



rapport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Mätning av alifatiska aminer i arbetsmiljön med FTIR

Klas Ancker
B 1472
Stockholm, maj 2002



Organisation/Organization IVL Svenska Miljöinstitutet AB IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.	RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary
Adress/address Box 21060 100 31 Stockholm	Projekttitel/Project title Control measurement of amines in the work environment with FTIR
Telefonnr/Telephone 08-598 563 00	Anslagsgivare för projektet/ Project sponsor
Rapportförfattare/author Klas Ancker	
Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report Mätning av alifatiska aminer i arbetsmiljön med LP-FTIR	
Sammanfattning/Summary <p>Hantering av alifatiska aminer ökar i arbetslivet, t ex vid tillverkning av polyuretanplast, PUR. Därmed ökar också förekomsten av besvär, som förorsakas av aminerna.</p> <p>Halten aminer kan mätas genom uppsamling på t ex impregnerat filter, vilket speglar medelvärdet under provtagningstiden. I många sammanhang har man nytta av att kunna följa hur halten varierar över tiden. Idag finns få metoder tillgängliga för sådana kontinuerliga mätningar.</p> <p>De laboreriestudier som gjorts, visar att det är fullt möjligt att kontinuerligt mäta halten av aminer i gasfas med FTIR. Eftersom halterna kan vara låga, rekommenderas en IR-utrustning med lång strålgång, LP-FTIR (Long Path Fourier Transformation Infra Red) spektrometri försedd med makrokyvett, för att erhålla en så låg detektionsgräns som möjligt.</p> <p>En begränsning ligger i att vissa aminer är så svårflyktiga att halten i gasfas blir låg och under instrumentets detektionsgräns. Detta gäller t.ex. för DMAPA. En annan begränsning är att FTIR enbart fungerar för aminer i gasfas. Förekomst av aminer i partikelfas (fasta partiklar eller vätske aerosoler) detekteras inte. De kan snarare störa mätningen.</p> <p>Mätningar på två företag visar att halten flyktig amin (TEA) kan mätas kontinuerligt med en LP-FTIR utrustning försedd med makrokyvett.</p> <p>En styrka med FTIR är att den kan användas för att identifiera förekomst av ämnen, som man från början inte vet om att de finns. Om det saknas spektra för sådana okända ämnen, krävs kompletterande analyser, t.ex. med masspektrometri för att identifiera det eller dessa ämnen. Väggeffekter kan störa mätningen av vissa aminer.</p>	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren /Keywords Aminer, mätning, FTIR, amines, measurement.	
Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL Rapport/report B1472	
Beställningsadress för rapporten/Ordering address IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm fax: 08-598 563 90, e-mail: publicationservice@ivl.se	

Innehållsförteckning

Summary	2
1. Bakgrund.....	3
2. Mål	4
3. Projektbeskrivning	4
4. Om aminer.....	4
4.1 Förekomst och användning	4
4.2 Biologiska effekter, allmänt	5
5. Aminer som studerats inom detta projekt	5
6. Om mätmetoden FTIR och mätning av aminer	7
6.1 Det använda FTIR instrumentet och tillbehör	7
6.2 Vad krävs för att FTIR ska kunna mäta aminer?.....	9
6.3 Spektra för aminer	10
6.4 Väggeffekter.....	10
6.4.1 Aminer i gas- respektive aerosolform	11
6.4.2 Detektionsgränser för vissa aminer	12
7. Mätningar av aminer i arbetsmiljön	12
7.1 Mätningar vid två företag	12
7.2 Metoder	15
7.3 Resultat.....	16
7.3.1 DMAPA.....	16
8. Diskussion och slutsatser	19
9. Referenser	20

Summary

Handling of alifatic amines are increasing in the working life, for example at manufacturing of polyurethane polymers, PUR. More frequent use of amines also increases the incidence of discomfort caused by the amines.

Airborne amines can be measured for example with an impregated filter, which gives the mean value during the sampling time. In many situations it is useful to follow variations of the levels of amines over time. However, there are few methods available today for continuous measurements.

Studies in laboratories show that it is fully possible to measure the levels of amines in the gas phase with FTIR. Often the amine levels can be low, and it is recommended to use IR-equipment with long beam path, LP-FTIR (Long Path Fourier Transform Infra Red) to reach as low detection level as possible.

A restriction may be that some amines have such weak volatility that the levels in the air are low. It is not possible to measure, because the levels are under the detection limit for the instrument. This is the case for DMAPA. Another limit of the FTIR-system is that it only works for amines in the gas phase. The existence of amines in the form of particles (solids or liquid aerosols) cannot be detected. Furthermore, they can disturb the measurements.

Measurements by two companies show that a volatile amine (TEA) can be measured continuously with an LP-FTIR equipment provided with a macro cell.

An advantage with FTIR is that it can identify the presence of substances whose presence was not foreseen. If spectra are lacking for such unknown substances, complement analyses is demanded. For example you can use a mass spectrometry for identification of this substances. Wall effects can disturb the measurements of some amines.

1 Bakgrund

Hantering av alifatiska aminer ökar i arbetslivet, t ex vid tillverkning av polyuretanplast. Därmed ökar också förekomsten av besvär, som förorsakas av aminerna. Höga halter av aminer kan uppkomma kortvarigt och irritera ögon och de övre luftvägarna (1). Höga kortvariga halter av alifatiska aminer misstänks bl a kunna utlösa allergiska reaktioner i form av astma men även kontakteksem (2). Effekter på synen, s k halovision, har visats bl a för trietylamin, dimetyletylamin (3).

Bakgrunden till detta projekt är att vid Yrkesmedicinska Kliniken i Lund har forskningsprojekt om aminer pågått under många år (4). I deras projekt har det funnits behov av att kunna mäta aminer luften kontinuerligt och i låga halter, för att bättre kunna följa haltvariationer över tiden. Om det finns mätmetoder för sådan mätning av aminer, kan en viss exponering kopplas till exempelvis ett arbetsmoment. Mätningarna skulle dessutom ge ett bättre underlag för bedömning av effekterna av kortvariga höga halter. Sådana uppgifter skulle även kunna användas som underlag vid gränsvärdsättning. Mot denna bakgrund och med ovanstående syften, har det projekt som redovisas i denna rapport, planerats.

