

Messung und Beurteilung von Isocyanaten an Arbeitsplätzen unter Beachtung der TRGS 430

B. Brandt, H. Assenmacher-Maiworm, J.-U. Hahn

Zusammenfassung Die messtechnische Überwachung von Isocyanaten in der Luft am Arbeitsplatz stellt hohe Anforderungen an Messplanung, Probenahme und Analytik. Zurückzuführen ist dies auf die hohe Reaktivität der Isocyanate. Keines der bekannten Verfahren kann allen Anforderungen, die an Methoden zur Überwachung von Grenzwerten gestellt werden, vollständig gerecht werden. Dies gilt insbesondere für Messverfahren zur Bestimmung von Polyisocyanaten in der Luft am Arbeitsplatz. Die Anforderungen an Messungen, analytische Probleme und Möglichkeiten sowie das Grenzwertkonzept werden beschrieben und besonders unter dem Aspekt betrachtet, ob mithilfe der TRGS 430 „Isocyanate“ eine messtechnische Überwachung und Beurteilung von Arbeitsplätzen möglich ist.

Measurement and assessment of isocyanates at workplaces in observance of the TRGS 430 technical rules

Abstract Measurement of isocyanates in workplace atmospheres for the purpose of observation presents major challenges for the planning of measurement and for sampling and analysis, owing to the high reactivity of the isocyanates. None of the known methods is fully able to satisfy all requirements for methods used for the monitoring of limit values. This is particularly true for methods used to determine polyisocyanates in workplace air. The criteria to be satisfied by measurements, the options for analysis and the associated difficulties, and the limit value concept are described, with particular consideration for whether the TRGS 430 technical rules governing isocyanates can be used for measurements for the monitoring and assessment of workplaces.

1 Einführung

Isocyanate werden weltweit im Maßstab von über 6 Mio. t hergestellt. Hiervon werden über 90 % zu Polyurethanen weiterverarbeitet.

Die hohe Reaktivität der Isocyanate, das gleichzeitige Vorliegen von Dampf- und Aerosolphase und die Notwendigkeit, geringste Mengen in der Luft an Arbeitsplätzen nachweisen zu müssen, stellen hohe Anforderungen an Probenahme und Analytik dieser Verbindungen. Häufig liegen komplexe

Tabelle 1. Akute Wirkungen der Isocyanate nach Diller [2].

Konzentration in		Effekt
ppm	mg/m ³	
	<i>0,005</i>	<i>Grenzwert für TDI</i>
<	0,02	0,15
>	0,05	0,35
>	0,1	0,7
>	0,5	3,5
>	1,3	9,5
>	10	70
>	50	360
Umrechnung für 1 013 mbar und 20 °C		

Gemische von Monomeren, Oligomeren und Prepolymeren vor, über deren Zusammensetzung wenig bekannt ist. Wie können diese Gemische oder auch Isocyanate, für die es keinen Grenzwert gibt, sinnvoll bewertet werden? Vor gut drei Jahren wurde zur schnellen Beurteilung einer Isocyanatexposition in der novellierten Fassung der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 450 [1] der Expositionsleitwert (ELW) eingeführt. Messgröße ist hierbei nicht mehr die Konzentration eines einzelnen Isocyanats, sondern die toxikologisch relevante, isocyanattypische funktionelle Gruppe (-NCO-Gruppe). Bestimmt wird die Total Reactive Isocyanate Group concentration (TRIG), die Gesamtkonzentration freier reaktiver Isocyanatgruppen. Die Höhe des ELW von 0,018 mg/m⁵ [NCO] wurde dabei aus den bestehenden, toxikologisch begründeten Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW) abgeleitet und kann wie ein AGW zu Beurteilung herangezogen werden.

2 Anforderungen an die Messung von Isocyanaten

Isocyanate zeigen bereits in sehr kleinen Konzentrationen akute und chronische Wirkungen beim Menschen. Zum Beispiel führt eine Exposition von 10 ppm (ca. 70 mg/m⁵) Diisocyanattoluol (Toluylendiisocyanat, TDI) bereits nach wenigen Minuten Einwirkungsdauer zu einem Lungenödem (Tabelle 1).

Die toxikologisch abgeleiteten AGW liegen deshalb im ppb-Bereich und müssen in diesen Konzentrationsbereichen zuverlässig nachgewiesen werden. So liegt der Grenzwert für TDI (Tabelle 2) bei 0,055 mg/m⁵ bzw. 5 ppb.

Bild 1 zeigt eine Auswahl wichtiger Isocyanate. Während Methylisocyanat eine niedrigsiedende Flüssigkeit ist, besitzen die technisch bedeutsamen Diisocyanate wie Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) und TDI einen begrenzten, höhere oligomere, prepolymeren und polymere Isocyanate einen vernachlässigbaren Dampfdruck.

Am Arbeitsplatz treten Isocyanate als Dampf, Aerosol oder im Fall von Sprühanwendungen als technisch erzeugtes Aerosol auf. Bei Heißenwendungen wie z. B. beheizten Formschaumanlagen kann es zu schnellen Phasenwechseln

Dr. rer. nat. Bernhard Brandt,

Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Hamburg.

Heinz Assenmacher-Maiworm,

Dr. rer. nat. Jens-Uwe Hahn,

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Tabelle 2. Arbeitsplatzgrenzwerte für Isocyanate nach TRGS 900 [3].

Stoffidentität Bezeichnung	CAS-Nr.	Arbeitsplatzgrenzwert		Spitzenbegr. Überschreitungs- faktor
		ml/m ³ (ppm)	mg/m ³	
2,5-(und 2,6-)Bis(isocyanatomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI, Norbornandiisocyanat)	411-280-2	0,005	0,045	
Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI, Hexandiisocyanat, Diisocyanatohexan)	822-06-0	0,005	0,035	1;=2=(I)
3-Isocyanatmethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (IPDI, Isophorondiisocyanat)	4098-71-9	0,005	0,046	1;=2=(I)
o-(p-Isocyanatobenzyl)phenylisocyanat (2,4' MDI, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat)	5873-54-1		0,05	1;=2=(I)
2,2'-Methylendiphenyldiisocyanat (2,2' MDI, Diphenylmethan-2,2'-diisocyanat)	2536-05-2		0,05	1;=2=(I)
4,4'-Methylendiphenyldiisocyanat (4,4' MDI, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat)	101-68-8		0,05	1;=2=(I)
pMDI (als MDI berechnet)	9016-87-9 (technisches Produkt) 26447-40-5 (Isomergemisch)		0,05 E	1;=2=(I)
Methylisocyanat (MIC)	624-83-9	0,01	0,024	1(I)
4-Methyl-m-phenylendiisocyanat (2,4 TDI, 2,4-Toluylendiisocyanat)	584-84-9	0,005	0,035	1;=4=(I)
2-Methyl-m-phenylendiisocyanat (2,6 TDI, 2,6-Toluylendiisocyanat)	91-08-7	0,005	0,035	1;=4=(I)
1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI)	3173-72-6		0,05	1;=2=(I)
Phenylisocyanat (PIC)	103-71-9	0,01	0,05	1(I)

zwischen Gas und Aerosol sowie zur Bildung alveolengängiger Rekondensationsaerosole kommen. Dies ist vor allem bei monomeren Isocyanaten wie MDI und Naphthylendiisocyanat (NDI) der Fall.

Die oft komplexe Matrix darf die Analyse nicht stören. Bei der Polyurethanherstellung können neben den Polyolen oder Polyestern auch aminische Katalysatoren, Flamm- schutzmittel, Alterungsschutzmittel, Farbmittel, Emulgatoren oder Treibmittel vorliegen.

