



Leitfaden zum sicheren
Umgang mit Vinylacetat

März 2019

VINYL ACETATE
COUNCIL

INHALTSVERZEICHNIS

VORWORT	1
BEITRAGENDE ORGANISATIONEN	2
ÜBERSICHT ÜBER DEN LEITFADEN	3
1. EIGENSCHAFTEN VON VINYLACETAT	6
1.1. Gefährliche Eigenschaften	6
1.1.1. Entzündlichkeit	6
1.1.2. Reaktionsfähigkeit	6
1.1.3. Auswirkungen auf die Gesundheit	7
1.1.4. Auswirkungen auf die Umwelt	8
1.2. Gefahrenkommunikation	9
1.2.1. Allgemeines	9
1.2.2. Einstufung in Gefahrenklassen	9
1.2.3. Sicherheitsdatenblätter	12
2. SICHERHEIT AM ARBEITSPLATZ, PERSÖNLICHE SCHUTZAUSRÜSTUNG UND ERSTE HILFE	13
2.1. Betriebshygiene	13
2.1.1. Arbeitsplatzgrenzwerte	13
2.2. Persönliche Schutzausrüstung	14
2.2.1. Verfügbarkeit und Verwendung von Schutzausrüstung	14
2.2.2. Atemschutz	15
2.2.3. Hand- und Hautschutz	16
2.2.4. Fußschutz	17
2.2.5. Augenschutz	18
2.2.6. Kopfschutz	18
2.3. Erste Hilfe	18
3. LAGERUNG, TRANSPORT UND HANDHABUNG VON VINYLACETAT	20
3.1. Lagerung	20
3.1.1. Lagerung von Großmengen/Tanklagerung	20
3.1.2. Analytische Bestimmung und Aufrechterhalten der Inhibitorkonzentration bei der Lagerung von Großmengen	20
3.1.3. Lagerung in Behältern und Fässern	22
3.2. Einstufungen und Bestimmungen für den Versand	23
3.3. Be- und Entladen von Frachtkähnen, Eisenbahn-Kesselwaggons und Tanklastwagen	23
3.4. Unterwegs beschädigte Behälter	26
3.5. Entladen in Lagertanks	26
3.5.1. Entlüften von Lagertanks	26
3.5.2. Schläuche	27
3.5.3. Probennahme	27
3.6. Reinigung und Reparatur von Tank und Ausrüstung	27
3.6.1. Schulung des Personals	27
3.6.2. Vorbereitung von Tanks und Ausrüstung	28
3.7. Wartung der Ausrüstung*	29
3.8. Kontrolle von Dämpfen und Abfallentsorgung	29
3.8.1. Luftreinhaltung	29
3.8.2. Einleitung in schiffbare Gewässer	29
3.8.3. Abfallentsorgung	29
4. GEFAHRENANALYSE UND NOTFALLPLANUNG FÜR DIE HANDHABUNG VON VINYLACETAT	31
4.1. Notfallplanung	31
4.2. Risikomanagement/Bestimmungen zur Verfahrenssicherheit	31
4.3. Planung der Notfallmaßnahmen: Richtwerte für akute Inhalation	32
5. NOTFALLMANAGEMENT	33
5.1. Brand und Explosion	33
5.1.1. Vorbeugen von Bränden	33
5.1.2. Brandbekämpfung	34
5.2. Unkontrollierte Polymerisation	35
5.3. Maßnahmen bei Verschüttungen	36
5.4. Meldung von Freisetzungen in die Umwelt	37

LITERATURHINWEISE.....	39
ANHANG I: AUSGESTALTUNG DER GROSSMENGENLAGERUNG.....	41
1. Bauplanung	41
2. Bau und Aufstellung von Lagertanks	42
3. Ausstattung von Lagertanks	43
3.1. Temperaturmessgerät.....	43
3.2. Geräte für Notentlüftung/Druckentlastung	43
3.3. Reduzierung von Emissionen	44
3.4. Erwägungen zu dem Dampfraum des Tankes.....	44
3.5. Flammensperre	44
3.6. Überlaufschutz	44
3.7. Flüssigkeitsstandsmessung und -steuerung.....	44
3.8. Pumpen	45
3.9. Rohrleitungen	46
3.10. Ventile	46
3.11. Dichtungen.....	46
3.12. Filter.....	46
3.13. Vorbeugen von Flüssigkeitsaustritt aus Rohrleitungen von Lagertanks	46
3.14. Schaubild eines Lagertanks.....	47
ANHANG II: IM LEITFADEN VERWENDETE AKRONYME UND ABKÜRZUNGEN.....	48
ANHANG III: ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN VON VINYLACETAT	51
ANHANG IV: GUIDE 129 UND 130 DES 2016 EMERGENCY RESPONSE GUIDEBOOK (Richtlinien zum Umgang mit entzündlichen Flüssigkeiten in englischer Sprache).....	52
ANHANG V: BEISPIELHAFTE FLÜSSIGKEITSCHROMATOGRAPHISCHE VERFAHREN FÜR HYDROCHINON IN VINYLACETAT	56

VORWORT

Vinylacetat ist ein in großen Mengen hergestellter chemischer Grundbaustein, der zur Herstellung von Polyvinylacetat und Vinylacetat-Copolymeren eingesetzt wird. Diese Polymere bilden die Grundlage vieler industrieller Produkte und Konsumgüter sowie für andere Polymere. Bei sachgemäßer Handhabung kann Vinylacetat sicher gelagert, transportiert und verarbeitet werden. Bei unsachgemäßer Handhabung von Vinylacetat kann es jedoch eine ernste Brand-, Explosions- und Gesundheitsgefahr darstellen.

Die US-amerikanische Organisation Vinyl Acetate Council (VAC) hat diesen Leitfaden zum sicheren Umgang mit Vinylacetat (Safe Handling Guide) zur Förderung der sicheren und verantwortungsvollen Handhabung und Benutzung von Vinylacetat zusammengestellt. Dieses Dokument wendet sich in erster Linie an die nordamerikanische Leserschaft, obwohl auch Informationen zu Einstufungen, Expositionsgrenzen und Transportbestimmungen einbezogen sind, die für andere Rechtssysteme relevant sind. Die in diesem aktualisierten Leitfaden enthaltenen Informationen wurden auf der Grundlage von Verfahrensweisen entwickelt, die von den Mitgliedern des VAC empfohlen wurden und beste Praktiken in Bezug auf die sichere Handhabung, Lagerung und Transport von Vinylacetat darstellen. Dieser Leitfaden zum sicheren Umgang mit Vinylacetat ersetzt alle vorherigen Ausgaben.

Dieser Leitfaden soll Schulungsmaterialien, Sicherheitsdatenblätter (SDS) und Gefahrzettel für Mitarbeiter, die Vinylacetat handhaben, transportieren, verarbeiten oder in anderer Weise damit in Kontakt kommen, sowie für Sicherheitsfachleute, Ingenieure und Mediziner, die für die Umsetzung sicherer Handhabungspraktiken verantwortlich sind, ergänzen. Es müssen auch zahlreiche nationale, regionale und lokale Bestimmungen befolgt werden. Alle diese Dokumente sollten vor der Handhabung von Vinylacetat hinzugezogen werden.

Hinsichtlich des Inhalts dieses Dokumentes wird keine ausdrückliche oder implizierte Haftung bzw. Garantie übernommen. Weder der VAC noch seine Mitglieder übernehmen rechtliche Verpflichtungen. Der Leitfaden stellt keine Anweisungen bezüglich der rechtlichen Anforderungen oder Rechtsmittel dar. Obwohl der VAC glaubt, dass die in diesem Leitfaden enthaltenen Informationen aktuell und richtig sind, SOLLTEN SIE FÜR AKTUELLE EMPFEHLUNGEN IMMER DAS SICHERHEITSDATENBLATT IHRES LIEFERANTEN, GEFAHRZETTEL UND ANDERE ANWEISUNGEN FÜR DIE SICHERE HANDHABUNG HINZUZIEHEN. Personen, die mit Vinylacetat arbeiten, sind für die Berücksichtigung von Eigentumsrechten und die Einhaltung aller bestehenden Gesetze verantwortlich. Wenden Sie sich bei Fragen bezüglich der Einhaltung aller lokalen, regionalen, nationalen und internationalen Gesetze und Bestimmungen an Ihren Rechtsberater und/oder die entsprechende Behörde.

Vinyl Acetate Council
1250 Connecticut Avenue, NW, Suite 850
Washington, DC 20036, USA
+202.539.4100
info@vinylacetate.org

BEITRAGENDE ORGANISATIONEN

Der Leitfaden zum sicheren Umgang mit Vinylacetat (Vinyl Acetate Safe Handling Guide) wurde vom Vinyl Acetate Council, einem gemeinnützigen Verein nordamerikanischer Hersteller, Weiterverarbeiter und Verwender von Vinylacetat entwickelt. Die aktuellen Mitglieder des Vinyl Acetate Council, die Vinylacetat in Nordamerika herstellen, sind nachfolgend aufgeführt. Für weitere Informationen oder Erläuterungen zu dem Inhalt dieses Leitfadens wenden Sie sich bitte an Ihren Hersteller.



Celanese Corporation
Transportnotfälle: +800-424-9300
Produktinformationen: +800-835-5235
www.celanese.com
www.chemvip.com/index/products_index/all_products/all_products_acetyls/product-vinyl-acetate.htm



The Dow Chemical Company
Nordamerika: +800-447-4369
Europa: +800-3694-6367
Asien-Pazifik (außer China): +800-7776-7776
China: +800-600-0015
Andere Regionen weltweit: +989-832-1560
www.dow.com
www.dow.com/vam



Kuraray America, Inc.
+1-800-423-9762
info@kurarayamerica.com
Notfallnummern – CHEMTREC:
+1-800-424-9300 innerhalb USA
+1-703-527-3887 außerhalb USA
<http://www.kuraray.us.com/>



LyondellBasell Acetyls, LLC
Kontaktnummer: +713-209-7000
24-Stunden-Notfallnummer: +800-245-4532
www.lyondellbasell.com

ÜBERSICHT ÜBER DEN LEITFADEN

Vor der Verwendung oder Handhabung von Vinylacetat sollten Sie sich das Sicherheitsdatenblatt (SDS) und alle anderen von Ihrem Lieferanten bereitgestellten Informationsmaterialien durchlesen. Dieser Leitfaden ist zur Benutzung in Verbindung mit den vom Hersteller gelieferten Informationen vorgesehen.

Abschnitt 1. Eigenschaften von Vinylacetat

Der Abschnitt 1 dieses Leitfadens gibt einen Überblick über die Eigenschaften von Vinylacetat einschließlich der Gefahren, die von ihm ausgehen:

- leicht entzündlich
- Dämpfe können sich explosionsartig entzünden
- kann durch Kontaminierung, bei verbrauchtem Polymerisationsinhibitor, Einwirkung von Wärme, Strahlung, Oxidationsmitteln oder starken Säuren oder Basen spontan polymerisieren; dies kann zur Erzeugung von Wärme, schnellem Verdampfen von Vinylacetat und möglicherweise zum Bersten oder zur Explosion des Behälters führen
- kann Haut, Augen und Atemwege reizen
- ist beim Einatmen gesundheitsschädlich; und
- mögliche krebserregende Wirkung: Lebenslanges Einatmen und orale Expositionen gegenüber hohen Konzentrationen haben bei Labortieren Nasenkrebs sowie Krebs im oberen Verdauungstrakt (Kontaktstelle) hervorgerufen. Tumore können auftreten, wenn die Exposition eine Schwellenkonzentration übersteigt und die Abwehrmechanismen des Gewebes überfordert.

Abschnitt 2. Sicherheit am Arbeitsplatz, persönliche Schutzausrüstung und Erste Hilfe

Abschnitt 2 befasst sich mit Aspekten der Schulung und Sicherheit am Arbeitsplatz einschließlich geeigneter persönlicher Schutzausrüstung (PPE) gegen Vinylacetat und Erste-Hilfe-Maßnahmen.

Die erforderliche Schutzausrüstung für den Umgang mit Vinylacetat hängt von den möglichen Bedingungen der Exposition und den Tätigkeiten ab. Die richtige Verwendung der persönlichen Schutzausrüstung erfordert eine entsprechende Schulung. Kleidungsstücke, die mit Vinylacetat kontaminiert wurden, müssen unverzüglich ausgezogen und von einem qualifizierten betriebseigenen oder einem seriösen Industriereinigungsdienst dekontaminiert oder sachgemäß entsorgt werden. Kontaminierte Gegenstände aus Leder wie Schuhe, Kleidung, Gürtel oder Armbänder müssen sachgemäß entsorgt werden, da Leder nicht völlig dekontaminiert werden kann.

Erste Hilfe

Bei Einatmen betroffene Person an die frische Luft bringen. Bei Atemschwierigkeiten Sauerstoff verabreichen. Bei Atemstillstand künstlich beatmen, dann Sauerstoff nach Bedarf verabreichen. Unverzüglich medizinisches Rettungspersonal bzw. Arzt verständigen. Eine Reizung des Atemtraktes, Bronchitis, Pneumonitis oder spätere Bildung von Lungenödem ist möglich.

Bei Hautkontakt müssen kontaminierte Kleidung und Schuhe unverzüglich ausgezogen werden. Betroffene Hautpartien mindestens 15 Minuten lang mit Wasser und Seife (sofern verfügbar) waschen. Falls Reizungen und Schmerzen nach gründlichem Waschen fortbestehen, medizinisches Rettungspersonal bzw. Arzt verständigen.

Bei Augenkontakt Kontaktlinsen entfernen (falls benutzt). Augen unverzüglich mit viel Wasser von Raumtemperatur mindestens 15 Minuten lang ausspülen. Unverzüglich medizinisches Rettungspersonal bzw. Arzt verständigen.

Nach dem Verschlucken Wasser zum Verdünnen trinken. Kein Erbrechen herbeiführen, um Einsaugen in die Lunge zu verhindern. Unverzüglich medizinisches Rettungspersonal bzw. Arzt verständigen.

Bei Verbrennungen unverzüglich betroffene Hautpartien möglichst lange mit kaltem Wasser kühlen. An der Haut haftende Kleidung nicht entfernen. Betroffene Person warm halten und ruhigstellen. Unverzüglich medizinisches Rettungspersonal bzw. Arzt verständigen.

Abschnitt 3. Lagerung, Transport und Handhabung von Vinylacetat

Abschnitt 3 behandelt die sichere Lagerung, Handhabung und den sicheren Transport von Großmengen an Vinylacetat, einschließlich Lagertankbedingungen wie der Temperatur und Überwachung des Inhibitorgehaltes, sowie Be- und Entladevorgänge.

Eine Kontaminierung von Vinylacetat durch andere Chemikalien, insbesondere Oxidationsmittel oder starke Säuren oder Basen, kann zu spontaner Polymerisation und Bränden führen. Vinylacetat muss von Wärmequellen, Funken und Flammen ferngehalten werden. Längere oder intensive Einwirkung von Wärme, Sonnenlicht, ultraviolettem Licht oder Röntgenstrahlung kann ebenfalls zu spontaner Polymerisation führen.

Abschnitt 4. Gefahrenanalyse und Notfallplanung für die Handhabung von Vinylacetat

In Abschnitt 4 werden Erwägungen hinsichtlich der Gefahrenanalyse und Notfallplanung einschließlich Verfahrenssicherheitsmanagement (PSM) und Risikomanagementplänen (RMP) angestellt.

Abschnitt 5. Notfallmanagement

Abschnitt 5 liefert Informationen über das Notfallmanagement in Situationen wie Verschüttungen, Bekämpfung von Bränden und unkontrollierter Polymerisation sowie der Meldung von Freisetzungen.

Im Fall einer Verschüttung müssen Zündquellen beseitigt werden. Nur entsprechend geschulte und ausgerüstete Notfallhelfer dürfen sich im Bereich der Verschüttung aufhalten; ungeschützte Personen müssen aus dem Bereich entfernt werden. Bis die Reinigung abgeschlossen ist, muss der Bereich sorgfältig gelüftet werden.

Im Brandfall CO₂ oder Trockenlöschmittel für kleine Brände einsetzen (z. B. Brände, die unter Verwendung eines tragbaren Feuerlöschers gelöscht werden können). Für große Brände filmbildenden wässrigen Alkoholschaum verwenden. Wassernebel können zum vollständigen Löschen von Vinylacetatbränden nicht ausreichend sein; sie können jedoch eingesetzt werden, um in der Nähe des Brandes befindliche Strukturen und Behälter zu

kühlen. Keinen Vollstrahl anwenden, da Vinylacetat auf Wasser schwimmt und der Strahl den Brand ausbreiten kann. Wenn die Gefahr einer Exposition gegenüber Rauch, Dämpfen oder Verbrennungsprodukten besteht, müssen eine vollständige persönliche Schutzausrüstung und umgebungsluftunabhängige Atemschutzausrüstung mit Vollmaske, betrieben im Lungenautomatik- oder einem anderen Überdruckmodus, getragen werden.

Literaturhinweise

Anhänge

- Anhang I: Informationen zur Benutzung bei dem Entwurf von Einrichtungen und Verfahren zur Handhabung und Lagerung von Vinylacetat
- Anhang II: Liste der Akronyme und Abkürzungen
- Anhang III: Tabelle mit den allgemeinen Eigenschaften von Vinylacetat
- Anhang IV: Empfohlener Leitfaden (Guide 129) zu Vinylacetat aus 2016 Emergency Response Guidebook (ERG), ausgearbeitet von US DOT, Transport Canada und dem mexikanischen Sekretariat für Transport und Kommunikation. Leser sollten auf der ERG-Webseite nachschauen, ob eine neuere Version erhältlich ist.
- Anhang V: Mehrere Beispiele für Verfahren zur Verwendung von Flüssigkeitschromatographie, um den Gehalt an Hydrochinon im Vinylacetatmonomer zu bestimmen. Flüssigkeitschromatographische Verfahren (LC) empfehlen sich zur Analyse von VAM, dessen Haltbarkeitsdauer abgelaufen ist oder bei dem das Vorhandensein von löslichem Polymer vermutet wird.

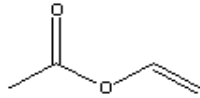
1. EIGENSCHAFTEN VON VINYLACETAT

Monomeres Vinylacetat ist eine farblose, entzündliche, reaktionsfähige und in Wasser teilweise lösliche Flüssigkeit. In kleinen Mengen weist es einen süßen, fruchtigen Geruch auf, der bei größeren Mengen jedoch scharf und reizend werden kann. Es wird gewöhnlich in eindeutig gekennzeichneten Großbehältern gelagert und transportiert.

Vinylacetat ist ein chemischer Grundbaustein zur Herstellung einer breiten Vielfalt von Polymeren und Copolymeren, die in vielen kommerziellen und industriellen Produkten Anwendung finden. Eine direkte Anwendung durch private Endverbraucher findet Vinylacetat nicht.

Chemischer Name:	Vinylacetat
Gebräuchlicher Name:	Vinylacetat
Synonyme:	Essigsäurevinylester Essigsäureethenylester Vinylacetat-Monomer (VAM) Ethenylacetat 1-Acetoxyethylen; Ethenylethanoat
CAS-Name:	Ethenyl Ester Acetic Acid
CAS-Nr.:	108-05-4
Chemische Formel:	$\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$

Chemische Struktur:



1.1. Gefährliche Eigenschaften

1.1.1. Entzündlichkeit

Vinylacetat hat einen Flammpunkt unter 37 °C und gilt damit als „leicht entzündliche Flüssigkeit“. Wenn es sich bei Raumtemperatur mit Luft mischt, kann Vinylacetat entzündliche Gemische bilden. Seine Dämpfe sind schwerer als Luft und können lange Strecken bis zu einer Zündquelle, wie z.B. einer Flamme oder einem elektrischen Funken, zurücklegen und dann zurückschlagen (Informationen zur Einstufung der Entzündlichkeit siehe Abschnitt 1.2.2).

1.1.2. Reaktionsfähigkeit

Monomeres Vinylacetat ist ein reaktionsfähiges Molekül und kann unkontrollierbar polymerisieren, wenn es nicht inhibiert ist oder keine Vorsichtsmaßnahmen für eine sachgemäße Handhabung und Lagerung getroffen wurden. Vinylacetat wird für den Versand üblicherweise mit einem Polymerisationsinhibitor, im Allgemeinen Hydrochinon, versetzt. Bei sachgemäßer Inhibierung ist Vinylacetat unter den empfohlenen Lagerungsbedingungen stabil. Längere oder intensive Einwirkung von Wärme, Sonnenlicht, ultraviolettem Licht oder Röntgenstrahlung kann zur Polymerisation führen. Eine spontane Polymerisation kann auch durch Einwirkung von Aminen, starken Säuren, Alkalien, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Oxidationsmitteln (z. B. Peroxiden, Hydroperoxiden, Wasserstoffperoxid) oder Polymerisationsinitiatoren

ausgelöst werden. Durch die Wärme und den Druck, die bei dieser Polymerisation erzeugt werden, kann es durch Bersten ungenügend entlüfteter Behälter zum Austreten von Flüssigkeit, Bildung von Dämpfen und möglicherweise Bränden kommen.

Informationen über Lagerungsbedingungen und Inhibitorgehalte von Vinylacetat siehe Abschnitt 3.

Vinylacetat wird von Wasser hydrolysiert. Diese Reaktion ist in der Regel nicht heftig und wird daher nicht als gefährliche Reaktion angesehen. Während Vinylacetat aufgrund seiner Fähigkeit zur Polymerisation und Reaktion mit anderen Chemikalien von der National Fire Protection Association (NFPA) in die Instabilitätsklasse 2 eingestuft wird (gelber Teil der NFPA-Raute, siehe Abschnitt 1.2.2), treffen diese Einstufung und die betreffenden Warnhinweise auf das Gemisch von Vinylacetat und Wasser nicht zu.