Idag finns det få metoder, som kan mäta de vanligaste aminerna kontinuerligt och i de låga halter, som förekommer t ex vid polyuretantillverkning. Hittills har så kallade extraktiva mätningar använts för vissa aminer. Provtagning har ofta skett med en kemisorptionsmetod, som utvecklats vid Arbetslivsinstitutet i Umeå, dvs ämnet adsorberas på en fast adsorbent och reagerar med ett reagens, som i förväg applicerats på adsorbenten, varefter det nybildade ämnet analyseras (5). Man har också använt impingerflaska innehållande saltsyra (6), kiselgel (NIOSH 1977) eller aktivt kol (7). För högre halter kan också analysampuller användas, glasrör fyllda med reagens för en viss amin. En bestämd mängd luft sugas in i röret, varefter ett färgomslag sker. Halten kan avläsas direkt på röret (Draeger-rör). Samtliga dessa metoder ger dock endast ett medelvärde för mätperioden och kan därför inte användas för kontinuerlig mätning av halten aminer.

IVL har sedan mitten på 1990-talet arbetat med ett avancerat instrument för semi-kontinuerlig mätning, FTIR (8). Instrumentet utnyttjar olika gasformiga ämnens ljusabsorption i av infrarött ljus. FTIR mäter absorptionen i hela IR-området, till skillnad mot konventionella IR-instrument. Även utvärderingen av spektra görs inom ett större våglängdsområde, vilket innebär att analysen inte blir så störningskänslig som konventionell IR. Dessutom kan FTIR skilja på ämnen med likartade spektra, vilket konventionell IR inte kan. FTIR-instrumentet mäter semi-kontinuerligt, vilket innebär att det kan ställas in för att ge medelvärden under allt från en halv minut och uppåt.

2 Mål

Att testa och använda metoder för att mäta aminer i arbetslivet kontinuerligt och i låga halter med hjälp av IVLs mätmetod med FTIR och LP-FTIR.

3 Projektbeskrivning

Projektet planerades i samverkan med Yrkes- och miljömedicinska kliniken i Lund. Avsikten var att de mätningar, som IVL gjorde inom detta projekt, skulle komplettera pågående projekt inom Yrkes- och miljömedicin. På grund av oförutsedda förändringar i Lund, och efter det att detta projekt påbörjats, har samarbetet inte kunnat genomföras på det sätt som båda parter planerat och önskat t ex. att undersöka samband mellan kortvarig hög exponering och effekterna av denna.

Övriga delar av projektet har dock genomförts. Det innebär att vi:

- Undersökt vilka alifatiska aminer det redan finns FTIR-spektra för. För aminer som har FTIR-spektra, är kvalitativ bestämning av förekomst i luft möjlig, men mätning, dvs kvantifiering av halten kan göras endast om kalibrering också gjorts.
- Tagit fram ett FTIR-spektra för DMAPA, 3-dimetylaminopropylamin, vilket ej fanns i våra bibliotek.
- Kalibrerat FTIR-instrumentet för trietylamin.
- Kontrollerat i vilken grad mätningen störs av väggeffekter mot kyvettens ytor.
- Ny programvara för utvärdering av spektra har tagits fram, för att göra utvärderingarna snabbare och enklare. Programvaran möjliggör utvärdering av flera ämnen samtidigt, när spektra överlappar varandra. Det kunde inte göras tidigare.
- Mätningar på aminer har gjorts vid två företag, där aminer används som råvara vid tillverkning av polyuretan-plast.

4 Om aminer

4.1 Förekomst och användning

Aminer är en grupp ämnen med den likheten att de alla innehåller en eller flera aminogrupper, $-NH_2$. Amin-gruppen är basisk, vilket innebär att aminerna är irriterande för hud, andningsvägar och ögon.

Alifatiska och alicykliska och aromatiska aminer används främst i industriell miljö men även på kemiska laboratorier. De har ett brett användningsområde, bl a som lösnings-

medel och råvaror inom kemisk industri och läkemedelsindustri. Polyaminer används som katalysatorer inom plastindustrin. Långkedjiga aminer har användning som emulgatorer inom pappers- och cellulosaindustri och som tillsatser till bland annat asfalt för att förbättra vidhäftningsförmågan.

4.2 Biologiska effekter, allmänt

Kortvarig kontakt med relativt höga halter av alifatiska aminer ger i första hand kraftig irritation av ögon och andningsvägar med sveda, hosta och andningssvårigheter, vilket har rapporterats från såväl djurförsök som ofrivillig exponering av människor (1). Vissa aminer är allergiframkallande t. ex. etylendiamin.

Andra kända effekter av aminer är huvudvärk, illamående, yrsel och trötthet (1). I en serie undersökningar av akuta effekter på råttor och kaniner, har rapporterats LD₅₀-värden, hudupptag och skador på hud ögon och andningsvägar (9). Även hjärtpåverkan, förhöjt blodtryck, förändringar av lungor, lever och njurar har noterats vid djurförsök (1).

I en östtysk rapport (10) sammanfattas främst studier inom östblocket över effekter av aminer. Här betonas de akuta irriterande effekterna medan långsiktiga risker bedöms som små, då aminer inte anrikas i kroppen. Dock anges bildning av cancerframkallande nitrosaminer som en långsiktig risk vid aminexponering.

Den irritation och lukt, som upplevs i samband med exponering för aminer, verkar varnande och minskar riskerna för kraftig och långvarig exponering. Lukttröskeln för lågmolekylära aminer anges ligga mellan 0,01 och 1 ppm (1).

5 Aminer som studerats inom detta projekt

I detta projekt har ett antal aminer utvalts som används i arbetsmiljön och som kan mätas med FTIR. Dessa aminer redovisas i tabell 1.

Utvecklingen inom många områden går mot att enkla och lättflyktiga ämnen ersätts med mer högmolekylära ämnen, som inte förångas lika lätt.

Alifatiska aminer håller dessutom på att ersättas med en annan grupp av ämnen, alkanolaminer, tri-etanol-amin. Alkanolaminerna har också en amingrupp, men innehåller även en eller flera alkanol-grupper (OH-grupper)

Tabell 1. Översikt över aminer som förekommer i arbetsmiljön och som studerats i detta projekt.