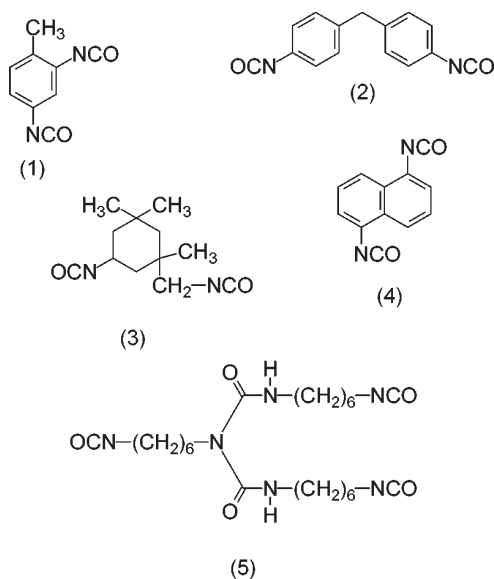


Bild 1. Wichtige Isocyanate.

Messverfahren müssen verschiedenen Anforderungen wie den Bestimmungsgrenzen im ppb-Bereich, den verschiedenen Isocyanattypen und auftretenden Phasen sowie der Reaktivität der Isocyanate gerecht werden [4].

Eine besondere Herausforderung stellt auch die Kurz- bzw. Echtzeitanalyse von Isocyanaten dar. Bei diesen Messungen können keine oder nur eingeschränkt Anreicherungsverfahren wie die Chemisorption eingesetzt werden.

Das größte Problem direkt anzeigender Geräte, die nach einem fotometrischen Messprinzip arbeiten, besteht zurzeit darin, dass verlässliche Messwerte in niedrigen Konzentrationsbereichen nicht erreicht werden können.

Für Isocyanate wurde zur Begrenzung der Spitzenkonzentration ein Überschreitungsfaktor von 1 festgelegt. Dies bedeutet, dass die Grenzwertkonzentration als Mittelwert über 15 min einzuhalten ist. Ferner liegen abhängig vom Isocyanat Momentanwerte mit einem Überschreitungsfaktor von zwei oder vier vor. In diesen Fällen darf die zwei- bzw. vierfache Konzentration des AGW zu keinem Zeitpunkt überschritten werden. Eine Überprüfung dieser Forderungen ist probenahmetechnisch und analytisch derzeit kaum möglich.

Zuweilen liegen nur wenige Informationen über die chemische Zusammensetzung einer Probe vor. Dies könnte der Fall sein, wenn technische Gemische wie pMDI eingesetzt werden, die Monomere, Isomere und Homologe enthalten, oder prozessbedingt nicht näher definierte Zwischenprodukte (Vulkollanherstellung) entstehen. Solche Arbeitsplätze lassen sich mithilfe des TRIG-Konzeptes bezüglich ihrer Belastung durch Isocyanate beurteilen. Der dazugehörige

Expositionsleitwert (ELW) lässt sogar die Beurteilung von Isocyanaten zu, für die im Moment noch keine Grenzwerte abgeleitet werden können, da lediglich die Konzentration der toxikologisch relevanten funktionellen Gruppe (NCO- oder Isocyanat-Gruppe) bestimmt wird.

3 Messverfahren

Im Folgenden werden die heute verfügbaren Messverfahren vorgestellt.

3.1 Derivatisierung mit anschließender HPLC-Analyse

Wegen der hohen Reaktivität der Isocyanate kommt eine rein adsorptive Probenahme wie z. B. bei Lösemitteln nicht in Betracht. Durch Reaktion mit Luftfeuchte oder anderen Luftinhaltsstoffen können vor der Analytik Verluste auftreten. Im Vordergrund stehen dabei Reaktionen mit Verbindungen, die OH- oder NH₂-Gruppen tragen. Aus diesem Grund kommen mit einem Reagenz imprägnierte Sammler (Chemisorber) zum Einsatz. Auf diesen Probeträgern werden die Isocyanate zunächst zu einer stabilen Verbindung derivatisiert, deren Konzentration dann bestimmt wird. Im Derivatisierungsreagenz kombiniert man hierbei eine nukleophile Gruppe mit einem funktionalen Rest „R“, der auf das Detektionsverfahren abgestimmt ist (Bild 2).

Nach diesem Reaktionsschema wurden HPLC-Analysenmethoden (HPLC, High Pressure Liquid Chromatography) mit verschiedenen sekundären Methylaminen in Verbindung mit chromophoren Gruppen entwickelt [5; 6]. Diese Reagenzien besitzen Vor- und Nachteile, da sie verschiedensten Anforderungen gerecht werden müssen. So sollte das Chromophor „R“ klein sein, um keine sterische Hinderung der nukleophilen Nachbarfunktion zu bewirken. Für eine hohe optische Response sollte „R“ aber auch ein ausladendes durchkonjugiertes System darstellen. Die Stabilität der oxidationsempfindlichen Amine und die des erzeugten Derivats sind weitere Kriterien für die analytische Praxis. Als Träger für das Derivatisierungsreagenz kommen Filter, Glasfaserwatte, Glasmehl oder aber Lösungen in Waschflaschen infrage. Bei Sprühanwendungen oder an Arbeitsplätzen, an denen die Isocyanate thermisch belastet werden, sollten keine Waschflaschen verwendet werden, da kleinste Aerosolpartikel nicht vollständig zurückgehalten werden. Insgesamt muss sichergestellt sein, dass das Aminreagenz schneller mit dem Isocyanat reagiert als das ebenfalls anwesende Polyol (Konkurrenzreaktion). Daher ist es in vielen Fällen ratsam, die Probeträger unmittelbar nach der Probenahme in Lösemittel aufzunehmen, um die Harnstoffbildung über die gemeinsame flüssige Phase schnell zu vervollständigen. Die Probenahme

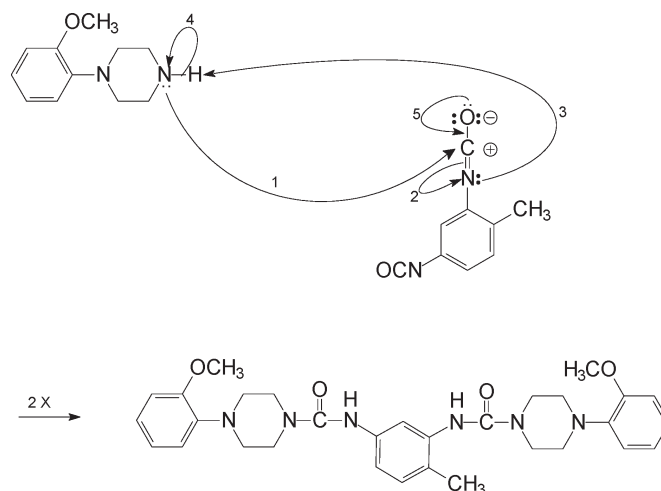


Bild 2. Reaktionsschema des Chemisorbers.

medauer sollte bei einem Mindestvolumenstrom von 2 l/min nicht unter 30 min liegen. Bei verfahrensbedingt kürzeren Expositionszeiten kann die Probenahme auch kumulierend erfolgen.

Die Analyse erfolgt dann nach Aufarbeitung der Probe mittels HPLC, wobei als Detektoren der UV- bzw. Diodenarray-Detektor (DAD), Fluoreszenz- (FLD) und der elektrochemische Detektor (EC) zum Einsatz kommen (Bild 3). Der FLD ist hierbei dem UV-Detektor überlegen, da nicht die Anregungsenergie, sondern eine Emission senkrecht zur eingestrahlten Energie erfasst wird.

Table 3 zeigt eine kleine Auswahl an Derivatisierungsreagenzien, deren Verwendung zum Teil bis in die Normung hinein etabliert ist.

