



Doctoral Thesis

## **Erfassung und Beurteilung der Belastung durch Isocyanate am Arbeitsplatz sowie im Wohnbereich**

**Author(s):**

Kehl, Susanne Karoline

**Publication Date:**

1990

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000578518> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 9222

Erfassung und Beurteilung  
der Belastung durch Isocyanate  
am Arbeitsplatz  
sowie im Wohnbereich

ABHANDLUNG  
zur Erlangung des Titels  
DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
SUSANNE KAROLINE KEHL  
Dipl. Chem. Universität Zürich  
geboren am 13. April 1957  
von Rebstein (SG)

Angenommen auf Antrag von:  
Prof. Dr. Dr. Ch. Schlatter, Referent  
Prof. Dr. F.E. Würigler, Korreferent

*Ch. Schlatter*  
10.12.90

1990

## ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Messverfahren, Methode 1) und Methode 2), zur Erfassung der Isocyanatkonzentrationen in den Hauptanwendungsgebieten Arbeitsplatz und Wohnbereich erarbeitet und in einigen ausgewählten Feldversuchen eingesetzt. Die Resultate ermöglichen eine Beurteilung der Situation am Arbeitsplatz und im Wohnbereich und zeigen Möglichkeiten und Grenzen der Messverfahren auf. Methode 1) ist ein Verfahren, basierend auf der Erfassung der Isocyanate durch Chemosorption auf mit Nitro-Reagenz belegter Glasfaserwatte, anschliessender Trennung im HPLC und Nachweis mit UV. Der Vorteil dieser Methode ist ihre einfache Handhabung. Nachteilig bei dieser Methode ist, dass ausschliesslich in Betrieben mit Produkten bekannter Zusammensetzung gemessen werden kann und Nachweisgrenzen nicht sehr tief sind. In Methode 2) wird 1-(2-Methoxyphenyl)piperazin eingesetzt und mit einem elektrochemischen Detektor detektiert. Vorteil dieser Methode ist die Tatsache, dass in Betrieben gemessen werden kann, in denen einerseits die Produktzusammensetzung nicht ergründet werden kann, andererseits tiefe Nachweisgrenzen erforderlich sind. Der Nachteil besteht im grossen apparativen Aufwand der Methode.

In Autocarrosserien und Möbelschreinereien wurde Methode 1) eingesetzt. Mit dieser Methode können verschiedene Monomere und Präpolymere aufgrund ihrer Retentionszeiten gleichzeitig und unabhängig voneinander erfasst werden. In den Betrieben wurden Spitzenkonzentrationen erfasst, die während der Spritzzeit herrschten. Konzentrationen für monomeres Hexamethylen-diisocyanat (HDI) der Personenproben betragen ca. 10-100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , stationäre Proben bis 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Konzentrationen für Präpolymere der Personenproben betragen bis zu 15  $\text{mg}/\text{m}^3$ , stationäre Proben bis zu 17  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Die MAK-Werte der Monomere sind als 8-Stunden-Mittelwerte zu verstehen. Somit müssen für Vergleiche mit den gemessenen Werten sogenannte Kurzzeitwerte herangezogen werden, welche zur Beurteilung von kurzzeitig erhöhten Expositionen dienen. Im Falle der Isocyanate berechnen sie sich aus dem 2fachen MAK-Wert, für HDI beispielsweise 140  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Es zeigte sich weiter, dass die Art des Spritzvorganges die Ergebnisse wesentlich beeinflussen kann. Je nach Grösse des Spritzobjektes kann sich eine mehr oder weniger grosse Schadstoffwolke in

der Spritzkabine aufbauen, die unter Umständen von der Lüftung nicht mehr schnell genug abgesaugt werden kann.

