектором для количественной оценки и детектором MS для определения пиков. Пределы обнаружения метода составляли 0,002 мкг/мл для 2,6-TDI, 0,011 мкг/мл для 2,4-TDI и 0,003 мкг/мл для MDI. Пределы количественного определения составляли 0,006 мкг/мл, 0,037 мкг/мл и 0,010 мкг/мл соответственно.

Было проведено исследование для оценки способности пенополиуретана выделять диизоцианат толуола (TDI) в воздух. TDI количественно определяли путем улавливания его из воздуха с помощью стекловолоконных фильтров, покрытых производным 1,(2-пиридил)пиперазина (PP) (модифицированный метод OSHA 42), затем анализировали производное TDI, образованное с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектором.

Приводятся метод при котором выделяющийся TDI в воздухе тестовых ячеек улавливался с помощью фильтров из стекловолокна, покрытых 1-(2-метоксифенил)-пиперазином (MP), обычно используемым дериватизирующим агентом для диизоцианатов. Фильтры были впоследствии десорбированы и проанализированы методом жидкостной хроматографии/масс спектрометрии.

Выявлено, что большинство методик являются только информационными, а не официальной частью изученных стандартов. В частности, ASTM не дает никаких явных или подразумеваемых гарантий и не делает никаких заявлений о том, что содержание этой аннотации является точным, полным или актуальным.

Отмечена разница в методах исследования и применяемых оборудовании между европейскими (EN), американскими (ASTM) и международными стандартами (ISO). Исходя из парка оборудования, производимых в некоторых странах, где выпускается газовые хроматографы, ВЭЖХ и масс-спектрометры разница отмечается методами исследования.

На основании вышеизложенного системного обобщения международных

стандартов и методик, для определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в воздушную среду толуиленидиизоцианата, содержащегося в изделиях из полиуретана и полиуретановых синтетических каучуков рекомендуется использования газохроматографического, масс-спектрометрического и совмещенного ГХ—МС анализа и тандемной масс-спектрометрии в зависимости от специфики производств, получаемых материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Евразийский химический рынок № 2 (77), 2011.
- 2 Материалы сотрудничества РХТУ им. Д. И. Менделеева и DowChemicals.
- 3 National Toxicology Program, Department of Health and Human Services. Report on Carcinogens, Fourteenth Edition. <https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/content/profiles/toluene-diisocyanates.pdf>.
- 4 Daryn E. Dodge, Rona Silva. Toluene Diisocyanate / Technical Support Document for the Derivation of Noncancer Reference. AppendixD1. Office of Environmental Health Hazard Assessment. – March, 2016.
- 5 Приказ Министра национальной экономики Республики Казахстан «Об утверждении Гигиенических нормативов к атмосферному воздуху в городских и сельских населенных пунктах» от 28 февраля 2015 года № 168.
- 6 Robertson S. The stability of isocyanate derivatives in the MDHS 25 method / Health and Safety Laboratory internal report, IR/L/AO/83/17, 1983.
- 7 White J. International Organization for Standardization, Intercomparison of methods for isocyanates in Air, Phase 1, Results for MDHS 25/3. Health and Safety Laboratory internal report OMS/2004/07, 2004. MDHS 25 Revisited; Разработка MDHS 25/3,
- 8 Streicher R.P., Reh C.M., Key-Schwartz R., Schlecht P.C., Cassinelli M.E., O'Connor P.F. Determination of airborne isocyanate exposure: Considerations in method selection / Am. Ind. Hyg. Assoc. J. – 2000. - №61, P. 544–556.
- 9 Анализ содержания 2,4-Толуилендиизоцианата (2,4-TDI) и 2,6-Толуилендиизоцианата (2,6-TDI) в воздухе в газовой форме. Институт исследований в области охраны труда и безопасности Квебека / Монреаль, Квебек, IRSST 226-1.
- 10 Hardy, H. L., Walker, R. F. Novel Reagent for the Determination of Atmospheric Isocyanate Monomer Concentrations / Analyst.– 1981. - №104. - P. 890–891.
- 11 Goldberg, P. A., Walker, R. F., Ellwood, P. A., and Hardy, H. L. Determination of Trace Atmospheric Isocyanate Concentrations by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography Using 1-(2-Pyridyl)Piperazine Reagent / J. Chromatogr.– 1981. - № 212. - P. 93–104.
- 12 Ellwood, P. A., Hardy, H. L., Walker, R. F. Analyst. №106. – 1981. - P. 85.
- 13 OSHA Analytical Methods Manual, 2nd ed., U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration; OSHA Salt Lake Technical Center; Salt Lake, UT; Method 42—Diisocyanates; American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH); Cincinnati, OH, Pub.-1983.- № 4542.