Das UV-Spektrum und das Fluoreszenzspektrum werden vom chromophoren Ligand „R“ des Derivatisierungsreagenzes dominiert. Es kann damit als Hinweis auf die Isocyanatgruppe dienen. Dies bedeutet aber auch, dass weitergehenden

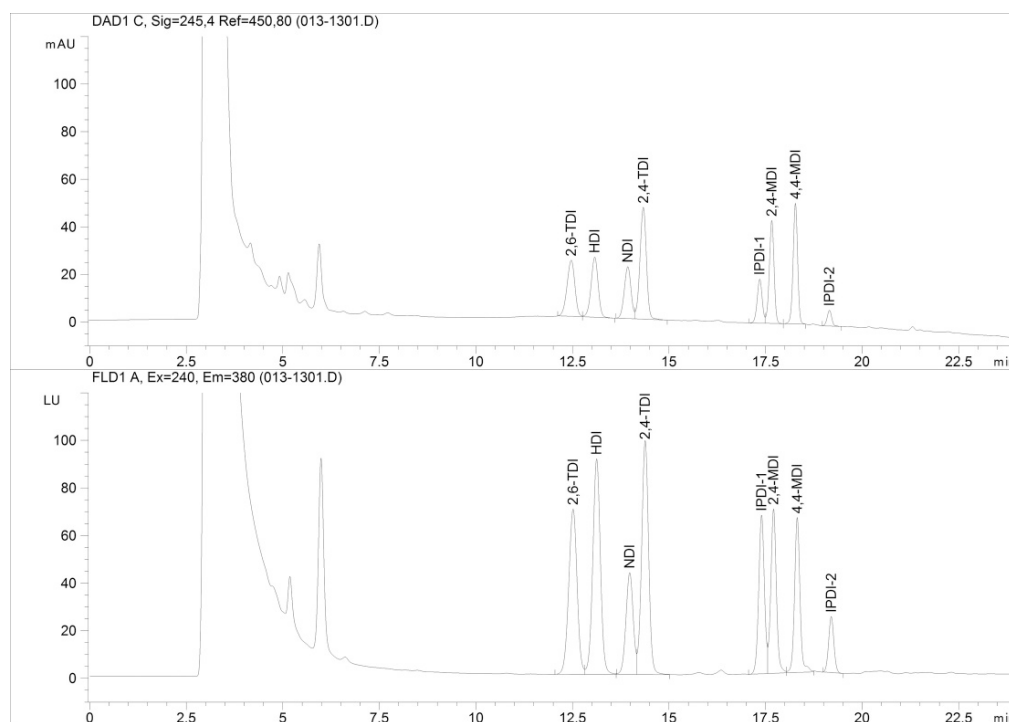


Bild 3. Chromatogramme verschiedener Isocyanate, UV-Detektor (oben) und FLD (unten).

Tabelle 3. Beispiele für Derivatisierungsreagenzien.

Prinzip	Probenträger (Beispiele)	Derivatisierungsreagenz
Derivatisierung während der Probenahme auf dem Probeträger (meist als Harnstoffderivat), Analyse des Derivats mittels HPLC oder LC/MS	<ul style="list-style-type: none"> - Imprägnierte Filter - Waschflaschen/Impinger mit Reagenz - Röhrchen mit imprägnierten Sorbentien - Kombination o. g. Systeme 	n-Dibutylamin (DBA)
		1-(2-Methoxyphenyl)piperazin (2-MP)
		1-(2-Pyridyl)piperazin (2-PP)
		N-4-Nitrobenzyl-N-n-propylamin (Nitroreagenz)
		1-(9-Anthracenylmethyl)piperazin (MAP)
		9-(N-Methylaminomethyl)anthracen (MAMA)
		Tryptamin
		1-Naphthyl-methylamin (NMA)
N-Methyl-1-naphthyl-methylamin (MNMA)		

de Aussagen über die Struktur des zugrunde liegenden Isocyanats wie z. B. die Differenzierung von MDI-Substitutionsisomeren nur bedingt möglich sind. **Bild 4** zeigt dazu die übereinander gelegten UV-Spektren verschiedener Isocyanate mit 1-(2-Methoxyphenyl)piperazin. UV-Spektren der mit 1-(9-Anthracenylmethyl)piperazin derivatisierten Isocyanate finden sich in [7].

3.2 Hochtemperatur-Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor (ECD) und Ion-Trap

Monomere Isocyanate lassen sich auch mittels gaschromatographischer Methoden analysieren. Mit dem ECD und Ion-Trap-Detektor sind Nachweisgrenzen von ca. 0,14 µg/m³ für TDI oder ca. 0,2 µg/m³ für MDI bezogen auf das Gesamtverfahren publiziert [8]. Hierbei wurde das Isocyanat nicht mit einem Nukleophil umgesetzt, sondern nach Hydrolyse zum Amin mit fluorierten Verbindungen wie Heptafluorbuttersäureanhydrid acyliert.

In einem Projekt zur Innenraumbelastung mit Isocyanaten zeigte der Ion-Trap-Detektor klare Vorteile gegenüber dem ECD hinsichtlich der Kompensation störender Komponenten [9].

Durch die Kombination von Ventilschaltungen und Temperaturprogrammen können heute mit der Gaschromatographie auch weniger stabile Verbindungen analysiert werden. Für polymere Isocyanate ist die Hochtemperatur-Gaschromatographie jedoch ungeeignet, da diese Stoffe aufgrund ihrer höheren Masse geringer flüchtig sind.

3.3 HPLC-MS-Kopplung

Bei der Kopplung von Flüssigkeitschromatographie und Massenspektroskopie (LCMS) bereitete der schwierige Transfer des Analyten vom Chromatographieteil in das Massenspektrometer lange Zeit Probleme. Verschmutzungen oder Defekte des Interfaces waren keine Seltenheit. Mittlerweile sind solche Geräte leichter verfügbar und für einen Routineeinsatz im analytischen Labor geeignet [10]. Die Kopplungstechnik verbindet die Vorteile der schonenden

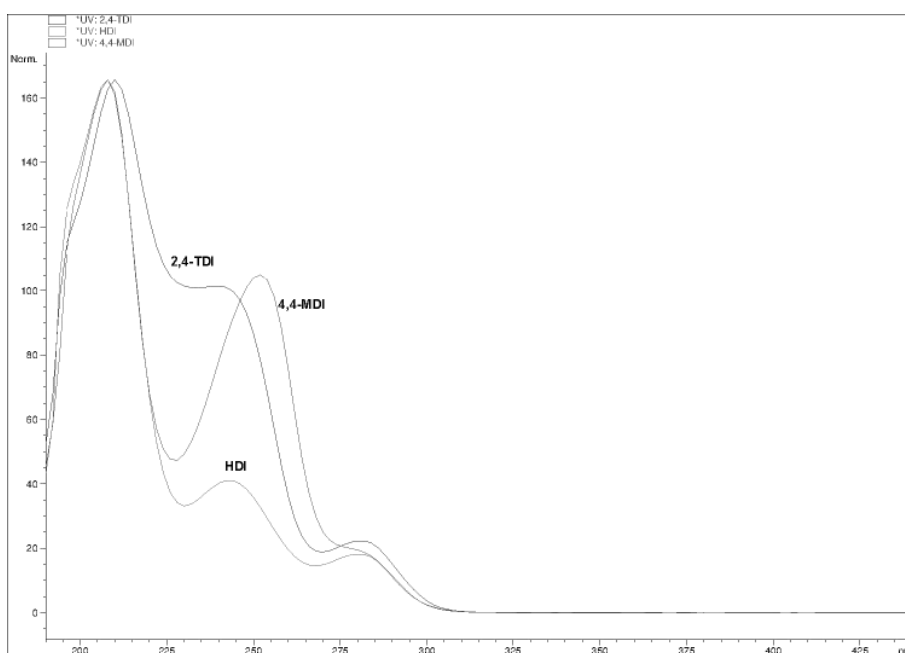
und universell einsetzbaren HPLC mit einem hochempfindlichen Detektor [11].

Durch die Kombination aus HPLC und Triple-Quadrupol-Massenspektrometer mit Elektrospray-Ionisation (ESI) lassen sich monomere und prepolymere Isocyanate hochempfindlich nachweisen.

