



Zkušenosti s měřením chemických látek v pracovním prostředí – stanovení strategie měření a výběr metody. Část I.

89. konzultační den Centra HPPL
Hodnocení expozice chemickým látkám na pracovištích
15.9.2022

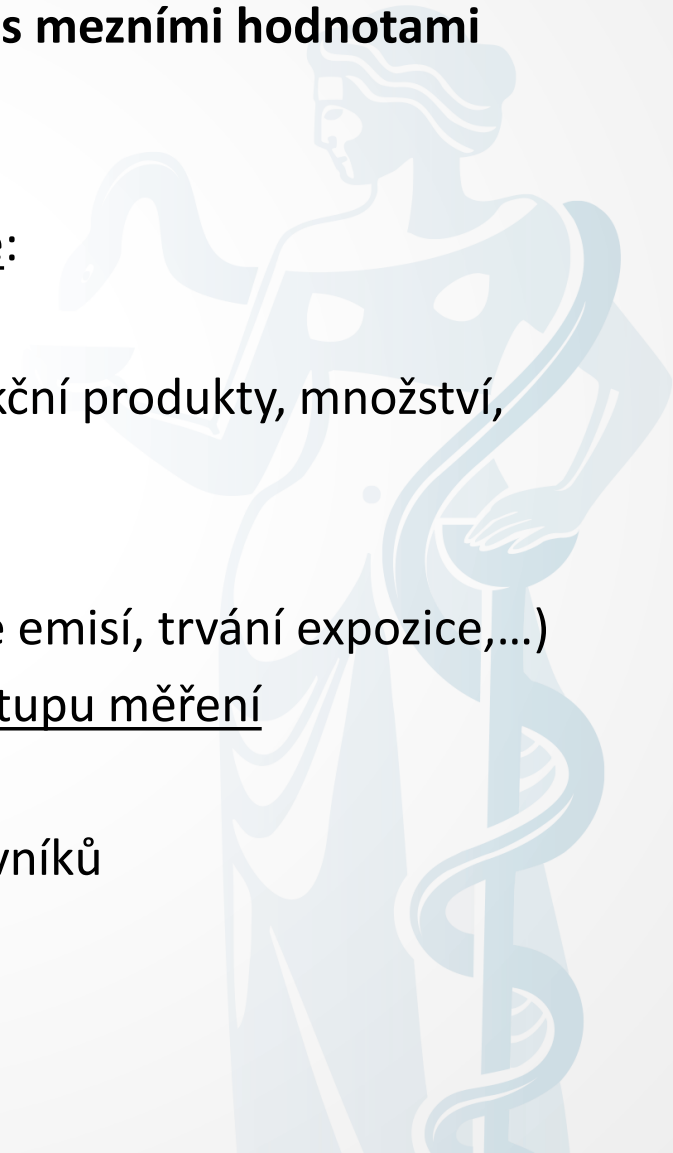
Jana Habalová, Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě



ČSN EN 689+AC

Expozice pracoviště – Měření expozice při vdechování chemických činitelů – Strategie pro testování shody s mezními hodnotami expozice při práci

- Základní charakterizace faktorů expozice:
 - identifikace chemických látek
(BDL -suroviny, primární produkty, reakční produkty, množství, teplota, koncentrace,...)
 - určení faktorů na pracovišti
(organizace práce, procesy, VZT, zdroje emisí, trvání expozice,...)
- Strategie odběru vzorků a stanovení postupu měření
 - výběr vhodné metody měření
 - reprezentativní měření expozice pracovníků





Hala – sklad nových pneumatik.

- nic se nevyrábí, pouze se skladují hotové výrobky
- VZT – instalován systém hypoxie, zajišťuje výměnu vzduchu v hale a zároveň vytváří a trvale udržuje snížené procento kyslíku na ca 15% (z důvodu prevence požáru)
- pracovní činnost: přeprava pneumatik z výroby k uskladnění a přeprava pneumatik k expedici pomocí VZV (bateriové elektrické VZV)
- s měřením chemických látek v těchto prostorách nejsou zkušenosti (nepodařilo se žádné dopátrat) – obvykle se jedná o bezobslužné sklady (není vyžadováno měření chemických látek v pracovním ovzduší)
- ve skladu je však **intenzivní zápach** ☹️☹️☹️
CO HO ZPŮSOBUJE, JAKÉ CHEMICKÉ LÁTKY V OVZDUŠÍ SLEDOVAT???
obtížná otázka.....
(původní požadavek objednatele: měření oxidů dusíku)



Úvahy a rozvahy, stanovení strategie.

