

Myndigheten för Samhällskydd och
Beredskap
MSB Revinge
Dan Holmqvist
247 81 SÖDRA SANDBY

Emission från upphettad färg från containrar

Provföremål

Ett insänt prov med färgflagor av blandad kulör, enligt uppgift med ursprung från ett flertal containrar vilka nyttjas för brandövningar och därmed utsätts för förhöjda temperaturer.

Uppdrag

SP uppdrogs att genom kemiska mätningar se vid vilka temperaturer olika emissioner uppstår när färgen hettas upp under närvaro av luft. Av speciellt intresse var eventuell emission av isocyanater, vilken kan uppstå om färgen (eller delar därav) är av polyuretantyp.

Utförande

Färgflagorna har först malts för att homogeniseras, dvs för att flera prov med lika sammansättning ska kunna testas.

För upphettning av färgen har ett glasrör i en rörugn utnyttjats. Vid varje temperatur satsades 50 mg färgprov, vilket placerades i en bit alu-folie och fördes in i den redan varma ugnen. Ett flöde om ca 1 L/min ren luft flödade genom röret och i utgående rökgaser provtogs under 8 minuter kemiska ämnen i delflöden av rökgaserna, enligt följande omfattning och metodik:

Isocyanater: provtagning på denuderprovtagare med DBA-reagens, tillhandahållen av ett lab som också utfört analysen med LC-MS-MS-teknik (IFKAN i Hässleholm)

Låg molekylära aldehyder: provtagning på kemisorbent av DNF-typ, analys av SP på HPLC

Ospecifika organiska ämnen, "VOC": provtagning på Tenaxadsorbent, analys av SP genom termisk desorption till ett GCMS-system, vilken möjliggör identifiering av okända ämnen i ämnesområdet ca C₆ till C₁₈. Här kan då ses ämnesgrupper såsom *kolväten, alkoholer, ketoner, tyngre aldehyder, karboxylsyror, estrar, akrylater* mm.

Resultat

I tabell 1 anges den framvägda viktsförlusten som färgprovet gav vid respektive upphettning. Satsad mängd var 50 mg per försök och upphettningen pågick i ca 10 min

Tabell 1.

| | Ugnstemperatur, °C | | | | | |
|-------------------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 400 |
| Viktsförlust [%] | 0,6 | 1,0 | 3,2 | 7,4 | 20 | 33 |

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Postadress
SP
Box 857
501 15 BORÅS

Besöksadress
Västeråsen
Brinellgatan 4
504 62 BORÅS

Tfn / Fax / E-post
010-516 50 00
033-13 55 02
info@sp.se

Detta dokument får endast återges i sin helhet, om inte SP i förväg skriftligen godkänt annat.

Resultat

Isocyanatmissionen vid olika temperaturer framgår av tabell 2, fördelat på olika mono- och diisocyanater: Värdena avser uppmätt emission uttryckt i mikrogram bildad substans per gram satsat färgprov, dvs µg/g prov.

Tabell 2. Isocyanatresultat

| Ämne | Ugnstemperatur, °C | | | | | |
|--|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 400 |
| 2.4 – TDI =2.4 - Toluendiisocyanat | - * | - | 1,1 | 5 | 10 | 14 |
| 2.6 - TDI =2.6 - Toluendiisocyanat | - | - | 2,0 | 6,8 | 9 | 12 |
| 4.4' – MDI =4.4'-Methylenedifenyldiisocyanat | - | - | - | - | - | - |
| IPDI =Isoforondiisocyanat | - | - | - | - | 3,0 | 3,9 |
| HDI =Hexamethylendiisocyanat | - | - | - | - | 1,2 | 2,8 |
| PHI =Fenylisocyanat | - | - | - | - | 0,8 | 1,8 |
| MIC =Metylisocyanat | - | - | 0,7 | 1,8 | 10 | 17 |
| EIC =Etylisocyanat | - | - | - | 8 | 4,0 | 6,1 |
| PIC =Propylisocyanat | - | - | - | - | - | - |
| ICA =Isocyanatsyra | - | - | 58 | 80 | 190 | 310 |

* med tecknet – avses att ämnet ej detekterats, dvs var under detektionsgränsen

Som exempel ser emissionen uttryckt i diagramform ut som i fig 1 för **Isocyanatsyra**.