Bei der ESI wird eine Probelösung durch eine Metallkapillare geleitet. Zwischen der Metallkapillare, die unter Spannung steht, und einer Gegenelektrode entsteht ein elektrisches Feld, in dem die Ionisierung stattfindet. Die freien Ionen werden durch die Potentialdifferenz zwischen Sprayerkapillare und Eintrittsöffnung in das MS gelenkt.

3.3.1 Quantitative Bestimmung der monomeren Isocyanate

Mit Triple-Quadrupol-Massenspektrometern (QQQ) lassen sich Quantifizierungen mit der Multiple Reaction Mo-



UV-Spektren der 1,2-MP-Derivate

Bild 4. UV-Spektren derivatisierter Isocyanate.

monitoring-Methode (MRM) durchführen. Hierbei werden die gewünschten Analytionen von einem Massenfilter (Quadrupol Q1) selektiert, durch Kollision mit Stickstoffmolekülen fragmentiert (Quadrupol Q2) und ein spezifisches Fragment durch einen zweiten Massenfilter (Quadrupol Q3) zum Detektor geleitet (Bild 5). Durch die zweimalige Selektion der Ionen lassen sich sehr hohe Empfindlichkeiten erreichen.

Bei dieser Methode müssen jedoch die Massen der zu analysierenden Ionen und auch die Massen der Fragmentionen bekannt sein. Die Quantifizierung erfolgt durch eine Kalibrierung mit externen Standards. Zurzeit stehen nur die monomeren Isocyanate als Standards zur Verfügung.

In der Literatur werden bei Einsatz der MRM-Methode Bestimmungsgrenzen zwischen 24 ng/m³ für TDI und 66 ng/m³ für MDI bei 210 l Probenvolumen beschrieben [12]. Mit modernen Triple-Quadrupol-Geräten (z. B. AB Sciex 4000 QTrap) reduzieren sich die Bestimmungsgrenzen auf 2 ng/m³ für TDI bis 4 ng/m³ für IPDI. Setzt man Lithiumionen zur Ionisierung ein, werden Bestimmungsgrenzen von 1,9 ng/m³ für HDI bzw. 0,6 ng/m³ für 2,4-TDI erreicht [13].

3.3.2 Identifizierung der prepolymeren Isocyanate

Ein anderer Messmodus ist der Precursor Ion Scan (Prec) [14], mit dessen Hilfe die prepolymeren Isocyanate (Mehrkern-Isocyanate) identifiziert werden können. Im Gegensatz zum Multiple Reaction Monitoring werden beim Precursor Ion Scan die Ionen des gesamten Massenbereiches durch Q1 hindurchgelassen. Diese Ionen erreichen dann nacheinander Q2, wo sie fragmentiert werden. Q3 ist auf eine bestimmte charakteristische Fragmentmasse eingestellt, sodass über Q3 nur Ionen detektiert werden können, wenn die entsprechenden Vorläuferionen dieses Fragment-Ions Q1 passierten. Auf diese Weise erhält man ein Massenspektrum, das charakteristisch für das betreffende Prepolymer ist. Über die Retentionszeiten und die entsprechenden Spektren können die Prepolymere eindeutig identifiziert werden (Bilder 6 und 7).

3.4 Echtzeitanalyse von Isocyanaten

Hier stehen Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) [15] und Tape-Monitor-Geräte als tragbare Feldgeräte zur Verfügung.

Beim IMS werden durch eine β^- -Quelle (⁶⁵Ni) Reaktantionen in der Luft gebildet wie z. B. N₂⁺ oder (H₂O)₅H⁺. Durch Protonentransfer mit Isocyanaten entstehen protonierte und hydratisierte Produkt-Ionen. Diese Ionen werden durch ein angelegtes elektrisches Feld transportiert und

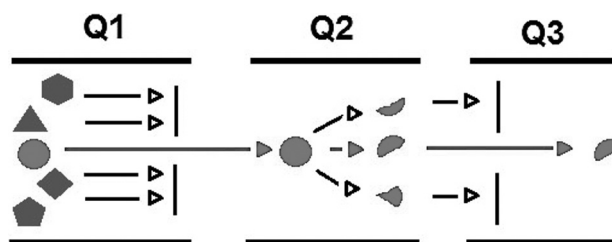


Bild 5. Prinzip des Multiple Reaction Monitoring (MRM).

anschließend z. B. durch den Ionenstrom detektiert. Die Retentionszeit der Ionen kann zum selektiven Nachweis dienen [16].

Bei den Tape-Monitor-Geräten wird der isocyanathaltige Luftstrom in einer Reaktionszelle auf ein imprägniertes Band unter Ausbildung eines Azofarbstoffs geleitet, dessen Verfärbung fotometrisch nachgewiesen wird.

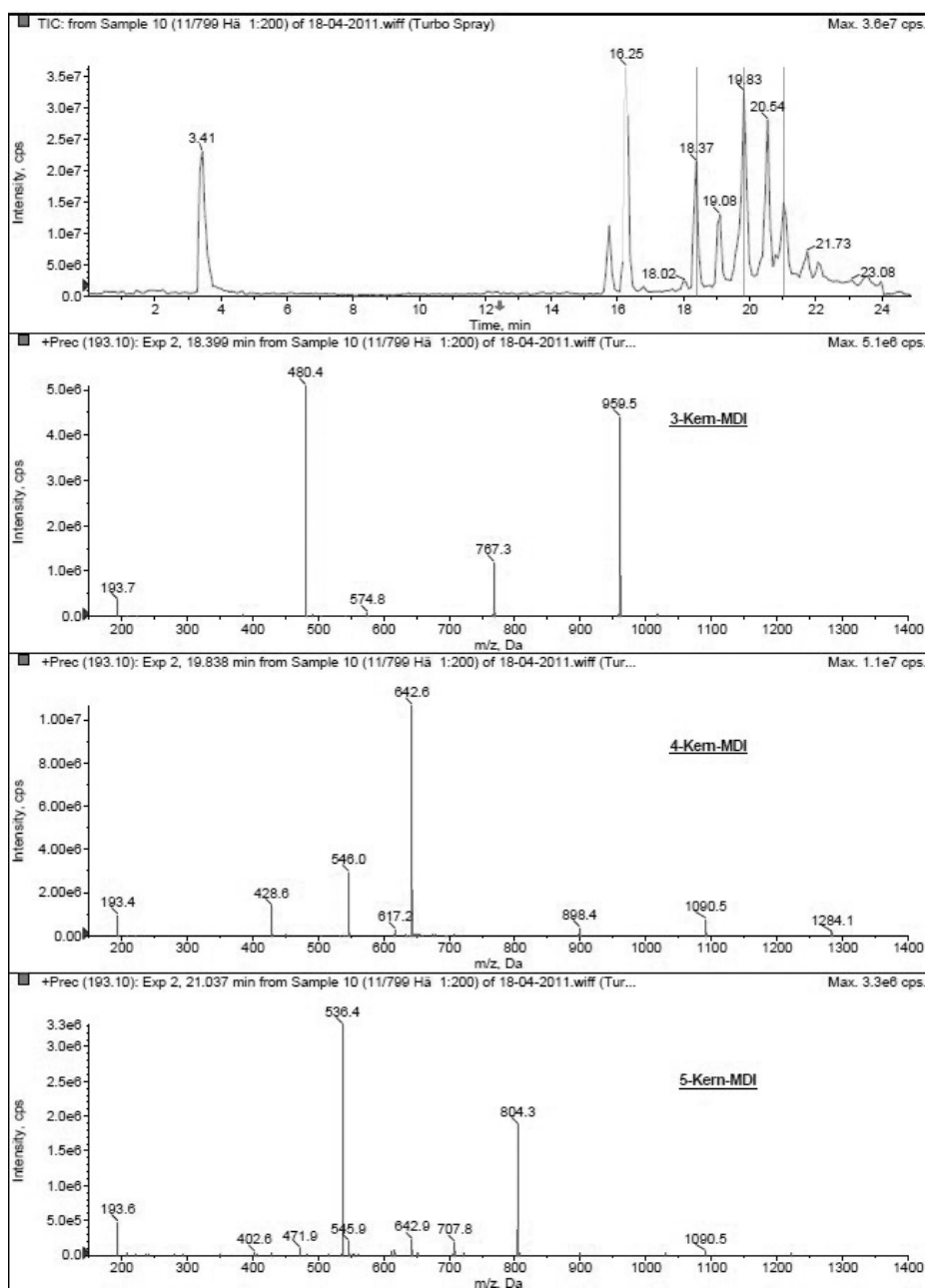


Bild 6. Chromatogramm und MS-Spektren von pMDI.