1.1.3. Auswirkungen auf die Gesundheit

Wie bei allen chemischen Substanzen hängen die mit der Exposition gegenüber Vinylacetat verbundenen gesundheitlichen Auswirkungen von dem Ausmaß und der Dauer der Exposition ab. Vinylacetat wirkt irritierend auf den oberen Atemtrakt, die Haut und die Augen; daher sollte der Kontakt mit Dämpfen und Flüssigkeiten vermieden werden. Die Wahrnehmungsschwelle für den Geruch ist mit etwa 0,5 ppm angegeben worden. Bei Kontakt von Vinylacetat mit den Augen kann es zu Reizung, Rötung und Schwellung kommen. Für Vinylacetatdämpfe ist angegeben worden, dass sie in einer Konzentration von 21 ppm zu nicht tolerierter Reizung der Augen führen, jedoch nicht bei etwa 5-10 ppm. Vinylacetat wird nicht als hautsensibilisierend angesehen.

Studien an Labortieren haben gezeigt, dass Vinylacetat auf allen Expositionswegen geringe akute Toxizität aufweist: Für Ratten wird der orale LD50-Wert auf 2.500 bis 3.500 mg/kg geschätzt, der LC50-Wert bei vierstündiger Inhalation beträgt 14 bis 15 mg/l, und der dermale LD50-Wert bei Kaninchen ist größer als 5.000 mg/kg. Unterhalb der tödlichen Konzentration kann einmalige oder wiederholte Exposition gegenüber Vinylacetat eine Reizung oder Verletzung des Gewebes des oberen Atemtraktes bewirken. In Studien mit Wiederholungsdosen betragen die Expositionskonzentrationen, bei denen und unterhalb deren keine erkennbaren schädlichen Wirkungen auftraten, bei Mäusen und Ratten 50 ppm.

Die Exposition gegenüber Vinylacetat zeigte in einer Trinkwasserstudie über zwei Generationen oder an trächtigen Ratten keine selektive Reproduktions- oder Entwicklungstoxizität. Es zeigten sich keine Wirkungen bei 1.000 ppm in Trinkwasser und 200 ppm in Luft.

Lebenslange Trinkwasser- oder Inhalationsexposition gegenüber Vinylacetat zeigte an Labortieren krebserregende Wirkungen. Tumore wurden an Geweben festgestellt, die direkten Kontakt mit Vinylacetat hatten (d. h. Nase und oberer Atemtrakt bei Inhalation bzw. Mund, Speiseröhre und Magen bei Verschlucken). Es wird angenommen, dass ein Tumormechanismus existiert, bei dem ein Schlüsselereignis ab einer bestimmten Schwelle die enzymatische Umwandlung von Vinylacetat durch Carboxylesterasen des Gewebes zu Acetaldehyd und Essigsäure bewirkt. Acetaldehyd ist in der Umwelt allgegenwärtig und im Körper in geringem Maße als Nebenprodukt eines Lebensmittelmetabolismus vorhanden. Wenn die Exposition gegenüber Vinylacetat eine Schwelle übersteigt, kann sich Acetaldehyd anreichern. Acetaldehyd ist auch erbgutverändernd, und es wird angenommen, dass es die mit Vinylacetat im Zusammenhang stehende Genotoxizität vermittelt. Jedoch deutet die Beweislage darauf

hin, dass die krebserregende Wirkung wahrscheinlich nicht auftritt, wenn die Konzentrationen von Vinylacetat (und Acetaldehyd) unter einem praktischen Schwellenwert liegen (EU 2008a; Kanada 2009). Die Arbeitsplatzgrenzwerte (siehe Abschnitt 2.1.1 Arbeitsplatzgrenzwerte) liegen unter dem Schwellenwert für Tumore in Labortieren (EU 2008b). Daher werden die bei Exposition gegenüber hohen Konzentrationen beobachteten Tumore als irrelevant für Personen unter normalen Anwendungsbedingungen angesehen.

Die International Agency for Research on Cancer (IARC) hat Vinylacetat als krebserregenden Stoff der Gruppe 2B eingestuft, was gemäß der Einstufung der IARC von Acetaldehyd „beim Menschen möglicherweise krebserregend“ bedeutet. Diese Einstufung ist seit 1995 nicht neu bewertet worden.

1.1.4. Auswirkungen auf die Umwelt

Wenn Vinylacetat in die Umwelt entlassen wird, wird es sich in dem Umweltmedium, in das es abgegeben wird, verteilen.

Wenn es in die Luft freigesetzt wird, wird es gewöhnlich in der Luft bleiben, wo es auf photochemischem Weg rasch abgebaut wird. Die Halbwertszeit von Vinylacetat in der Atmosphäre ist zu 0,6 Tagen berechnet worden. Im Anschluss an die Abgabe an den Erdboden oder an Wasser kann eine gewisse Verflüchtigung erfolgen.

Wenn Vinylacetat an Wasser abgegeben wird, tritt es auch vorwiegend in das Wasser ein, wo es dann hydrolysiert wird. Die Hydrolyse-Halbwertszeit von Vinylacetat wird bei einem pH-Wert von 7 und 25 °C mit etwa 7 Tagen geschätzt. Hydrolyseprodukte von Vinylacetat sind Essigsäure und Acetaldehyd. Im Allgemeinen wird die Hydrolyse unter basischen Bedingungen verstärkt. Es wird nicht davon ausgegangen, dass Vinylacetat von Sedimenten oder dem Erdboden in hohem Maße absorbiert wird.

Vinylacetat wird durch anaerobe oder aerobe Mechanismen leicht abgebaut. Auch unterliegt Vinylacetat im Erdboden und in Sedimenten der biotischen und abiotischen Hydrolyse. Mikroorganismen aus Schlamm, dem Erdboden und Wasseraufbereitungsanlagen können Vinylacetat als Kohlenstoffquelle verwerten, so dass es biologisch leicht abbaubar ist. Unter aeroben Bedingungen ist die Umwandlungsgeschwindigkeit höher. Der anaerobe und aerobe biologische Abbau von Vinylacetat führen über Acetaldehyd letztendlich zu Essigsäure. Für eine aerobe Umwandlung wurde mit einem Bakterienisolat eine Halbwertszeit von 12 Stunden ermittelt, wohingegen für die nichtenzymatische Hydrolyse von Vinylacetat in einem sterilen Medium eine Halbwertszeit von 60 Stunden ermittelt wurde.

Vinylacetat wird als mäßig toxisch für Wasserorganismen angesehen. Die Werte für die akute Toxizität (EC_{50}) liegen für *Daphnia magna* im Bereich von 12,6 mg/l (48 Stunden) bis 24 mg/l (24 Stunden). Bei Algen betrug die akute aquatische Toxizität auf Grundlage der Wachstumsrate (ErC_{50}) 12,7 mg/l (72 Stunden) für *Pseudokirchneriella subcapitata*. Die akute Toxizität (LC_{50}) bei Fischen lag im Bereich von 18 bis 44 mg/l (96 Stunden) für die folgenden Spezies: *Carassius auratus*, *Lepomis macrochirus* und *Pimephales promelas*. Bei weiteren Prüfungen an zusätzlichen Fischarten mit variablem Zeitrahmen (24 bis 96 Stunden) wurden LC_{50} -Werte von 14 bis 18 mg/l ermittelt. Die chronische Toxizität ist für Süßwasserfische (*Pimephales promelas* – Fettköpfige Elritze)

im Anschluss an eine 34-tägige Exposition mit einer Konzentration ohne beobachtete Wirkung (NOEC) von 0,16 mg/l bewertet worden.

Aufgrund der leichten biologischen Abbaubarkeit von Vinylacetat und der geringen akuten Toxizität für Wasserlebewesen wird es nicht als bedeutendes Umwelt- oder ökotoxisches Risiko angesehen (EU 2008a, Kanada 2009).

Eine Bioakkumulation, d. h. die Zunahme der Konzentration einer Chemikalie in einem Organismus gegenüber der Konzentration in der Umgebung unter stationären Bedingungen, von Vinylacetat ist unwahrscheinlich. In der Europäischen Union (EU) und Kanada ist Vinylacetat nicht als umweltschädigend oder in der Umwelt schwer abbaubar, bioakkumulativ oder toxisch (PBT) eingestuft worden (EU 2008a, Kanada 2009).

1.2. Gefahrenkommunikation

1.2.1. Allgemeines

Damit sich Arbeiter, Notfallhelfer und die Öffentlichkeit der von Chemikalien ausgehenden potenziellen Gefahren bewusst werden, gibt es weltweit Verordnungen zur Gefahrenkommunikation. In den USA unterliegen Chemikalien der Kennzeichnungspflicht gemäß der Gefahrstoffverordnung Occupational Safety & Health Administration (OSHA) Hazard Communication Standard (Code of Federal Regulations (CFR) 29 CFR 1910.1200); das Department of Transportation (DOT) schreibt die Kennzeichnung und Bezettelung beim Versand (DOT, 49 CFR 172.400) vor. Vergleichbare Gesetze gibt es in Kanada (Workplace Hazardous Materials Information System (WHMIS)) und der Europäischen Union (Regulation on Classification, Labeling and Packaging (CLP) of Substances and Mixtures, EC 1272/2008).

Das global harmonisierte System der Klassifizierung und Kennzeichnung von Chemikalien (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, GHS) (gegenwärtig in seiner 6. Auflage, UN 2015) wurde entwickelt, um weltweit eine gemeinsame Grundlage für die Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien zu schaffen. Das GHS wurde in den USA, Kanada und anderen Ländern eingeführt. In der Europäischen Union ist das GHS durch die Verordnung EC 1272/2008 (siehe oben) eingeführt. Die USA haben das GHS auch in die Standards der Gefahrenkommunikation (OSHA, 2012) einbezogen. Bitten Sie Ihren Lieferanten um Informationen über sachgemäße Kennzeichnung.

1.2.2. Einstufung in Gefahrenklassen

Programme zur Gefahrenkommunikation fordern, dass die von einem Stoff ausgehenden Gefahren eingestuft und spezifische Gefahrensymbole oder Sicherheitssätze verwendet werden. Unten finden Sie einige Informationen über die Einstufung von Vinylacetat in Gefahrenklassen für verschiedene Regionen; vollständige Informationen finden Sie in Ihrem Sicherheitsdatenblatt (SDS). Die folgende Tabelle stellt die allgemein akzeptierten Einstufungen gemäß dem global harmonisierten System (GHS, 6. Auflage, UN 2015) dar.

Einstufung	Kategorie	Risikosatz	Definition
Entzündliche Flüssigkeit	2	H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar
Akute Toxizität	4	H332	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
STOT, einmalige Exposition	3	H335	Kann die Atemwege reizen
Krebserregend	2	H351	Kann vermutlich Krebs erzeugen
Chronische aquatische Toxizität	3	H412	Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung

Einstufung in Gefahrenklassen in den USA

Verschiedene US-Bestimmungen (bundesstaatlich und national) und -Programme gehen auf Vinylacetat ein und behandeln seine toxischen, chemischen und Feuergefahren. Unten finden Sie einige der üblichen Einstufungen von Vinylacetat in Gefahrenklassen.

Abschnitt 311 und 312 des Emergency Planning and Community Right-to-Know Act:

Akut: ja
 Chronisch: ja
 Feuer: ja
 Reaktionsfähigkeit: ja
 Druck: nein

Vinylacetat ist aufgeführt in:

- EPCRA Section 313, the Toxics Release Inventory (TRI)
- Clean Air Act Section 112(r)
- Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA) Hazardous Substance
- EPCRA Section 302 Extremely Hazardous Substances (EHS)

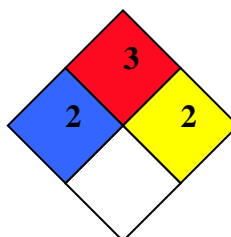
Die American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) hat Vinylacetat eingestuft als ein „A3“-Karzinogen - im Tierversuch krebserregender Stoff mit unbekannter Relevanz für den Menschen.

Die US-DOT-Bestimmungen fordern, dass Behältnisse von Vinylacetat mit einem Gefahrzettel in Form einer Raute mit rotem Hintergrund gekennzeichnet werden, die das Flammensymbol und den Wortlaut „Flammable Liquid“ und die Zahl „3“ trägt, was seine Ausweisung als eine entzündliche Flüssigkeit bedeutet (49 CFR 172.419(a)).



Der Gefahrzettel sowie die Einstufung von Vinylacetat durch die National Fire Protection Association (NFPA) hinsichtlich Gefahr, Reaktionsfähigkeit und Entzündlichkeit sind unten dargestellt:

Entzündlich!



- **Achtung** Entzündliche Flüssigkeit, Flammpunkt unter 100 °F (37,8 °C)
- **Achtung** Kann bei Einatmen oder Aufnahme schädigend sein
- **Achtung** Heftige chemische Veränderung bei hohen Temperaturen und Drücken

Informationen über die spezifischen Gefahren von Vinylacetat finden Sie in Abschnitt 1.1 - Gefährliche Eigenschaften.

Einstufung in Gefahrenklassen in der EU

Zusätzlich zu den oben wiedergegebenen Einstufungen gemäß GHS/CLP gelten die folgenden EU-Sicherheitshinweise für VAM.

Europäische Sicherheitshinweise

P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
P202	Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.
P210	Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen.
P235	Kühl halten.
P240	Behälter und zu befüllende Anlage erden.
P241	Explosionssgeschützte [elektrische .../Lüftungs-.../Beleuchtungs-.../ ...] Geräte verwenden.
P242	Funkenarmes Werkzeug verwenden.
P243	Maßnahmen gegen elektrostatische Entladungen treffen.
P261	Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.
P271	Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P280	Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
P303+P361+P353	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen].
P304+P340	BEI EINATMEN: Die betroffene Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.
P308+P313	Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen.
P312	Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM / Arzt / ... anrufen.
P370+P378	Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.
P403+P233	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten.
P405	Unter Verschluss aufbewahren.
P501	Inhalt / Behälter ... zuführen.

1.2.3. Sicherheitsdatenblätter

Sicherheitsdatenblätter (SDS) bieten detaillierte Informationen über die Gefahren und Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit gefährlichen Chemikalien. SDS werden vom Lieferanten bereitgestellt; bitten Sie ihren Lieferanten um das aktuelle SDS.

2. SICHERHEIT AM ARBEITSPLATZ, PERSÖNLICHE SCHUTZAUSRÜSTUNG UND ERSTE HILFE

Jeder, der mit Vinylacetat oder in dessen Nähe arbeitet, muss sich der gefährlichen Eigenschaften bewusst und über die sichere Handhabung sowie Notfallmaßnahmen informiert sein.

An jedem Arbeitsplatz, an dem mit Vinylacetat gearbeitet wird, sollte ein Notfallplan vorhanden sein, bevor die Chemikalie angeliefert wird. Alle Mitarbeiter, die für die Handhabung von Vinylacetat verantwortlich sind, müssen hinsichtlich der Bestimmungen zu Lagerung und Handhabung umfassend geschult sein. Dazu gehören auch alle anzuwendenden Regelungen zur Sicherheit und Gesundheit am Arbeitsplatz und zum Schutz der Umwelt. Die Schulungen müssen gemäß lokalen, regionalen und/oder nationalen gesetzlichen Regelungen und von Personen durchgeführt werden, die in diesen Bereichen unterrichtet und erfahren sind.

Mitarbeiter, die mit Handhabung, Lagerung oder Transport von Vinylacetat befasst sind, müssen mit den Rufnummern oder sonstigen Notfallkontakten vertraut sein, damit sie im Falle von Zwischenfällen mit Vinylacetat umgehend Hilfe anfordern können. Außerdem müssen sie befugt sein, Notfallkräfte anzufordern. Mitarbeiter und deren Vorgesetzte müssen zudem mit den Bestimmungen hinsichtlich der Meldung von Unfällen und unbeabsichtigten Freisetzungen an die lokalen, bundesstaatlichen und nationalen Behörden vertraut sein. (Ein Überblick über diese Anforderungen ist in Abschnitt 4 gegeben.)

2.1. Betriebshygiene

Vinylacetat reizt Augen, Haut und Atemwege. Die Mitarbeiter müssen aufgefordert werden, den Kontakt von Vinylacetat mit Haut und Augen sowie das Einatmen seiner Dämpfe zu vermeiden.

In Bereichen, in denen mit Vinylacetat gearbeitet wird, müssen Notduschen und Augenduschen vorhanden sein. Die Mitarbeiter müssen wissen, dass mit Vinylacetat in Berührung gekommene Haut unverzüglich mit viel Wasser gewaschen werden muss. Kontaminiertes Schuhwerk und Kleidung müssen sofort ausgezogen werden.

2.1.1. Arbeitsplatzgrenzwerte

Vinylacetat muss in gut gelüfteten Bereichen oder in vollkommen geschlossenen Systemen gehandhabt werden. Wenn eine Exposition gegenüber Dämpfen oder Nebeln über der festgelegten Expositionsgrenze erfolgen kann, muss geeigneter Atemschutz getragen werden. Die Mitarbeiter müssen mit dem Ort und der Handhabung der Atemschutzausrüstung vertraut sein und angewiesen werden, jeglichen Zwischenfall, der zu einer Exposition gegenüber Vinylacetat über den zulässigen Expositionsgrenzen führen könnte, unverzüglich zu melden.

Das National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), die American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), die kanadischen Provinzen, das EU SCOEL und andere Regulierungsbehörden haben Expositionsgrenzen für Vinylacetat empfohlen. Bitte ziehen Sie das Sicherheitsdatenblatt ihres Lieferanten zu Rat, auf dem die anzuwendenden Arbeitsplatzgrenzwerte für Vinylacetat für Ihr Gebiet angegeben sind.

Tabelle 2.1: Arbeitsplatzgrenzwerte für Vinylacetat

Organisation/Behörde	Grenzwert
NIOSH	15 Min., oberste Grenze 4 ppm (15 mg/m ³)
ACGIH	8 Stunden, Schwellengrenzwert (TLV), zeitlich gewichteter Mittelwert (TWA) 10 ppm (35 mg/m ³)
	15 Min., Grenzwert bei kurzfristiger Exposition (STEL) 15 ppm (53 mg/m ³)
Kanada (Alberta, British Columbia, Ontario)	8 Stunden, zeitlich gewichteter Mittelwert (TWA) 10 ppm (35 mg/m ³)
	15 Min., Grenzwert bei kurzfristiger Exposition (STEL) 15 ppm (53mg/m ³)
Mexiko	8 Stunden, zeitlich gewichteter Mittelwert (TWA) 10 ppm (30 mg/m ³)
	15 Min., Grenzwert bei kurzfristiger Exposition (STEL) 20 ppm (60 mg/m ³)
EU SCOEL	Vorgeschlagener Grenzwert von 5 ppm (17,6 mg/m ³); Grenzwert bei kurzfristiger Exposition (STEL) von 15 Minuten 10 ppm (35,2 mg/m ³)
China	8 Stunden, zeitlich gewichteter Mittelwert (TWA) 10 mg/m ³
	15 Min., Grenzwert bei kurzfristiger Exposition (STEL) 15 mg/m ³

2.2. Persönliche Schutzausrüstung

2.2.1. Verfügbarkeit und Verwendung von Schutzausrüstung

Für jede Arbeitstätigkeit muss eine Gefahrenanalyse durchgeführt werden, um zu ermitteln, welche spezielle persönliche Schutzausrüstung von Mitarbeitern zu tragen ist, die mit Vinylacetat arbeiten.

Die persönliche Schutzausrüstung ist kein geeigneter Ersatz für sichere Arbeitsbedingungen wie technische Kontrolle und Erfüllung der Sicherheitsmaßnahmen. In einigen Fällen ist die persönliche Schutzausrüstung jedoch das einzige praktische Hilfsmittel zum Schutz des Mitarbeiters, insbesondere in Notfallsituationen. Die richtige Verwendung der persönlichen Schutzausrüstung erfordert die entsprechende Schulung der Mitarbeiter. Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen persönlichen Schutzausrüstungen sollten verwendungsfähig bereitgestellt sein, wenn die Möglichkeit einer Exposition gegenüber Vinylacetat besteht.

Für Routinetätigkeiten, bei denen die Exposition gegenüber Dämpfen unter den festgelegten Grenzwerten liegt, besteht die persönliche Schutzausrüstung typischerweise aus:

- feuerbeständiger Kleidung, Schutzbrille, Schutzhelm und Sicherheitsschuhen; und
- Handschuhen, die auch zur Handhabung von Schläuchen oder Fässern empfohlen werden.

Für Routinetätigkeiten mit möglicher geringer Exposition gegenüber Flüssigkeit (durch Spritzer, Tropfen oder kleinere Verschüttungen) und dort, wo die Exposition gegenüber

Dämpfen unter den festgelegten Expositionsgrenzwerten liegt, besteht eine persönliche Schutzausrüstung typischerweise aus:

- wie oben, jedoch müssen undurchlässige Handschuhe, Kleidung, Stiefel und ein Gesichtsschutz getragen werden; und
- in Verarbeitungsbereichen Schutzkleidung aus chemikalien- und feuerbeständigen Materialien; wenn beides erforderlich ist, muss die chemikalienbeständige Kleidung über der feuerbeständigen Kleidung getragen werden.

Für Routinetätigkeiten mit möglicher Exposition gegenüber Dämpfen von bis zu 40 ppm empfiehlt NIOSH:

- die Benutzung einer für organische Dämpfe zugelassenen Atemschutzvollmaske oder eines Atemschutzgerätes mit Luftzufuhr und mit Vollmaske, Schutzbrille und chemikalienbeständigen Handschuhen.