14 Aleksandra Donchenko, Simon Aubin, Sébastien Gagné, Mark Spence, Livain Breaux, Jacques Lesage. Development of a method for quantification of toluene diisocyanate and methylenediphenyldiisocyanate migration from polyurethane foam sample surface to artificial sweat by HPLC-UV-MS / *Journal of Chromatography B*. - 1 April 2020.- Volume 1142.

15 J. M. Hugo, M. W. Spence, T. D. Lickly. The determination of the ability of polyurethane foam to release toluene diisocyanate into air / *Applied Occupational and Environmental Hygiene*. – 2000.- Volume 15. - Issue 6. - P. 512-519.

16 Erik Vangronsveld, Steven Berckmans, Mark Spence. Toluene Diisocyanate Emission to Air and Migration to a Surface from a Flexible Polyurethane Foam / *Applied Occupational and Environmental Hygiene*.- 2013.- Vol. 57. - №5. – P. 650–661.

17 DE PASCALE, A., COBELLI, L., PALADINO, R., PASTORELLO, L. Quantitative determination of airborne 2,4-toluene diisocyanate / *J. Chromatogr.*- 1983.- № 256.- P. 352-358.

18 G. Audunsson, L. Mathiasson. Simultaneous determination of amines and isocyanates in working atmospheres by gas-liquid chromatography / *J. Chromatogr.*- 1983.- № 261.- P. 253-264.

19 C. Sango, E. Zimerson. A new reagent for determination of isocyanates in working atmosphere by HPLC using UV or fluorescence detection / *J. liq. Chromatogr.* – 1980.- №3(7).- P. 971-990.

20 C.J. Warwick, D.A. Bagon, C.J. Purnell. Application of electrochemical detection to the measurement of free monomeric aromatic and aliphatic isocyanates in air by high-performance liquid chromatography / *Analyst*.- 1981.- № 106.- P. 676-685.

21 C. Rosenberg. Direct determination of isocyanates and amines as degradation products in the industrial production of polyurethane-coated wire / *Analyst*.- 1984.- № 109.- P. 859-866,.

22 E. Vangronsveld, S. Berckmans, M. Spence. Comparison of Solvent Derivatization Agent Systems for Determination of Extractable Toluene Diisocyanate from Flexible Polyurethane Foam / *Applied Occupational and Environmental Hygiene*. – 2013.- Vol. 57. - №5. – P. 640–649.

23 Lockey J.E., Redlich C.A., Streicher R., Pfahles-Hutchens A, Hakkinen P.B., Ellison G.L., Harber P, Utell M., Holland J, Comai A. Isocyanates and human health: multistakeholder information needs and research priorities / *J Occup Environ Med*.- 2015.- № 57(1).- P. 44-51.

24 NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health). Determination of airborne isocyanate exposure. In: Cassinelli ME, O'Connor PF, eds. *NIOSH Manual of Analytical Methods*. 4th ed., 2nd supplement. DHHS (NIOSH) Publication No. 98-119. Cincinnati OH: National Institute for Occupational Safety and Health 1998.

25 ISO.TCI46/SC2/WG4. Document under preparation (<http://www.iso.ch/>).