

Quelle: <https://www.arbeitssicherheit.de//document/f1807ced-add9-3df8-8ff1-a7bd5abab33e>

Bibliografie	
<b>Titel</b>	Technische Regeln für Gefahrstoffe - Isocyanate - Gefährdungsbeurteilung und Schutzmaßnahmen (TRGS 430)
<b>Amtliche Abkürzung</b>	TRGS 430
<b>Normtyp</b>	Technische Regel
<b>Normgeber</b>	Bund
<b>Gliederungs-Nr.</b>	keine FN

## Anlage 2 TRGS 430 - Messverfahren

### Anlage 2 zu TRGS 430

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 von Isocyanaten und die im ppb-Bereich liegenden Grenzwerte. In dieser TRGS wird nur ein Überblick gegeben [\(24\)](#).

#### 2.1 Bestimmung des Bewertungsindex BI

(1) Die Bestimmung der TRIG (*Totalkonzentration Reaktiver Isocyanat-Gruppen*) dient der Abschätzung einer potentiellen Exposition durch Isocyanate an Arbeitsplätzen [\(25\)](#). Isocyanat-Monomere mit zwei oder mehreren NCO-Gruppen, Prepolymere und komplexe Gemische wechselnder Zusammensetzung, die während des Polymerisierungsprozesses entstehen können, finden bei der Bestimmung gleichermaßen Berücksichtigung, so dass auch Isocyanate ohne AGW erfasst werden. Der analytische Aufwand ist erheblich reduziert. Als Expositionsleitwert (ELW) wurde eine TRIG von 0,018 mg NCO/m<sup>3</sup> festgelegt. Dieser Wert ist aus den Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW) für monomere Diisocyanate nach der [TRGS 402](#) als Summenmesswert so abgeleitet, dass bei Einhaltung des ELW die Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) eingehalten sind. Ist der ELW eingehalten, sind keine weiteren stoffspezifischen Analysen erforderlich. Im Falle einer Überschreitung des ELW müssen sich detailliertere Analysen anschließen. Der Bewertungsindex BI für die Gesamtexposition als Summenwert der reaktiven NCO-Gruppen berechnet sich dann nach

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

(2) Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) bestehen für einige wichtige monomere Diisocyanate. Ist eine Belastung durch andere Isocyanate praktisch ausgeschlossen, (z.B. TDI-Systeme zur Herstellung von Weichschäumen) genügt häufig die Messung der Monomere. In solchen Fällen ("monomer-dominierte Systeme") können die AGW direkt zur Beurteilung der Gesamtexposition durch Dämpfe und Rekondensationsaerosole herangezogen werden. Der Bewertungsindex für die Gesamtexposition berechnet sich dann nach:

$$Blagw = \sum C_i/AGW_i.$$

(3) Expositionsbeurteilungswert (EBW) und Aerosolpenetrationsfaktor (APF): Bei Lack- oder Klebstoffsystemen, die applikationsbedingt Aerosole bilden, stehen die polymeren Isocyanate im Vordergrund. Der Bewertungsindex BI für die Gesamtexposition berechnet sich dann als Summe von gasförmiger Dampf- sowie partikelförmiger Aerosolexposition.

$$BI = \sum C_i/AGW_i + C_{Poly} * APF/EBW$$

(4) Der Expositionsbeurteilungswert (EBW) wird nach Nummer 2.3 bestimmt und berücksichtigt das geringere toxische Potential der dabei eingesetzten isocyanathaltigen Produkte. Fehlen Angaben zum EBW, ist im Sinne des Anwenders bei der Gefährdungsermittlung der Arbeitsplatzgrenzwert nach [TRGS 900](#) für das entsprechende Monomer anzuwenden. Produkthersteller können auf den EBW des Rohstoffs zurückgreifen; werden mehrere Isocyanate im Produkt gemischt, gilt der gewichtete Mittelwert als EBW für die Gesamtmischung. Angaben zum NCO-Gehalt, dem Expositionsbeurteilungswert (siehe Anlage 2) und dem Polymergehalt werden vom Hersteller im Sicherheitsdatenblatt angegeben. Bei Zweikomponentensystemen kann das

Mischungsverhältnis der beiden Komponenten in der Regel aus dem technischen Merkblatt entnommen werden. Der Aerosolpenetrationsfaktor (APF) wird nach Nummer 2.4 bestimmt und ist eine rein physikalische Größe, die die Partikelgröße bei Spritzapplikationen und damit die Lungengängigkeit der auftretenden Aerosole berücksichtigt.