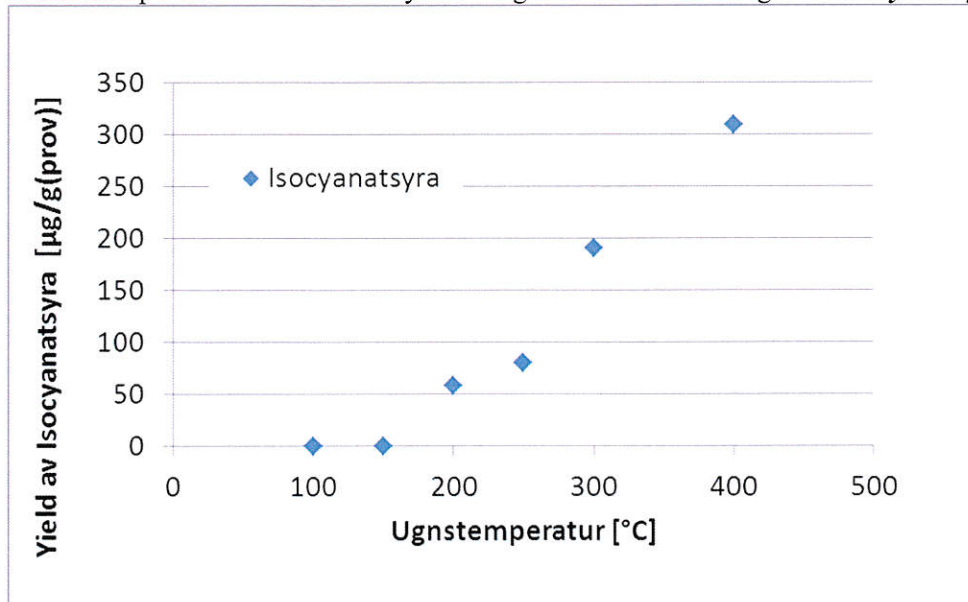


Fig 1. Emissionen av isocyanatsyra som funktion av ugnstemperartur

VOC- och aldehydemissionen (form- och acetaldehyd) blev, uttryckt på motsvarande sätt i µg per gram satsat färgprov som i tabell 3:

Tabell 3.

| Ämne | Ugnstemperatur, °C | | | | | |
|---|--------------------|-----|-----|-----|------|------------|
| | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 400 |
| Formaldehyd | - | 57 | 470 | 760 | 1400 | 3300 |
| Acetaldehyd | - | - | 200 | 470 | 1300 | 2200 |
| "Total-VOC", räknat som toluen =summa VOC-ämnena i intervallet C ₆ -C ₁₈) | 4 | 35 | 60 | 380 | 940 | Misslyckad |

För aldehyderna ger detta följande diagram med samma emissionsdata;