Nejprve vycházíme z toho, co je nám známo.

1) Výroba pneumatik:

vulkanizační směs, z níž jsou lisovány pneumatiky, je složena z přírodních a syntetických kaučuků a dalších přídavných složek (vulkanizační činidla, urychlovače, retardéry, změkčovadla, pigmenty, saze,....).

Lisováním při zvýšené teplotě se do ovzduší mohou uvolňovat **vulkanizační dýmy, nitrosaminy, polyaromatické uhlovodíky.**

Vulkanizační dýmy - složitá směs chemických látek, jejichž složení nelze přesně stanovit, neboť závisí na složení vulkanizační směsi a na podmínkách vulkanizace směsí (teplota a doba vulkanizace).



2) Skladování hotových pneumatik.

- mohou se za normální teploty uvolňovat nějaké chemické látky z hotových výrobků
Určitě, je známo, že u kaučuků dochází ke stárnutí – oxidace polymerních řetězců – vznik aldehydů?
- může mít vliv na případné uvolňování chemických látek prostředí hypoxie?
snížení obsahu kyslíku by mělo působit proti oxidaci
- umístění statisícového množství pneumatik na jednom místě má zřejmě vliv na celkové množství těkajících látek – je nutné tedy počítat s přítomností VOC, které by za normálních okolností byly nezměřitelné
- provoz bateriových VZV by neměl produkovat chemické látky.....
- pracovní činnost zajišťují pracovníci celou pracovní směnu (s výjimkou přestávek) - osobní odběry



Stanovení strategie.

Kombinovat vzorkování a měření na místě s cílem zahrnout co nejvyšší počet potenciálně přítomných analytů.

- **screening TOL** – identifikace a (semi)kvantitativní stanovení odběr na sorpční trubičku naplněnou sorbentem pro termální desorpci, analýza metodou TD/GC-MS
- **aldehydy** - celý rozsah běžně stanovaných aldehydů odběr na sorpční trubičky SKC Silica Gel/Pot.Iodene, No.226-119
- **vulkanizační dýmy** (výskyt při výrobě) odběr na filtry (dodané zpracovatelskou laboratoří)
- **nitrosaminy** (výskyt při výrobě) odběr na speciální trubičku dodanou zpracovatelskou laboratoří
- **měření koncentrace kyslíku** - ověření skutečného stavu hypoxie
- **měření koncentrace NO, NO₂, CO, CO₂**
použita metoda kontinuálního měření pomocí elektrochemických senzorů (CO, NO, NO₂) a IČ senzoru (CO₂), osazených v přístroji MultiRae Lite (umožňuje osobní odběr se záznamem průběhu koncentrací ve zvoleném časovém intervale)



Výsledky měření.

SCREENING TOL

- odběr na ocelové trubice, naplněné 3 sorbenty pro termální desorpci (Tenax TA, Carbograph 1TD, Carboxen 1003)
- **hlavní složka – ANILIN** (potencionální karcinogen)
toxický (H351 H341 H331 H311 H301 H372 H318 H317 H400)
(při semikvantitativním stanovení nalezeny hygienicky významné koncentrace), z tohoto důvodu byly provedeny cílené odběry pracovního ovzduší na kvantitativní stanovení anilinu
- **další identifikované látky**
 - a) látky, pro něž je v NV stanoven PEL a NPK-P
aromatické uhlovodíky (xyleny, styren, 1,2,3 trimethylbenzen, naftalen)
alkoholy (ethanol, butanol)
ketony (methyisobutylketon, cyklohexanon)
fenol, kyselina octová, pyridin
zjištěny hygienicky nevýznamné koncentrace
(setiny – desetitisíciny jejich PEL a NPK-P)



b) látky, pro něž není v NV stanoven PEL a NPK-P

- různě substituované aromatické uhlovodíky, dusíkaté látky
- nalezeny v nízkých koncentracích, řádově v setinách $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$

ALE – některé z nalezených látek jsou toxické
(benzothiazol – H301, H311, H319, H332)
terc. butylamin – H225, H302, H314, H331, H412)

nebo patří do skupiny karcinogenů - ethylkarbamát (skupina 2 A –
pravděpodobně karcinogenní pro člověka; H302, H350).