Amin	Cas-nr	Kpt °C	NIST ³⁾ -nr	Används bl.a. till	Övrigt
Hexa-metylen-tetra-amin	100-97-0	263 (subl)	261	Katalysator för PUR fenolharts. Konserveringsmedel i bl a fiskprodukter	Sönderdelas i sur miljö till bl a formaldehyd, som är irriterande och allergiframkallande. Allergi i form av kontaktexkem och astma finns rapporterade vid kontakt med lacker och plastråvaror, som innehåller hexametylentetraamin.
Etylen-di-amin	107-15-3	116	4219	Aktivator vid filmframkallning Används vid framställning och användning av epoxyplaster	Etylendiamin är en hygrokopisk, rykande vätska som är irriterande för ögon och andningvägar och frätande vid hudkontakt. Av marsvin och råttor, som exponerats för ca 250 ppm i 7 timmar per dag i 30 dagar, dog drygt hälften av varje djurart. Exponering för 125 ppm under samma tid uppges inte ge några skador. Överkänslighetsreaktioner som astma & hudbesvär hos människor har rapporterats.
N,N-di-metyl-etanol-amin	108-01-0	134	2695	pH-reglering och konservering	Påverkar centrala nervsystemet, ångor irriterar, vätska irriterar huden och ögonen kraftigt.
3-dimetyl-amino-propylamin, DMAPA	109-5-7	175	saknas	ersättare för epoxy, tämligen svårflyktig,	Katalysator vid PUR-tillverkning
1-metyl-2-pyrrolidon, NMP	872-50-4	202	3870	Lösningsmedel co-lösn.m. klotter, färgborttagning,	Extraktionsmedel, utgångskemikalie för fungicider
trietylamin	121-44-8	89	Nist 2622	katalysator vid PUR-, läkemedeltillverkning, och kemiska processer	färglös vätska, starkt basisk. Används bland annat som korrosionshämmare och stabiliseringsstillsats i vattenburna färger.

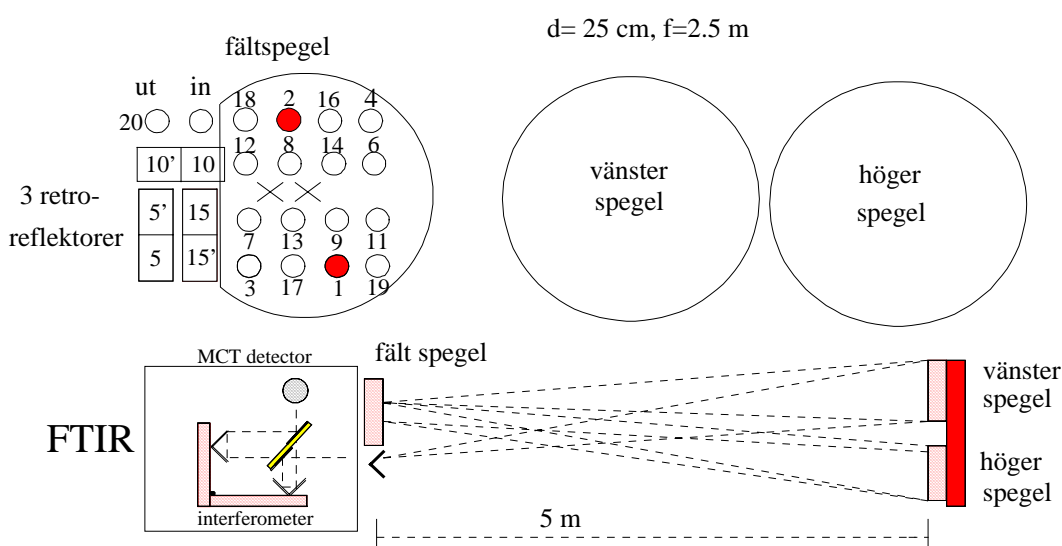
6 Om mätmetoden FTIR och mätning av aminer

6.1 Det använda FTIR instrumentet och tillbehör

Det FTIR-instrument, som använts vid testerna och mätningarna, är en BOMEM MB100, Fourier-transform-spektrometer. Instrumentet är i originalutförande utrustat med en sluten glaskyvetten som har en strålgångslängd på 10 meter. Själva kyvetten rymmer 2,3 liter. Ljusstrålen reflekteras 40 gånger inuti kyvetten. När kyvetten används vid mätningar, pumpas eller sugas luft kontinuerligt in i kyvetten och IR-spektra registreras (scannas) kontinuerligt. För att erhålla mätvärden, bildas medelvärden av dessa avlästa scannade spektra, praktiskt 4-8 stycken, dvs. varje halv eller hel minut. Ju fler scan desto lägre brus och högre upplösning. Bruset minskar ungefär med roten ur antalet scan. Erhållet spektrum jämförs med olika kalibreringsspektra, som finns lagrade i instrumentets tillhörande dator. Jämförelse kan ske antingen direkt i samband med mätningen eller senare. När mätning görs i denna kyvett, är detektionsgränsen i storleksordningen 0,1 till 1ppm, beroende på vilket ämne som undersöks.

FTIR-instrumentets detektionsgräns står i direkt proportion till den optiska vägsträckan (strålgångslängden). Bo Galle, tidigare vid IVL i Göteborg, har arbetat med en öppen kyvett. Den bestod av ett optiskt system för transmission av ljus över en lång sträcka (11). Ljuset färdas öppet genom luften och träffar en retroreflektor ("kattöga"), som sänder tillbaka ljuset till instrumentets detektor. Strålgången skickades över en valfri sträcka, ofta 50-100 meter i vardera riktningen dvs 100-200 meters strålgång, vilket innebär att detektionsgränsen sänktes med en faktor 10-20. Denna uppställning av är av speciellt intresse vid immissionsmätningar, dvs. mätningar utomhus, och mäter de gaser som passerar instrumentets strålgång genom luftens rörelse. Detta öppna spegelsystem blir otympligt inomhus och kan knappast användas för arbetsmiljömätningar.

