

Stanovení terciárních aminů v ovzduší pracovišť výroby polyurethanů

Syrovátka T., Stránský V.

***Státní zdravotní ústav
Praha***

Výrobky na bázi PU

Druh polyurethanu	Typ výrobků
Tvrdé pěny	tepelná izolace budov
	tepelná izolace chladících prostor a nádrží
	balící materiály
	nábytek
	další zařízení domácnosti
	plovací vesty
pružné pěny	matrace
	sedadla
	laminovaný textil
integrální pěny	součásti interiérů automobilů (volanty, opěrky hlavy
	loketní opěrky)
	součásti nábytku
	sportovní zboží
elastomery	podrážky bot,
	dopravníkové pásy
	těsnící materiály
	vlákna

Suroviny při výrobě PU

složka diisokyanátová + složka polyolická \longrightarrow PU

1. Diisokyanátová složka (diisokyanáty)

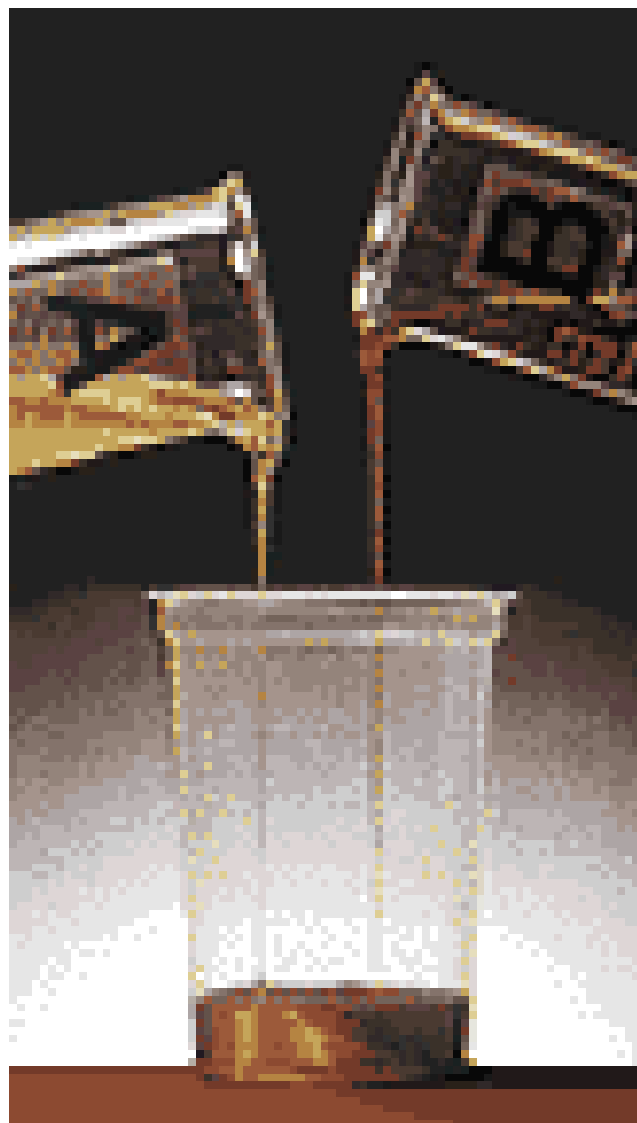
2. Polyolická složka

- Polyol (vysokomolekulární sloučeniny na bázi ethylenoxidu či propylenoxidu)
- Zesíťovače (butandiol, nízkomolekulární aminy nebo alkoholy)
- Nadouvadla (reaktivní – voda, nereaktivní – oxid uhličitý, pentan, methylenchlorid)
- Katalyzátory (**terciární alifatické aminy**, hydroxyalifatické aminy)

3. Pomocné prostředky - separátory (vosky, silikonové oleje)

- rozpouštědla (N,N-dimethylformamid, N-methylpyrrolidon)

Výroba PU pěny



Expozice terciárním aminům

Většina technologií používá suroviny (DI a polyol), které jsou dodávány výrobcí (dominují velké firmy Dow, Bayer, BASF, Huntsman)

V některých případech – hlavně aplikace ve stavebnictví (výroba PU panelů) vlastní příprava polyolické složky – přidávání katalyzátorů.

Katalyzátory terciární alifatické aminy – dimethylcyklohexylamin někdy dimethylbenzylamin

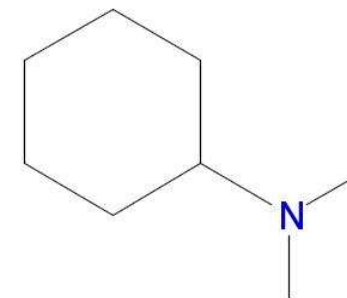
Vlastnosti DMCHA

N,N-DIMETHYLCYCLOHEXYLAMIN

Synonyma: (Dimethylamino)cyklohexan;