(5) Kurzzeitexpositionen: Zu den AGW liegen ergänzend Regelungen für 15-Minutenwerte sowie Momentanwerte vor. Die zur Messung von Kurzzeitexpositionen erforderlichen absoluten Nachweisgrenzen, Wandeffekte und eingeschränkte Kalibriermöglichkeiten können dazu führen, dass eine messtechnische Überprüfung dieser Werte nicht immer möglich ist. Die Messstrategie sollte daher alle Möglichkeiten ausschöpfen, die zur Überprüfung der Spitzenbegrenzung erforderlichen Nachweisgrenzen zu erreichen.

## 2.2 Probenahme und Messverfahren

(1) Sorptive Probenahme mit Derivatisierung: Während der Probenahme werden die Isocyanate mit einem sekundären Amin derivatisiert, das chromophore Gruppen besitzt. Die analytische Bestimmung erfolgt dann in der Regel mit HPLC. Es stehen unterschiedliche Derivatisierungsreagenzien zur Verfügung. Die Methode ist mit Einschränkungen bei polymeren Isocyanaten und Kurzzeitwerten für alle Isocyanate geeignet.

(2) Total Aerosol Mass Method (TAMM): Diese Methode zur Bestimmung von polymeren Isocyanaten und Aerosolen beim Spritzlackieren und verwandten Anwendungen beruht auf einer Staubbmessung. Eine Obergrenze der Konzentration an Isocyanaten wird über die Rezeptur ermittelt. Die Methode ist nur anwendbar, wenn die gemessene Staubkonzentration die Bestimmungsgrenze des gewählten Verfahrens zur Staubprobenahme überschreitet.

(3) Gesamt-NCO (TRIG): Die Probenahme erfolgt wie unter Nummer 2.1 beschrieben. Nach erfolgter Identifizierung isocyanatstämmiger Peaks durch Vergleich der Chromatogramme des derivatisierten Einsatzmaterials mit dem Chromatogramm der Luftprobe und bekanntem NCO-Gehalt im Einsatzmaterial (z.B. durch Derivatisierung mit Dibutylamin und Titration des unverbrauchten Amins mit Salzsäure z.B. gegen Bromphenolblau) bestimmt, kann die Quantifizierung polymerer Isocyanate als Gesamt-NCO erfolgen.

(4) Direktanzeigende Messgeräte: Bei Papierbandgeräten (paper tape monitor) reagieren NCO-Gruppen mit einem imprägnierten Papierband zu einer farbigen Verbindung, die photometrisch bestimmt und als Konzentration angezeigt wird. Beim Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) werden Isocyanate ionisiert und nach Durchwanderung eines elektrischen Feldes durch ihre charakteristische Flugzeit identifiziert. Für Isocyanate mit höherem Dampfdruck wie TDI sind beide Gerätetypen geeignet. Bei schwerflüchtigen Isocyanaten sind die Geräte in der Regel nur für orientierende Messungen und zur Suche von Leckagen geeignet.

## 2.3. Bestimmung des Expositionsbeurteilungswertes (EBW) für polymere Isocyanate

(1) Toxikologische Untersuchungen mit Polyisocyanat-Aerosolen vom HDI-Typ haben gezeigt, dass das Lungenreizpotential des Aerosols bestimmend für die Festlegung eines Beurteilungswertes ist. Wird die Reizschwelle unterschritten, wird auch das Auftreten von Entzündungsreaktionen und den damit verbundenen regenerativen Reaktionen verhindert (z. B. Fibrose oder Pneumonitis).

(2) Der Expositionsbeurteilungswert für Polyisocyanat-Aerosole berücksichtigt deren im Vergleich zu den monomeren Diisocyanaten geringere Wirkung im akuten Inhalationsversuch. (26), (27). Basis für die Ableitung des EBW ist ein akuter Inhalationsversuch an der Ratte.