Galle har vidareutvecklat ett LP-FTIR-system med en spegeluppsättning enligt White, dvs enligt samma princip som standardkyvetten ovan. Spegeluppsättning, som utvecklats, mäter IR-absorptionen i luften som passivt passerar strålgången mellan speglarna. Genom att låta ljuset studsas 40 gånger mellan tre konkava speglar och samtidigt använda 3 st sinnrikt placerade retroreflektorer, erhålls en mycket lång, men även stabil strålgång och ljussignal, trots det stora antalet studsar. Kyvetten blir således kompakt. Retroreflektorerna kompenserar i stor utsträckning olika störningar av typen oönskade vibrationer hos speglarna. De placerades till en början med 25 meters avstånd och systemet fick således en optisk strålgång på 1000 meter (40 x 25 meter). Genom att välja optiska speglar med kortare fokus, kunde de placeras med 5 meters mellanrum och därigenom tas in i arbetsmiljön. Se **figur 1**.



Figur 1. Schematisk skiss över en öppen White cell

Den optiska vägens totala längd blev då 40 gånger 5 meter alltså 200 meter (8). Denna kyvett ger en detektionsgräns som sålunda är 20 gånger lägre än den slutna glas-kyvetten. Genom att kyvetten är öppen, mäts medelhalten i luften som passivt över den öppna mätsträckan under mättiden.

För att möjliggöra mätning på särskilda ställen utvecklades också en makrokyvett för att passa ovanstående LP-FTIR-system (12). Samma speglar och retroreflektorer som i kyvetten ovan används. Mellan instrument och dess 3 speglar och 3 retroreflektorer placeras dessutom en rörformad duk av mycket tunn och tät specialväv av spinnakerduk. Detta medför att det bildade tygröret blir som en slutna makrokyvett. Det är kopplad till en fläkt med måttligt flöde, ca $0,5 \text{ m}^3$ per minut, som via en slang fyller och blåser upp tygröret från ena änden med provtagningsluft. På detta sätt behöver makrokyvetten inte stöttas eller bindas upp. Eftersom påsens volym är ca 1 m^3 byts luften i kyvetten ungefär varannan minut. Se **bild 1**.

Luften passerar röret och får läcka ut vid instrumentet i andra änden. Med denna slutna genomströmningskyvett kan halten bestämmas i en utvald mätpunkt. Genom att flytta provtagningsslangen möjliggörs mätning på olika ställen utan att instrumentuppställningen behöver flyttas. Denna slutna makrokyvett har samma detektionsgränser, som den öppna kyvetten ovan. Skillnaden ligger i vilken luft som instrumentet mäter på.



Bild 1 Makrokyvetten, en rörformad duk av mycket tunn tät specialväv av spinnakerduk uppblåst av en fläkt.

Utan makrokyvetten, dvs. med den öppna kyvetten är provtagningsplatsen fixerad mellan speglarna på det ställe, där utrustningen är placerad och mätning då kan bara göras på den luft, som passerar passivt mellan speglarna genom allmänna luftrörelser.

6.2 Vad krävs för att FTIR ska kunna mäta aminer?

FTIR bygger på att luftens absorption av ljus i det infraröda området mäts. Nästan alla gasformiga ämnen (utom vissa grundämnen som kan förekomma i gasform, t.ex. syre och kväve) absorberar infrarött (IR-) ljus. Varje ämne har sitt specifika absorptionspektrum, vilket innebär att spektrumet avslöjar förekomsten av ämnet.

För att FTIR ska kunna användas för att mäta aminer, måste nedanstående krav vara uppfyllda.

- Det måste finnas ett spektrum för varje amin som ska mätas och spektrumet måste uppvisa absorption i en del av IR-området som inte störs för mycket av vatten.
- Aminerna får inte adsorberas eller reagera på ytor inuti kyvetten eller i pump och provtagnings slangar. Om sådan adsorption / reaktion förekommer kan inte halten amin bestämmas med tillräcklig säkerhet. Om adsorptionen sker snabbt, är det dess-

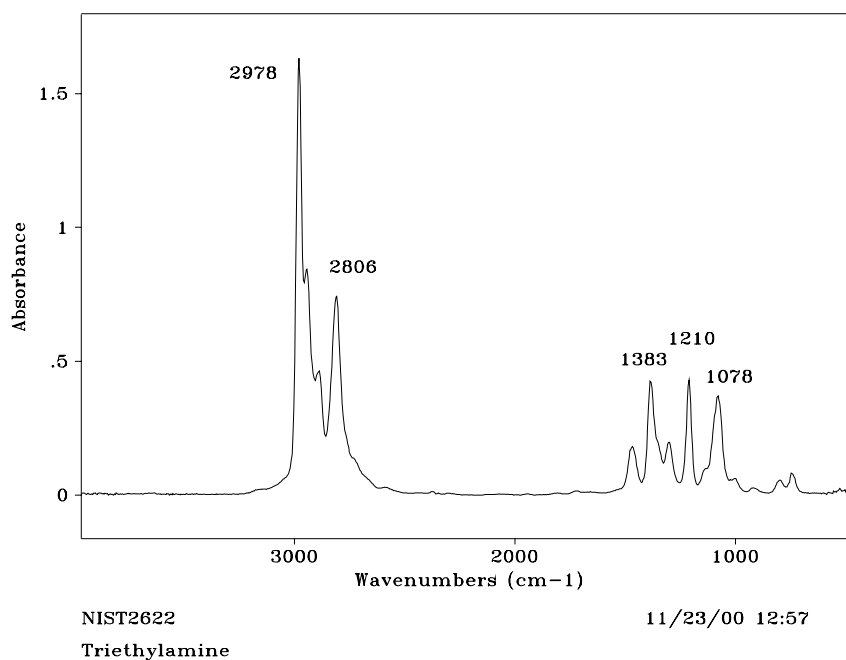
utom svårt att bestämma förekomst av aminen. Dessutom kan det vara svårt att rengöra instrumentet från en amin som adsorberats.

- Aminen måste förekomma i gasform. Om aminen förekommer som aerosol (vätskedimma eller dammpartiklar) erhålls bara ett mått på den del som finns i gasfas. Dessutom stör aerosoler mätningen.
- FTIR-instrumentet måste kunna mäta de halter av aminer som förekommer i arbetsmiljön. Det innebär att detektionsgränsen måste ligga på storleksordningen bråkdelar av ppm, t.ex. 50 ppb.

Nedan redovisas resultaten av de studier och tester som gjorts för utvalda aminer när det gäller ovanstående kriterier.