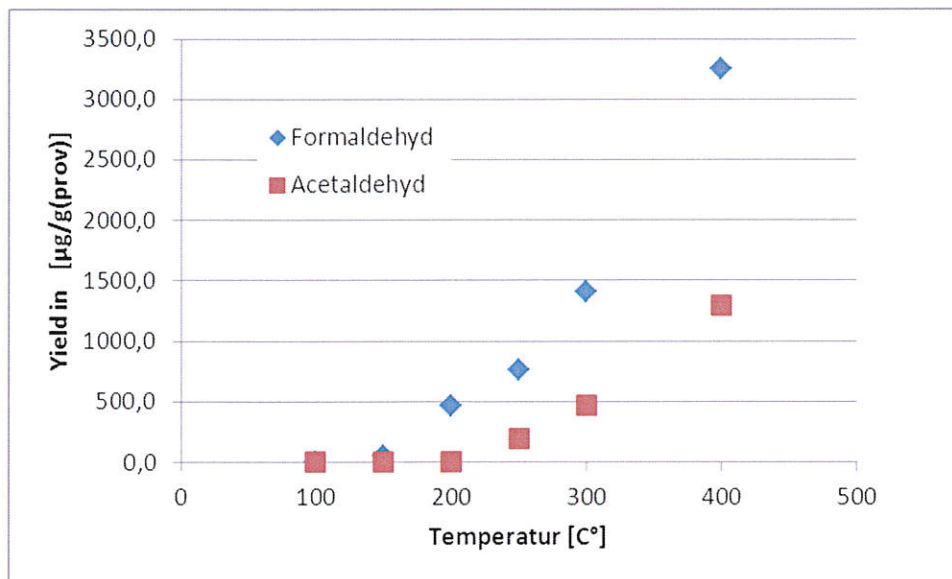


Fig 2 Emissionen av form- och acetaldehyd som funktion av ugnstemperatur

Flertalet av de dominerande VOC-ämnena i emissionen redovisas i tabell 4 nedan. (Analys av VOC-prov från mätningar vid 400 grader misslyckades pga ett instrumentfel. Några "nya", unika ämnen förväntas dock inte ha bildats här, mer än att mängderna säkert har ökat jämfört med de som syns vid 300 grader).

Tabell 4. Dominerande enskilda VOC-ämnena i emissionen

| Ugnstemperatur, °C | | | | |
|--------------------|---|--|--|--|
| 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| bensen | bensen, hexanal, nonanal, pentansyra, hexansyra | Som vid 150C, men större mängder | Som vid 150C, med tillskott av : camfén (en terpen), ftalsyraanhydrid, metylmetakrylat, hexylmetakrylat klorbutan, mm | Som vid 250C, med tillskott av bl a omättade kolv. (C ₈) klor-oktan(?) mm Ftalsyraanhydrid nu mycket dominerande |

Utöver redan nämnda VOC-ämnen ses utanför det normala analys-intervallet emission av *dibutylftalat*, en mjukgörare. Denna ses redan vid 150C, men ökar kraftigt vid 200C.

Kommentarer

Isocyanater: Som framgår av presenterade data startar emissionen av isocyanater nånstans mellan 150 och 200C. Här dominerar då 2 olika isomerer av TDI samt isocyanasyra. Dessa ämnen har mycket låga arbetsmiljögränsvärden och inandning bör undvikas då de är sensibiliserande. Källa är rimligen inslag av polyuretanbaserad färg i det insända provet.

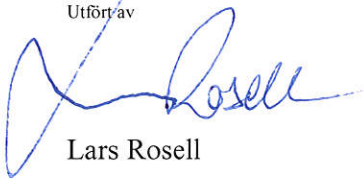
Aldehyder: Här ses den största ökningen över 200 grader. Detta är slemhinnirriterande ämnen, där formaldehyd har det klart lägsta gränsvärdet för arbetsplatsluft. En anledning är att ämnet räknas som cancerogent.

VOC-ämnen: Fullt naturligt ökar emissionen redan från de låga temperaturerna (all emission är temperaturberoende), men den kraftigaste ökningen kommer även här vid temperaturer över 200 grader. Här kommer då sönderfallsprodukter av typ ftalsyraanhydrid, diverse aldehyder och karboxylsyror (ev fr linoljebaserad färg), akrylater (från akrylatfärg) samt en del omättade kolväten. Camfén, en monoterpen, utgör en relativt stor VOC-andel vid 250C. Källan är okänd. Även organiska klorföreningar ses. Förekomst av väteklorid ("saltsyra") kan därför inte uteslutas, men har inte ingått i undersökningen. Mjukgöraravgivning ses också, såsom redan nämna dibutylftalat samt även bensylftalat.

Att utifrån dessa data göra en riskvärdering är mycket svårt. "Farlighet" är ju oftast en fråga om **dos**; dvs exponeringshalter gånger exponeringstid. För vilka halter personal kan tänkas exponeras beror i sin tur vilken ventilation / luftväxling som råder och vilka skyddsåtgärder man vidtagit, t ex i form av andningsskydd. Klart är dock att potentiell skadliga ämnen frigörs om dessa färger upphettas över 200 grader.

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut SP Kemi, Material och Ytor - Kemi

Utfört av


Lars Rosell

Granskat av


Eskil Sahlin