

## Arbeitsplatzmessungen beim Einsatz von Isocyanat-haltigen Produkten

Grundlagen der Isocyanat-Luftmessungen

### 30 Jahre Isocyanat-Messungen

- über 2300 Messwerte bis 2016
- ~ 90% unter der Bestimmungsgrenze  
(reaktive NCO-Gruppen (TRIG) ~ 75%)



**Ist damit die Welt in Ordnung?**



**Können die alten Daten für aktuelle  
Auswertungen verwendet werden?**

## 30 Jahre Isocyanat-Messungen

### - untersuchte Diisocyanate:

4,4' -MDI (später auch 2,2'-MDI, 2,4'-MDI)

2,4-TDI, 2,6-TDI

HDI

IPDI, m-XDI, NDI

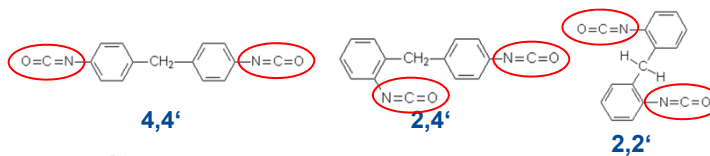
### - untersuchte reaktive Gruppen (NCO-Gruppe)

TRIG

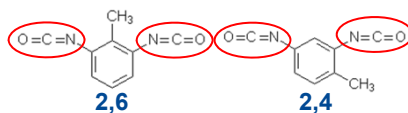
Polyisocyanat

## Isocyanate

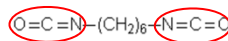
MDI



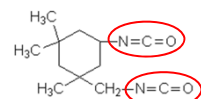
TDI



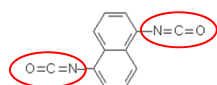
HDI



IPDI

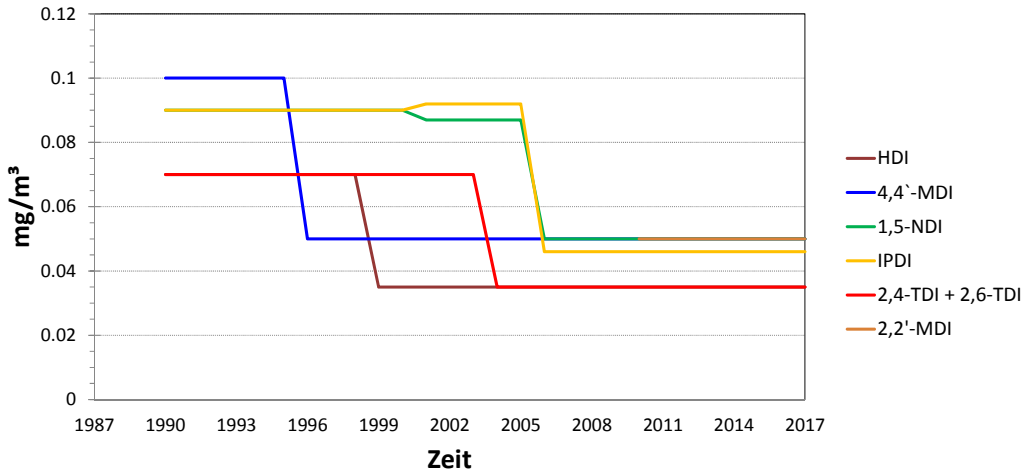


NDI



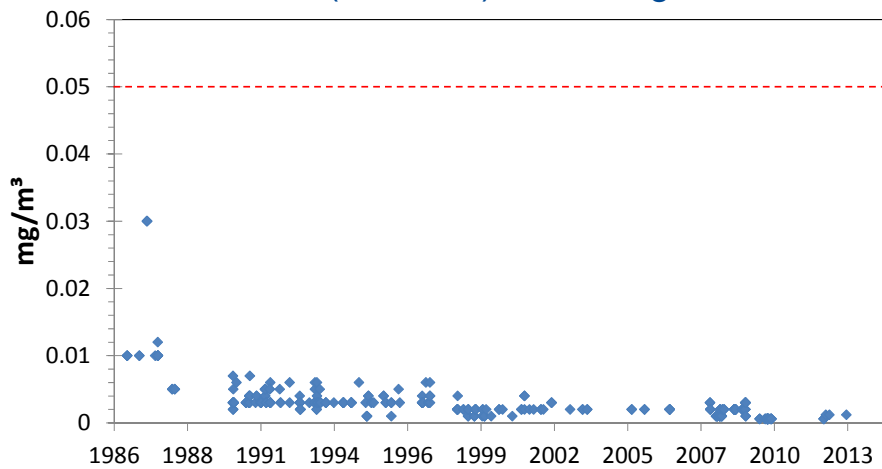
## Grenzwerte

Diisocyanate - MAK und AGW