6.3 Spektra för aminer

Kommersiella spektra och gratis-spektra finns tillgängliga hos NIST/EPA Gas IR Spectra Database / USF version 1.0 (March 1, 1993), Purchase: Ms. Allison Freeman, University of South Florida.



Figur 2. Kommersiellt spektrum av trietylamin.

6.4 Väggeffekter

Väggeffekterna har studerats för trietylamin. Väggeffekterna kontrollerades genom att tillföra en bestämd mängd trietylamin till kyvetten. Därefter slöts kyvetten, d.v.s. ingen

ny luft tillfördes. Den halt som uppmättes var stabil. Därefter sänktes trycket i kyvetten till hälften, och varefter ersättningsluft släpptes in så att lufttrycket i kyvetten återgick till atmosfärstryck. På detta sätt förändrades halten till hälften av den ursprungliga. Denna procedur upprepades några gånger med samma resultat, dvs att det uppmätta värdet halverades efter varje utspädning.

Testresultaten av väggeffekten för trietylamin och N,N-di-metyl-etanol-amin visade att den uppmätta halterna förändrades snabbt och på ett sätt som förväntas när väggeffekter är små. Detta innebär att FTIR kan användas för dessa ämnen. Hade det funnits väggeffekter, hade den uppmätta halten inte minskat proportionellt mot utspädningen. Dessutom borde man ha sett en långsammare förändring i den uppmätta halten, när eventuell adsorberad amin långsamt avges från väggarna.

Aminer är polära. Om de också är måttligt svårflyktiga, kan detta medföra att de adsorberas på glasyltor och slangar. Varje ämne som skall mätas på behöver alltså testas på eventuell väggeffekt.

6.4.1 Aminers i gas- respektive aerosolform

I vilken form aminerna förekommer, beror på två faktorer. Hur flyktiga de är, vilket är starkt kopplat till deras kokpunkt samt hur luftföroreningarna genereras.

Som framgår av tabell 1, finns det aminer som har en låg kokpunkt (under 150-200°C) och hög kokpunkt. De aminer som har en hög kokpunkt, är relativt svårflyktiga vilket innebär att halten i luften inte kan bli så hög. Vid mätning av halten av dessa aminer krävs därför ett instrument med låg detektionsgräns.

Luftföroreningar genereras på olika sätt. Vanligast är att flyktiga ämnen förångas. Halten i luften beror på hur lätt- eller svårflyktig aminen är. Det förekommer också att aminer bildar en vätskedimma (aerosol) t.ex. om en vätska som innehåller aminer rörs om kraftigt, sprutas eller sprayas. Halten av aminer i aerosolform kan bli högre än halten aminer i gasfas, speciellt när det gäller svårflyktiga aminer.

FTIR bygger på att infrarött ljus absorberas och det är bara ämnen i gasfas som har en sådan absorption som kan utnyttjas i vårt fall.

De mätningar på enskilda aminer som gjorts i projektet och i andra projekt inom IVL visar att;

N-metylpyrrolidon, NMP, förekommer ibland som blandning av gas och aerosoler. Det innebär att, om halten NMP mäts med FTIR (eller annan metod som enbart mäter halten NMP i gasfasen), underskattas totala halten NMP i luft, om halten aerosol är betydande.

Genom att ljus, som träffar aerosoler, sprids diffust och på så sätt minskas den direkta ljusstrålens intensitet. Det blir sålunda svårt att mäta med en svag ljussignal.

Det finns ett antal aminer som är så lättflyktiga att FTIR lämpar sig väl för att mäta halten av dem. Det gäller t.ex. lätta alifatiska aminer såsom metylamin, trietylamin och propylamin. Dessa aminerna har så låg kokpunkt att även aerosoler kan förväntas förångas mycket snabbt, varvid merparten av dessa ämnen finns i gasfas, även om de alstrats som aerosoler. Flera av diaminerna är mer svårflyktiga, t.ex. trietylentetramin och hexametylentetramin.

6.4.2 Detektionsgränser för vissa aminer

Detektionsgränsen är den lägsta halt som kan mätas av ett ämne. För FTIR är detektionsgränsen beroende av vilken kyvett som används vid mätningarna. Ju längre en IR-stråle färdas i en mätkyvett, desto lägre halt kan man mäta. Standardkyvettens detektionsgräns är högre med den slutna gaskyvetten (10 m strålgång) än med den öppna kyvetten eller makrokyvetten som båda har en strålgångslängd på 200 m.

DMAPA, dimetylamino-propylamin, är så svårflyktig att halten i gasfas är omätbar vid våra mätningar i arbetslivet. Detta gäller även vid mätning med makrokyvetten som har en detektionsgräns på 50 ppb (0,05 ppm) för DMAPA.

7 Mätningar av aminer i arbetsmiljön

7.1 Mätningar vid två företag

De inledande testerna av FTIR som gjort på laboratorium visar att FTIR kan fungera väl för att mäta halten av vissa aminer i luft, förutsatt att aminerna förekommer i gasfas.

Mätningarna har gjorts vid två företag, I och II, som båda använder aminer som katalysator vid tillverkning av PUR-plast. Plasten göts i formar belagda med släppmedel, CAS-nr 64742-48-9. Företag I har ca 50 anställda och företag II ca 30. Vid båda företagen användes dimetylamino-propylamin och mätningar gjordes i samband med gjutning av PUR-kuddar i formar.

Företag I tillverkar kuddar och sittunderlag i soffor i PUR-skummad plast, alltså en plast som tillverkas ur isocyanater och polyol. Enligt uppgift från företaget ingår aminerna DMAPA, dimetyl-aminopropylamin, samt TEA, trietylamin i polyolen. De används som katalysatorer vid polymerings- och skumningsprocessen. DMAPA tillsätts med ca 5 % och TEA med ca 1%.

Mätningen gjordes vid den automatiska skumningsprocessen, en roterande karusell, i ena änden av en större fabrikslokal, se **bild 2**.



Bild 2 Roterande karusell

Gjutformar sprayades med släppmedel före påfyllnad och polymerisering av isocyanater, polyoler och aminer, se **bild 3**.