In den folgenden Fällen wurde mit Methode 2) analysiert: Heisse TDI-Dämpfe in einer Polyurethan-Gießerei sorgen für Konzentrationen, die den MAK-Wert von  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  oft um ein Vielfaches übersteigen. Anders ist die Situation beim Verlegen eines Polyurethan-Bodens in einem Neubau. Während des kalten Ausbringens des Bodens wurden die MAK-Werte für monomeres HDI und MDI (HDI:  $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , MDI:  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) nie erreicht. Nachmessungen eine Woche nach Verlegung des Bodens sollen die Situation, wie sie ein späterer Benützer vorfinden wird, aufzeigen. Solche Messungen sind dem Wohnbereich zuzuordnen und verlangen hohe Nachweisempfindlichkeit. MDI konnte nach einer Woche nicht mehr nachgewiesen werden ( $<0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), HDI nur noch in einer Konzentration von  $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (MAK-Wert:  $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Die Exposition von Spanplatten in einem Wohnraum war Gegenstand weiterer Untersuchungen. Gefundene Werte lagen hier um einen Faktor 1000 unter dem MAK-Wert von MDI ( $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Verschiedenartige Bereiche und Betriebe, in denen Isocyanate vorkommen, wurden untersucht. Aussagen zu weiteren ähnlichen Betrieben können sich teilweise aus den vorliegenden Untersuchungen ableiten lassen. Es hat sich aber gezeigt, dass selbst gleichartige Betriebe individuell beurteilt werden müssen. Eine genaue Beobachtung des Arbeitsablaufes, der bereits Aufschluss über eine mögliche Belastung des Arbeiters geben kann, ist zusätzlich zur Analytik von entscheidender Bedeutung. Die gefundenen Resultate zeigen, dass bei einwandfreiem Funktionieren notwendiger Sicherheitsvorkehrungen, wie zum Beispiel Abluftsysteme, die bereits existierenden MAK-Werte eingehalten werden können und somit keine Probleme für den gesunden Menschen zu erwarten sind. Anders sieht es für überempfindliche Personen aus, bei denen schon kleinste Isocyanatkonzentrationen von bereits 1 ppb zur Auslösung asthmatischer Reaktionen führen können. Sie sind in jedem isocyanatverarbeitenden Betrieb gefährdet, sogar ein Aufenthalt in einem mit Isocyanaten belasteten Wohnraum kann problematisch sein.

## SUMMARY

Two methods were developed to detect concentrations of isocyanates in industrial and domestic settings. Method 1 involved chemisorption of the isocyanates on glass wool coated with nitro-reagent, separation of the various monomers and prepolymers with HPLC, and detection with UV. This method was simple to carry out and was suitable for situations with relatively high exposure and known mixtures of isocyanates. For situations where the composition of isocyanates was unknown or where the expected concentrations were very low, a more sophisticated method was developed: in method 2, the isocyanates were reacted with 1-(2-methoxyphenyl)piperazine and quantified with an electrochemical detector. Field measurements were carried out with these two methods, using both stationary samplers and portable samplers carried by workers. Method 1 was successfully employed in autobody workshops and furniture-factories to measure isocyanate exposures during spray painting. The various monomers and prepolymers were monitored simultaneously and identified by their retention times on the HPLC column. Personnel samplers gave concentrations of hexamethylene diisocyanate (HDI) in the range of 10-100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Stationary samplers showed concentrations of up to 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Concentrations of prepolymers were found at concentrations of approximately 15  $\text{mg}/\text{m}^3$  and 17  $\text{mg}/\text{m}^3$  in personnel and stationary samplers, respectively. Since these air samples were taken only during the actual spray painting, rather than over a whole workday, they must be compared with short term exposure limits rather than MAK values (Maximale Arbeitsplatzkonzentration) for a toxicological evaluation. The MAK value for HDI, which represents the average airborne concentration over 8 hours, is 70  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . The short term exposure limit is double this, or 140  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . As spray painting operations tend to be of short duration, workplace monitoring should concentrate upon ensuring that these short term exposure limits are maintained, rather than monitoring an average exposure over 8 hours. The spraying of large or bulky objects sometimes resulted in the accumulation of an aerosol cloud in the spraying chamber that could not be removed quickly enough by the air filter systems.

Method 2 was used for the field measurements summarized below. Hot TDI vapours in a polyurethane-factory resulted in concentrations which lie many

times above the MAK guidelines of  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . In contrast, the cold laying of polyurethane flooring never resulted in monomer isocyanates concentrations approaching the MAK value (HDI:  $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , MDI:  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). A week after the floor had been laid, residual MDI concentrations were no more detectable ( $<0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). HDI was found in concentrations of  $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (MAK:  $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), exemplifying the domestic situation. Isocyanate exposure from chipboard in a house also gave concentrations about 1000 times below MAK values.

Although extrapolations can partially be made from these field measurements, variables such as work techniques and ventilation systems make it necessary that each factory or home must be evaluated individually. The above results showed that MAK limits (and short term exposure limits) can be maintained if ventilation systems are adequate, thus problems for healthy individuals are not to be expected in the domestic or industrial setting. However, it should be noted that, in allergic individuals, airborne isocyanates concentrations as low as 1 ppb can provoke an asthmatic response.