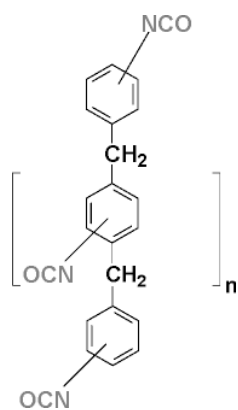


Bild 7. Mehrkern-MDI:
3-Kern-MDI (n = 1),
4-Kern-MDI (n = 2),
5-Kern-MDI (n = 3).

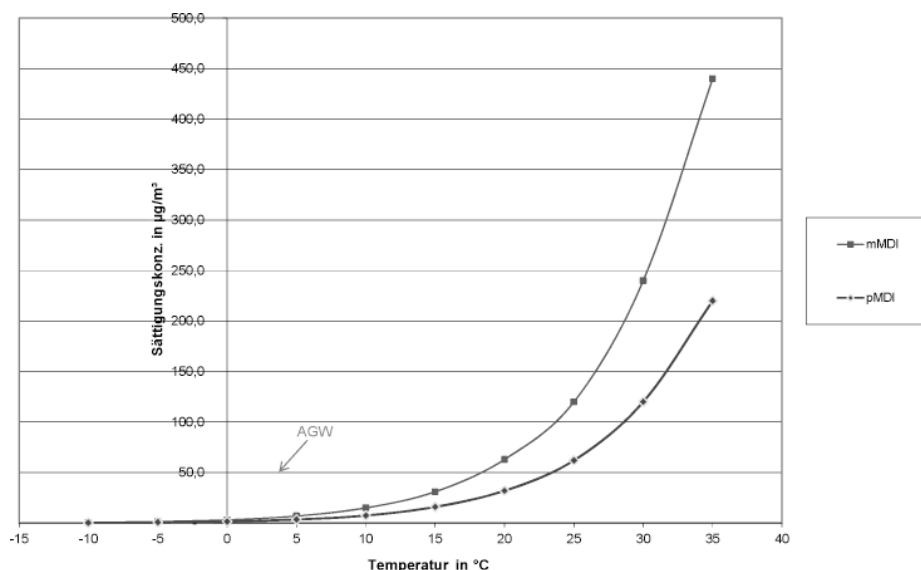


Bild 8. Dampfdruckkurve von MDI.

Beide Gerätetypen zeigen gute Ergebnisse bei Isocyanaten mit höherem Dampfdruck wie z. B. TDI. Hier liegt der Sättigungsdampfdruck bei Raumtemperatur über dem Grenzwert. Bei anderen Isocyanaten, wie z. B. MDI, liegt der Sättigungsdampfdruck bei Raumtemperatur unterhalb der Nachweisgrenze dieser Geräte. Diese Isocyanate werden vor allem bei Heißenwendungen eingesetzt, bei denen kritische Konzentrationen in den warmen Abluftströmen auftreten können. Die Geräte, insbesondere die Tape-Monitor-Geräte, sind dafür jedoch nicht ausgelegt. Hierzu müssten Entnahmesonden und Totvolumina temperiert werden können, da es sonst unweigerlich zur Rekondensation und Wandeffekten kommt.

Kalibriergase für MDI in der Gasphase mit geeigneter Konzentration stehen nicht zur Verfügung oder sind nur mit hohem Aufwand darstellbar. Die Anbieter der Tape-Monitor-Geräte sehen als Kalibriermöglichkeit eine Farbfolie vor, mit der ausschließlich die Fozelle überprüft, jedoch keine wirkliche Kalibrierung des Gesamtsystems vorgenommen werden kann.

3.5 Total Aerosol Mass Method

Bei der Total Aerosol Mass Method (TAMM) wird der Isocyanatgehalt über die Rezeptur der Einsatzstoffe berechnet. Das Aerosol wird mit einem gravimetrischen Probenahmesystem (Staubmessung, einatembare Fraktion) erfasst und der Isocyanatanteil anteilig wie bei der Rezeptur ausgegeben. Da die Isocyanate während der Anwendung abreagieren, stellt der mit der TAMM ermittelte Wert eine Obergrenze im Sinne einer Worst-case-Abschätzung dar [16].

3.6 Leistungsmerkmale und Validität der Messverfahren

Bei leistungsfähigen Messverfahren sollte nach DIN EN 482 die Bestimmungsgrenze des Analysenverfahrens mindestens bei 10 % des Grenzwertes liegen. Für TDI bedeutet dies, dass Konzentrationen von 3,5 µg/m³ (TDI) in der Atemluft noch sicher bestimmbar sein müssen. In der Praxis können die Verfahrenskenngrößen Nachweisgrenze (limit of detection, LOD) und Bestimmungsgrenze im Falle der Isocyanate nur schwer ermittelt werden. So wären gasförmige Kalibrierströme bei semivolatilen Isocyanaten wie MDI nur mit

extrem hohem Aufwand zu generieren. Bei der Entwicklung der Messverfahren einschließlich der Bestimmung der Wiederfindungsraten wird daher häufig mit Kalibrierlösungen gearbeitet. Der bei realen Messungen auftretende Phasenwechsel zwischen Dampf- und Aerosolphase und die Konkurrenzreaktion zwischen Derivatisierungsreagenz und Polyol auf dem Probenträger müssen so vernachlässigt bleiben. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen werden daher geschätzt und als Vielfaches der Verfahrensstandardabweichung bzw. der Nachweisgrenze aufgefasst [5]. Dies kann durch die Kalibriergeradenmethode oder die Leerwertmethode erfolgen. Letztere erfordert die Standardabweichung des Messwertes bei einer Nullmessung als Ausgangsdaten. Auch dies wird in der Praxis zuweilen vereinfacht, da die Standardabweichung oft aus dem Signal-Rausch-Verhältnis des Detektors und nicht aus der Streuung der Werte im gesamten Messverfahren ermittelt wird. Aus diesen Gründen kommt heute publizierten Messungen mit Referenzwerten eine entscheidende Rolle zu, um eine Orientierung über die Leistungsfähigkeit und Eignung verschiedener Methoden zu erhalten.

3.6.1 Semivolatile Isocyanate

Zu den teilweise flüchtigen Isocyanaten gehören monomere Diisocyanate wie MDI, NDI sowie Additionsverbindungen (Oligomere). Diese Isocyanate besitzen einen so geringen Sättigungsdampfdruck bei Raumtemperatur, dass man im Luftraum direkt über der Substanz in der Regel Werte unterhalb der Nachweisgrenze erhält. Diese Situation kann sich beim Einsatz dieser Verbindungen zur Polyurethanherstellung (Reaktionswärme) oder bei technischer Erwärmung (Hotmelts, beheizte Formschaumanlagen) radikal ändern, da der Dampfdruck exponentiell mit der Temperatur zunimmt (Bild 8).

Vielfach werden Isocyanate dann horizontal durch thermischen Auftrieb transportiert. Nach einer Verdampfung kann es durch Abkühlen zur Ausbildung von Rekondensationsaerosolen kommen, die in größeren Hallen durch Luftströmungen als Schwebstoffe an bestimmte, weit entfernte Stellen transportiert werden und dort nachgewiesen werden konnten. Aufgrund der von vielen Faktoren (Menge, Pro-

zesstemperatur, Deckenhöhe, Ventilation) abhängigen Temperaturänderungen und Luftströmungen ist es in der Regel nicht möglich, die Ausbreitung vorherzusagen.