Bild 3 Gjutformar sprayas med släppmedel

Dessa blev varma av den kemiska reaktionen vid bildandet av polyuretan och avgav luktande gaser. Man kunde tydligt känna lukten av TEA, som liknar lukten av fisk. Provtagningsslangen till mätsystemet var placerad på ett arbetsbord vid losstagning och putsning av de nygjutna kuddarna, **bild 4** och **figur 4**. Prov togs även ca 10 meter längre bort, där formarna rengjordes, **figur 5**, och ytterligare 10 meter längre bort, där formarna sprayades med släppmedel, **bild 3** och **figur 6**.



Bild 4 Transportbandet ledde in i en ventilerad tunnel.
Bilden visar putsning som skedda efter passagen genom tunneln.

Ventilationen var god. Vid losstagningen fanns ett transportband för kuddar som just tagits loss, **bild 4**. Transportbandet ledde in i en tunnel där de nygjutna kuddarna klämdes och knådades mellan olika rullar för att lufta ur olika gaser. Tunneln var specialventilerad. Över själva arbetsplatsen, där kuddarna lämnar tunneln, uppmättes de högsta uppmätta halterna. Vid utmatningen från tunneln fanns inget utsug.

I företag II tillverkades likartade dynor och kuddar som i företag I. Dock användes endast DMAPA som katalysator för polymeriseringen. Huvar med specialventilation fanns över formarna vid sprayning av släppmedel och losstagning av kuddarna, **bild 5**.



Bild 5 Specialventilation över formarna

7.2 Metoder

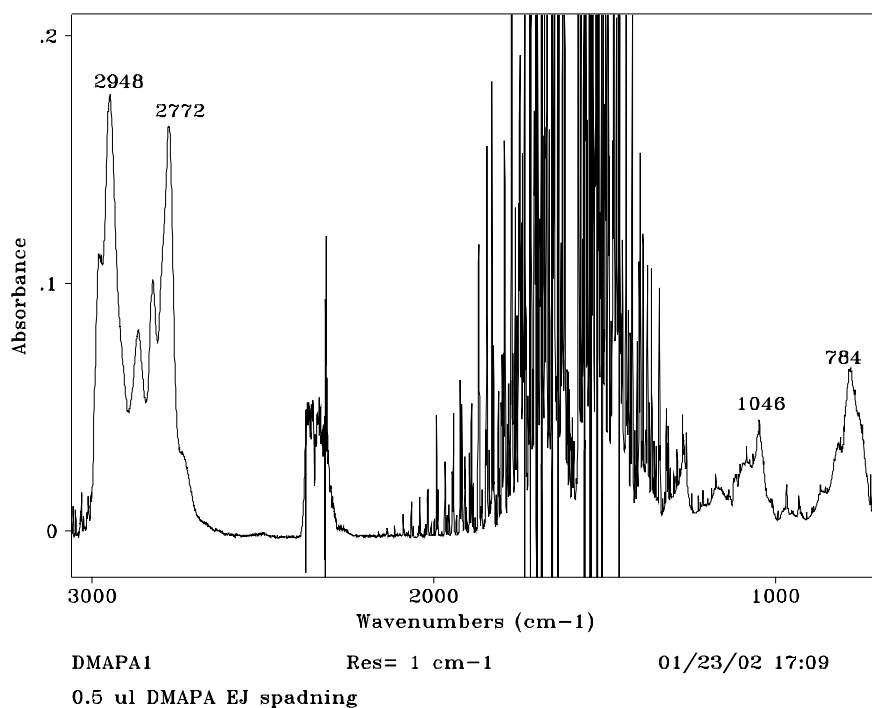
Mätningen gjordes med LP-FTIR med makrokyvett enligt beskrivningen. Luft sögs kontinuerligt från provtagningsplatsen med en slang och leddes vidare med en fläkt till makrokyvetten med tygröret, där instrumentet med sina speglar och detektor kunde registrera IR-spektra, vilka lagrades i en medföljande dator.

7.3 Resultat

7.3.1 DMAPA

Vid både företag I och II låg halten DMAPA under mätmetodens detektionsgräns. Ångtrycket för DMAPA är relativt lågt (kpt 175 °C), vilket förklarar att halterna inte kunde uppmätas. Detektionsgränsen för DMAPA vid mätning med FTIR och makrokyvett är 50 ppb. I **figur 3** redovisas spektrum för DMAPA. Idag saknas svenskt gränsvärde för DMAPA.

Ingen av de karaktäristiska topparna nedan kunde återfinnas i de uppmätta spektra som togs under mätningarna.

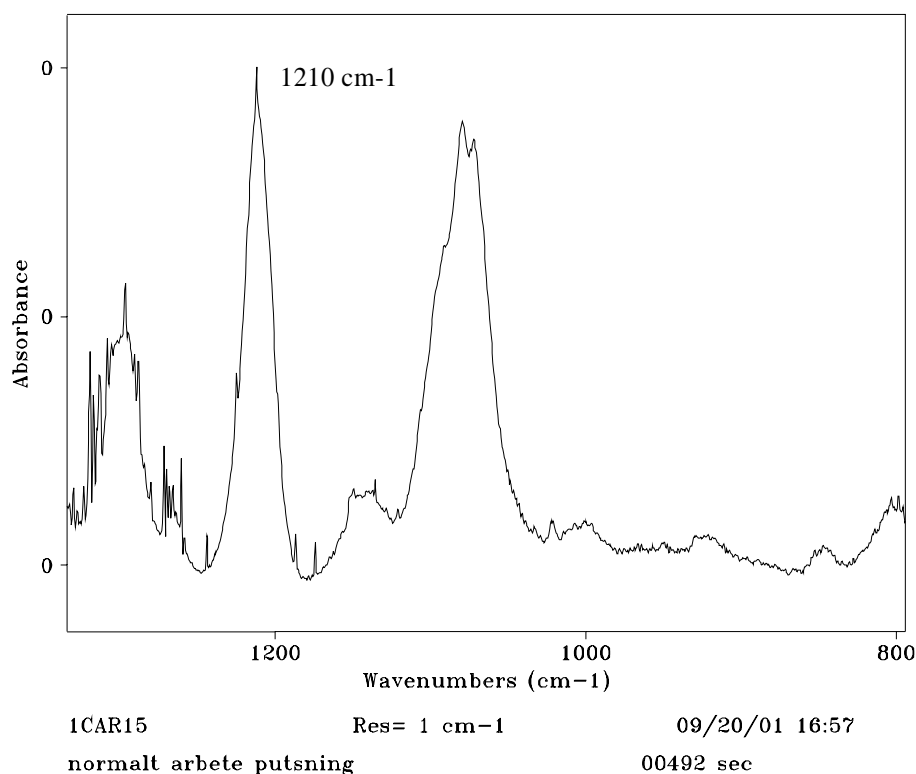


Figur 3. Karaktäristiska toppar för DMAPA är, 2948, 2772, 1046 och 784 cm^{-1} . I mitten syns "skogen" av toppar för vattenspektrum.