Für Verschüttungen, Notfälle und Aktivitäten mit der Möglichkeit wesentlicher oder unbekannter Exposition sind zu verwenden:

- Atemschutzgerät mit Luftzufuhrgerät sowie volle Schutzkleidung einschließlich eines chemikalien- und feuerbeständigen Ganzkörperanzugs, undurchlässiger Handschuhe und Stiefel und Augen-, Kopf- und Atemschutz.

Für große Verschüttungen, wobei unkontrollierte hohe Exposition gegenüber Vinylacetat-Dämpfen möglich ist, sind zu tragen:

- vollständiger Schutzanzug mit umgebungsluftunabhängigem Atemgerät mit Vollmaske, lungengesteuert oder in einem anderen Überdruckmodus betrieben, und undurchlässigen Handschuhen.

Permeationsprüfungen haben gezeigt, dass die in Tabelle 2.2 aufgeführten Materialien einen Schutz gegen das Eindringen von Vinylacetat bieten können. Andere Materialien oder Produkte von anderen Herstellern können zur Verwendung mit Vinylacetat geeignet sein, sofern dem Anwender dokumentierte Permeationstestergebnisse zur Verfügung stehen. Ziehen Sie das Sicherheitsdatenblatt des Herstellers zu Rate oder wenden Sie sich für weitere Informationen an ihren Lieferanten.

2.2.2. Atemschutz

Die jeweilige Atemschutzausrüstung (OSHA 29 CFR 1910.134/ANSI Z88.2-2015) muss von NIOSH zugelassen sein. Die Richtlinien für die Verwendung der jeweiligen persönlichen Schutzausrüstung müssen beachtet werden, einschließlich einer ärztlichen Beurteilung und Genehmigung sowie einer Eignungsprüfung und Schulung in der Verwendung und Pflege von Atemschutzausrüstungen.

Sehr hohe Expositionen gegenüber Vinylacetat können in Notfallsituationen, bei der Reinigung und bei Reparaturen von Ausrüstung, bei der Dekontaminierung von Bereichen nach einer Verschüttung oder bei Versagen von Rohrleitungen oder Ausrüstungsteilen, die Vinylacetat enthalten, auftreten. In solchen Situationen müssen die Mitarbeiter mit zugelassenen umgebungsluftunabhängigen Atemgeräten oder Atemgeräten mit Luftzufuhr mit Vollmaske und Vollschutzanzügen ausgerüstet werden.

NIOSH hat hinsichtlich des Atemschutzes die folgenden Abstufungen empfohlen:

- Situationen, in denen die potenzielle Exposition unbekannt ist oder bis zu 4.000 ppm betragen kann: Einsatz von umgebungsluftunabhängigen Atemschutzgeräten (SCBA), bei denen der Benutzer einen Sauerstoffvorrat in einem Zylinder mit sich führt, oder ein zugelassenes Atemschutzgerät mit Luftzufuhr. Das umgebungsluftunabhängige Atemschutzgerät muss eine Vollmaske umfassen und im lungengesteuerten oder einem anderen Überdruckmodus arbeiten. Atemschutzgeräte mit Luftzufuhr sind ebenfalls akzeptabel, vorausgesetzt, sie verfügen über eine Vollmaske und arbeiten im lungengesteuerten oder einem anderen Überdruckmodus.

Zur Flucht: umgebungsluftunabhängige Atemschutzgeräte mit Vollmaske oder Atemschutzgeräte, die für Fluchtzwecke zugelassen sind.

- Situationen, in denen die potenzielle Exposition bis zu 100 ppm betragen kann: Einsatz von Atemschutzgeräten mit Luftzufuhr und Vollmaske, entweder mit kontinuierlichem Luftstrom oder im Überdruckmodus, oder ein Atemschutzgebläse mit Luftreinigung und Filterpatrone für organische Dämpfe. Der Reinigungsfiler sollte eine Haltbarkeitsanzeige aufweisen oder nach Zeitplan ausgetauscht werden.
- Situationen, in denen die potenzielle Exposition bis zu 40 ppm betragen kann: Einsatz von Atemschutzgeräten mit Filter (nur niedrige Konzentrationen) für organische Dämpfe oder Atemschutzgerät mit Luftzufuhr mit Vollmaske und Filter für organische Dämpfe. Bitte beachten Sie, dass für Konzentrationen von 20 ppm und höher eine Reizung der Augen festgestellt worden ist. Der Reinigungsfiler sollte eine Haltbarkeitsanzeige aufweisen oder nach Zeitplan ausgetauscht werden. Atemschutzgeräte mit Luftzufuhr sind ebenfalls geeignet.

Umgebungsluftunabhängige Atemschutzgeräte bieten beträchtliche Bewegungsfreiheit und maximalen Schutz, wenn die Expositionskonzentrationen unbekannt sind. Die Dauer, während der das Gerät Schutz bietet, hängt von dem Luftvorrat und der Geschwindigkeit des Verbrauchs ab. Wenn Bewegungsfreiheit notwendig ist, sollten nur umgebungsluftunabhängige Atemschutzgeräte verwendet werden.

Atemschutzgeräte mit externer Luftzufuhr stellen Atemluft aus einer Gruppe von Druckluftzylindern oder anderen zuverlässigen Atemluftquellen zur Verfügung. Herkömmliche Verdichter oder Werkluftsysteme, die nicht speziell für Atemluft vorgesehen sind, könnten lungengängige Fremdstoffe einbringen und sollten nicht zur Atemluftversorgung verwendet werden.

Atemschutzgeräte mit Luftfiltern sind praktisch und bieten große Bewegungsfreiheit, jedoch nur begrenzten Schutz. Sie sollten nur dann benutzt werden, wenn bekannt ist, dass die Expositionskonzentrationen niedrig sind.

Die Einsatzempfehlungen des Herstellers sind jeweils zu befolgen.

2.2.3. Hand- und Hautschutz

Die Vermeidung des Kontaktes von Vinylacetat mit der Haut ist sehr wichtig. Die Verwendung von zweckmäßiger und richtig sitzender persönlicher Schutzausrüstung ist unerlässlich, um einen Hautkontakt zu vermeiden. Damit sie wirksamen Schutz bieten,

müssen die Materialien von Kleidung und Handschuhen vor dem Gebrauch im Hinblick auf ihre Eignung für den beabsichtigten Einsatz ausgewählt werden. Viele gebräuchliche Materialien für Kleidung und Handschuhe sind für Arbeitsplätze, an denen eine Exposition gegenüber Vinylacetat möglich ist, ungeeignet. Einige möglicherweise geeignete Materialien sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 2.2 Ergebnisse von Permeationsprüfungen an Schutzkleidungsmaterialien¹

Material	Übliche Verwendung	Ergebnisse²
Barricade [®]	Anzüge	> 8 Stunden
Teflon [®]	Anzüge	> 8 Stunden
Responder [®]	Anzüge	> 4 Stunden
North Butyl B161 (16 mil) (oder gleichwertig)	Handschuhe	5 Stunden
North Butyl B324R (32 mil) (oder gleichwertig)	Handschuhe	> 8 Stunden
Ansell Edmont Laminate (2,5 mil) (oder gleichwertig)	Handschuhe	6 Stunden
North Silver Shield [®] /4H [®] (2,7 mil) (oder gleichwertig)	Handschuhe	> 8 Stunden

Werden andere Chemikalien zusammen mit Vinylacetat verwendet, muss sich die Auswahl des Materials nach dem Schutz gegen **alle** vorliegenden Chemikalien richten. Diese Empfehlungen berücksichtigen nicht die physikalischen Anforderungen (z. B. Stich- oder Wärmebeständigkeit, Flexibilität) an die Schutzausrüstung. Alternative Materialien mit kürzeren Durchbruchzeiten (z. B. Neopren) können ebenfalls verwendet werden, vorausgesetzt, es liegen angemessene Eindringprüfdaten vor, die den Schutz für den vorgesehenen Einsatz belegen.

Kontaminierte Kleidung

Wenn Kleidungsstücke mit Vinylacetat kontaminiert werden, müssen sie entweder von einem Industriereinigungsdienst gereinigt werden, der Erfahrung mit Vinylacetat hat, oder sachgemäß entsorgt werden. Kontaminierte Kleidungsstücke aus Leder (z. B. Stiefel, Gürtel, Handschuhe) müssen sachgemäß entsorgt werden, da Leder nicht vollständig gereinigt werden kann. Andere kontaminierte Gegenstände (z. B. Armbänder und Gürtel, die nicht aus Leder sind) lassen sich sachgemäß dekontaminieren oder nicht; wenden Sie sich an einen Reinigungsfachmann mit entsprechender Erfahrung.

2.2.4. Fußschutz

Um Quetschungsverletzungen vorzubeugen, werden für die meisten Tätigkeiten Sicherheitsschuhe mit Stahlkappen gemäß OSHA 29 CFR 1910.136, ASTM F2412-05 und ASTM F2413-05 empfohlen. Zum Schutz vor Kontakt mit chemischen Substanzen sollten Schutzschuhe aus chemikalienbeständigem Material über Sicherheitsschuhen getragen werden.

Mit Vinylacetat kontaminiertes Schuhwerk, außer gegen Vinylacetat beständiges, sollte nicht wieder verwendet und sachgemäß entsorgt werden. Chemikalienbeständige und

¹ Die Prüfungen erfolgten gemäß American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard Test Method for Resistance of Protective Clothing Materials to Permeation by Liquids or Gases Under Conditions of Continuous Contact. ASTM F 739-99a. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.03.

² Die Ergebnisse sind als Dauer des Widerstandes gegen Durchbrechen nach kontinuierlichem Kontakt angegeben.

gegen elektrostatische Entladungen (ESD) geschützte Fußabdeckungen müssen vor erneuter Verwendung gründlich gereinigt werden.

2.2.5. Augenschutz

Als Mindestaugenschutz sollten Chemieschutzbrillen (OSHA 29 CFR 1910.133/ANSI/ASSE Z87.1-2010) getragen werden. Diese schützen jedoch kaum vor Gesichtsverletzungen. Seitliche Schutzschirme und/oder Spritzschutzbrillen bieten zusätzlichen Schutz. Beim Umgang mit Vinylacetat ist ein umfassender Schutz von Augen und Gesicht notwendig. Deshalb sollten Vollgesichtsschirme (Länge mind. 20 cm) mit Stirnschutz und Spritzschutzbrillen getragen werden. Wenn eine Exposition gegenüber Dämpfen oder Nebeln wahrscheinlich ist, kann die Verwendung einer Gesichtsvollmaske zusammen mit dem geeigneten Atemschutz einen Schutz der Augen bieten.

Wegen der Möglichkeit einer Augenreizung durch Vinylacetat sollte jeder Anwender von Vinylacetat geeignete Maßnahmen für Mitarbeiter festlegen, die Kontaktlinsen tragen.

2.2.6. Kopfschutz

Schutzhelme (OSHA 29 CFR 1910.135/ANSI/ISEA Z89.1-2014) werden zum Schutz vor fallenden Gegenständen empfohlen. Ein darüber hinausgehender Kopfschutz vor chemischen Substanzen ist unter Umständen notwendig, um die Mitarbeiter gegen Lecks und Chemikalienspritzer von oben zu schützen.

2.3. Erste Hilfe

Die folgenden Erste-Hilfe-Maßnahmen müssen im Falle des Verschluckens oder des Einatmens von Vinylacetat oder bei Kontakt mit Haut oder Augen unverzüglich eingeleitet werden. Betroffene müssen von medizinischem Rettungspersonal betreut werden. Dieses muss über Einzelheiten des Unfalls, der Exposition und der Symptome unterrichtet werden.

Allgemeine Informationen

- Kontaminierte, getränkte Kleidung unverzüglich ausziehen und sicher entsorgen.
- Um den eigenen Schutz kümmern.
- Dem Arzt das Sicherheitsdatenblatt zeigen.

Inhalation (Einatmen)

- Betroffene ruhigstellen.
- An die frische Luft bringen.
- Unverzüglich Arzt herbeirufen.

Hautkontakt

- Kontaminierte, getränkte Kleidung unverzüglich abwaschen und sicher entsorgen.
- Um den eigenen Schutz kümmern.
- Immer dem Arzt das Sicherheitsdatenblatt zeigen.

Augenkontakt

- Unverzüglich mit viel Wasser mindestens 15 Minuten lang ausspülen, auch unter den Augenlidern.
- Unverzüglich einen Arzt herbeirufen.

Verschlucken

- Mit viel Wasser spülen.
- Sofern Betroffene bei Bewusstsein sind, viel Wasser trinken.
- Bei Verschlucken kein Erbrechen hervorrufen - um medizinische Beratung nachsuchen.

Bedeutendste Symptome und Wirkungen, sowohl akut als auch verzögert

Hauptsächliche Symptome

- Dämpfe können Reizungen der Augen, der Atemwege und der Haut verursachen.
- Einatmen von hohen Dampfkonzentrationen kann ZNS-Depression und Narkose bewirken.

Besondere Gefährdungen

- Atemwegsstörungen

Unverzügliche medizinische Versorgung ist angezeigt und spezielle Behandlung ist erforderlich

Symptomatisch behandeln. Bei Reizung der Lunge Erstbehandlung mit Dexamethason-Aerosol (Spray). Bei Verschlucken Aktivkohle und salziges Abführmittel verabreichen. Bei Aufnahme großer Volumina Gastroskopie mit Absaugung anwenden.

3. LAGERUNG, TRANSPORT UND HANDHABUNG VON VINYLACETAT

Vinylacetat kann sicher gelagert, gehandhabt und transportiert werden, wenn seine Gefahren verstanden werden. Für sachgerechte Lagerung, Handhabung und Transport von Vinylacetat sind folgende Situationen grundsätzlich zu vermeiden:

- *Situationen wie Verbrauch des Inhibitors, übermäßige Wärme oder gegenseitige Kontamination, die zu spontaner oder unkontrollierter Polymerisation führen können.*
- *Situationen, die zu unkontrollierten Freisetzungen führen können (Verschüttungen, Überlaufen, außer Kontrolle geratene Polymerisation), welche potenzielle Brandrisiken darstellen.*

Vinylacetat kann spontan polymerisieren, wenn es keinen Inhibitor enthält oder dieser während längerer Lagerung verbraucht wurde. Eine spontane Polymerisation erfolgt mit hoher Wahrscheinlichkeit, wenn Vinylacetat kontaminiert wird. Die Stabilität von Vinylacetat ist begrenzt und hängt von der Inhibitorkonzentration, der Temperatur des Lagerbehälters und weiteren Bedingungen ab. Um eine Polymerisation zu vermeiden, muss sichergestellt werden, dass Vinylacetat nicht durch Fremdstoffe kontaminiert wird, dass die Temperatur nicht steigt und die Inhibitorkonzentration nicht unter ein wirksames Mindestmaß von 3 ppm sinkt.

3.1. Lagerung

3.1.1. Lagerung von Großmengen/Tanklagerung

Systeme zur Lagerung von Vinylacetat in Großmengen sollten vor ihrer Verwendung beurteilt werden, um sicherzustellen, dass bei Bedarf geeignete Systeme (z. B. Temperatur- und Füllstandsüberwachung, Systeme für die Zugabe von Inhibitor und zum Rühren des Tankinhalts) zur Verfügung stehen.

Die Lagerung von Vinylacetat in großen Mengen bei Umgebungstemperatur ist eine akzeptable Praxis, wenn entsprechende Maßnahmen getroffen und Kontrollvorrichtungen zur Verhinderung einer spontanen oder unkontrollierten Polymerisation vorhanden sind. Meistens enthält Vinylacetat beim Versand durch den Hersteller einen Inhibitor, für regionalen Transport üblicherweise 3 bis 5 ppm Hydrochinon³ und für lange Versandwege (z. B. Überseetransporte) bis zu 25 ppm Hydrochinon. Lagertanks für Vinylacetat müssen mit Temperaturmessgeräten ausgestattet sein, um eine unerwartete Polymerisation feststellen zu können. Zudem kann es erforderlich werden, die Konzentration an Polymerisationsinhibitor im Tankinhalt zu bestimmen und nötigenfalls zusätzlichen Inhibitor hinzuzufügen. In Anhang I finden Sie Informationen über die konstruktive Auslegung von Tanks und Vorrichtungen zur Überwachung; in Abbildung I finden Sie ein Schaubild eines typischen Entlade- und Lagerungssystems für Großmengen von Vinylacetat.

3.1.2. Analytische Bestimmung und Aufrechterhalten der Inhibitorkonzentration bei der Lagerung von Großmengen

Die Geschwindigkeit, mit der der Polymerisationsinhibitor Hydrochinon verbraucht wird, hängt von den Lagerungsbedingungen ab. Schlüsselfaktoren dabei sind Temperatur,

³ Hydrochinon ist der gebräuchlichste Inhibitor für Vinylacetat. Es gibt auch andere Inhibitoren; diese werden jedoch gewöhnlich nicht verwendet, da sie die Farbe von Polymeren auf Basis von Vinylacetat beeinflussen.

Sauerstoffkonzentration und die Anwesenheit reaktionsfähiger Fremdstoffe. Wenn die Anfangskonzentration von Hydrochinon als Inhibitor mindestens 3 ppm beträgt, ist unter normalen Lagerungs- und Nutzungsbedingungen eine routinemäßige Bestimmung der Hydrochinonkonzentration nicht erforderlich. Unter normalen Lagerungs- und Nutzungsbedingungen versteht man im Allgemeinen:

- eine Konzentration an Hydrochinon von 3 ppm oder höher,
- eine empfohlene Lagerungstemperatur von unter 30 °C. Die Temperatur darf 38 °C nicht übersteigen. Die Erwärmung des Tanks erfolgt nur aufgrund von Änderungen der Umgebungstemperatur. Es wird davon abgeraten, den Tank mittels einer anderen Wärmequelle zu erwärmen.
- das Vorhandensein einer Deckschicht aus trockenem Stickstoff im Dampfraum des Tanks (empfohlen).
 - Trockene Luft kann verwendet werden, führt jedoch zu einer entzündlichen Atmosphäre im Tank und fördert die Bildung organischer Peroxide, die Polymerisationsinitiatoren sind.
- die Abwesenheit reaktionsfähiger Fremdstoffe,
- eine Durchsatzdauer für den Tankinhalt von 60 Tagen oder weniger für Vinylacetat mit mindestens 3 ppm Hydrochinon, von 90 Tagen für Vinylacetat mit mindestens 6 ppm Hydrochinon und von 120 Tagen für Vinylacetat mit mindestens 12 ppm Hydrochinon.
- eine korrosionsfreie Lagerungsumgebung.

Die Überlagerung mit einer Deckschicht aus trockenem Gas ist wichtig, weil die Gegenwart von Wasser eine Hydrolysereaktion des Vinylacetats zu Essigsäure und Acetaldehyd einleitet. Als Schutzgas wird Stickstoff empfohlen. Einerseits verringert er die Brandgefahr, und andererseits begünstigt die Gegenwart von Sauerstoff die Bildung organischer Peroxide, die Polymerisationsinitiatoren sind und zu einem rascheren Verbrauch von Hydrochinon und somit zu einem rascheren Polymerisationsbeginn führen. Bei einer Durchsatzdauer von höchstens 60 Tagen ist jedoch eine Lagerung unter trockener Luft akzeptabel.

Dabei gehört zum Durchsatz des Tanks auch die Zugabe von frischem, mit Inhibitor versehenem Vinylacetat unter ausreichendem Durchmischen, um im gesamten Tank eine gleichmäßige Konzentration an Hydrochinon von mindestens 3 ppm aufrecht zu erhalten. Zum Einstellen des Gehaltes an Inhibitor wird Hydrochinon in Vinylacetat vorgelöst. Es wird davon abgeraten, trockenen Inhibitor in den Dampfraum des Tanks oder Containers zu schütten. Mit steigender Temperatur des Tanks/Behälters werden erhebliche Mengen an Vinylacetatdampf gebildet, und es besteht die Gefahr, dass eine potenziell entzündliche Dampfatmosphäre durch eine statische Ladung entzündet wird. Für sachgemäßes gleichmäßiges Einmischen von Inhibitor muss der Tank-/Behälterinhalt ausreichend lange umgewälzt werden, um für ein sachgerechtes Mischen zu sorgen und einen vollständigen Materialdurchsatz sicherzustellen. Übermäßige Umwälzung kann Wärme erzeugen, wodurch sich die Temperatur des Tanks erhöhen kann. Zum Abführen von durch die Pumpenumwälzung erzeugter Wärme kann ein Kühler verwendet werden. Der Kontakt mit Hydrochinon kann gesundheitsschädlich sein, wenn die Mitarbeiter KEINE PERSÖNLICHE SCHUTZAUSRÜSTUNG tragen (weitere Anleitungen siehe das Sicherheitsdatenblatt von Hydrochinon).

Daten aus Laborversuchen zeigen, dass Vinylacetat mit einem Hydrochinongehalt von 3 bis 5 ppm bei Lagerung in einem Behälter aus unlegiertem Stahl bei einer Temperatur von 38 °C unter einer Deckschicht aus trockener Luft mindestens 7 bis 8 Monate lang

stabil ist. Bei Verwendung von Stickstoff war es noch länger stabil (Levy 1993, Levy und Hinojosa 1992). Trotz des Nachweises einer Stabilität ohne Polymerisation von länger als 6 Monaten wird eine vorsichtig bemessene Durchsatzdauer für Vinylacetat mit mindestens 3 ppm Inhibitor Hydrochinon von 60 Tagen empfohlen, um Variationen der Transportdauer und der Lagerungsbedingungen Rechnung zu tragen.