Bei personengetragener Probenahme erhält man bei den semivolatilen Isocyanaten in der Regel Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze. Nach unserer Erfahrung ist es daher notwendig, stationäre Messungen unmittelbar über der Expositionsquelle unter Berücksichtigung der Emissionsoberflächen und Mengen der verarbeiteten Isocyanate sowie in horizontalen und vertikalen Abständen durchzuführen. Schicht- bzw. personenbezogene Auswertungen können über die individuellen Expositionszeiten vorgenommen werden. Das Potenzial der Quelle, die in Bild 9 schematisch dargestellte Exposition auszulösen, hängt von vielen Faktoren wie der Art der isocyanathaltigen Zubereitung, der Aufnahme der

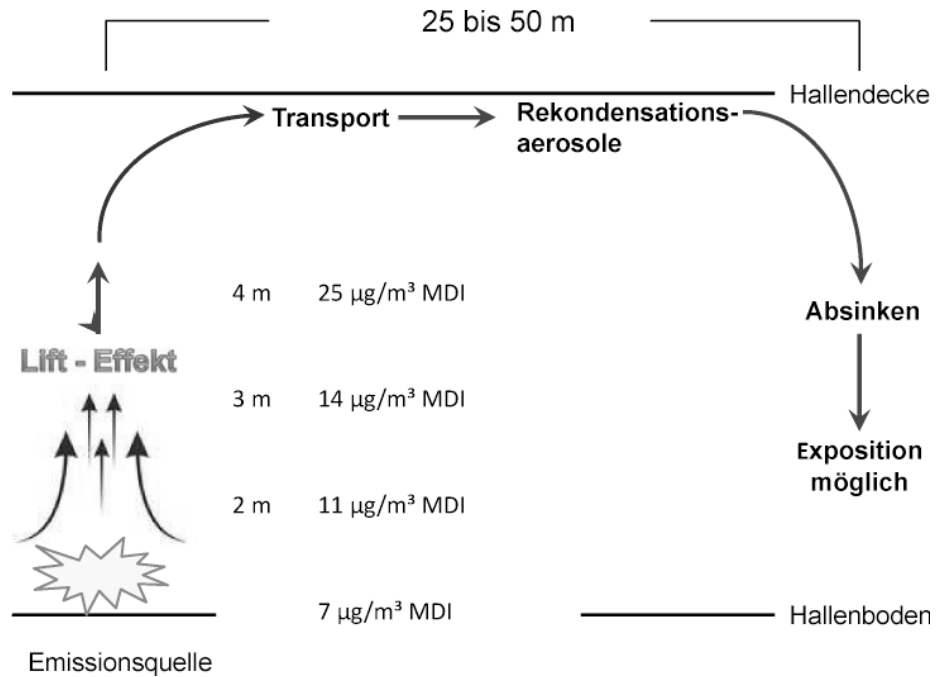


Bild 9. Lifteffekt bei semivolatilen Isocyanaten.

Reaktionswärme durch das Werkstück und die Umgebungsluft, der rasch einsetzenden und emissionsmindernden Hautbildung ab. Messungen über der Emissionsquelle ermöglichen eine bessere Einschätzung der Situation am Arbeitsplatz. Die Messung direkt über der Expositionsquelle ist auch ein geeignetes Kriterium, um über die häufig vom Betrieb gestellte Frage zu entscheiden, ob eine Absaugung erforderlich ist oder nicht.

Bei Heißenwendung von Isocyanaten (z. B. Fertigung von Armaturenbletern, Heißgießverfahren zur Formteileherstellung) kann es durch den Lifteffekt (siehe Bild 9) auch an weit entfernten Arbeitsplätzen zu einer Exposition mit Grenzwertüberschreitung kommen. Derzeit untersucht das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), ob es mit Onlinemessgeräten für ultrafeine Partikel möglich ist, das Auftreten von Rekondensationsaerosolen räumlich zu verfolgen. Bild 10 zeigt dazu die Emission von ultrafeinen Partikeln ($r < 0,1 \mu\text{m}$) aus einem isocyanathaltigen Schmelzklebstoff in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Obwohl die ultrafeinen Partikel wahrscheinlich auch aus anderen Komponenten der Klebstoffmatrix generiert werden, sind die Maxima der Rekondensationsaerosole aus Isocyanaten ebenfalls an den Stellen im Umfeld der Anlagen zu erwarten, an denen erhöhte Werte der ultrafeinen Partikel festgestellt werden.

3.6.2 Polymere Isocyanate

Polymere Isocyanate im Sinne der TRGS 430 „Isocyanate“ [1] können auch als technisch erzeugtes Aerosol (z. B. bei der Spritzlackierung mit Polyurethanlacken) auftreten und so in die Atemluft gelangen. Zu ihrer Bestimmung sieht die TRGS 430 neben der TAMM (siehe Abschnitt 3.5) die chemisorptive Probenahme mit anschließender HPLC-Analyse vor. Dabei werden die polymeren Isocyanate, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, derivatisiert. Ein Referenzchromatogramm der Materialprobe dient zur Identifizierung der isocyanatstämmigen Peaks.

Zur Kalibrierung werden die Flächen der isocyanatstämmigen Peaks mit den im Sicherheitsdatenblatt angegebenen Massengehalten der polymeren Isocyanate korreliert. Falls dort nur Konzentrationsbereiche angegeben sind, wird ein

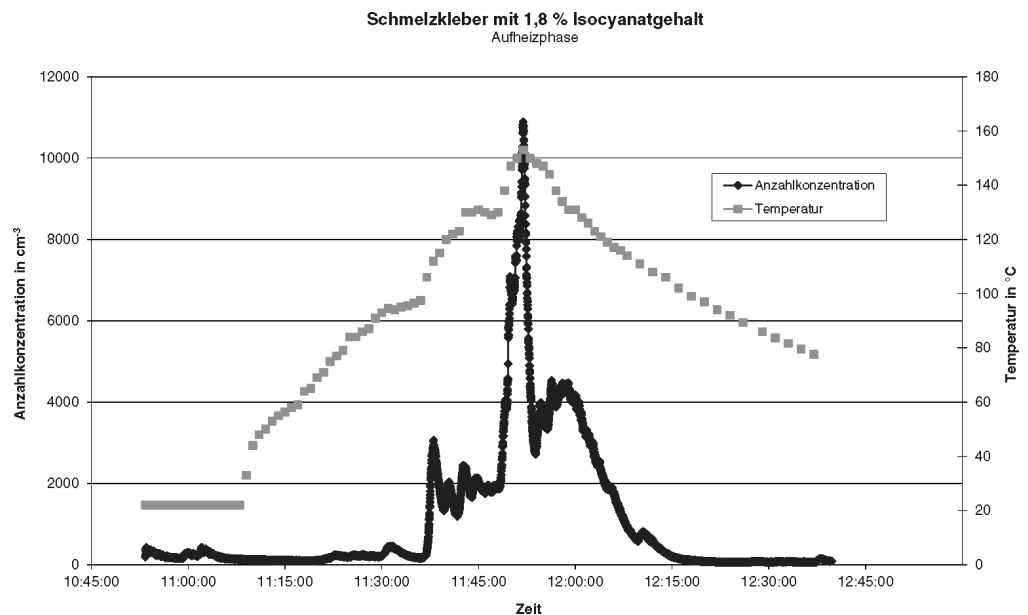


Bild 10. Emission ultrafeiner Partikel bei thermischer Belastung eines Schmelzklebstoffs.