Företag I

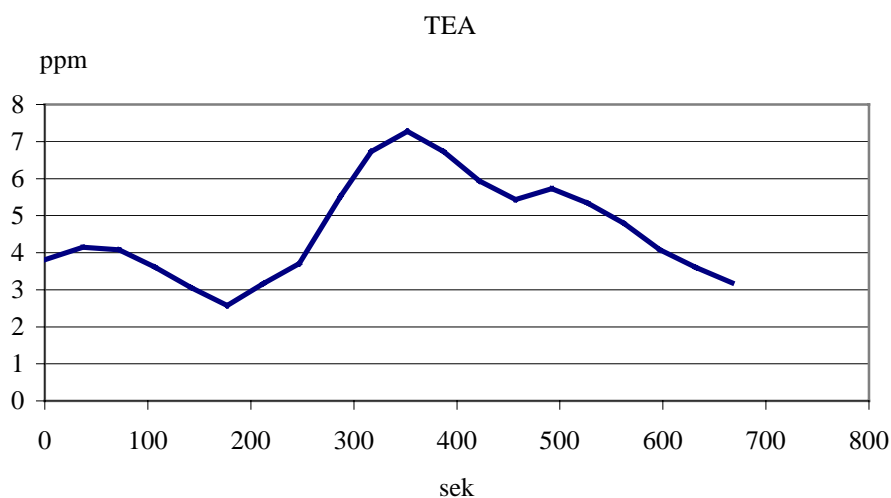
Halten TEA (kpt 88 °C) kunde mätas företag I. Det gjordes på en absorptionstopp i IR-spektrumet, som skiljer sig från övriga aminer, 1210 cm^{-1} . Se **figur 4**. Denna topp har valts för att övriga undersökta aminer ej har någon absorption vid denna våglängd. Även

om utvärderingen görs med utgångspunkt från en enda topp, har en betydligt större del av kromatogrammet använts för att säkerställa, att det är just TEA som finns i provet och ingen annan amin.



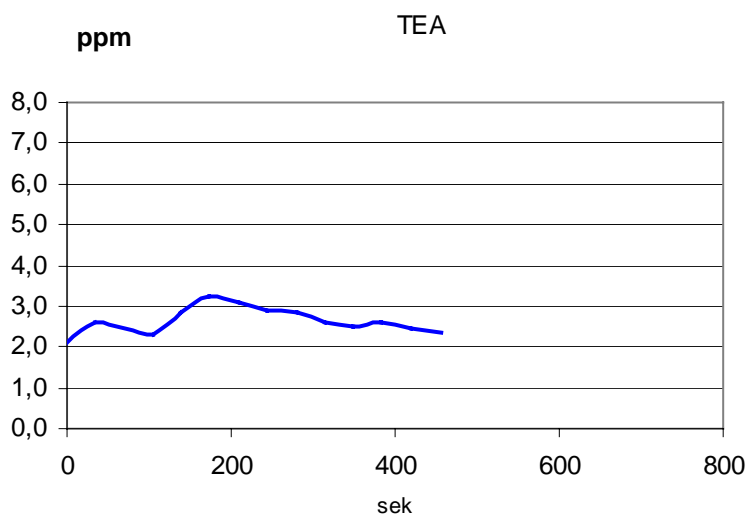
Figur 4. Del av uppmätt IR-spektrogram för TEA tagen under mätningar vid företag I. Utvärderingen har gjorts på toppen vid 1210 cm^{-1} .

I **figur 5** visas uppmätta halter vid putsningen efter att kuddarna lämnat tunneln, där de klämdes och knådades mellan olika valsar. Mätpunkten speglar inte exponeringen, eftersom den inte var placerad i andningszonen. Halten kan därför inte jämföras direkt med gällande nivågränsvärde som är 2 ppm (dvs. maximal exponering räknat som medelvärde för en hel arbetsdag) och 10 ppm som korttidsvärde (rekommenderat maximalt tillåten exponering räknat som ett medelvärde för 15 minuter). Mätpunkten är placerad intill en arbetsplats och arbetet pågår på likartat sätt under hela arbetsdagen. Det finns en uppenbar risk för att nivågränsvärdet tidvis överskrids vid detta arbete.



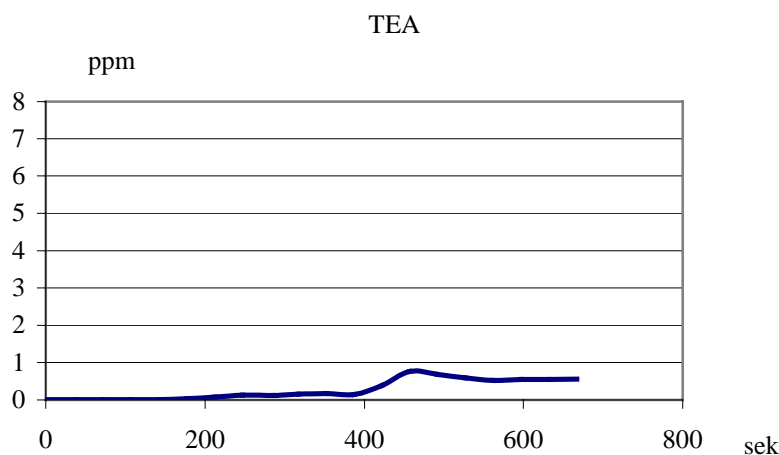
Figur 5. Halten TEA vid losstagning från formar och bearbetning av färdiggjutna PUR-dynor i företag I. Mätpunkten var placerad vid arbetsbänken. Mätningen startade 2001-03-19 kl 17:24 och pågick under 11. Medelvärde 4,6 ppm (19 mg/m³). Nivågränsvärdet är 2 ppm (8 mg/m³)

Mätning gjordes också vid rengöring av gjutformarna. Arbetsplatsen var placerad ca 5 meter från losstagningen och mätningen visar att här är exponeringen för TEA lägre, se figur 6.