Analytische Bestimmung der InhibitorKonzentration bei Lagerung von Großmengen

Wenn die Bedingungen von diesen normalen Lagerungen und Nutzungsbedingungen abweichen, kann eine regelmäßige Analyse der Hydrochinonkonzentration und eine Überwachung der Tanktemperatur erforderlich werden, damit sichergestellt werden kann, dass keine Polymerisation erfolgt. Bis ausreichendes Datenmaterial zur Aufstellung eines auf den tatsächlichen Lagerungsbedingungen beruhenden Zeitplans für die Bestimmung der Konzentration von Hydrochinon vorhanden ist, sollte diese mindestens alle 30 Tage gemessen werden.

Eine häufig angewendete Analysenmethode zur Bestimmung von Hydrochinon in frischem Vinylacetat ist die in ASTM - D2193, „Standard Test Method for Hydroquinone in Vinyl Acetate“, ausgewiesene Titrationsmethode (ASTM 2006). Zur Bestimmung von Hydrochinon in Vinylacetat, bei dem ein Verdacht auf die Gegenwart von löslichem Polymer besteht, wird jedoch ein Flüssigkeitschromatographieverfahren (LC) empfohlen. Unter diesen Bedingungen besteht die Möglichkeit, dass sich in dem ASTM-Verfahren während der Verdampfungsphase ein fester Polymerfilm bildet, der das Hydrochinon blockiert und verhindert, dass es sich bei der Probenvorbereitung weiter in Wasser löst (einige Beispiele für LC-Analysenmethoden für Hydrochinon finden sich in Anhang V). Für weitere Informationen zur analytischen Bestimmung von Inhibitor wenden Sie sich bitte an Ihren Lieferanten.

Vorsichtsmaßnahmen bei rezykliertem/rückgewonnenem Vinylacetat

Bei rezykliertem Vinylacetat, wie z.B. unreaktiertem Vinylacetat, das aus einem Verfahren mit unvollständiger Polymerisation rückgewonnen wurde, müssen zur Umfüllung und Lagerung besondere Verfahrensweisen angewendet werden. Rezykliertes Vinylacetat weist gewöhnlich keinen ausreichenden Gehalt an Inhibitor auf, um eine Polymerisation zu verhindern, und kann sogar Spuren an Polymerisationsinitiator enthalten (Gustin 2002, 2005). Rezykliertes oder rückgewonnenes Vinylacetat darf nicht in einen Lagertank zurückgeführt werden, ohne dass vorher besondere Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, um sicherzustellen, dass ausreichend Polymerisationsinitiatoren zugesetzt wurden und keine gegenseitige Kontamination von Lagertanks erfolgt.

Es sind Polymerisationsvorfälle dokumentiert, die sich in Tanks mit rückgewonnenem Vinylacetat ereigneten. In einem Fall verursachte aus einem Polymerisationsprozess in einer Polyvinylacetatanlage rückgewonnenes Vinylacetat nach Lagerung unter heißen, sommerlichen Bedingungen eine heftige unkontrollierte Polymerisation, die zu einem katastrophalen Versagen des Tanks führte (Gustin 2002, 2005).

3.1.3. Lagerung in Behältern und Fässern

Um eine gefährliche Polymerisation zu verhindern, müssen Fässer und kleine Behälter in einem kühlen und gut gelüfteten Bereich und vor direktem Sonnenlicht geschützt aufbewahrt werden. Es sollten nur Behälter benutzt werden, die vom DOT, von Transport

Canada oder einer anderen zuständigen Behörde zugelassen sind. Fässer mit Vinylacetat dürfen nicht im direkten Sonnenlicht aufbewahrt werden.

Versiegelte Fässer mit Vinylacetat, das mit 14 bis 17 ppm Hydrochinon inhibiert ist, können bei Temperaturen von bis zu 30 °C vom Abfülldatum an etwa ein Jahr lang gelagert werden. Versiegelte Fässer mit Vinylacetat, das mit 3 bis 5 ppm Hydrochinon inhibiert ist, können bei Temperaturen von bis zu 30 °C vom Abfülldatum an bis zu etwa sechs Monaten gelagert werden.

3.2. Einstufungen und Bestimmungen für den Versand

Vinylacetat wird gewöhnlich auf der Straße, der Schiene und Binnengewässern befördert. In den USA werden die Bestimmungen für den Transport von Vinylacetat vom Department of Transportation (DOT) festgelegt. Auf der Grundlage der Empfehlungen der Vereinten Nationen für den Transport von Gefahrgütern (United Nations Recommendations on the Transport of Dangerous Goods) hat das DOT Bestimmungen zu Kommunikation, Einstufung und Verpackung von gefährlichen Stoffen (Hazardous Materials Regulations) erlassen (<http://phmsa.dot.gov/hazmat/regs>). Die Versandspezifizierungen für Vinylacetat wurden in der Tabelle vom DOT zu Gefahrstoffen (Hazardous Materials Table, 49 CFR 172.101) aufgeführt.

Tabelle 3.1 Vorschriften gemäß US DOT, kanadischem TDG und in der EU bezüglich des Versands von Vinylacetat

	US DOT	Kanada, TDG	EU
Versandname	Vinylacetat, stabilisiert	Vinylacetat, stabilisiert	Vinylacetat, stabilisiert
Gefahrenklasse	3 (entzündliche Flüssigkeit)	3	3
UN/NA-ID-Nummer	UN 1301	UN 1301	UN 1301
Verpackungsgruppe	II	II	II
Meldepflichtige Menge	2.270 kg	jegliche Menge	
Kesselwaggon-Spezifikation	111A100W		
Tanklastwagen-Spezifikation	MC 307, 312, DOT 407, 412		
Frachtkahn-Spezifikation	USCG-zertifiziert für Vinylacetat		
Großzettel	Entzündlich	Entzündliche Flüssigkeit	Flamme
Gefahrzettel	Entzündliche Flüssigkeit	Entzündliche Flüssigkeit	Leicht entzündliche Flüssigkeit und Dampf

3.3. Be- und Entladen von Frachtkähnen, Eisenbahn-Kesselwaggons und Tanklastwagen

Bezüglich Frachtkähnen, Eisenbahn-Kesselwaggons und Tanklastwagen zum Transport von Chemikalien wie Vinylacetat gibt es nationale und regionale Bestimmungen; weitere Informationen siehe Abschnitt 3.2.

Es empfiehlt sich der Einsatz von Kesselwaggons mit oberseitigen Be- und Entladevorrichtungen, um Auslaufen und Verschüttungen eines ganzen Waggoninhalts vorzubeugen. Wenn der

Kesselwaggon selbst kein oberseitiges Saugrohr oder Tauchrohr⁴ zum Entladen nach oben aufweist, kann eines durch einen Stutzen oder eine Öffnung an der Oberseite des Kessels oder durch das Mannloch (eine Öffnung in dem Kesselwaggon, durch das eine Person in den Kessel steigen kann) eingeführt werden. Es sollten jedoch ausschließlich geeignete Anschlüsse für die Öffnung bzw. das Mannloch benutzt werden, um die Öffnung für das Saugrohr bzw. Tauchrohr so klein wie möglich zu halten und so ein Verflüchtigen von Vinylacetat in die Atmosphäre zu minimieren.

Es gibt zwei gebräuchliche Arten von Tanklastwagen für den Transport von Vinylacetat: mit Be- und Entladestelle in der Mitte oder am hinteren Ende; bei beiden Typen erfolgt die Befüllung unter Verwendung eines geschlossenen Systems (offene Befüllung ist bei Vinylacetat aufgrund der Dampfbildung ungeeignet). Tanklastwagen sollten mit zwei Ventilen und Reinigungsdeckeln ausgestattet sein, von denen eines für die Dampfdruckführung und/oder die Stickstoffspülung benutzt werden sollte.

Eisenbahn-Kesselwaggons und Tanklastwagen sollten mit Entlastungsventilen und Vakuumbrechern ausgestattet sein. Frachtschiffe/-kähne mit mehreren Kammern sollten mit einer ausreichenden Zahl von Entlastungsvorrichtungen für jede Kammer ausgestattet sein. Diese Entlastungsvorrichtungen schützen die Unversehrtheit der Tanks/Frachtschiffe/Frachtkähne bei Überdruck.

Bei schweren Gewittern dürfen Tanklastwagen, Kesselwaggons oder Frachtschiffe/-kähne nicht be- oder entladen werden.

Die Großmengenbehälter (Tanklastwagen, Kesselwaggons, Isocontainer, Frachtschiffe oder -kähne), die zum Be- oder Umfüllen von Vinylacetat benutzt werden, müssen gründlich gereinigt und dekontaminiert werden, um unerwünschte Kontaminationen und mögliche Polymerisation zu vermeiden. Die Reinigungs- und Dekontaminierungsmaßnahmen müssen in Abhängigkeit davon, welche Chemikalie vorher eingefüllt/gelagert war, und dem potenziellen Risiko für jeden Fall einzeln gestaltet und kritisch überprüft werden. Die Erfahrung hat gezeigt, dass es durch unsachgemäßes Reinigen der Behälter von zuvor enthaltenen Chemikalien zu Querkontamination kommen kann. Beispielsweise wurden in Vinylacetat aus einem Frachtschiff, das vorher Benzol transportiert hatte, hohe Gehalte an Benzol nachgewiesen, obwohl das Frachtschiff vermutlich gereinigt worden war. Eine Reinigung und Dekontamination ist möglicherweise nicht erforderlich, wenn die Großmengenbehälter vorher mit Vinylacetat befüllt waren bzw. dieses darin gelagert wurde. Um sicherzustellen, dass kein Polymer vorhanden ist, müssen besondere Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden.

Jede Ladestelle sollte mit einem summierenden Messgerät ausgestattet sein, um das gewünschte Ladevolumen zu messen. Wenn das gewünschte Ladevolumen erreicht ist, sollte das Messgerät das Ladeventil automatisch schließen. Überdies sollte eine zusätzliche Füllstandssonde vorhanden sein, um einen hohen Füllstand im Tank zu erkennen und das Ventil automatisch zu schließen, sollte das Messgerät versagen.

Bei allen Großmengenbehältern für Vinylacetat sollte zur Umfüllung oder zur Ansaugung durch eine Pumpe eine Deckschicht aus trockenem Stickstoff verwendet werden. Bei Großmengenbehältern für Vinylacetat (Lastwagen, Eisenbahnwaggons, Isocontainer, Frachtschiffe oder -kähne) mit langen Transportzeiten (länger als eine Woche) sollte die Sauerstoffkonzentration auf unter 8 % gehalten werden (einschließlich für Vinylacetat

⁴ Ein Tauchrohr oder Saugrohr ist ein Rohr, das sich von der Oberseite des Kesselwaggons von der Mehrfach-Gehäuseabdeckung bis zu etwa 8 cm über dem Boden des Kessels hinab erstreckt. Es ermöglicht, ein Verspritzen oder Turbulenz beim Befüllen, das bzw. die zu elektrischer Aufladung führen könnte, zu vermeiden.

zweckbestimmte Behälter, wenn diese nach dem Entladen leer sind), um das Risiko einer Polymerbildung zu minimieren.

Nach der Ankunft am Entladeort muss der Kesselwaggon bzw. Tanklastwagen auf Lecks und Beschädigungen überprüft werden. Sollte eine Problemstelle erkannt werden, müssen der Lieferant, der Eigentümer des Kesselwaggons bzw. Tanklastwagens und der Fuhrunternehmer oder die Eisenbahngesellschaft davon unterrichtet werden, auch dann, wenn ein sicheres Entladen des Tanks noch möglich ist. Der beschädigte Kesselwaggon bzw. Tanklastwagen muss in einem sicheren Zustand sein, bevor er das Grundstück verlässt.

Bei Ankunft eines Kesselwaggons oder Tanklastwagens:

Vollständige Sicherheitsprüfung vor dem Be- und Entladen

- Es wird die Verwendung von ausschließlich für Vinylacetat vorgesehenen Vorrichtungen empfohlen, da sonst besondere Vorsichtsmaßnahmen notwendig sind, um eine gegenseitige Kontaminierung zu vermeiden.
- Stellen Sie sicher, dass die Be- und Entladevorgänge nur von entsprechend geschultem und ausgerüstetem Personal durchgeführt werden.
- Die Versandpapiere auf Übereinstimmung mit Großzetteln, Gefahrzetteln und Siegeln überprüfen, um eine korrekte Identifizierung zu gewährleisten.
- Der Waggon bzw. Lastwagen muss innerhalb des festgelegten Eindämmungsbereichs abgestellt werden und der zum Umfüllen verwendete Schlauch die richtigen Anschlüsse sowie eine ausreichende Länge aufweisen.
- Bremskeile unter die Räder legen, Bremsen betätigen und Motor des Lastwagens abstellen.
- Der Fahrer darf sich während des Be- und Entladevorgangs nicht im Fahrzeug aufhalten.
- Falls Gleisschuhe (eine Blockiervorrichtung, die auf der Schiene angebracht wird, um unerwünschte Bewegungen des Waggons zu verhindern) erforderlich sind, ist sicherzustellen, dass sie auf den Schienen des Kesselwaggons angebracht sind.
- Gegebenenfalls Warnschilder aufstellen.
- Absperrungen zum Schutz von Schläuchen aufstellen, die über Fahrwegen verlaufen.
- Die zum Umfüllen benutzten Vorrichtungen dürfen nichts enthalten, womit das Vinylacetat kontaminiert werden könnte, insbesondere keine Oxidationsmittel, Säuren oder Basen.

Überprüfung und Vorbereitung notwendiger Sicherheitsausrüstungen

- Machen Sie sich mit den Notfallmaßnahmen vertraut.
- Vor dem Öffnen von Abdeckungen muss sichergestellt werden, dass Wasser für Notfälle, Augenspülungen und Notduschen vorhanden und einsatzbereit ist.
- Druck im Kesselwaggon und Tanklastwagen beachten. Zweckgemäße persönliche Schutzausrüstung verwenden.
- Die Notfallausrüstung muss einwandfrei funktionieren und griffbereit sein.
- Feste elektrische Verbindung und Erdung herstellen, um elektrostatische Aufladung zu verhindern.
- Vinylacetat mittels geerdeter Pumpen oder mittels unter sachgemäß reguliertem Druck stehenden trockenen Stickstoffs (keine Druckluft) umfüllen.
- Falls vorgeschrieben, müssen Dampfkontrollsysteme vorhanden sein.
- Der Einsatz einer Flammensperre empfiehlt sich, wenn der Kessel bzw. Tank während des Be- und Entladens zur Atmosphäre hin offen ist.

Vorbereitende Maßnahmen

- Vor dem Öffnen der Mannlochabdeckung oder des Deckels bzw. Hahns des Tankauslassventils muss der Druck über das Entlüftungsventil abgelassen werden.
- Vor dem Entfernen von Stutzendeckeln müssen alle Ventile geschlossen sein. Es kann vorkommen, dass Ventile nicht dicht sind und sich zwischen Ventil und Deckel Druck aufbaut. Beim Öffnen von Deckeln immer mit Vorsicht vorgehen, auch dann, wenn der Tank entlüftet wurde.
- Der aufnehmende Tank muss groß genug sein, um die gesamte Ladung des Lastwagens oder Waggons aufzunehmen.
- Wenn eine Probe genommen wird, ist ein mit der Probeleitung elektrisch verbundener Metallbehälter (kein Kunststoffbehälter oder sonstiger nichtleitender Behälter) zu verwenden.
- Vor dem Umfüllen müssen alle erforderlichen Proben entnommen und die Ventile in der Leitung vom Waggon bzw. Lastwagen richtig mit dem Tank ausgerichtet sein.

Durchführung des Umfüllens

- Das Umfüllen von Vinylacetat sollte ständig durch geschultes Personal in angemessener Schutzausrüstung überwacht werden.
- Umfüllungen dürfen nur mit Hilfe von Rohrleitungen und Aufnahmebehältern vorgenommen werden, die zur Vermeidung der Erzeugung und Ansammlung statischer Ladungen konstruiert wurden. Siehe Anhang I, Ausgestaltung der Großmengenlagerung.
- Vinylacetat darf nicht bei Gewitter umgefüllt werden.

Fragen Sie Ihren Lieferanten um Rat, wenn Sie Informationen zu bestimmten Situationen benötigen. Auch stellt die Association of American Railroads in Broschüre 34, AAR 2008 Informationen zum Be- und Entladen von drucklosen Kesselwaggons zur Verfügung.

3.4. Unterwegs beschädigte Behälter

Wenn beim Transport großer Mengen von Vinylacetat unterwegs ein Schaden auftritt, sodass der Zielort nicht sicher erreicht werden kann, sollte folgendermaßen vorgegangen werden:

- die örtliche Polizei und Feuerwehren, den Transporteur, den Lieferanten sowie die zuständige regionale Behörde für Gefahrstofftransporte verständigen (z. B. in den USA das Chemical Transportation Emergency Center, CHEMTREC).
- Unbeteiligte aus dem betroffenen Bereich evakuieren.
- beurteilen, ob der beschädigte Behälter zum Umfüllen des Materials in einen anderen Behälter an einen sicheren Ort gebracht werden kann.
- Es sollten die entsprechenden Vorschriften verfügbar sein, um zu bestimmen, ob eine meldepflichtige Menge freigesetzt wurde und ob der Verlust den zuständigen Behörden mitgeteilt werden muss.

3.5. Entladen in Lagertanks

3.5.1. Entlüften von Lagertanks

Wenn Großmengen verladen werden, kann das bei der Entlüftung anfallende Gas über eine spezielle Dampfdruckleitung wieder in den Transportbehälter zurückgeleitet oder aber zu einem Dampfsammel- bzw. -beseitigungssystem, wie z. B. einer Fackel, einer thermischen Verbrennungsvorrichtung oder einer Feuerung, geleitet werden. Die

Entlüftungsleitung muss in jedem Fall mit sachgemäß installierten Flammen- und/oder Detonationssicherungen ausgestattet sein. In einigen Fällen muss Schutzgas zugeführt werden, damit sich das Entlüftungsgas nicht mehr entzünden kann. Weitere Einzelheiten finden Sie in Anhang I, Abbildung 1.

3.5.2. Schläuche

Die bevorzugte Praxis für das Entladen von Vinylacetat ist es, nur speziell zu diesem Zweck vorgesehene Ausrüstung zu verwenden. Schläuche müssen vor ihrer Verwendung auf Sauberkeit und Unversehrtheit überprüft werden. Wenn Schläuche für mehrere Anwendungen benutzt werden, müssen sie nach jeder Benutzung gründlich gereinigt werden, um eine gegenseitige Kontaminierung zu vermeiden.

Wenn Vinylacetat aus Schläuchen austritt, muss Vorsicht walten gelassen werden, um eine Exposition von Mitarbeitern und Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen in die Umwelt so gering wie möglich zu halten.

Um den Aufbau elektrostatischer Ladungen zu verhindern, dürfen nur speziell dafür vorgesehene elektrisch durchgängige Chemikalienschläuche benutzt werden. Das Schlauchmaterial muss zur Verwendung mit Vinylacetat geeignet sein (siehe Abschnitt 1 über die Reaktionsfähigkeit von Vinylacetat und damit inkompatible Materialien).

Vorsicht: Diese Schläuche dürfen nicht die elektrische Hauptverbindung bilden. Es müssen separate Verbindungs- und Erdungskabel verwendet werden.

Für Schläuche gibt es Trockenkupplungen mit Innenmechanismen, bei deren Trennung lediglich einige wenige Tropfen austreten. Diese vermeiden auch übermäßiges Auslaufen, wenn die Verbindung während des Umfüllens unterbrochen wird.

3.5.3. Probennahme

Die bevorzugte Praxis beruht auf der Verwendung einer Probennahmeverrichtung mit geschlossenem Kreislauf, wie z. B. Dopak™. Falls eine derartige Probennahmeverrichtung nicht zur Verfügung steht und eine direkte Entnahmemethode (z. B. über eine Spüleleitung) erforderlich ist, sollten Maßnahmen getroffen werden, die sicherstellen, dass eine saubere, repräsentative Probe genommen wird. Während des Probennahmeverfahrens muss zweckgemäße persönliche Schutzausrüstung getragen werden, um Einatmen, Haut- und Augenkontakt und/oder Kontaminierung von Kleidung zu vermeiden.

3.6. Reinigung und Reparatur von Tank und Ausrüstung

Es folgen einige allgemeine Richtlinien und Vorschläge für die Vorbereitung und Reinigung von Tanks und Ausrüstung für Vinylacetat, bevor diese zu Inspektions- und Reparaturzwecken begangen werden. Diese Richtlinien sind kein Ersatz für detaillierte Vorschriften für eine bestimmte Arbeit und Situation.

3.6.1. Schulung des Personals

Die Reinigung von Tank und Ausrüstung muss von geschultem Personal durchgeführt werden, das mit allen Gefahren und Sicherheitsvorkehrungen für die sichere Durchführung der Arbeiten vertraut ist. Alle an anderer Stelle in diesem Leitfadens sowie

in Unternehmensrichtlinien und -notfallplänen genannten Schritte zu Vorkehrungen in Bezug auf Schulung, Schutzausrüstung und Gesundheits- und Brandrisiken müssen aufmerksam durchgelesen und verstanden werden.

Es sollte ein schrittweises Verfahren, das alle wichtigen Arbeiten umfasst, schriftlich abgefasst und zur Schulung des an den Arbeiten beteiligten Personals verwendet werden. Das Verfahren muss spezifische Anweisungen im Hinblick auf mögliche Gefahren beinhalten sowie sichere Verfahren zum Umgang mit solchen Gefahren und die für die Arbeit notwendige Schutzausrüstung beschreiben.