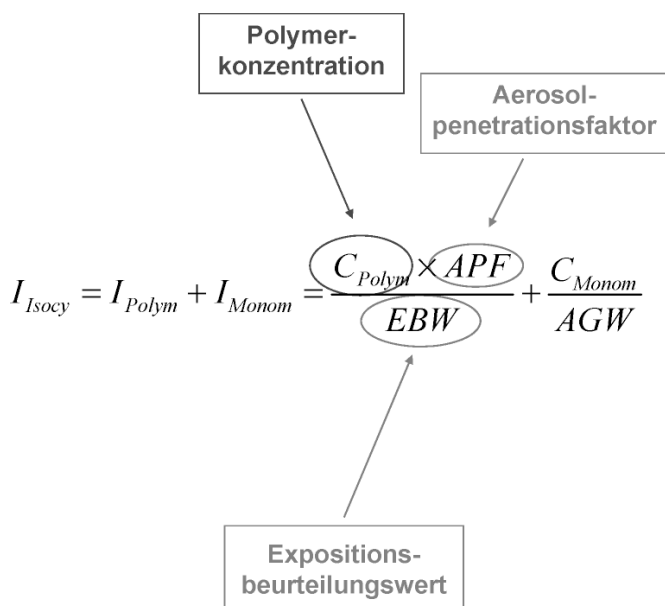


Bild 11. Berechnung der inhalativen Exposition in Lackierbereichen.

mittlerer Polyisocyanatgehalt zur Berechnung herangezogen. Der Bewertungsindex zur Beurteilung der inhalativen Exposition errechnet sich gemäß der Gleichung aus Bild 11. Der Bewertungsindex setzt sich zusammen aus den Indizes für die monomeren und die polymeren Isocyanate. Während sich der Index für die Monomeranteile nach TRGS 900 [3] leicht aus gemessener Konzentration und AGW berechnen lässt, müssen bei der Berechnung des Index für die Polymeranteile der Expositionsbeurteilungswert (EBW) und der Aerosolpenetrationsfaktor (APF) mit berücksichtigt werden. Der EBW trägt dem geringeren toxischen Potenzial polymerer Isocyanate Rechnung. Er ist produktabhängig und wird durch Tierversuche abgeleitet. Der Hersteller ist verpflichtet, den Wert im Sicherheitsdatenblatt anzugeben. Der APF ist ein Maß für die Lungengängigkeit des Aerosols und muss durch eine Bewertung von Teilchengrößenverteilungen ermittelt werden. Der APF ist verfahrensabhängig, Änderungen technischer Parameter wie der Druckverhältnisse wirken sich auf ihn aus.

4 Arbeitsplatzgrenzwerte

Für die wichtigsten industriell eingesetzten monomeren Diisocyanate liegen seit längerer Zeit AGW vor (Tabelle 2). Das technisch bedeutende MDI kann in verschiedenen Isomeren vorliegen. Lange Zeit existierte nur für 4,4'-MDI ein Grenzwert. Heute steht auch für die anderen Isomere 2,4'-MDI und 2,2'-MDI ein einheitlicher Grenzwert von 0,05 mg/m³ zur Verfügung.

Die TRGS 430 „Isocyanate – Gesamtexposition und Überwachung“ vom März 2002 führte ergänzend zu den AGW die Expositionsbeurteilungswerte (EBW) ein. Sie werden wie Grenzwerte bei polymeren Isocyanaten eingesetzt. Dies betrifft Beschichtungsverfahren mit Spritzapplikationen, wobei technisch erzeugte Aerosole auftreten. Doch in der Praxis zeigen sich einige Nachteile, wenn man den Bereich der Sprühanwendungen verlässt. So lässt sich C_{Polymere} nicht genau bestimmen, da die Struktur der Oligomeren/Prepolymeren vielfach unbekannt und in Ermangelung von Kalibrierstandards nicht vollständig identifizierbar ist.

4.1 Expositionsleitwert (ELW) und Total Reactive Isocyanate Groups (TRIG)

Aus toxikologischen Untersuchungen ist bekannt, dass die akute und chronische Toxizität der Isocyanate mit der Reaktivität der Isocyanatgruppen korreliert. Diese Reaktivität hängt von der Molekülgröße und der sterischen (räumlichen) Hinderung der Isocyanatgruppe ab. Hieraus lässt sich ableiten, dass die Toxizität in der Reihenfolge Monoisocyanate, monomere Diisocyanate, Oligomere und Homologe bis hin zu den prepolymeren und polymeren Isocyanaten abnimmt. Wesentlich für die toxische Wirkung bleibt aber in erster Näherung die Anzahl der freien NCO-Gruppen. Für neue Produkte mit einem hohen Gehalt an Isomeren und Homologen fehlen Beurteilungsmaßstäbe zur Ermittlung der inhalativen Exposition nach der TRGS 402. Aus diesem Grund führt die neue TRGS 430 den Expositionsleitwert (ELW) ein und folgt damit einem Konzept, das sich in der Schweiz und in Großbritannien bereits bewährt hat. Messgröße ist in diesem Fall die Summe aller reaktionsfähigen NCO-Gruppen. Sie wird auch als „NCO-Gesamt“ bzw. „TRIG“ bezeichnet.

Errechnet man bei monomeren Diisocyanate für die vorliegenden AGW die NCO-Gewichtsanteile, so gelangt man je nach Isocyanat zu einer bestimmten NCO-Konzentration. Bei Einhaltung dieser NCO-Konzentration für das jeweilige Isocyanat ist der AGW für das Isocyanat eingehalten. Dasjenige Isocyanat, das nach dieser Berechnung zur niedrigsten NCO-Konzentration führt, stellt eine untere Schwelle dar im Sinne einer Worst-case-Betrachtung. Für den ELW ergab sich so eine Konzentration von 0,018 mg/m³ (Tabelle 4).

Mit dem ELW liegt ein universeller Beurteilungsmaßstab vor, der den analytischen Aufwand erheblich reduzieren kann. Mithilfe des ELW lassen sich darüber hinaus auch Isocyanate ohne aktuellen Grenzwert sachgerecht bewerten [18]. Ist der ELW eingehalten, sind keine weiteren stoffspezifischen Analysen erforderlich, denn bei Einhaltung des ELW sind auch alle bestehenden Grenzwerte für Isocyanate eingehalten. Der Bewertungsindex BI für die Gesamtexposition als Summenwert der reaktiven NCO-Gruppen (TRIG, Totalkonzentration Reaktiver Isocyanat-Gruppen) berechnet sich dann nach:

$$BI = C_{TRIG} / ELW$$

Im Falle einer Überschreitung des ELW müssen sich detailliertere Analysen anschließen. Die Probe ist dann auf monomere und polymere Isocyanate zu untersuchen und die ermittelten Konzentrationen sind mit den bestehenden AGW zu vergleichen (Bild 12).

Mit der NCO-Konzentration wird also keine definierte Verbindung, sondern vielmehr die Konzentration der für Isocyanate charakteristischen und toxikologisch relevanten funktionellen Gruppe analysiert. Dazu wird zunächst die Anzahl *n* der reaktiven Isocyanatgruppen durch Titration der Materialprobe bestimmt, z. B. durch Umsetzung mit Dibutylamin und Rücktitration des Überschusses mit Salzsäure. Hieraus erhält man einen Kalibrierfaktor *k*₁, der die Masse an -NCO und die Einwaage des Isocyanats bzw. isocyanathaltigen Gemischs korreliert. Das Chromatogramm der derivatisierten Materialprobe (Referenz) liefert den Kalibrierfaktor *k*₂, der die Flächen isocyanatstämmiger Peaks mit der Einwaage korreliert. Damit kann bei der Analyse der Luftprobe aus den Peakflächen die TRIG-Konzentration bestimmt werden.

Tabelle 4. Ableitung des ELW aus dem AGW für HDI (Abkürzungen siehe Tabelle 2).