## Bestimmungsgrenze vs. aktueller AGW

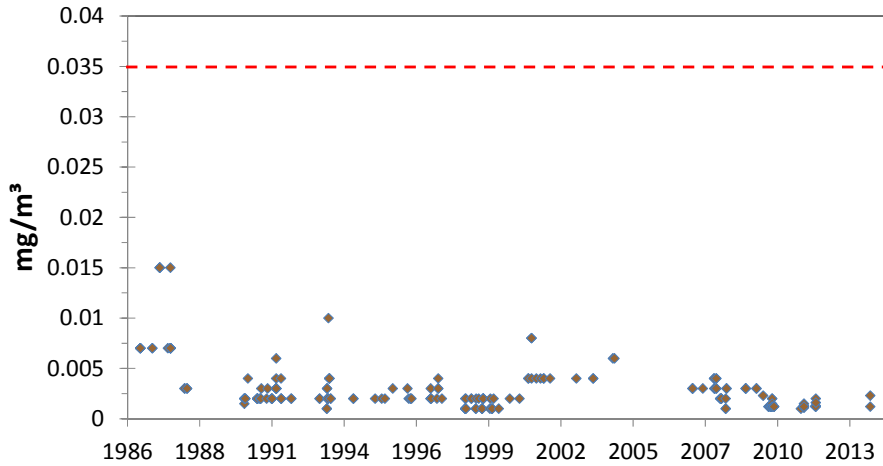
AGW(4,4'-MDI) = 0.05  $\text{mg}/\text{m}^3$



Probenahmedauer  $\geq 1\text{h}$

**Bestimmungsgrenze vs. aktueller AGW**

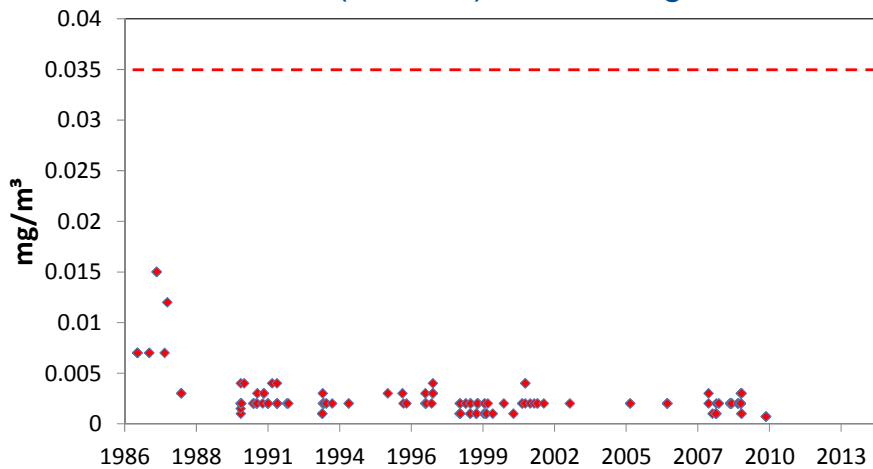
AGW(HDI) = 0.035 mg/m<sup>3</sup>



Probenahmedauer ≥ 1h

**Bestimmungsgrenze vs. aktueller AGW**

AGW(2,6-TDI) = 0.035 mg/m<sup>3</sup>



Probenahmedauer ≥ 1h

## Analytik

- **Sammlung auf zwei mit Reagenz imprägnierte Glasfaserfilter**  
(sowohl Dämpfe als auch Aerosole erfasst)
- **Derivatisierung**  
(es wurden verschiedene Reagenzien eingesetzt, dies hat jedoch keinen Einfluss auf die Qualität der Messergebnisse)
- **Analyse mittels HPLC/UV bzw. Fluoreszenz**  
(hier hat sich nicht viel geändert)
- Es gibt aktuell noch weitere Messverfahren; die HPLC-Methoden sind aber weiterhin anerkannt

## Monomere

- Die Grenzwerte haben sich nur um den Faktor 2 erniedrigt
- Die Empfindlichkeit der Messverfahren lag schon ab den 90ern gut unter dem aktuellen MAK/AGW