3.6.2. Vorbereitung von Tanks und Ausrüstung

Zu reinigende Tanks, Ausrüstung und zugehörige Leitungen müssen zuerst elektrisch geerdet und dann vollständig entleert werden. Bei großen Tanks ist es zwingend notwendig, dass die Entlüftung und das Ausgleichssystem ordnungsgemäß funktionieren, um Überdruck im Tank oder ein Zusammendrücken des Tanks zu vermeiden.

Der Großteil der Flüssigkeit muss in einen anderen Behälter (zur Wiedergewinnung oder Wiederaufarbeitung, falls nötig) umgefüllt werden, so dass so wenig wie möglich im Tank zurückbleibt. Dieser Rest sollte dann in einen geeigneten Behälter geleert werden und kann entsprechend verwendet oder entsorgt werden. Im Falle großer Lagertanks ist es unter Umständen hilfreich, wenn man ca. 150 mm Wasser hinzufügt, um das Vinylacetat aus den tiefer gelegenen Stellen des Tanks aufzunehmen. Die gesamte Abfallflüssigkeit muss anschließend sachgemäß entsorgt werden.

Vorsicht: Der Dampfraum, sogar über verdünnten Lösungen von Vinylacetat, kann entzündlich sein.

Zu reinigende Behälter und Rohrleitungen müssen von allen anderen Systemen isoliert werden. Dazu müssen die entsprechenden Ventile geschlossen werden. Die Ausrüstung muss drei oder vier Mal mit heißem entmineralisiertem Wasser von vorzugsweise 49 bis 66 °C gereinigt und gespült werden. Das verschmutzte Waschwasser muss in einem Sammel- oder sonstigen geeigneten Behälter gesammelt und entsorgt werden. Dabei müssen alle potenziellen Umweltbelastungen berücksichtigt werden. Letzte Spuren von Vinylacetat können mit Dampf beseitigt werden. Wenn das gesamte Vinylacetat entfernt wurde, kann ein kräftiges wässriges Reinigungsmittel oder eine alkalische Lösung benutzt werden, um polymerisierte Rückstände abzulösen und zu entfernen. Um die Unversehrtheit des Tanks zu schützen, sollten dessen Werkstoffe auf Kompatibilität mit der Reinigungslösung überprüft werden. Alle Abfälle müssen sachgemäß entsorgt werden.

Vorsicht: Bei Anwesenheit von flüssigem Vinylacetat oder bei Ausrüstung aus Aluminium keine kaustischen oder alkalischen Reinigungsmittellösungen verwenden.

Alle zum Tank und der Ausrüstung führenden oder davon abgehende Leitungen müssen abgetrennt und vor dem Begehen geerdet werden. Hinweis: Selbst wenn die Ausrüstung mit Wasser ausgespült wurde, muss beim Öffnen von Flanschen geeignete persönliche Schutzausrüstung getragen werden. Die Ausrüstung sollte dann mit Frischluft durchgeblasen und die Luft mit einer zugelassenen Methode auf Vinylacetatdämpfe und Sauerstoffgehalt überprüft werden, bevor das Personal die Tanks begehen darf. Das

Begehen von Tanks wird reguliert durch OSHA Standard for Confined Space Entry, 29 CFR 1910.146 und Lockout/Tagout Rule for Control of Hazardous Energy, 29 CFR 1910.147.

3.7. Wartung der Ausrüstung

Um sicherzustellen, dass die Ausrüstung ihrer Auslegung und Bauweise entsprechend funktioniert, ist eine regelmäßige Wartung unerlässlich. Dazu sollte ein Wartungsprogramm und -zeitplan entsprechend der im Werk verwendeten Ausrüstung und anzuwendender örtlicher, regionaler und nationaler Bestimmungen aufgestellt werden.

Zusätzlich zu den vorgeschriebenen Inspektionen ist ein vorbeugender Wartungsplan ratsam, um den Innenraum des Lagertanks auf mögliche Bildung von Polymer zu dessen Reinigung und Beseitigung zu untersuchen. Die Häufigkeit muss unter Berücksichtigung der Ergebnisse vorheriger Inspektionen und der Bauweise des Tanks bestimmt werden.

3.8. Kontrolle von Dämpfen und Abfallentsorgung

Vinylacetat ist flüchtig und kann stark riechende Dämpfe abgeben. Deshalb sollten Lecks und Verschüttungen durch sorgfältige bauliche Planung und gute Arbeitsabläufe vermieden werden. Aufgrund der niedrigen Geruchsschwelle (etwa 0,5 ppm) können Lecks und Verschüttungen zu Beschwerden von Mitarbeitern und Anliegern führen, die sich im Abwind befinden.

Im Falle einer Verschüttung darf sich im betroffenen Bereich nur geschultes und entsprechend ausgerüstetes Personal zu Reinigungsarbeiten aufhalten. Das verschüttete Vinylacetat muss aufgenommen und ordnungsgemäß entsorgt werden (eine Anleitung zur Beseitigung von Verschüttungen finden Sie in Abschnitt 5.3).

3.8.1. Luftreinhaltung

Emissionen von Vinylacetat in die Atmosphäre unterliegen örtlichen, regionalen und/oder nationalen Bestimmungen.

3.8.2. Einleitung in schiffbare Gewässer

Das Einleiten von Schadstoffen in Gewässer unterliegt örtlichen, regionalen und/oder nationalen Bestimmungen.

3.8.3. Abfallentsorgung

Vinylacetat enthaltende Abfälle müssen in einer zugelassenen Einrichtung aufgearbeitet oder entsorgt werden. Im flüssigen Zustand kann dieses Material nicht direkt auf einer Giftmülldeponie deponiert werden. Empfohlen wird die Weiterbehandlung von Vinylacetat-Abfällen durch Veraschung bzw. Verbrennung zur Wärmerückgewinnung.

Gewöhnliche Vinylacetat enthaltende Abfälle können in der werkseigenen Wasseraufbereitungsanlage aufgearbeitet werden. Werkseigene Abwasseraufbereitungssysteme müssen technisch so ausgelegt sein, dass sie das Volumen und die Konzentration der Vinylacetat enthaltenden Prozessabfallströme bewältigen können.

Obgleich eine angemessene Verdünnung konzentrierter Abfälle Geruchsprobleme und Brandgefahr mindern kann, ist eine direkte Einleitung verdünnter Abwässer in

kommunale Wasseraufbereitungsanlagen unangemessen. Das Aufbereitungsverfahren und dessen Auswirkungen auf Klärschlamm müssen berücksichtigt werden.

4. GEFAHRENANALYSE UND NOTFALLPLANUNG FÜR DIE HANDHABUNG VON VINYLACETAT

Jeder Schritt bei der Handhabung und Benutzung von Vinylacetat sollte auf mögliche Gefahren hin überprüft werden. Diese Überprüfung sollte die Eignung der Ausrüstung und die geeigneten Verfahrensweisen bei der Benutzung der Ausrüstung umfassen. Zu der Prüfergruppe sollten sowohl Personal, das direkt an allen wichtigen Tätigkeiten beteiligt ist, als auch Technik- und Sicherheitsexperten gehören. Die Überprüfungen der Sicherheit müssen den gesetzlichen Anforderungen entsprechen und können die Bewertung beinhalten von:

- *Verfahrensgestaltung und -überwachung,*
- *für die Betriebssicherheit relevanter Ausrüstung, wie z. B. Lüftung, Vorrichtungen zur Druckentlastung, Erdungsvorrichtungen usw.,*
- *Maßnahmen zur Beseitigung von Quellen gegenseitiger Kontamination, da diese eine spontane Polymerisation herbeiführen könnte.*

4.1. Notfallplanung

Betriebe, in denen große Mengen Vinylacetat gehandhabt werden, werden wahrscheinlich einen Notfallplan aufstellen müssen, um folgenden Situationen begegnen zu können: Bränden, Freisetzungen an die Umwelt, Zwischenfällen außerhalb des Geländes, Naturkatastrophen, medizinischen Notfällen, Verlust von Betriebsmitteln usw. Schlüsselkomponenten eines Notfallplans sind:

- Jeder Betrieb sollte über einen schriftlich abgefassten Notfallplan verfügen, in dem die Maßnahmen bei Zwischenfällen umrissen sind.
- Verantwortlichkeiten für interne und externe Hilfsmittel werden definiert, und für entsprechende Schulung wird gesorgt.
- Notfallmaßnahmen werden regelmäßig geprobt, gegebenenfalls überprüft und überarbeitet, um ständig wirkungsvolle Rettungsmaßnahmen parat zu haben.
- Mitarbeitern, Auftragnehmern und Verantwortlichen der örtlichen Gemeinde wird der Notfallplan in regelmäßigen Zeitabständen mitgeteilt.
- Die Notfallausrüstung wird von geschulten Personen eingesetzt und ist im Betrieb oder am Ort verfügbar.

4.2. Risikomanagement/Bestimmungen zur Verfahrenssicherheit

In Abhängigkeit vom Standort des Betriebs können Bestimmungen gelten, in denen festgelegt ist, welche spezifischen Elemente der Notfallplan enthalten muss. Beispiele für mögliche Bestimmungen, die berücksichtigt werden sollten, sind:

- USA: EPA Clean Air Act, Section 112(r) - Risk Management Plan; 40 CFR 68.130
- USA: OSHA Process Safety Management of Highly Hazardous Chemicals (HHC); 29 CFR 1910.119(n)
- USA: OSHA Emergency Action Plan; 29 CFR 1910.38
- USA: OSHA Hazardous Waste Operations and Emergency Response; 29 CFR 1910.120
- Europa: SEVESO II 2003/105/EC, 12/2003 & 96/82/EC, 1/1997
- Mexiko: NOMO-28

Einige dieser Regelungen enthalten spezielle „Schwellenmengen“ für Vinylacetat, bei denen gesetzliche Bestimmungen in Kraft treten. In US EPA CAA 112(r) RMP beträgt die Schwellenmenge für Vinylacetat 15.000 Pound (ca. 6.800 kg). In US OSHA Process Safety Management beträgt die Schwellenmenge für Vinylacetat 10.000 Pound (ca. 4.500 kg). Weitere Informationen zu den Bestimmungen CAA 112(r) und anderen Programmen der EPA, um Notfälle zu verhüten und diesen zu begegnen, finden sich unter <http://www.epa.gov/emergencies/index.htm> **Erro! A referência de hiperlink não é válida..** Weitere Informationen über den Standard OSHA Process Safety Management finden sich unter <http://www.osha.gov/SLTC/processsafetymanagement/index.html>.

4.3. Planung der Notfallmaßnahmen: Richtwerte für akute Inhalation

Bei der Notfallplanung werden Richtwerte für die akute Inhalation benutzt, um Stufen der Gesundheitsbeeinträchtigung der Bevölkerung zu bestimmen, die von einer notfallmäßigen Freisetzung betroffen sein könnte. Die American Industrial Hygiene Association's Emergency Response Planning Guidelines⁵ (ERPG) und US EPA Acute Exposure Guideline Levels (AEGLs) sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Falls unbeabsichtigte oder unplanmäßige Freisetzung zu einer Exposition der Nachbarschaft in diesem Maß führt, können Unterbringungs-, Evakuierungs- oder andere Maßnahmen erforderlich werden.

Tabelle 4.1 Werte gemäß ERPG und AEGL für Vinylacetat

AEGL/ ERPG	Wert
ERPG-1	5 ppm (1 Stunde), Schwellenwert für leichte, vorübergehende gesundheitsbeeinträchtigende Auswirkungen
AEGL-1	6,7 ppm (bis zu 8 Stunden), Schwellenwert für Reizungen
ERPG-2	75 ppm (1 Stunde), Schwellenwert für irreversible gesundheitliche Auswirkungen und Behinderung der Flucht
AEGL-2	36 ppm (1 Stunde)
ERPG-3	500 ppm (1 Stunde), Schwellenwert für Letalität
AEGL-3	180 ppm (1 Stunde)

⁵ Emergency Response Planning Guidelines sind Schwellenwerte auf Grundlage gesundheitlicher Auswirkungen, die Medizinern und Sicherheitsfachleuten bei der Entwicklung von Notfallstrategien zum Schutz von Arbeitern und der Allgemeinheit gegen die schädigenden Auswirkungen spezifischer chemischer Stoffe helfen sollen. Sie stellen die Konzentration dar, der fast alle Personen bis zu einer Stunde ausgesetzt werden könnten, ohne die angegebene gesundheitliche Auswirkung zu zeigen oder zu entwickeln.

5. NOTFALLMANAGEMENT

Eine wesentliche Komponente des Notfallmanagements ist die Vermeidung von Zwischenfällen. Durch angemessene bauliche Maßnahmen, sichere Lagerung und Handhabungspraktiken, Mitarbeiterschulung und Vorausplanung für Unglücksfälle können viele der Konsequenzen eines Notfalls so gering wie möglich gehalten oder sogar ganz vermieden werden.

Im Falle einer größeren Freisetzung von Vinylacetat sollte der Bereich auf Grundlage des Risikomanagementplans (RMP) des Betriebs oder eines anderen Notfallplans unverzüglich evakuiert werden. Nur geschultes und mit geeigneter Sicherheitsausrüstung ausgestattetes Personal darf den Bereich betreten. Wenn es notwendig ist, in einer Umgebung zu arbeiten, die Vinylacetat enthält und in der eine Exposition erfolgen kann, die höher als die erlaubten Grenzwerte ist, muss vollständige Schutzkleidung (Abschnitt 2.2) getragen werden.

Um auf Brände, Verschüttungen oder Notfälle vorbereitet zu sein, wird als Teil des Notfallplans zur regelmäßigen Kommunikation und/oder zu Unfalltrainingseinheiten mit den örtlichen/kommunalen Feuerwehren angeregt.

In den folgenden Abschnitten werden die in Notfallsituationen im Zusammenhang mit Vinylacetat, einschließlich Bränden, Verschüttungen oder Erste-Hilfe-Maßnahmen, zu verwendenden Materialien und Maßnahmen beschrieben. Ein Großteil dieser Informationen ist dem Emergency Response Guidebook aus dem Jahr 2016 (ERG 2016) entnommen, das vom US DOT oder von Transport Canada erhältlich ist. Guide 129 ist speziell für Vinylacetat (siehe Anhang IV).

5.1. Brand und Explosion

5.1.1. Vorbeugen von Bränden

Da Vinylacetatdämpfe schwerer als Luft sind, können sie sich am Boden ansammeln und eine gewisse Strecke bis zu einer Zündquelle zurücklegen und zurückschlagen. Daher müssen alle Vorkehrungen getroffen werden, um einen möglichen Kontakt mit Flammen, Funken oder anderen Zündquellen zu vermeiden. Nachfolgend sind allgemeine Richtlinien zur Vermeidung von Vinylacetatbränden aufgeführt (Einzelheiten zum Umgang mit Vinylacetat finden Sie in Abschnitt 3).

- Einrichtungen zur Lagerung, Handhabung und Verarbeitung von Vinylacetat müssen im Freien oder in einem nicht brennbaren oder feuerbeständigen Gebäude untergebracht werden.
- Die Umgebung von Lagertanks oder Fässern muss frei von brennbaren Materialien sein, wie z. B. Gebüsch oder Unkraut.
- In Behältern, die zur Lagerung, Handhabung und Verarbeitung eingesetzt werden, müssen angemessene Entlüftungsmöglichkeiten für Notfälle vorhanden sein. (Wie an anderer Stelle beschrieben, muss sich die Größe der Entlastungsvorrichtungen nach technischen Berechnungen richten.)
- Es muss für zweckgemäße technische Ausrüstung und sachgemäße Erdung zum Ableiten statischer Elektrizität gesorgt werden.

- Beim Einfüllen, Umwälzen oder Rühren von Vinylacetat in einem Lagertank muss darauf geachtet werden, dass die Flüssigkeitsoberfläche nicht stark gestört wird (kann zu statischer Aufladung führen).
- Ausrüstung und Lagereinrichtungen müssen regelmäßig auf Korrosion und Lecks untersucht werden, insbesondere Entlüftungsleitungen und Flammensperren.
- Lecks an der Ausrüstung müssen unverzüglich beseitigt werden.
- Es muss für eine angemessene Abgas- sowie allgemeine Entlüftung im Arbeitsbereich gesorgt sein, und es müssen regelmäßige Prüfungen mit Brenngasindikatoren in allen Bereichen durchgeführt werden, in denen sich Dämpfe ansammeln könnten.
- Technische Einrichtungen zur Beseitigung von versehentlichen Verschüttungen müssen bereitgestellt sein.
- Es muss eine angemessene Feuerlöschhausrüstung einschließlich automatischer Sprinkler in Lager- und Arbeitsbereichen vorhanden sein.

5.1.2. Brandbekämpfung

Im Falle eines Brandes mit Beteiligung von Vinylacetat müssen folgende Löschmaterialien eingesetzt und Verfahren befolgt werden:

Löschmittel

- Für kleine Brände⁶ Kohlendioxid oder Trockenlöschmittel verwenden.
- Für große Brände Trockenlöschmittel oder Alkoholschaum verwenden. Wenn diese Löschmittel nicht gleich verfügbar sind, kann der Brand auch mit einem Wassernebel bekämpft werden. Insbesondere kann Wasser dazu benutzt werden, um Behälter und Strukturen in der Nähe des Brandes zu kühlen und die Verdampfung zu begrenzen. Da Vinylacetat auf Wasser schwimmt, kann sich unter Umständen ein Wassernebel aber als zum vollständigen Löschen des Brandes nicht ausreichend wirksam erweisen.
- Um die Ausbreitung von brennendem Vinylacetat oder die Ansammlung von Löschwasser zu vermeiden, sollte Wasser nicht im Vollstrahl eingesetzt werden. Da Vinylacetat leichter ist als Wasser und sich nicht nennenswert mit diesem vermischt, kann Vinylacetat auf dem Wasser treiben und den Brand ausbreiten.

Vorgehensweise

- Mit der Brandbekämpfung befasste Personen müssen einen umgebungsluftunabhängigen Schutanzug und vollständige persönliche Schutzausrüstung tragen, um sich gegen Rauch, Dämpfe und gefährliche Zersetzungsprodukte zu schützen (weitere Informationen über persönliche Schutzausrüstungen finden Sie in Abschnitt 2).
- Strukturen und Behälter in der Nähe des Brandes sollten mit einem Wassernebel gekühlt werden.
- Wenn keine Flammen sichtbar sind, können Dampf Wolken mit Wassernebel verteilt und Verschüttungen weggespült werden.
- Brandbekämpfungspersonal muss sich aufgrund der Explosionsgefahr in einer sicheren Entfernung zu den brennenden Behältern aufhalten.
- Fässer oder Behälter mit Vinylacetat, die sich in der Nähe von Bränden befinden, müssen mithilfe von Wassernebeln gekühlt werden, um eine unkontrollierte

⁶ Ein „kleiner Brand“ ist ein Brand, der mit einem tragbaren Feuerlöscher gelöscht werden kann.

Polymerisation zu vermeiden, die wiederum zu Explosion und Selbstentzündung führen kann.

- Wenn ein vom Brand betroffener Behälter mit Vinylacetat keinen Druck mehr ablässt, kann aber immer noch Gefahr bestehen. Wenn kein offensichtliches Entlüftungshindernis vorliegt, muss auf andere Anzeichen, wie z. B. Druck, Temperatur und das Fehlen des normalen Entlüftungsgeräusches, geachtet werden, um zu vermeiden, dass es zu einem unbemerkten Druckanstieg und möglichen Bersten des Behälters kommt.
- Für eintreffende Notfallhelfer das entsprechende Sicherheitsdatenblatt bereithalten und diese auch über Anweisungen des Einsatzleiters vor Ort informieren.
- Im Falle von ausgedehnten Bränden unbemannte Schlauchhalter oder Monitordüsen benutzen; falls dies nicht möglich ist, aus dem Bereich abziehen und Feuer brennen lassen (ERG 2016).

Evakuierung

- Für den Fall, dass ein Kesselwaggon oder Tanklastwagen in einen Brand verwickelt ist, empfiehlt US DOT (ERG 2016) eine Isolierung des Bereiches von 800 m in allen Richtungen.

5.2. Unkontrollierte Polymerisation

Wie schon in Abschnitt 3 erwähnt wurde, wird Vinylacetat gewöhnlich mit Hydrochinon inhibiert und ist unter den empfohlenen Lagerungsbedingungen stabil (siehe Abschnitt 1.1.2 über die Gefahren einer Polymerisation).

Bei der Polymerisation von Vinylacetat wird viel Wärme freigesetzt, und diese rasche Wärmefreisetzung kann einen schnellen Anstieg des Drucks bewirken, der wiederum zu einer unkontrollierten Freisetzung und/oder zum Bersten des Behälters führen kann. Die einzige zuverlässige Weise, eine unkontrollierte Polymerisation zu stoppen, ist die Zugabe und gründliche Vermischung eines Inhibitors. Kühlwasser, das zum Abführen der Wärme auf die Außenseite eines Lagertanks gespritzt wird, verzögert die unkontrollierte Polymerisation, stoppt sie aber nicht. Mit zunehmender Umwandlung kann die steigende Viskosität des Tankinhalts eine wirksame Zugabe und Verteilung von Inhibitor verhindern und die Wärmeübertragung einschränken. Der Notfallplan muss außerdem die Gefahren einer Annäherung an einen Behälter mit Vinylacetat, in dem eine unkontrollierte Polymerisation abläuft, berücksichtigen.