Figur 6 Exponering vid rengöring av gjutformarna. Mätpunkten var placera där formarna rengjordes ca 5 meter från losstagningen från formarna. Medelvärde 2,6 ppm (11 mg/m³).

Ytterligare lägre halt uppmättes vid sprayapplicering av släppmedel ca 10 meter från losstagningen av de färdiggjutna dynorna. Halten har tydligt sjunkit med avståndet från exponeringskällan, de nygjutna kuddarna, se **figur 7**.



Figur 7. Halten TEA vid applicerande av nytt släppmedel ca 10 meter från platsen där kuddarna bearbetas och putsas. Medelvärde 0,3 ppm TEA.

Företag II

DMAPA har lägre ångtryck än TEA och förångades därför inte så lätt. Halten i arbetsmiljön var så låg även här för att kunna mätas med FTIR-metoden.

Inga andra aminer användes vid företag II i högre halt än i %-nivå. Inga andra aminer har heller kunnat identifieras i spektrumet.

8 Diskussion och slutsatser

De laboratoriestudier som gjorts, visar att det är fullt möjligt att mäta halten av aminer i gasfas med FTIR. Eftersom halterna kan vara låga, rekommenderas FTIR försedd med makrokyvett, för att erhålla en så låg detektionsgräns som möjligt.

En begränsning ligger i att vissa aminer är så svårflyktiga att halten i gasfas blir låg och under instrumentets detektionsgräns. Detta gäller t.ex. för DMAPA. En annan begränsning är att FTIR enbart fungerar för aminer i gasfas. Förekomst av aminer i partikelfas (fasta partiklar eller vätske aerosoler) detekteras inte. De kan snarare störa mätningen.

Kommersiella spektra och gratis-spektra finns tillgängliga hos NIST/EPA Gas IR Spectra Database / USF version 1.0 (March 1, 1993), Purchase: Ms. Allison Freeman, University of South Florida.

Mätningarna på de två företagen visar att halten flyktig amin (TEA) kan mätas med FTIR med makrokyvett.

Mätning på företagen I och II visade förekomst av något annat ämne som vi tolkat som en amin. Detta ämne fanns dock inte bland de ämnen, för vilka det finns spektra, varför det inte varit möjligt att identifiera ämnet. Detta är en styrka med FTIR. Den kan användas för att identifiera förekomst av ämnen, även om man från början inte vet om att de ska finnas. Nackdelen är att om det saknas spektra för sådana okända ämnen, krävs kompletterande analyser, t.ex. med masspektrometri för att identifiera vilket ämne det handlar om.

9 Referenser

- (1) Antonsson Ann-Beth, Rondahl Lars. Litteraturöversikt över alifatiska aminers biologiska effekter, förekomst i arbetsmiljön och mätmetoder. IVL-rapport B 870. IVL, Stockholm 1987.
- (2) Arbete & Hälsa, 1983:35, Underlag för gränsvärden.
- (3) Åkesson B, et al "Visual disturbances after industrial triethylamine exposure" Int Arch Occup Env Health (1986) 57:297-302.
- (4) Åkesson B, et al, Brit J Med 1985; 42:848-50.
- (5) Lindahl R, Levin J-O, Utvärdering av en diffusionsprovtagare för reaktiva ämnen. Arbete och Hälsa 1989;26.
- (6) Åkesson B, "Triethylamine, Analysis, Metabolism, Occupational Exposure and Biological Monitoring and Effects" , avhandling 1989, Lunds universitet.
- (7) Arbete & Hälsa "Principer och metoder för provtagning och analys av ämnen på listan över hygieniska gränsvärden" 2000:23 s68, ref (2)
- (8) Ancker Klas. LP-FTIR för kontinuerlig mätning av låga halter och reaktiva ämnen i arbetsmiljön. IVL-rapport B 1266, 1997. Stockholm Augusti 1997.
- (9) Hollingworth RL, VK Rowe. Chronic Inhalation Toxicity of Dimethylamine for Laboratory Animals. The Dow Chemical Company, Midland, Michigan (1964).

- (10) Bittersohl G, H Heberer. Zur Toxizität von aliphatischen Aminen. Zeitsch ges Hyg 24, 529-534 (1978).
- (11) Axelsson, H. et al "Development of a long path fourier transform infrared instrument for measurements of diffuse VOC emissions from the automobile industry", Monitoring Toxic chemicals and biomarkers, Berkin, June, 1992.
- (12) Ancker Klas. LP-FTIR med en makro-kyvett för mätning i arbetsmiljön. IVL-rapport B 1284, Stockholm Januari 1998.

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL är ett oberoende och fristående forskningsinstitut som ägs av staten och näringslivet. Vi erbjuder en helhetssyn, objektivitet och tvärvetenskap för sammansatta miljöfrågor och är en trovärdig partner i miljöarbetet.

IVLs mål är att ta fram vetenskapligt baserade beslutsunderlag åt näringsliv och myndigheter i deras arbetet för ett bärkraftigt samhälle.

IVLs affärsidé är att genom forskning och uppdrag snabbt förse samhället med ny kunskap i arbetet för en bättre miljö.

Forskning- och utvecklingsprojekt publiceras i

IVL Rapport: IVLs publikationsserie (B-serie)
IVL Nyheter: Nyheter om pågående projekt på den nationella och internationella marknaden
IVL Fakta: Referat av forskningsrapporter och projekt
IVLs hemsida: www.ivl.se

Forskning och utveckling som publiceras utanför IVLs publikationsservice registreras i IVLs A-serie. Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

P.O.Box 210 60, SE-100 31 Stockholm
Hälsingegatan 43, Stockholm
Tel: +46 8 598 563 00
Fax: +46 8 598 563 90

P.O.Box 470 86, SE-402 58 Göteborg
Dagjämningsgatan 1, Göteborg
Tel: +46 31 725 62 00
Fax: +46 31 725 62 90

Aneboda, SE-360 30 Lammhult
Aneboda, Lammhult
Tel: +46 472 26 77 80
Fax: +46 472 26 77 90

www.ivl.se