N-Cyklohexyldimethylamin

CAS: 98-94-2 EINECS/ELINCS/NPL:202-715-5



- **Rozhodující fyzikálně-chemické vlastnosti**
- Skupenství: kapalina bezbarvá
- Relativní molekulová hmotnost: 127,23 g/mol
- Specifická hmotnost při 20°C: 0,85
- Bod varu: 159 – 162°C podle různých autorů
- Bod samovznícení: 215°C
- Chemická a biologická reaktivita: exotermická reakce s kyselinami
- Jiné (zápach, vůně): vonící po čpavku

Toxikologické údaje kvalitativní

Lokální účinky akutní (páry, tekutina): silně dráždí až leptá dýchací cesty, pokožku a oči

- po nadýchání: podráždění sliznic, kašel, dušnost
- po kontaktu s pokožkou: těžké podráždění až popáleniny
- po zasažení očí: silně dráždí, leptá
- po požití: popáleniny v ústech, hrdle, jícnu a gastrointestinálním traktu, může dojít až k perforaci jícnu
- Možnost absorpce: Inhalací, dermálně, požitím
- Systémové účinky akutní: edém plic při inhalaci
- Senzibilující: nenalezeny Chronické: nenalezeny
- Karcinogenní: nezjištěny
- Mutagenní: nárůst počtu aberací
- Účinky na reprodukci, teratogenní, embryotoxické: nezjištěny

Toxikologické údaje kvantitativní

Čichový práh: 30 mg/m³

Hladiny s definovaným účinkem:

Orální toxicita: LD50 – potkan: 348 – 650 mg/kg LD50 – myš: 320 – 660 mg/kg

Příznaky: ochablost, tremor, křeče, salivace, ztížené dýchání

Inhalační toxicita: LC50 – potkan: 8300 – 9500 mg/m³ (1 hod. expozice)

LC50 – myš: 1100 mg/m³

Kožní dráždivost: silně dráždí

Účinek na sliznice: silně dráždí

Hladiny s chronickým systémovým účinkem:

NOEL: 1 mg/m³; 14 mg/m³ – arytmie srdce, reversibilní změny v alanin- a asparagin- aminotransferázové aktivitě v séru; 92 mg/m³ – bronchitida a zvětšení kapilár v myokardu.

Navržené limity pro pracovní ovzduší

Na základě toxikologických údajů z pokusů na zvířatech a srovnáním hodnot PEL a NPK-P N,N-dimethylcyklohexylaminu a příbuzných sloučenin byly navrženy následující hodnoty:

PEL:	5 mg/m ³
NPK-P:	10 mg/m ³

Postup stanovení – volba analytické metody

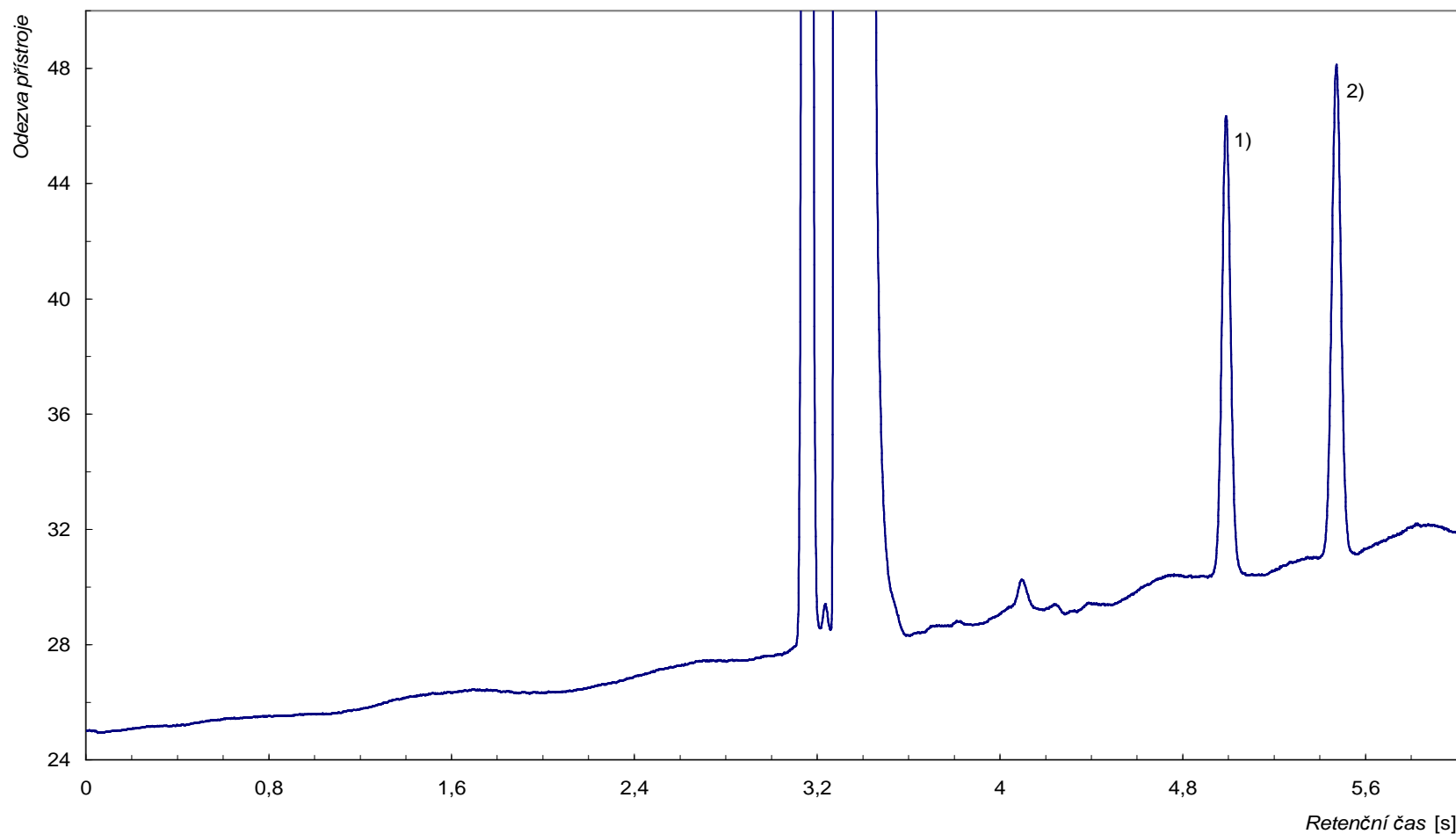
Vzhledem k povaze terciárních alifatických aminů byla zvolena plynová chromatografie