Identifikované TOL.

- látky, které se používají při výrobě jako antidegradanty (antioxidanty, stabilizátory, antiozonanty)
- látky, které vznikají jako produkty stárnutí materiálu pneumatik (vulkanizovaná kaučuková směs)



ALDEHYDY.

A) aldehydy, pro něž je v NV stanoven PEL a NPK-P

formaldehyd, acetaldehyd

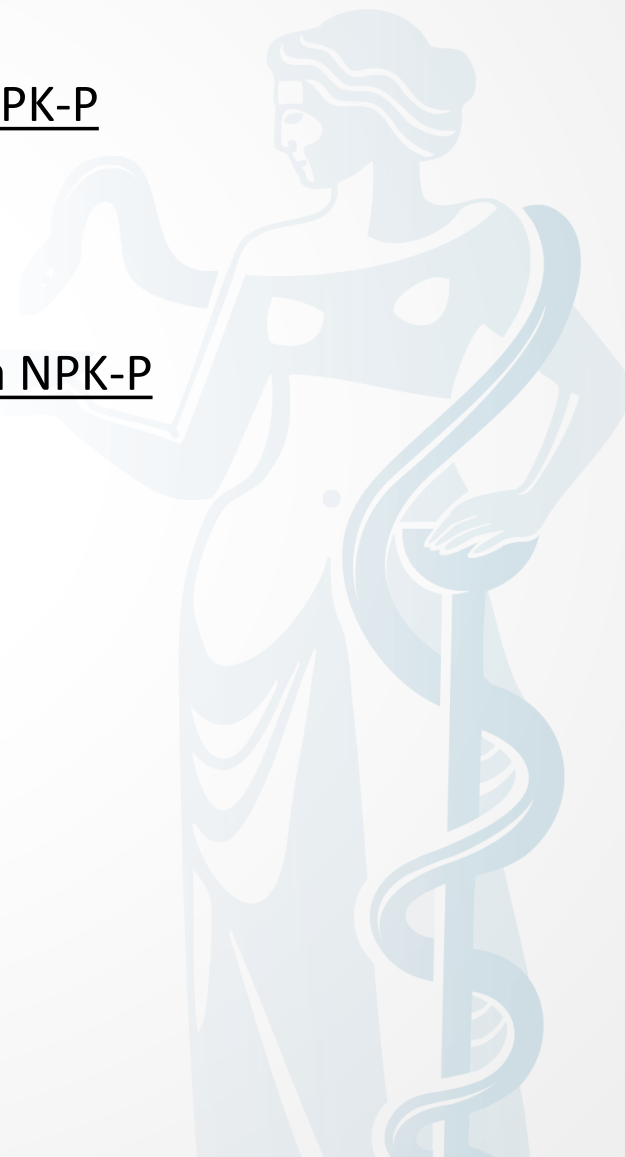
hygienicky nevýznamné koncentrace

B) aldehydy, pro něž není v NV stanoven PEL a NPK-P

m-tolualdehyd, benzaldehyd, butyraldehyd

VULKANIZAČNÍ DÝMY + NITROSOAMINY

neprokázány





Měření přístrojem MultiRae Lite elektrochemické senzory a senzor IČ.

Senzor IČ.

měření CO₂: naměřené hodnoty ca 9x nižší než hodnoty PEL a NPK-P

Elektrochemické senzory.