(3) Der Expositionsbeurteilungswert für die polymeren Aerosole kann folgende Werte annehmen:

1. Entspricht dem AGW des zugrundeliegenden monomeren Diisocyanats (zugleich Vorgabewert bei fehlender Angabe im SDB).
2. Entspricht  $10 \cdot$  AGW des zugrundeliegenden monomeren Diisocyanats.
3. Ist  $> 10 \cdot$  AGW des zugrundeliegenden monomeren Diisocyanats.

(4) Für Mischungen aus unterschiedlichen Polyisocyanaten, für deren Einzelkomponenten bereits EBW-Werte vorliegen, erfolgt die Festlegung des EBW durch eine arithmetisch gewichtete Mittelwertbildung unter Berücksichtigung der individuellen Massenanteile in der Mischung und des EBW der verwendeten Polyisocyanate.

## 2.4. Bestimmung des Aerosolpenetrationsfaktors (APF) für polymere Isocyanate

(1) Polymere Isocyanate liegen je nach Applikationsart in unterschiedlichen Aerosolgrößen vor. Je größer die durch die Applikation

entstandenen Aerosolteilchen sind, desto geringer ist ihr Penetrationspotential in die Luftwege und Alveolen. Der Aerosolpenetrationsfaktor stellt das durch Untersuchungen am applikationsfähigen Lack-/Klebstoffsystem ermittelte Verhältnis der Penetrationsfähigkeit des Polyisocyanat-Aerosols in der Atemluft zum tatsächlich lungengängigen Anteil der polymeren Isocyanat-Aerosole dar. Er ist für jedes isocyanathaltige Produkt und jede Applikationsart getrennt zur ermitteln [\(28\)](#).

(2) Der Aerosolpenetrationsfaktor kann die Werte 1,0 / 0,4 / 0,2 annehmen.

Im Rahmen eines u. a. durch den HVBG geförderten Forschungsprojekts [\(29\)](#) wurden folgende APF ermittelt:

Applikationsverfahren	Einsatzmaterial	APF
Druckluft	alle Lacke alle Klebstoffe	1
HVLP	2K-Lacke	0,4
	2K-Wasserlacke	0,4
Airmix	2K-Lacke	0,4
	2K-Klebstoffe	0,2
Airless	Korrosionsschutz-Lacke (ohne Eisenglimmer)	0,2
	1K-Klebstoffe	0,2

Bei fehlenden Angaben zum Aerosolpenetrationsfaktor ist er gleich 1 zu setzen.

**Fußnoten**

[\(24\) Amtl. Anm.:](#) Weitere Informationen siehe ISO/TR 17737:2007 "Guidelines for selecting analytical methods for sampling and analysing isocyanates in air".

[\(25\) Amtl. Anm.:](#) TRIG bezeichnet die Messgröße und Ctrig die jeweils vorliegende Konzentration.

[\(26\) Amtl. Anm.:](#) Jürgen Pauluhn: Pulmonary Irritant Potency of Polyisocyanate Aerosols in Rats: Comparative Assessment of Irritant Threshold Concentrations by Bronchoalveolar Lavage. J. Appl. Toxicol. 24, 231-247 (2004).

[\(27\) Amtl. Anm.:](#) L. Ma-Hock, A. O. Gamer, K. Deckardt, E. Leibold, B. van Ravenzwaay: Determination of pulmonary irritant threshold concentrations of hexamethylene-1,6-diisocyanate (HDI) prepolymers by bronchoalveolar lavage in acute rat inhalation studies according to TRGS 430. Food and Chemical Toxicology 45 (2007), 237-243.

[\(28\) Amtl. Anm.:](#) Pauluhn J. and Mohr U:(2000). Inhalation studies in laboratory animals - current concepts and alternatives. Toxicological Pathology 28(5): 734-753.

[\(29\) Amtl. Anm.:](#) Projekt-Nr.: FFFF0219, Bestimmung des Aerosolpenetrationsfaktors APF. Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung, Stuttgart. Gefördert durch: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVGB), Industrie, Abschlussbericht vom 22.10.2003.