Optimální podmínky separace:

kolona Zebron 5 (0,53 mm; 30 m) nosný plyn dusík o konstantní průtokové rychlosti 2 mL/min (20 cm/s); injektor split/splitless, nastavení splitového poměru 1:10, teplota injektoru 250 °C

Detekce: plamenoionizačním detektorem (FID), možné použít i selektivní detektor pro dusíkaté sloučeniny (NPD) či hmotnostní detektor (MS)

Příklad stanovení



Chromatogram analýzy standardního roztoku DMCA a DMBA v rozpouštědle diisopropylether, separace na ZB-5, detekce FID.

Odběr vzorků a desorpce

**Pro odběr byly testovány pevné sorbenty:
silikagel, aktivní uhlí a Amberlite XAD-2**

- DMCHA a DMBA byly uváděny na sorbent metodou nástřiku par:**
- **do odběrové trubici (100+50 mg sorbentu) vložen smotek silanizované skelné vaty, nastříknut roztok obsahující po 50 μg aminů a prosáto 10 L vzduchu rychlostí 0,5 L/min,**
 - **desorpce 2 ml rozpouštědla po dobu 30 min za třepání**
 - **analýza GC**

Výsledky testování sorbentů

Všechny 3 zvolené sorbenty mají dostatečnou sorpční kapacitu – jen malá či neměřitelná množství byla nacházena v kontrolní vrstvě

V případě výtěžností aminů z aktivního uhlí a silikagelu nebylo dosaženo dostatečně vysokých hodnot (pro desorpci testována různá rozpouštědla i jejich směsi, desorpční výtěžnost byla ale vždy nižší než NIOSH doporučená výtěžnost 75 %)

Nejlepší výsledky poskytoval sorbent XAD-2, výtěžnost rozpouštědly diisopropyletherem či tetrahydrofuranem byla dostatečně vysoká (okolo 90%),

Využití v praxi

Metoda byla použita pro stanovení DMCA v závodě výroby polyuretanových panelů, kdy k expozici pracovníků dochází při čerpání DMCA do polyolické suroviny.

Měření provedli pracovníci laboratoře hygieny práce ZÚ v Hradci Králové, pracoviště Náchod

Byly uskutečněny osobní odběry pracovníka, který vkládá čerpadlo do sudu a zahajuje čerpání suroviny (krátkodobé odběry) a stanovení v ovzduší na sousedních pracovištích (dlouhodobé stacionární odběry).

Nejvíce byl exponován pracovník zajišťující přečerpávání; nikdy ale nebyla překročena hodnota NPK-P (10 mg/m^3) – nejvyšší hodnoty byly $4,64 \text{ mg/m}^3$ při odběrech v červenci 2008 a $5,25 \text{ mg/m}^3$ při měření v prosinci 2008. Koncentrace na okolních pracovištích byly většinou nižší než 1 mg/m^3 .

Závěr a doporučení

- 1) Pro N,N-dimethylcyklohexylamin byly navrženy PEL 5 mg/m³ a NPK-P 10 mg/m³
- 2) Ke stanovení v pracovním ovzduší se prosává 10 L vzduchu rychlostí do 0,5 l/min, přes trubici se 100 + 50 mg sorbentu XAD-2, po odběru následuje desorpce diisopropyletherem a GC analýza s plamenoionizační detekcí
- 3) Metoda byla použita v praxi při dávkování DMCHA do polyolické suroviny pro přípravu tvrdých PU pěn