Měření CO:

naměřené hodnoty ca 9 - 12x nižší než hodnoty PEL a NPK-P

Měření NO, NO₂, O₂:

- zjištěno, že v daném prostředí nelze použít tuto metodu k měření
- rušivý vliv některých organických látek přítomných v ovzduší na funkci senzorů (v materiálech od dodavatele přístroje není tato informace nikde uvedena, testovány pouze křížové reakce vyráběných senzorů)
- nutné nové měření, jinou metodou
- o těchto postupech bude mluvit můj kolega

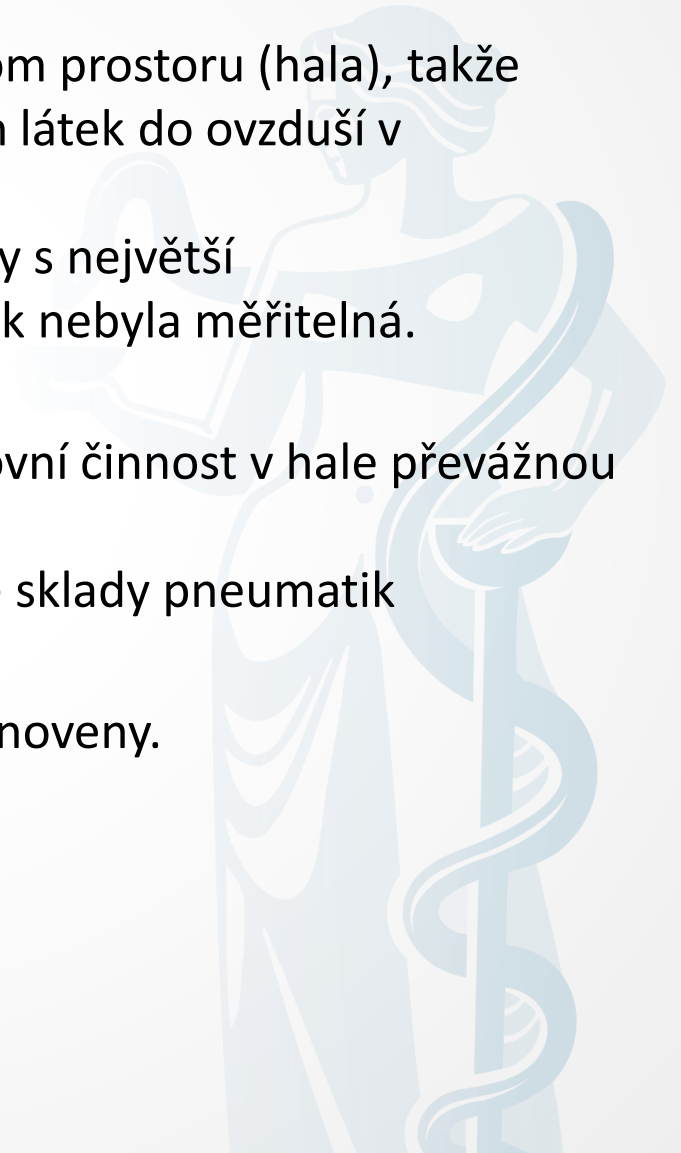


Vyhodnocení použité strategie měření.

- **Jako nejvýznamnější se ukázalo využití screeningu TOL**
Screening umožnil nalézt látky, jejichž přítomnost nebylo jednoduché předvídat. Současně mohla být provedena další etapa měření na vytipované látky.
- Odběry na pevné sorbenty umožnily potvrdit přítomnost aldehydů jako oxidačních produktů stárnutí pneumatik.
- Současně potvrdily nepřítomnost nitrosoaminů vznikající při vulkanizaci.
- Měření na místě s využitím senzorů bylo úspěšné pouze při měření oxidu uhličitého (IČ senzor) a oxidu uhelnatého (elektrochemický senzor).
- Ostatní elektrochemické senzory jako méně selektivní selhaly včetně kyslíku.
- Možnost využití PID detekce - bylo by sice úspěšné, ale prokáže přítomnost organických látek neselektivně



- Měřená hala - speciální prostor:
tisíce pneumatik jsou skladovány v jednom prostoru (hala), takže dochází k nakoncentrování uvolňovaných látek do ovzduší v měřitelných koncentracích
v malých skladech (desítky pneumatik) by s největší pravděpodobností většina zjištěných látek nebyla měřitelná.
- Měřená hala - speciální provoz:
není bezobslužná, pracovníci dělají pracovní činnost v hale převážnou část doby pracovní směny
(dle dostupných informací jsou jiné velké sklady pneumatik bezobslužné, tj. bez přítomnosti osob).
- PEL a NPK-P nejsou pro některé látky stanoveny.





**Děkuji RNDr. Svatoplukovi Krýslovi, CSc.
za cenné připomínky a odborné rady.**

Děkuji vám všem za pozornost.