Isocyanat	AGW in mg/m ³	Umrechnungsfaktor (Isocyanat in NCO-Gehalt)	NCO-Gehalt in mg/m ³
NBDI	0,045	0,41	0,019
HDI	0,035	0,5	0,018
IPDI	0,046	0,38	0,018
MDI	0,05	0,34	0,017
MIC	0,024	0,74	0,018
TDI	0,035	0,48	0,017
NDI	0,05	0,4	0,020
PIC	0,05	0,35	0,018
Expositionsleitwert	Ermittelt durch Mittelwertbildung		0,018
Rechenbeispiel für HDI			
Molekülmasse HDI	168,2 g		
Arbeitsplatzgrenzwert HDI	0,035 mg/m ³		
Molekülmasse NCO-Gruppe	42 g		
$\frac{2 \times 42 \text{ g NCO} \times 0,035 \text{ mg/m}^3 \text{ HDI}}{168,2 \text{ g HDI}} = 0,018 \text{ mg/m}^3 \text{ NCO}$			

5 Fazit

Die Messung der Konzentration von Isocyanaten am Arbeitsplatz ist zur Beurteilung der Risiken und Gefährdungen notwendig, da gesundheitliche Probleme meist ohne vorherige Warnzeichen auftreten. Viele Messverfahren werden angeboten, sind aber – auch bedingt durch die besonderen chemischen Eigenschaften der Isocyanate – häufig recht kompliziert und müssen unter Umständen an die zu beurteilenden Arbeitsplätze angepasst werden. Die in der TRGS 430 dargestellte Vorgehensweise zur Bestimmung von Isocyanaten am Arbeitsplatz mittels des ELW bedeutet nicht nur eine Reduzierung des Aufwandes bei der Analytik, sondern ermöglicht auch die Bewertung von Arbeitsplätzen mit Isocyanaten ohne Grenzwert. Ebenso ist eine leichtere Beurteilung der Exposition bei Berufskrankheitenfällen möglich. Die TRGS 430 hat sich in der Praxis bewährt.

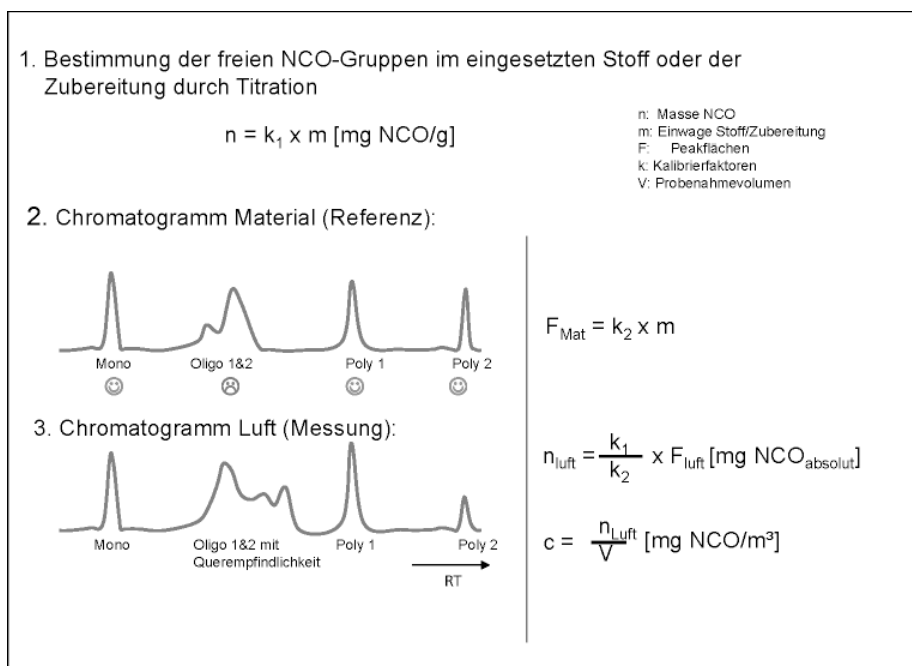


Bild 12. Messverfahren zur Bestimmung von TRIG.

Literatur

- [1] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Isocyanate – Gefährdungsbeurteilung und Schutzmaßnahmen (TRGS 430). Ausg. 3/2009. GMBL. 2009 Nr. 18/19, S. 349-359.
- [2] Diller, W.: Arbeitsmedizinische Aspekte der PUR-Rohstoffe. In: Oerkl, P.; Braun, D.; Becker, G. W. (Hrsg.): Polyurethane. Kunststoff-Handbuch Bd. 7, S. 115. München: Hanser 1983.
- [3] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). Ausg. 1/2006. BARbL. (2006) Nr. 1, S. 41-55; zul. geänd. GMBL. (2012) Nr. 40, S. 715-716.
- [4] DIN 32645: Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze – Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung. Berlin: Beuth 2008.
- [5] Henneken, H.; Vogel, M.; Karst, U.: Determination of airborne isocyanates. Anal. Bioanal. Chem. 387 (2007) Nr. 1, S. 219-236.
- [6] Streicher, R. P.; Reh, C. M.; Key-Schwartz, R.; Schlecht, P. C.; Cassinelli, M. E.: Determination of airborne isocyanate exposure. In: NIOSH Manual of Analytical Methods. S. 115-140.

- Hrsg.: Centers for Disease Control and Prevention, Atlanta, Georgia, USA 1998.
- [7] *Streicher, R. P.; Arnold, J. E.; Ernst, M. K.; Cooper, C. V.*: Development of a novel derivatization reagent for the sampling and analysis of total isocyanate group in air and comparison of its performance with that of several established reagents. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 57 (1996) Nr. 10, S. 905-913.
- [8] *Skarping, G.; Sangö, C.; Smith, B. E. F.*: Trace analysis of isocyanates in industrial atmospheres using gas chromatography and electron-capture detection. *J. Chromatogr.* 208 (1981), S. 313-321.
- [9] Sachbericht zum Projekt Analyse und Bewertung der in Innenräumen vorkommenden Konzentrationen von Diisocyanaten. Berlin: B.A.U.CH. 1992.
- [10] *Bruhn, R.*: Flüssigkeitschromatografie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LC-MS). *GIT Laborfachzeitschrift* 52 (2008) Nr. 11, S. 990-1005.
- [11] *Abian, J.*: The coupling of gas and liquid chromatography with mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 34 (1999) Nr. 3, S. 157-168.
- [12] *Boutin, M.; Dufresne, A.; Ostiguy, C.; Lesage, J.*: Determination of airborne isocyanates generated during the thermal degradation of car paint in body repair shops. *Ann. Occup. Hyg.* 50 (2006) Nr. 4, S. 385-393.
- [13] *Gagne, S.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Cloutier, Y.; Van Tra, H.*: Quantitative determination of HDI and 2,4 and 2,6-TDI monomers at ppt levels in air by alkaline adduct coordination ionspray tandem mass spectrometry. *J. Environ. Monit.* (2005) Nr. 7, S. 145-150.
- [14] *Vangronsveld, E.; Mandel, F.*: Workplace monitoring of isocyanates using ion trap liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 17 (2003), S. 1685-1690.
- [15] *Stach, J.*: Ionenmobilitätsspektrometrie, Grundlagen und Anwendungen. *Analytiker Taschenbuch* Bd. 16, S. 120 ff. Berlin: Springer 1997.
- [16] *England, E.; Key-Schwartz, R.; Lesage, J.; Carlton, G.; Streicher, R.; Song, R.*: Comparison of sampling methods for monomer and polyisocyanates of 1,6-hexamethylene diisocyanate during spray finishing operations. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 15 (2000) Nr. 6, S. 472-478. Erratum: *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 16 (2001) Nr. 1.
- [17] *Hartwig, A.; Trautmann, J.; Popp, M.; Tezcyk, K.*: URIP – Untersuchung zur Risikobewertung von Isocyanatbelastungen an Arbeitsplätzen bei der Verarbeitung reaktiver Polyurethan-Klebstoffe unter besonderer Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung und der TRGS 430. Abschlussbericht Projekt – Nr. 28-308 811 Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Materialforschung, Bremen, 2008.
- [18] *Bello, D.; Streicher, R. P.; Woskie, S. R.*: Evaluation of the NIOSH draft method 5525 for determination of the total reactive isocyanate group (TRIG) for aliphatic isocyanates in autobody repair shops. *J. Environ. Monit.* 4 (2002) Nr. 3, S. 351-360.