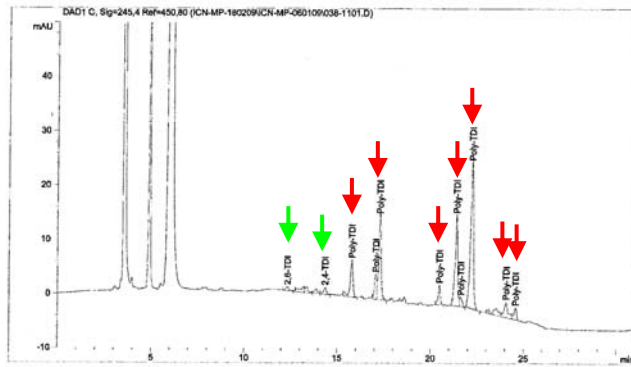
**die Aussagen zu den Monomeren können auch heute noch verwendet werden**



**Ist damit die Welt in Ordnung?**

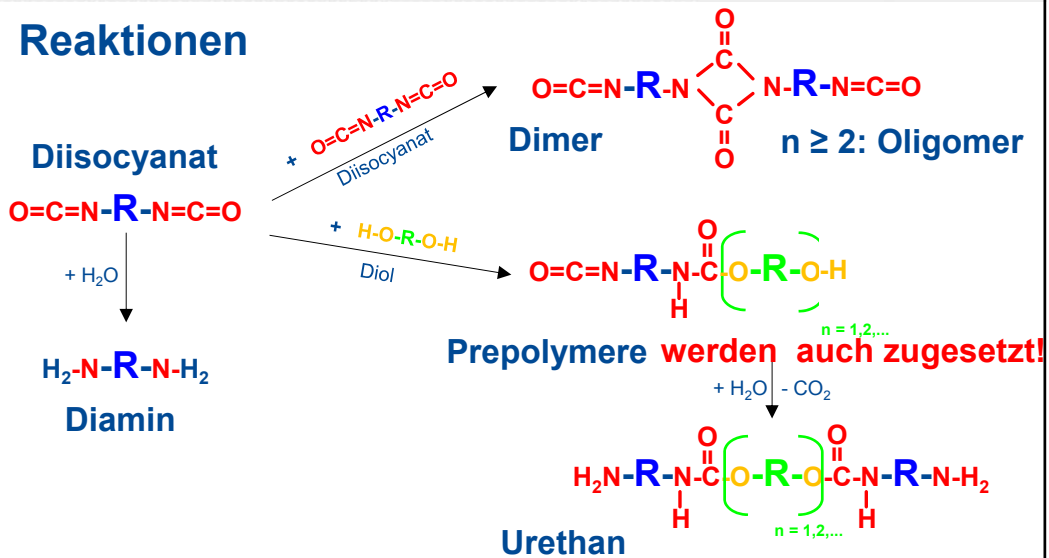
## Monomere und Reaktionsprodukte

- Im Chromatogramm auch **Prepolymere, Polymere**



Probenahmedauer ≥ 1h

## Reaktionen



## Monomere und Reaktionsprodukte

- Bildung von Reaktionsprodukten in der Luft  
HDI > TDI > IPDI > MDI

 **bei HDI am ausgeprägtesten, bei MDI am geringsten**

- Dampfdruck

HDI, TDI > IPDI > MDI

 **HDI, TDI haben den höchsten Dampfdruck**  
(bei Raumtemperatur ~ 0.04 – 2 Pa)

Probenahmedauer ≥ 1h

## Monomere und Reaktionsprodukte

- Prepolymere, Polymere, Oligomere im Chromatogramm sichtbar
- Gemische: keine Referenzsubstanzen zur Auswertung verfügbar

 **keine Konzentrationsangaben möglich**



**Bestimmung der reaktionsfähigen Isocyanat-Gruppen**

## Reaktionsfähige Isocyanatgruppen (TRIG)

- Bestimmung der Anzahl der Isocyanatgruppen aus der **Materialprobe** (Titration)
- Korrelation NCO-Gruppen-Anteil zur Gesamtmasse des Produktes
- **Vergleich** der **Chromatogramme** der **Material-** und der **Luftprobe** (Zuordnung der Flächen der NCO-stämmigen peaks)
- Vergleich der NCO-Konzentration mit ELW-Wert

$$\text{ELW} = 0.018 \text{ mg/m}^3$$

## Expositionsleitwert (ELW)

- Konzentration der reaktiven Isocyanatgruppen
- Bezug: Masse NCO-Gruppe: 42 g/mol
- Anwendung auf die Diisocanate, Z. B. HDI  
(2 NCO-Gruppen, M(HDI) = 168.2 g/mol, AGW: 0.035 mg/m<sup>3</sup>)