Anzeichen für eine Polymerisation von Vinylacetat sind eine ungewöhnlich hohe und steigende Temperatur im Lagertank. In solch einer Situation sollte unverzüglich zusätzlicher Polymerisationsinhibitor in den Tank gegeben werden. Die genaue Menge an zuzugebendem Inhibitor hängt von der jeweiligen Situation ab. Wenn die Polymerisationsgeschwindigkeit klein ist und die Temperatur allmählich ansteigt, sollte eine Menge Hydrochinon zugegeben werden, die ausreicht, um die Konzentration in dem Tank um 5 ppm zu erhöhen, damit das bereits verbrauchte Hydrochinon ersetzt wird. Zum schnellen Kühlen des Tankinhaltes und Verlangsamens der Reaktion könnte ein Kühler verwendet werden. Bei schnellerer oder weiterhin erfolgender Polymerisation und steigender Temperatur kann es notwendig sein, anfänglich mehr Inhibitor zuzugeben, bis die Polymerisation stoppt. Dies äußert sich durch eine Stabilisierung der Temperatur in dem Tank. Bis die Temperatur des Lagertanks wieder auf normale Werte abgesunken ist, empfiehlt sich eine häufigere Kontrolle der Tanktemperatur und Inhibitorkonzentration, da sich durch den Abbau des Inhibitors bei höheren Temperaturen die Gefahr eines erneuten Beginns der Polymerisation vergrößert. Die Möglichkeit, den Inhibitor in den **gesamten Inhalt** des Tanks einzumischen, ist von größter Wichtigkeit und muss bei dem

Entwurf von Lagertanks und der zugehörigen Ausstattung berücksichtigt werden. Die Zugabeeinrichtung für den Inhibitor sollte so ausgelegt werden, dass keine Exposition von Personen gegenüber dem Inhibitor und Vinylacetatdämpfen erfolgt.

5.3. Maßnahmen bei Verschüttungen

Nur ordnungsgemäß geschultes Personal mit voller persönlicher Schutzausrüstung darf an der Beseitigung und Reinigung nach Verschüttungen von Vinylacetat teilnehmen. Die Beseitigung von Vinylacetatverschüttungen sollte folgendermaßen erfolgen:

Erste Maßnahmen

- Verständigen des Notfalldienstes unter der von dem Betrieb, dem Lieferanten, auf dem Sicherheitsdatenblatt, in den Versandpapieren oder anderen Quellen angegebenen Telefonnummer.
- Als Vorsichtsmaßnahme sollte unverzüglich ein Bereich von 50 m in allen Richtungen um die Verschüttung bzw. das Leck herum abgesperrt werden (ERG 2016). Bei größeren Verschüttungen müssen wahrscheinlich größere Bereiche abgesperrt werden und/oder möglicherweise der dem Wind abgewandte Bereich evakuiert werden.
- Personal ohne Schutzausrüstung und sonstiges Personal muss die Gefahrenzone verlassen.
- Nicht zur Rettungsmannschaft gehörende Personen fernhalten.
- Auf der dem Wind zugewandten Seite aufhalten.
- Personen aus tiefgelegenen Bereichen, in denen sich Vinylacetat ansammeln kann, entfernen.
- Unverzüglich alle Zündquellen löschen oder entfernen.
- Beim Be- und Entladen müssen Behälter und Umfülleitungen geerdet sein.
- Evakuierung des Abwindbereiches gemäß der Konsequenzenanalyse einer unbeabsichtigten katastrophalen Freisetzung im Risikomanagementplan einleiten. Im Emergency Response Guidebook aus dem Jahr 2016 wird ein windabgewandter Evakuierungsbereich von mindestens 300 m empfohlen; doch dieser empfohlene Bereich wird im Brandfall auf 800 Meter in allen Richtungen ausgedehnt (siehe Abschnitt 5.1.2 Brandbekämpfung/Evakuierung).
- Bis der Bereich gereinigt ist, muss er angemessen gelüftet werden.
- Vinylacetat darf nicht mit Peroxiden, Hydroperoxiden, Wasserstoffperoxid, Azoverbindungen und anderen Polymerisationsinitiatoren sowie starken Säuren, Alkalien oder Oxidationsmitteln in Kontakt kommen.

Eindämmen und Beseitigen kleiner Mengen

- Leckende Behälter in gut gelüftete Bereiche mit Eindämmung bringen.
- Flüssiges Vinylacetat mit unbrennbarem Absorptionsmittel (z. B. Diatomeenerde, Absorptionsmatten) abdecken und einziehen lassen.
- Für kleinere Verschüttungen werden handelsübliche Reinigungs-Kits empfohlen. Das Reinigungs-Kit sollte entsprechend der Menge an Vinylacetat, der Größe der Behälter und den örtlichen Bedingungen gewählt werden.
- Wenn nach der sorgfältigen Reinigung einer kleineren Verschüttung immer noch Geruchsbelästigung vorliegt, kann Kalk oder ein anderes alkalisches Mittel zur Geruchsbeseitigung in dem Bereich verwendet werden.

Eindämmen und Beseitigen großer Mengen

- Ursache der Verschüttung oder des Lecks suchen und beseitigen, sofern dies auf sichere Weise möglich ist.
- Falls möglich, die Verschüttung auf einen eingedämmten Bereich begrenzen.
- Flüssigkeit mit Alkoholschaum abdecken, um das Verdampfen und/oder die Entzündungsgefahr herabzusetzen. Zur Verminderung der Dampfbildung können Wasserdampf eingesetzt werden.
- Das Material darf nicht in die Kanalisation (Explosionsgefahr) und in Oberflächengewässer gelangen. Wenn versehentliche Verschüttungen in Oberflächengewässer oder die öffentliche Kanalisation gelangen, müssen die zuständigen Umweltschutzbehörden und Wasserwerke verständigt werden.
- Treibsperrn müssen in allen Betrieben zur Verfügung stehen, in denen verschüttetes Vinylacetat ins Wasser gelangen kann. Die Sperren werden dazu eingesetzt, das schwimmende Vinylacetat in einem kleineren Bereich zu konzentrieren, wo es abgeschöpft werden kann.
- Stellen Sie fest, ob die Verschüttung nach den geltenden Gesetzen und Bestimmungen meldepflichtig ist, und verständigen Sie ggf. die zuständigen Behörden.

Entsorgung

- Verschüttetes Material kann durch biologische Oxidation (nur dann, wenn die ursprüngliche Konzentration von Vinylacetat unter der für Mikroorganismen toxischen liegt) oder kontrollierte Veraschung entsorgt werden.
- Kontaminierte Erde bzw. Absorptionsmittel muss gemäß anzuwendender örtlicher, regionaler und/oder nationaler Abfallbestimmungen entsorgt werden.
- Verschüttetes oder ausgelaufenes Material darf nicht in die Kanalisation gespült werden. Es darf auch nicht in Regenwasserkanäle und -gräben gelangen, die in Bäche und Flüsse münden.

5.4. Meldung von Freisetzungen in die Umwelt

Gemäß dem US Federal Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA) aus dem Jahr 1980 und EPCRA müssen unerlaubte Freisetzungen von aufgeführten Stoffen in die Umwelt über ihrer „meldepflichtigen Menge“ gemeldet werden. Ebenfalls müssen Verschüttungen während des Transports über der meldepflichtigen Menge gemeldet werden. In den USA ist die meldepflichtige Menge von Vinylacetat mit 5.000 Pound (ca. 2.270 kg) festgelegt. Jede unerlaubte Freisetzung über 5.000 Pound muss daher unverzüglich den zuständigen Behörden gemeldet werden. Einrichtungen, an deren Standort mehr als 1.000 Pound (ca. 450 kg) Vinylacetat vorhanden sind, unterliegen dieser Meldepflicht. Die Meldungen müssen bei dem National Response Center, der zuständigen State Emergency Response Commission (SERC) und dem Local Emergency Planning Committee (LEPC) eingereicht werden.

Einige Bundesstaaten bzw. regionale Behörden haben ihre eigenen, die Umwelt betreffenden Meldeprogramme aufgestellt, die strenger als die nationalen Vorschriften sein können. Daher sollten Betriebe, in denen mit Vinylacetat umgegangen wird, mit allen gesetzlichen Bestimmungen vertraut sein.

In Kanada ist gemäß den Bestimmungen Canadian Transportation of Dangerous Goods (TDG) für Stoffe der Klasse 3, Kategorie II, wie Vinylacetat, jegliche Menge meldepflichtig. Im Falle einer unbeabsichtigten Freisetzung dieser oder einer größeren Menge ist ein „sofortiger Bericht“ mit den folgenden Angaben einzureichen:

- zuständige Provinzbehörde
- Arbeitgeber oder Person, die im Besitz der Gefahrgüter ist
- Versender der Gefahrgüter
- für Straßenfahrzeuge der Besitzer, Leasing-Nehmer oder Mieter des Straßenfahrzeugs
- für ein Schienenfahrzeug das Canadian Transport Emergency Centre of the Department of Transport (CANUTEC);
- für ein Schiff CANUTEC, ein Vessel Traffic Services Centre oder eine Funkstation der Canadian Coast Guard
- für ein Luftfahrzeug ein Flugplatz oder eine Luftfrachteinrichtung, CANUTEC und die nächste Dienststelle des Regional Civil Aviation Office of the Department of Transport und, falls der Flugplatz ein Flughafen ist, der Betreiber des Flughafens
- für eine unbeabsichtigte Freisetzung aus einem Zylinder, der ein katastrophales Versagen erlitten hat, CANUTEC

Sowohl in den USA als auch in Kanada können nach der ersten Benachrichtigung über eine Freisetzung Folgeberichte erforderlich werden. Einige Bundesstaaten und Kommunalverwaltungen in den USA haben zusätzliche Bestimmungen.

LITERATURHINWEISE

- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). (2007). Industrial Ventilation: A Manual of Recommended Practice for Operation and Maintenance. Käuflich erhältlich unter <http://www.acgih.org>
- American Industrial Hygiene Association (AIHA). (1992). Emergency Response Planning Guidelines (ERPG), Vinyl Acetate. AIHA Press, Fairfax, Virginia.
- American Institute of Chemical Engineers (AIChE). <http://www.aiche.org/>
AIChE Center for Chemical Process Safety <http://www.aiche.org/ccps/>
AIChE Design Institute for Emergency Relief Systems
<http://www.aiche.org/TechnicalSocieties/DIERS/index.aspx>
AIChE Design Institute for Physical Properties (DIPPR®): www.aiche.org/DIPPR/
- American National Standards Institute (ANSI). (2015). Z88.2: Practices for Respiratory Protection.
- American National Standards Institute (ANSI)/American Society of Safety Engineers (ASSE). (2010). Z87.1-2010: Occupational and Educational Personal Eye and Face Protection Devices.
- American National Standards Institute (ANSI)/International Safety Equipment Association (ISEA). (2009). Z89.1-2009: American National Standard for Industrial Head Protection.
- American Petroleum Institute (API). (2002, February). API 620: Design and Construction of Large, Welded, Low-Pressure Storage Tanks. Tenth Edition.
- American Petroleum Institute (API). (2001). API 650: Welded Steel Tanks for Oil Storage. Tenth Edition, November 1998. Addendum 1, January 2000. Addendum 2, November 2001.
- Association of American Railroads (AAR). (2008). Pamphlet 34: Recommended Methods for the Safe Loading and Unloading of Non-Pressure (General Service) and Pressure Tank Cars.
http://nar.aar.com/nar/pdfs/ref-material/pamphlet_34_from_boe_tariff.pdf
- ASTM International. (2005). F 2412-05 Test Methods for Foot Protection.
- ASTM International. (2005). F 2413-05 Specification for Performance Requirements for Protective Footwear.
- Canada. (2009). Screening Assessment for the Challenge: Acetic Acid Ethenyl Ester (Vinyl Acetate Monomer). Environment Canada, Health Canada.
- Canada (Transport Canada). Transportation of Dangerous Goods Regulations
<http://www.tc.gc.ca/eng/tdg/clear-tofc-211.htm>
- Emergency Response Guidebook (ERG) (2016).
- EU (European Union). Regulation on Classification, Labeling and Packaging of Substances and Mixtures. EC No. 1272/2008.
- EU (European Union). Directive 94/9/EC on Equipment and Protective Systems Intended for Use in Potentially Explosive Atmospheres (ATEX 95).

EU (European Union). Directive 99/92/EC on Minimum Requirements for Improving the Safety and Health Protection of Workers Potentially at Risk from Explosive Atmospheres (ATEX 137).

EU (European Union). (2008a.) Risk Assessment Report (RAR) of Vinyl Acetate. May 2008.

EU (European Union). (2008b). European Commission Directorate-General for Health and Consumers. Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER). Risk Assessment Report on Vinyl acetate: Human Health Part. November 2008.

IEEE 81: IEEE Guide for Measuring Earth Resistivity, Ground Impedance, and Earth Surface Potentials of a Ground System, 1983 edition.

IEEE 142: IEEE Recommended Practice for Grounding of Industrial and Commercial Power Systems. (Color Book Series - Green Book), 2007 edition.

International Agency for Research on Cancer (IARC). (1995). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, vol. 63, p. 443. World Health Organization. Lyon, France.
<http://www.inchem.org/documents/iarc/vol63/vinyl-acetate.html>

NFPA 30: Flammable and Combustible Liquids Code, 2008 edition.

NFPA 68: Standard on Explosion Protection by Deflagration Venting, 2007 edition.

NFPA 70: National Electrical Code®, 2008 edition.

NFPA 70b: Recommended Practice for Electrical Equipment Maintenance, 2006 edition.

NFPA 77: Recommended Practice on Static Electricity, 2007 edition.

NFPA 101: Life Safety Code®, 2009 edition.

NIOSH. (2007, September). Pocket Guide to Chemical Hazards. US Department of Health and Human Services, Publication No. 2005-149. <https://www.cdc.gov/niosh/npg/>

OECD. Test No. 301. Guideline for the Testing of Chemicals: Ready Biodegradability.

OSHA (Occupational Safety and Health Administration). 2012. Hazard Communication Standard: 29 CFR 1910.1200. <https://www.osha.gov/dsg/hazcom/>

United Nations (UN). (2015). Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). Sixth Revised Edition.
https://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_welcome_e.html

United Nations (UN) Recommendations on the Transport of Dangerous Goods.

Workplace Hazardous Material Information System (WHMIS) (Canada). <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/occup-travail/whmis-simdut/index-eng.php>

ANHANG I: AUSGESTALTUNG DER GROSSMENGENLAGERUNG

1. Bauplanung

Behälter und Ausrüstung, die Vinylacetat enthalten, müssen durch gute Planung und den Einsatz feuerbeständiger Materialien baulich von anderen Einrichtungen getrennt werden. Zur Abtrennung großer Ausrüstungsteile und Lagertanks werden herkömmliche Brandschutzwände empfohlen. Kleinere Vorrichtungen können durch Trennwände aus Gips auf Streckmetallunterlage von brennbarem Material abgetrennt werden.

Jeder Raum bzw. jedes Gebäude, in dem mit Vinylacetat gearbeitet oder in dem dieses gelagert wird, muss mindestens zwei Ausgänge aufweisen. Dabei darf kein Teil des Raumes bzw. Gebäudes mehr als 23 m vom nächsten Ausgang entfernt liegen. Je nach Anzahl der Personen, die sich im Gebäude aufhalten, sind unter Umständen weitere Ausgänge notwendig (siehe NFPA 101). Alle Ausgangstüren müssen nach außen, d. h. in Gehrichtung, aufgehen und über Panikbeschläge verfügen (z. B. Fluchttür mit Griffstange). Es dürfen nur zugelassene Brandschutztüren verwendet werden. Wenn gefährliche Arbeiten in höheren Stockwerken durchgeführt werden, muss ein Brandschutztreppenaufgang mit selbstschließenden Brandschutztüren vorhanden sein.

Arbeiten, bei denen große Mengen Vinylacetat zum Einsatz kommen, sollten vorzugsweise in Außenanlagen oder in einstöckigen Gebäuden mit automatischen Sprinkleranlagen durchgeführt werden. Es kann ein Druckentlastungssystem eingesetzt werden, um explosionsbedingte Zerstörungen an Gebäuden, Rohrleitungen, Rühr- und Mischanlagen, Trocknern und ähnlichen Geräten zu reduzieren, in denen sich mit hoher Wahrscheinlichkeit entzündliche Vinylacetatdämpfe ansammeln können. Fenster, Dach und Wände, Dachfenster, Zwischenböden usw. mit Druckentlastungssystem können eingesetzt werden, um Schäden an Gebäuden durch Explosion zu mindern.

Da die erforderliche Oberfläche des Druckentlastungssystems von Faktoren wie z. B. der Stärke einer Explosion, der Gastemperatur, der Art der Baustruktur und des Entlastungsdeckels usw. abhängt, muss die Bestimmung der erforderlichen Entlastungsfähigkeit von erfahrenen Ingenieuren vorgenommen werden. Unter Umständen sind Explosionsschutzsysteme in Erwägung zu ziehen (siehe NFPA 68).

Statische Elektrizität stellt beim Arbeiten mit entzündlichen Materialien ein besonderes Problem dar. Deshalb müssen Transport- und Lagerbehälter, Reaktionsgefäße und Umfülleitungen elektrisch geerdet und verbunden werden. NFPA 77: „Recommended Practice on Static Electricity“ enthält Anleitungen zu den geeigneten Erdungsmaßnahmen. Elektrische Geräte und Installationen in Bereichen, in denen mit Vinylacetat gearbeitet wird, müssen für Gefahrenzonen gemäß Klasse I, Gruppe D (gemäß Artikel 500 und 501 des „National Electrical Code“ der USA) geeignet sein. Beim Einrichten von Lager- und Arbeitsstätten sowie beim Erstellen von Verfahren müssen örtliche Verordnungen und Bestimmungen von Versicherern und Versicherungsgesellschaften berücksichtigt werden. Dabei muss auch die Notwendigkeit beachtet werden, Bodenabflüsse von der Sanitär- oder Prozessabwasserkanalisation zu trennen. Der Abstand zwischen Lagergebäuden für Chemikalien und anderen Gebäuden und Verarbeitungsanlagen muss angemessen sein.

Gebäude, in denen Vinylacetat verarbeitet oder gelagert wird, müssen gut entlüftet werden, damit sich keine Dämpfe ansammeln und auf das Personal auswirken können. Die Entlüftungsmethoden müssen örtliche Abluft- und allgemeine Verdünnungsverfahren beinhalten. Regionale Normen und Bestimmungen zu Luftaustauschwerten in Gebäuden, in denen toxische und/oder entzündliche Gase gehandhabt werden, sollten hinzugezogen werden. Örtliche Abluftsysteme sind dort am wirksamsten, wo Dämpfe von örtlichen Quellen ausgehen,

wie z. B. den Flüssigkeitsübergabestellen, Pumpenhäusern und dem Reaktorbereich. Eine allgemeine Verdünnungsventilation kann benutzt werden, wenn die Dämpfe von verschiedenen Punkten in einem Bereich ausgehen. Aufgrund der niedrigen Geruchsschwelle von Vinylacetat ist es unter Umständen notwendig, Mittel zur Geruchsbekämpfung einzusetzen.

2. Bau und Aufstellung von Lagertanks

Typ: für entflammbare Flüssigkeiten geeignet
Material: rostfreier Stahl, mit ausgehärtetem Phenolharz ausgekleideter Stahl, Edelstahl Rostfrei oder Aluminium
Design: American Petroleum Institute (API 620 und 650)
Zubehör: Stutzen für Temperatur-, Druck- und Flüssigkeitsstandsensoren, Mannlochabdeckung, Tauchrohr, Entlüftungsleitung, Druck- und Vakuumentlastungsvorrichtungen, Sicherheitsentlastungsvorrichtungen, Füllstandsmanometer, Alarm- und/oder Sperrvorrichtung für hohen Flüssigkeitsstand, Überlauf, Zu- und Ablauf.

Andere gebräuchliche Auskleidungsmaterialien wie Kupfer, Kupferlegierungen (z. B. Messing und Kondensatormessing), Zink und verzinkter Stahl sollten **nicht** mit Vinylacetat in Berührung kommen, da diese nachteilige Auswirkungen auf die Endanwendungen aufweisen können.

Ein neuer Tank aus unlegiertem Stahl muss vor dem ersten Gebrauch mit Sand abgestrahlt und ausgesaugt werden. Wenn der neue Tank nicht sofort mit Vinylacetat befüllt wird, sollte er geschlossen und mit trockener Luft oder Schutzgas beaufschlagt werden, um die Rostbildung zu verzögern.

Vinylacetat wird gewöhnlich in einem senkrechten oberirdischen Tank gelagert (Bauweise nach API 620 oder 650). Es können auch örtliche Bestimmungen bestehen, die weitere Aspekte der Bauweise erforderlich machen (z. B. innere Schwimmdächer). Die gewählte Bauweise sollte das Vermischen des Inhalts mit neu angeliefertem Material oder zusätzlich hinzugefügtem Inhibitor ermöglichen, damit eine gleichmäßige Verteilung des Inhibitors erreicht wird. Der Tank sollte auf einer Betonunterlage innerhalb einer Betoneindämmung aufgestellt werden, die groß genug ist, um mindestens den gesamten Tankinhalt aufzunehmen. Lagertanks, die Material enthalten, das mit Vinylacetat inkompatibel ist, dürfen nicht innerhalb der selben Betoneindämmung aufgestellt werden. Ein Tankschacht mit einem Abflussrohr durch den Tankboden sorgt für eine vollständige Entleerung des Tanks.

Tanks, die gewöhnlich zur Lagerung von Vinylacetat verwendet werden, können mit einer wärme- oder lichtreflektierenden Beschichtung (z. B. weiße oder reflektierende Farbe) beschichtet werden, um die Wärmeabsorption so gering wie möglich zu halten und mögliche Emissionen in die Luft zu vermindern.

Tanks müssen elektrisch geerdet sein, um die Ansammlung von statischer Elektrizität zu verhindern, die sich entladen und entzündliche Vinylacetatdämpfe entzünden könnte. Die Auslegung, Prüfung und Wartung von Erdungssystemen werden in diesem Dokument nicht behandelt. Es sei auf anzuwendende Bestimmungen und Baunormen verwiesen (z. B. NFPA 70, 70B und 77, IEEE-Norm 81 und 142).

Beim Einfüllen, Umwälzen oder Rühren von Vinylacetat in einem Lagertank muss darauf geachtet werden, dass die Flüssigkeitsoberfläche nicht stark gestört wird, da dies zur Erzeugung und Ansammlung statischer Ladung in der Flüssigkeit führen kann. Dies ist sogar der Fall, wenn der Dampfraum des Tanks mit Stickstoff inert gemacht wurde. Wenn Vinylacetat durch ein

Tauchrohr in einen Lagertank eingefüllt wird, muss das Tauchrohr elektrisch geerdet sein, um eine elektrostatische Aufladung zu verhindern.

An Lagertanks für Vinylacetat angebrachte Vorrichtungen, wie z. B. eine Notentlüftung, und Instrumente sollten so ausgelegt sein, dass sie eine Ansammlung und Polymerisation verhindern. Vinylacetatdämpfe können in Vorrichtungen wie der Notentlüftung, Vakuumbrechern, Instrumentenleitungen, Stutzen und Rohrleitungen kondensieren.

Vorsicht: Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass das Kondensat keinen Polymerisationsinhibitor enthält und zu polymerisieren beginnen kann.

Es kommt zur Polymerisation, wodurch die Funktion von Geräten beeinträchtigt werden kann, die für die Sicherheit und den Betrieb entscheidend sind. Daher müssen die an einem Tank angebrachten Vorrichtungen so gebaut sein, dass das gesamte Kondensat in den Tank abläuft. Im Falle von Instrumentenleitungen kann ein Eindringen von Vinylacetatdämpfen in die Rohrleitungen durch Spülen mit etwas Stickstoff verhindert werden. Lagertanks für Vinylacetat und die zugehörigen Vorrichtungen (z. B. Rohrleitungen, Pumpen und Ventile) müssen so ausgelegt und betrieben werden, dass sich keine Toträume bilden, in denen sich Vinylacetat während längerer Zeiträume aufhalten und polymerisieren kann.

3. Ausstattung von Lagertanks

3.1. Temperaturmessgerät

Ein ungewöhnlicher Temperaturanstieg kann ein Anzeichen für die Polymerisation von Vinylacetat sein. Daher ist die kontinuierliche Überwachung der Temperatur mit der Möglichkeit, Tendenzen der Tanktemperatur zu beobachten, ein nützliches Hilfsmittel zur frühzeitigen Entdeckung einer Polymerisation. Ein Temperaturfühler sollte in der Nähe des Tankbodens angebracht sein, um sicherzustellen, dass er immer von Flüssigkeit umgeben ist. In großen Lagertanks sollten zusätzliche Temperaturfühler in verschiedenen Höhen installiert sein, da in wenig durchmischten Tanks eine lokale Polymerisation erfolgen kann. Außerdem sollte ein Hochtemperaturalarm installiert sein, um eine Polymerisation anzuzeigen. Er sollte bei einer Temperatur von ungefähr 5 °C über der normalen Höchsttemperatur der gelagerten Flüssigkeit ausgelöst werden. Dieser Wert kann jedoch auf Grundlage von Erfahrung und nach Bedarf so angepasst werden, dass Umgebungs- und Betriebsbedingungen berücksichtigt werden. In Abschnitt 5.2 finden Sie weitere Informationen über die Zugabe von Inhibitor, wenn die Temperatur des Tanks die Alarmschwelle übersteigt.

3.2. Geräte für Notentlüftung/Druckentlastung

Vinylacetat enthaltende Lagertanks müssen mit einer oder mehreren Notentlüftungen ausgestattet sein, die großräumig lokalen, regionalen und/oder nationalen Bestimmungen genügen (z. B. NFPA 30 oder ATEX 95). Es sei jedoch angemerkt, dass solche Geräte, obwohl sie technischen Normen entsprechen, im Falle einer unkontrollierten oder außer Kontrolle geratenen Polymerisation möglicherweise für keine ausreichende Druckentlastung sorgen. Dass eine Polymerisation außer Kontrolle gerät, kann durch Bewahren einer angemessenen Konzentration an Polymerisationsinhibitor und Vermeiden hoher Temperaturen und reaktionsfähiger Fremdstoffe verhindert werden. Auch ist eine Vakuumentlastung erforderlich, um ein Zusammendrücken oder Bersten des Tanks zu verhindern, falls das Druckregelungssystem des Tanks während des Abziehens von Flüssigkeit aus dem Tank

versagt. Es empfiehlt sich, den Tank zu vollem Vakuum auszugestalten. Beim Einziehen von Umgebungsluft über den Vakuumbrecher in den Tank können Feuchtigkeit und andere Kontaminanten in den Tank gelangen und zu unerwünschten Folgen führen.

Weitere Anleitungen zur Auslegung von Geräten zur Notfall-Druckentlastung können Sie von den folgenden Organisationen erhalten: AIChE Design Institute for Emergency Relief Systems (DIERS) oder AIChE Center for Chemical Process Safety (CCPS).

3.3. Reduzierung von Emissionen

Vinylacetatmissionen von Punktquellen können mittels Dampfdruckführungssystemen, die das Vinylacetat wieder auffangen, oder Emissionskontrollgeräten wie Fackeln oder Feuerungen vermindert werden. Diese (oder andere) Systeme zur Emissionsminderung sollten nur nach Beratung durch technische und mit den Vorschriften vertraute Experten auf diesem Gebiet installiert werden.

3.4. Erwägungen zu dem Dampfraum des Tanks

Es empfiehlt sich das Vorhandensein einer Deckschicht aus trockenem Stickstoff im Dampfraum des Tanks.

Trockene Luft kann verwendet werden, führt jedoch zu einer entzündlichen Atmosphäre im Tank, und Sauerstoff begünstigt die Bildung organischer Peroxide, die Polymerisationsinitiatoren sind.

Wenn im Dampfraum des Tanks Luft anstatt Stickstoff verwendet wird, sollte die Luft trocken sein. Trocknungsmittel (gewöhnlich Molekularsiebe oder Calciumchlorid) können benutzt werden. Das Trocknungsmittel sollte nach Bedarf erneuert werden, um den Dampfraum trocken zu halten. Aufgrund ihrer Unverträglichkeit mit Vinylacetat werden Siliziumdioxid und Aluminiumoxid nicht empfohlen.

3.5. Flammensperre

Gesetzliche Bestimmungen verlangen häufig das Vorhandensein von Flammensperren in Entlüftungsleitungen von Tanks, die eine entzündliche Flüssigkeit enthalten. Sie werden nicht in Notentlüftungen verwendet, die direkt in die Atmosphäre entlüften. Flammensperren müssen regelmäßig auf Blockierung durch Ablagerung von polymerisiertem Vinylacetat untersucht werden. Zu Beginn sollte die Untersuchung mindestens alle 6 bis 12 Monate und danach entsprechend Erfahrungswerten und dem Gesamtverhalten der Anlage erfolgen. Wenn eine Entladung im geschlossenen System erfolgt, muss eine zusätzliche Flammensperre in der Dampfdruckführungsleitung installiert werden.

3.6. Überlaufschutz

Sicherungsvorrichtungen wie eine Überlaufsperre oder andere Systeme sollten benutzt werden, um ein Überfüllen des Tanks zu verhindern. Wenn das Füllvermögen des Tanks im Verlauf des Umfüllens von Vinylacetat von einem Lieferfahrzeug aus überschritten wird, muss das überschüssige Vinylacetat durch ein entsprechend ausgelegtes Überlaufschutzsystem, wie z. B. Überlaufrohr, Vorlagebehälter/Schleife (mit dem Tank verbundene Auffangvorrichtungen), in einen geeigneten Auffangbehälter fließen.

3.7. Flüssigkeitsstandsmessung und -steuerung

Das bevorzugte Verfahren zur Messung des Flüssigkeitsstandes erfolgt mittels eines Differenzdruckmessumformers. Der Geberzapfen im Dampfraum des Tanks sollte mit trockenem Stickstoff gespült werden, um eine Kondensation von Vinylacetatdämpfen in dem Zapfen zu verhindern, wodurch eine falsche Füllstandsmessung verursacht würde. Die Benutzung eines Differenzdruckmessumformers ermöglicht auch die kontinuierliche Ablesung des Flüssigkeitsstandes an entfernten Orten (z. B. im Kontrollraum).

Ein separater Hochstandsschalter oder Differenzdruckmessumformer sollte benutzt werden, um eine Unterbrechung des Flüssigkeitsstromes in den Tank auszulösen, wenn das Überfüllen des Tanks unsichere (z. B. Verschüttung) oder unerwünschte (z. B. Beschädigung des Tanks) Folgen hätte. Das Messgerät, das für die Hochstandunterbrechung benutzt wird, darf nicht das selbe Gerät sein, das zur Kontrolle des Flüssigkeitsstandes benutzt wird, damit nicht durch das Versagen eines einzigen Instrumentes sowohl die Kontroll- als auch die Unterbrechungsfunktion ausfällt. Der Hochstandfühler sollte auf Grundlage des Füllvermögens des Tanks, der Füllgeschwindigkeit und der Zeit, die zum manuellen Eingreifen erforderlich ist, falls die automatische Abschaltung versagen sollte, eingestellt werden (z. B. Abschalten bei 90 Prozent des maximalen Flüssigkeitsstandes). Ein Hochstandsalarm (z. B. bei einem Stand von 85 %) kann eine Warnung ausgeben, dass der Abschaltpegel bald erreicht wird. Während die Alarm-Flüssigkeitsstände von diesen Werten abweichen können, sind die Anwender für die Bestimmung der sichersten Tankpegel und Alarminstellungen, die sicheren Betriebsbedingungen entsprechen, verantwortlich.

3.8. Pumpen

Bei Vinylacetat-Prozesspumpen werden gewöhnlich doppeltwirkende Gleitringdichtungen als Dichtungsmechanismus eingesetzt. Doppeltwirkende Gleitringdichtungen, insbesondere der Sperrflüssigkeits-Vorratsbehälter, sorgen für eine Eingrenzung des Vinylacetats im Falle eines Dichtungsversagens. Dichtungslose Pumpen (z. B. Mag-Drive-Pumpen) oder Spaltröhropumpen können ebenfalls eingesetzt werden. Wenn Kesselwaggons oder Tanklastwagen von oben entladen werden, sollte eine selbstansaugende Zentrifugalpumpe eingesetzt werden. Mit Fragen hinsichtlich der Materialkompatibilität mit Vinylacetat wenden Sie sich bitte an den Pumpenhersteller.

Vorsicht: Wenn dichtungslose oder Spaltröhropumpen benutzt werden, kann die Wärmeentwicklung zur Polymerisation in der Pumpe führen, wenn die Strömung unterbrochen wird.

Ein Leerlauf (d. h. Lauf der Pumpe bei blockierter Ausstoßleitung) sollte bei jeder Art von Pumpe verhindert werden, die für Vinylacetat eingesetzt wird. Die Abflussleitung der Pumpe und alle damit im Zusammenhang stehenden Komponenten müssen dem maximalen Leerlaufdruck der Pumpe standhalten können, oder es muss für einen geeigneten Überdruckschutz (z. B. ein Entlastungsventil, das zu einem sicheren Ort ableitet) gesorgt werden. Um einen Wärmestau zu vermeiden, sollte eine Pumpe nicht über längere Zeiträume durch ein Entlastungsventil oder eine andere Umlaufleitung umwälzen gelassen werden. Ein Leerlauf der Pumpe oder ein andauerndes Umwälzen ohne angemessene Kühlung führt mit der Zeit zur Polymerisation von Vinylacetat. Leerlauf einer Pumpe kann zu einem Dichtungsleck, Pumpenversagen, Verlust an Kapselung und möglicherweise einem Brand führen. Es sollte ein automatisches Abschaltssystem für die Pumpe in Betracht gezogen werden, wenn ein Leerlauf der Pumpe zu Problemen hinsichtlich der Sicherheit und Materialqualität führen kann.

3.9. Rohrleitungen

Rohrleitungen aus Stahl müssen von allen Fett- und Kesselsteinablagerungen an den Innenwänden gereinigt werden. Die Rohrleitungen sollten weiß gestrichen oder auf andere Weise vor der Wärme durch direktes Sonnenlicht geschützt werden. Die Rohrleitungen sollten schräg angeordnet werden, damit sie leer laufen können und kein Vinylacetat zurückhalten, das anschließend polymerisieren könnte. Hauptrohrleitungen und damit verbundene Systeme, die vorübergehend nicht genutzt werden, müssen geleert und gereinigt werden, da in den Leitungen zurückbleibendes Vinylacetat polymerisieren kann. Wegen der Möglichkeit der Bildung entzündlicher Dämpfe und statischer Aufladung sollten die Hauptrohrleitungen mit Stickstoff ausgeblasen werden.

3.10. Ventile

Typ: mit Polytetrafluorethylen (PTFE) umhüllte Stopfventile, Durchgangsventile, Absperrschieber, Kugelventile
Material: unlegierter Stahl, Kugelgraphiteisen oder Edelstahl Rostfrei

Kugelventile mit PTFE-Dichtungen sollten für Öffnungs- und Schließvorgänge verwendet werden.

3.11. Dichtungen

Zur Gewährleistung der Material- und Bauartkompatibilität wenden Sie sich bitte an ihren Lieferanten für Dichtungen.

Hinweis: Dichtungen können durch Wärmeeinwirkung externer Brände beeinträchtigt werden; wegen der Entzündlichkeit von Vinylacetat sollte dies bei der Auswahl der Dichtungen berücksichtigt werden.

3.12. Filter

Rostteilchen oder sonstige Teilchen lassen sich mithilfe eines Kerzenfilters zufriedenstellend aus Vinylacetat entfernen.

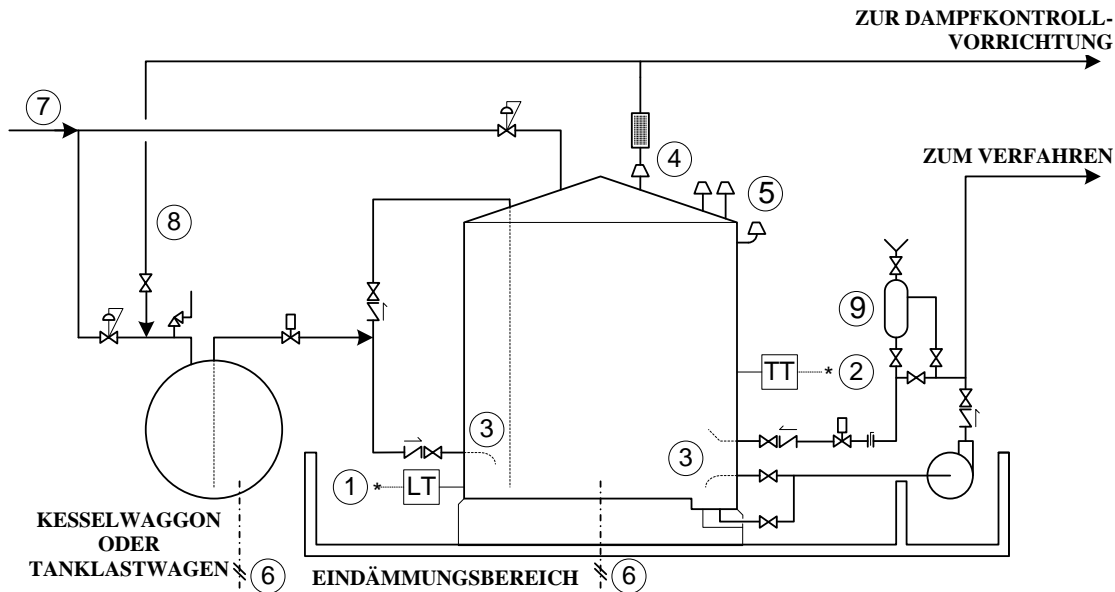
Typ: Leitungs-Kerzenfilter
Material: weiße Baumwollfaser oder Polypropylen um einen Edelstahlkern oder ein Edelstahlgeflecht gewickelt

3.13. Vorbeugen von Flüssigkeitsaustritt aus Rohrleitungen von Lagertanks

Konstrukteure und Bedienungspersonal von Lagertanks für Vinylacetat sollten die Möglichkeit von beträchtlichen Flüssigkeitsfreisetzungen aufgrund des Versagens von mit dem Tank verbundenen Rohrleitungen in Betracht ziehen. Rückschlagventile in Einlassleitungen und Fernabsperrentile in Auslassleitungen können benutzt werden, um die Gefahr eines Leerlaufens von Tanks durch defekte Rohrleitungen so klein wie möglich zu halten. An manchen Orten kann die Installation von Schmelzsicherungen erforderlich sein, um den Vinylacetatstrom aus Lagertanks im Falle eines Brandes in der Nähe des Tanks zu stoppen. Zur Vorbeugung von Freisetzungen aus Vinylacetat-Lagertanks eingesetzte Ventile sollten sich nahe bei den Tanks befinden, um die Länge ungeschützter Rohrleitung zwischen den Ventilen und Tanks so gering wie möglich zu halten. Weiterhin zu berücksichtigen sind die richtige Bauweise, Installation und Inspektion von Rohrleitungen und die Aneignung sicherer Arbeitspraktiken, um Schäden an Rohrleitungen zu verhindern.

3.14. Schaubild eines Lagertanks

Abbildung 1 – Typische Entlade- und Lagerungseinrichtung für Vinylacetat



- (1) Füllstandsgeber zur Füllstandsanzeige im Kontrollraum. Hochstandsalarm und automatische Abschaltung der Flüssigkeitszufuhr, um Überfüllen des Tanks zu verhindern. Tiefstandsalarm und automatische Abschaltung des Flüssigkeitsstromes zur internen Mischdüse, um elektrostatische Aufladung durch Sprühnebel oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche zu verhindern. Separate Geber für Füllstandskontrolle und Sicherheitsabschaltung können notwendig sein.
- (2) Temperaturegeber am Tankboden für Temperaturanzeige und Temperaturalarm im Kontrollraum. Bei großen Tanks können mehrere Messstellen in verschiedenen Höhen notwendig sein.
- (3) Typische Möglichkeiten der Flüssigkeitszufuhr mittels innerer Tauchrohre und Mischdüsen.
- (4) Drucküberwachungsgerät und Explosionssperre in der Entlüftung zur Kontrollvorrichtung
- (5) Notentlastung, Vakuumentlastung mit Flammensperre und Überlauf.
- (6) Erdungssysteme.
- (7) Zufuhr von trockenem Stickstoff (vorzugsweise) oder trockener Luft zur Aufrechterhaltung von Überdruck im Dampfraum des Tanks.
- (8) Dampfrückführungsleitung vom Tank zum Transportbehälter.
- (9) Tank für Inhibitorzugabe

ANHANG II: IM LEITFADEN VERWENDETE AKRONYME UND ABKÜRZUNGEN

AAR	Association of American Railroads
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
AEGL	Acute Exposure Guideline Level
AIChE	American Institute of Chemical Engineers
AIHA	American Industrial Hygiene Association
ANSI	American National Standards Institute
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATEX	ATmosphere EXplosive; ATEX 95 ist eine EU-Direktive zu Ausrüstung und Schutzsystemen für die Verwendung in potenziell explosiven Umgebungen; ATEX 137 ist eine EU-Direktive zu den Mindestanforderungen zur Verbesserung der Sicherheit und Gesundheit von Arbeitern, die in explosiven Umgebungen möglicherweise Risiken ausgesetzt sind.
CAA	Clean Air Act
CANUTEC	Canadian Transport Emergency Centre of the Department of Transport
CCPS	Center for Chemical Process Safety
CERCLA	Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (wird auch als „Superfund“ bezeichnet)
CFR	Code of Federal Regulations
CHEMTREC	Chemical Transportation Emergency Center
DIERS	Design Institute for Emergency Relief Systems
DIPPR	Design Institute for Physical Properties®
DOT	Department of Transportation
EHS	Extremely Hazardous Substances
EPA	Environmental Protection Agency
EPCRA	Emergency Planning and Community Right-to-Know Act (wird auch als „Superfund Amendments and Reauthorization Act (SARA) Title III“ bezeichnet)
ERG	Emergency Response Guidebook

ERPG	Emergency Response Planning Guidelines
EU	Europäische Union
FEMA	Federal Emergency Management Act
GHS	Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals
HHC	Highly Hazardous Chemicals
HQ	Hydroquinone
IARC	International Agency for Research on Cancer
IC	Incident Commander
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc.
LC50	Median Lethal Concentration
LD50	Median Lethal Dose
LEPC	Local Emergency Planning Committee
NA	Nordamerika
NEMA	National Emergency Management Association
NFPA	National Fire Protection Association
NIOSH	The National Institute for Occupational Safety and Health
OECD	Organisation for Economic Co-Operation and Development
OEL	Occupational Exposure Limit
OSHA	Occupational Safety & Health Administration
PPE	Personal Protective Equipment
PPM	Parts Per Million
PSM	Process Safety Management
PTFE	Polytetrafluoroethylene
RCRA	Resource Conservation and Recovery Act
RMP	Risk Management Plan
RQ	Reportable Quantity
SCBA	Self-Contained Breathing Apparatus

SCOEL	Scientific Committee on Occupational Exposure Limits
SDS	Sicherheitsdatenblatt
SERC	State Emergency Response Commission
STEL	Short Term Exposure Limit
STOT	Specific Target Organ Toxicity
TDG	Transportation of Dangerous Goods
TLV	Threshold Limit Value
TRI	Toxics Release Inventory
TWA	Time-Weighted Average
UN	United Nations
VAC	Vinyl Acetate Council
VAM	Vinyl Acetate Monomer
WHMIS	Workplace Hazardous Material Information System (Kanada)

ANHANG III: ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN VON VINYLACETAT

EIGENSCHAFT	WERT
Formelgewicht	86,09
Kritische Temperatur	246 °C (474,8 °F)
Kritischer Druck	574,0 psia (39,0 atm)
Siedepunkt unter Normalbedingungen	bei 760 mm Hg = 72,7 °C (162,9 °F)
Standardbildungswärme	flüssig bei 25 °C = -83,5 kcal/mol
Verbrennungswärme	bei 25 °C = -495 kcal/mol
Brechungsindex	(n _D ²⁰) 1,3953
Flammpunkt	Tag, geschl. Tiegel = -8 °C (18 °F); Tag, offener Tiegel = -4 °C (25 °F)
Selbstentzündungstemperatur	385-426,9 °C (725-800 °F)
Aggregatzustand	flüssig
Relative Verdampfungsgeschwindigkeit (n-Butylacetat = 1)	8,9
Dampfdruck bei 60 °C	487,4 mm Hg
Dampfdruck bei 40 °C	222,1 mm Hg
Dampfdruck bei 20 °C	89,1 mm Hg
Antoine-Gleichung	Log P = A - [B/(T+C)] - Log = Base 10 - T = °C - P = mm Hg - Bereich = 10 bis 83 °C
Gleichungskoeffizienten	- A = 7,51868 - B = 1.452,058 - C = 240,588

EIGENSCHAFT	WERT
Farbe	klar und farblos
Relative Dichte (20/20 °C)	0,934
Dampfdichte (Luft = 1,00)	2,97
Viskosität bei 20 °C	0,43 cps
Schmelzpunkt	-92,8 °C (-135 °F)
Verdampfungswärme (1 atm)	87,6 cal/g
Polymerisationswärme	21,3 kcal/mol
Spezifische Wärme bei 20 °C (fl.)	0,46 cal/g °C
Geruch	nicht unangenehm, in kleinen Mengen süßlicher Geruch
Geruchsschwellenwert	ca. 0,25-0,5 ppm
Reaktivität	Reaktiv mit sich selbst und einer Vielzahl anderer Chemikalien. Stabil, wenn sachgemäß gelagert und inhibiert
Wasserlöslichkeit:	
- VA in Wasser bei 20 °C	2,3 Gew.-%
- Wasser in VA bei 20 °C	1 Gew.-%
Lichtempfindlichkeit	Licht fördert die Polymerisation
Elektrische Leitfähigkeit bei 23 °C	2,6 x 10 ⁴ pS/m (1 S = 1 mho)
Oberflächenspannung (20 °C)	23,6 dyn/cm
Räumliche Wärmeausdehnung	0,00137 pro °C bei 20 °C
Obere Entzündlichkeitsgrenze	13,4 Vol.-% in Luft
Untere Entzündlichkeitsgrenze	2,6 Vol.-% in Luft

Die angegebenen Daten stammen größtenteils aus AIChE Design Institute for Physical Properties (DIPPR®) (www.aiche.org/DIPPR/) und aus EU Risk Assessment Report zu Vinylacetat (EU 2008a).