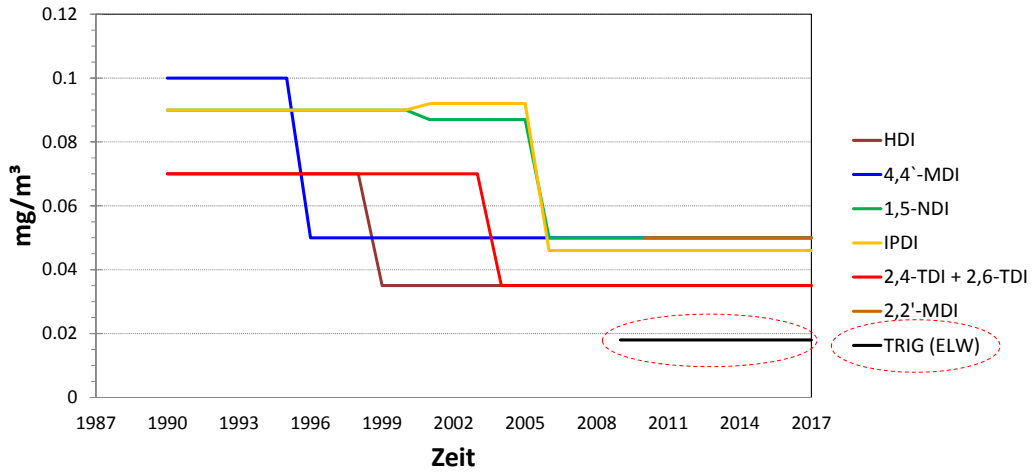
$$\text{ELW} = 0.018 \text{ mg/m}^3 = \frac{2 \times 42 \text{ g/mol (NCO)} * 0.035 \text{ mg/m}^3}{168.2 \text{ g/mol (HDI)}}$$

 **ELW (unspezifisch) ~ AGW (spezifisch)**

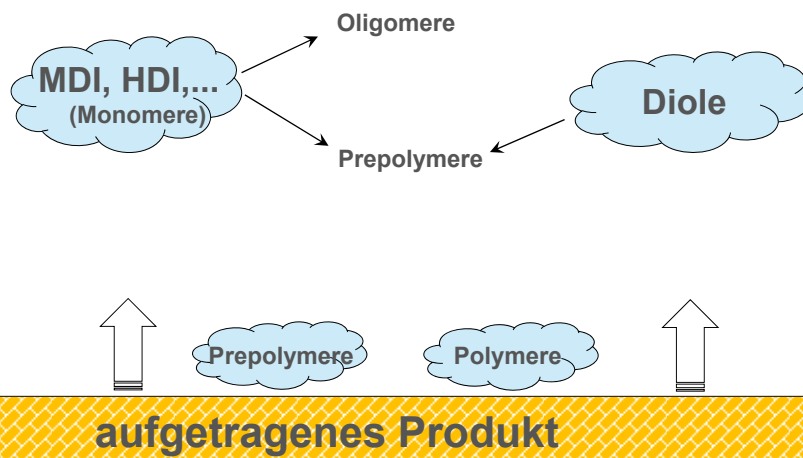


## Grenzwerte

Diisocyanate - MAK, AGW und ELW

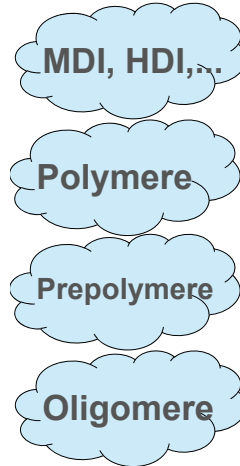


## Flächiges Auftragen/Kleben



## Spritzapplikation

Aerosole  
einfügen



aufgetragenes Produkt

## Zusammenfassung

- **Ergebnisse Monomere**



auch alte Daten verwendbar

- Reaktionsprodukte HDI < TDI < IPDI < MDI

- **Ergebnisse Reaktive Isocyanatgruppen**



erst ab Einführung TRIG

- berücksichtigt Zusatz Prepolymere, Polymere

- verknüpft mit Zusammensetzung des **Materials**