ANHANG IV: GUIDE 129 UND 130 DES 2016 EMERGENCY RESPONSE
GUIDEBOOK (Richtlinien zum Umgang mit entzündlichen Flüssigkeiten in englischer
Sprache)

GUIDE **FLAMMABLE LIQUIDS**
129 **(WATER-MISCIBLE/NOXIOUS)**

POTENTIAL HAZARDS

FIRE OR EXPLOSION

- **HIGHLY FLAMMABLE:** Will be easily ignited by heat, sparks or flames.
- Vapors may form explosive mixtures with air.
- Vapors may travel to source of ignition and flash back.
- Most vapors are heavier than air. They will spread along ground and collect in low or confined areas (sewers, basements, tanks).
- Vapor explosion hazard indoors, outdoors or in sewers.
- Those substances designated with a (P) may polymerize explosively when heated or involved in a fire.
- Runoff to sewer may create fire or explosion hazard.
- Containers may explode when heated.
- Many liquids are lighter than water.

HEALTH

- May cause toxic effects if inhaled or absorbed through skin.
- Inhalation or contact with material may irritate or burn skin and eyes.
- Fire will produce irritating, corrosive and/or toxic gases.
- Vapors may cause dizziness or suffocation.
- Runoff from fire control or dilution water may cause pollution.

PUBLIC SAFETY

- **CALL EMERGENCY RESPONSE Telephone Number on Shipping Paper first. If Shipping Paper not available or no answer, refer to appropriate telephone number listed on the inside back cover.**
- As an immediate precautionary measure, isolate spill or leak area for at least 50 meters (150 feet) in all directions.
- Keep unauthorized personnel away.
- Stay upwind, uphill and/or upstream.
- Ventilate closed spaces before entering.

PROTECTIVE CLOTHING

- Wear positive pressure self-contained breathing apparatus (SCBA).
- Structural firefighters' protective clothing will only provide limited protection.

EVACUATION

Large Spill

- Consider initial downwind evacuation for at least 300 meters (1000 feet).

Fire

- If tank, rail car or tank truck is involved in a fire, ISOLATE for 800 meters (1/2 mile) in all directions; also, consider initial evacuation for 800 meters (1/2 mile) in all directions.



In Canada, an Emergency Response Assistance Plan (ERAP) may be required for this product. Please consult the shipping document and/or the ERAP Program Section (page 391).

EMERGENCY RESPONSE

FIRE

CAUTION: All these products have a very low flash point: Use of water spray when fighting fire may be inefficient.

Small Fire

- Dry chemical, CO₂, water spray or alcohol-resistant foam.
- **Do not use dry chemical extinguishers to control fires involving nitromethane (UN1261) or nitroethane (UN2842).**

Large Fire

- Water spray, fog or alcohol-resistant foam.
- **Do not use straight streams.**
- Move containers from fire area if you can do it without risk.

Fire involving Tanks or Car/Trailer Loads

- Fight fire from maximum distance or use unmanned hose holders or monitor nozzles.
- Cool containers with flooding quantities of water until well after fire is out.
- Withdraw immediately in case of rising sound from venting safety devices or discoloration of tank.
- **ALWAYS** stay away from tanks engulfed in fire.
- For massive fire, use unmanned hose holders or monitor nozzles; if this is impossible, withdraw from area and let fire burn.

SPILL OR LEAK

- **ELIMINATE** all ignition sources (no smoking, flares, sparks or flames in immediate area).
- All equipment used when handling the product must be grounded.
- Do not touch or walk through spilled material.
- Stop leak if you can do it without risk.
- Prevent entry into waterways, sewers, basements or confined areas.
- A vapor-suppressing foam may be used to reduce vapors.
- Absorb or cover with dry earth, sand or other non-combustible material and transfer to containers.
- Use clean, non-sparking tools to collect absorbed material.

Large Spill

- Dike far ahead of liquid spill for later disposal.
- Water spray may reduce vapor, but may not prevent ignition in closed spaces.

FIRST AID

- Ensure that medical personnel are aware of the material(s) involved and take precautions to protect themselves.
- Move victim to fresh air.
- Call 911 or emergency medical service.
- Give artificial respiration if victim is not breathing.
- Administer oxygen if breathing is difficult.
- Remove and isolate contaminated clothing and shoes.
- In case of contact with substance, immediately flush skin or eyes with running water for at least 20 minutes.
- Wash skin with soap and water.
- In case of burns, immediately cool affected skin for as long as possible with cold water. Do not remove clothing if adhering to skin.
- Keep victim calm and warm.
- Effects of exposure (inhalation, ingestion or skin contact) to substance may be delayed.

GUIDE 130

FLAMMABLE LIQUIDS (WATER-IMMISCIBLE/NOXIOUS)

POTENTIAL HAZARDS

FIRE OR EXPLOSION

- **HIGHLY FLAMMABLE:** Will be easily ignited by heat, sparks or flames.
- Vapors may form explosive mixtures with air.
- Vapors may travel to source of ignition and flash back.
- Most vapors are heavier than air. They will spread along ground and collect in low or confined areas (sewers, basements, tanks).
- Vapor explosion hazard indoors, outdoors or in sewers.
- Those substances designated with a (P) may polymerize explosively when heated or involved in a fire.
- Runoff to sewer may create fire or explosion hazard.
- Containers may explode when heated.
- Many liquids are lighter than water.

HEALTH

- May cause toxic effects if inhaled or absorbed through skin.
- Inhalation or contact with material may irritate or burn skin and eyes.
- Fire will produce irritating, corrosive and/or toxic gases.
- Vapors may cause dizziness or suffocation.
- Runoff from fire control or dilution water may cause pollution.

PUBLIC SAFETY

- **CALL EMERGENCY RESPONSE Telephone Number on Shipping Paper first. If Shipping Paper not available or no answer, refer to appropriate telephone number listed on the inside back cover.**
- As an immediate precautionary measure, isolate spill or leak area for at least 50 meters (150 feet) in all directions.
- Keep unauthorized personnel away.
- Stay upwind, uphill and/or upstream.
- Ventilate closed spaces before entering.

PROTECTIVE CLOTHING

- Wear positive pressure self-contained breathing apparatus (SCBA).
- Structural firefighters' protective clothing will only provide limited protection.

EVACUATION

Large Spill

- Consider initial downwind evacuation for at least 300 meters (1000 feet).

Fire

- If tank, rail car or tank truck is involved in a fire, ISOLATE for 800 meters (1/2 mile) in all directions; also, consider initial evacuation for 800 meters (1/2 mile) in all directions.



In Canada, an Emergency Response Assistance Plan (ERAP) may be required for this product. Please consult the shipping document and/or the ERAP Program Section (page 391).

EMERGENCY RESPONSE

FIRE

CAUTION: All these products have a very low flash point: Use of water spray when fighting fire may be inefficient.

Small Fire

- Dry chemical, CO₂, water spray or regular foam.

Large Fire

- Water spray, fog or regular foam.
- **Do not use straight streams.**
- Move containers from fire area if you can do it without risk.

Fire involving Tanks or Car/Trailer Loads

- Fight fire from maximum distance or use unmanned hose holders or monitor nozzles.
- Cool containers with flooding quantities of water until well after fire is out.
- Withdraw immediately in case of rising sound from venting safety devices or discoloration of tank.
- **ALWAYS stay away from tanks engulfed in fire.**
- For massive fire, use unmanned hose holders or monitor nozzles; if this is impossible, withdraw from area and let fire burn.

SPILL OR LEAK

- **ELIMINATE** all ignition sources (no smoking, flares, sparks or flames in immediate area).
- All equipment used when handling the product must be grounded.
- Do not touch or walk through spilled material.
- Stop leak if you can do it without risk.
- Prevent entry into waterways, sewers, basements or confined areas.
- A vapor-suppressing foam may be used to reduce vapors.
- Absorb or cover with dry earth, sand or other non-combustible material and transfer to containers.
- Use clean, non-sparking tools to collect absorbed material.

Large Spill

- Dike far ahead of liquid spill for later disposal.
- Water spray may reduce vapor, but may not prevent ignition in closed spaces.

FIRST AID

- Ensure that medical personnel are aware of the material(s) involved and take precautions to protect themselves.
- Move victim to fresh air.
- Call 911 or emergency medical service.
- Give artificial respiration if victim is not breathing.
- Administer oxygen if breathing is difficult.
- Remove and isolate contaminated clothing and shoes.
- In case of contact with substance, immediately flush skin or eyes with running water for at least 20 minutes.
- Wash skin with soap and water.
- In case of burns, immediately cool affected skin for as long as possible with cold water. Do not remove clothing if adhering to skin.
- Keep victim calm and warm.
- Effects of exposure (inhalation, ingestion or skin contact) to substance may be delayed.

ANHANG V: BEISPIELHAFTE FLÜSSIGKEITSCHROMATOGRAPHISCHE VERFAHREN FÜR HYDROCHINON IN VINYLACETAT

Flüssigkeitschromatographische Verfahren für HQ in VAM: Beispiel 1

ANWENDUNGSBEREICH:

Dieses Verfahren beschreibt die Arbeitsweise zur Bestimmung der Konzentration von Hydrochinon (HQ) in Vinylacetat (monomer, VAM) durch Flüssigkeitschromatographie.

SICHERHEIT

Alle in diesem Verfahren verwendeten Reagenzien sind gefährdend. Informationen über Gefährdungen finden Sie im Sicherheitsdatenblatt der einzelnen Reagenzien.

APPARATUR

HPLC-Säule: Phenomenex Synergi Polar-RP, 250 mm x 4,6 mm, Katalog-Nr. 00G 4336-E0

REAGENZIEN

1. Mobile Phase A: 0,1 Vol.-% Phosphorsäure in nanoreinem Wasser (1 ml H₃PO₄ in 1 l nanoreinem Wasser).
2. Mobile Phase B: Acetonitril für die HPLC.
3. Hydrochinon (HQ)
4. Vinylacetatmonomer, Reinheit ≥ 99 %
5. Orthophosphorsäure, Reinheit 85 %
6. Acetonitril für die HPLC
7. Wasser, gereinigt mithilfe des Barnstead-Nanopure-Wasserreinigungssystems oder eines gleichwertigen Systems.

INSTRUMENTELLE BEDINGUNGEN

HP 1100 Quaternary Pump

Control / Steuerung

Flow / Fluss:	1,000 ml/min
Stoptime / Stoppzeit:	20,00 min
Posttime / Nachlaufzeit:	3,00 min

Lösungsmittel

Lösungsmittel A :	80,0 % (H ₂ O, 0,1 % H ₃ PO ₄)
Lösungsmittel B:	20,0 % (Acetonitril)

Pressure Limits / Druckgrenzwerte

Minimum Pressure / Mindestdruck:	20 bar
Maximum Pressure / Höchstdruck:	400 bar

Timetable / Zeitplan

Time / Zeit	Solv. B / Lsgsm.B (%)	Flow / Fluss
0,00	20,0	1,000
3,00	20,0	1,000
15,00	95,0	1,000
20,00	20,0	1,000

HP 1100 Variable Wavelength Detector

Signal / Signal

Wavelength / Wellenlänge: 294 nm
Peakwidth / Peakbreite: > 0,1 min

Time / Zeit

Stoptime / Stoppzeit: As pump / wie Pumpe
Posttime / Nachlaufzeit: Off / Aus

Autobalance / Automatischer Abgleich

Prerun balancing / Abgleich Vorlaufphase: Yes / Ja
Postrun balancing / Abgleich Nachlaufphase: No / Nein

HP 1100 Autosampler

Injection Mode / Injektionsmodus: Standard / Standard
Injector volume / Injektorvolumen: 7,0 µl

RetTime (min) / Ret.-Zeit (min) Name / Name

4,932 HQ

KALIBRIERUNG UND STANDARDISIERUNG

Da die HQ-Komponente im Standard nicht besonders stabil ist, muss die Kalibrierung unverzüglich nach der Herstellung des Standards aus einer frisch zubereiteten Standard-Stammlösung durchgeführt werden.

Herstellung von 100 ppm HQ in Vinylacetat.

1. In einen normalen 1.000-ml-Kolben genau 0,05 g HQ einwiegen.
2. Vinylacetat genau auf ein Endgewicht von 500 g zufügen.
3. Kolben verschließen und den Inhalt schütteln, um ein sachgerechtes Mischen von HQ sicherzustellen.

Herstellung von 3 ppm HQ in Vinylacetat.

1. 3 g eines 100-ppm-Standards in eine Glasflasche einwiegen (Gewicht notieren).
2. 97 g Vinylacetat zugeben (Gesamtgewicht notieren).

Herstellung von 8 ppm HQ in Vinylacetat.

1. 8 g eines 100-ppm-Standard in eine Glasflasche einwiegen (Gewicht notieren).
2. 92 g Vinylacetat zugeben (Gesamtgewicht notieren).

HQ-Konzentrationen in der Vinylacetat-Blindprobe durch Standardzugabe bestimmen.

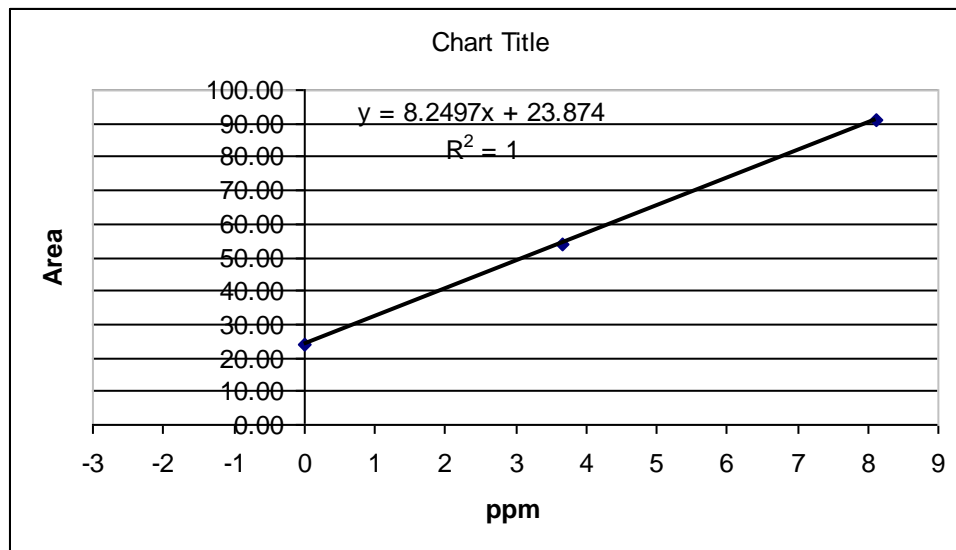
1. Blindprobe, 3-ppm-Standard und 8-ppm-Standard von Vinylacetat analysieren.
2. Peakfläche gegen 0, 3 und 8 ppm graphisch auftragen.
3. Die aus der graphischen Auftragung erhaltene Gleichung benutzen, um die HQ-Konzentration in der Vinylacetat-Blindprobe zu berechnen.
4. Endkonzentration von HQ in den Standards durch Addieren der Konzentration der Blindprobe zur eingestellten HQ-Konzentration berechnen.

	Blindprobe	Standard 1	Standard 2
	HQ	HQ	HQ
Eingestellte Konz.	0	3.670	8.132
Peakfläche	23,87	54,15	90,96
Endkonz.	2,894	6,564	11,026

Die HQ-Konzentration (x) in der Vinylacetat-Blindprobe wird anhand der folgenden Gleichung berechnet:

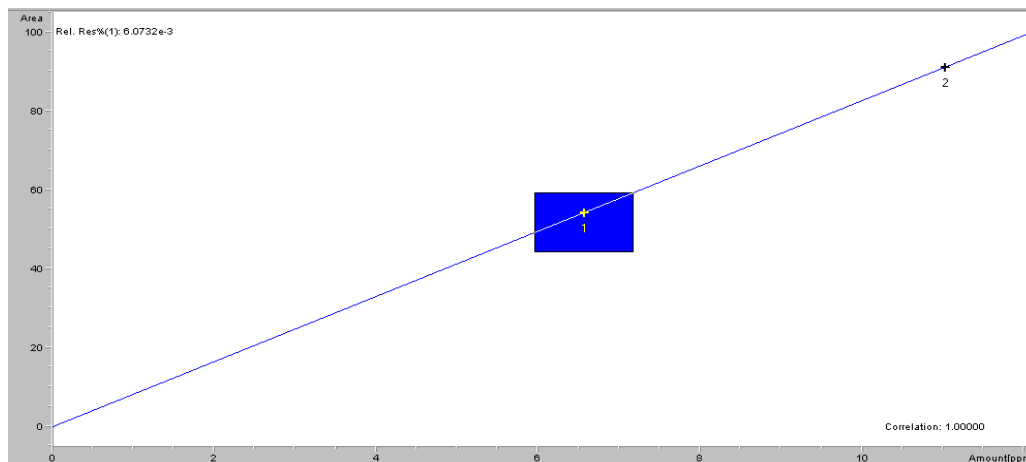
$$y = 8,2497x + 23,874$$

$$x = -23,874/8,2497 = -2,894 \text{ ppm}$$

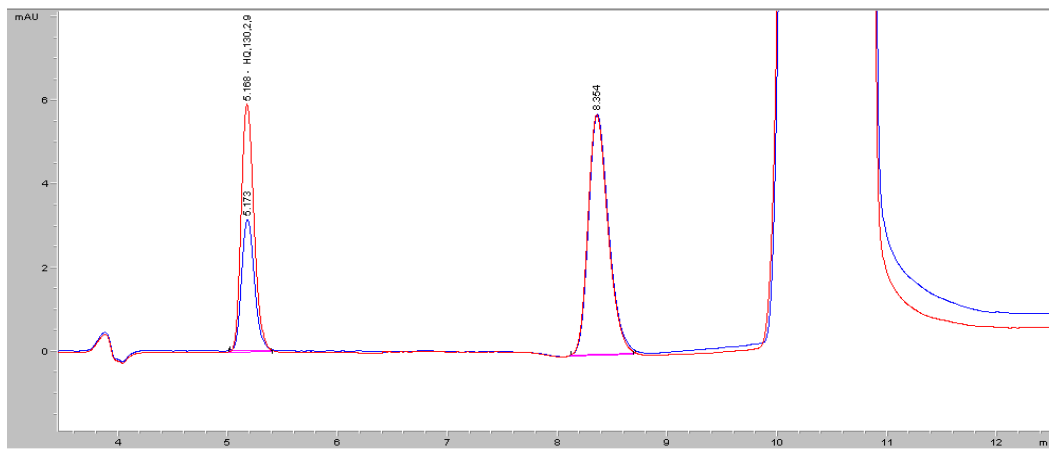


Kalibrationskurve erstellen.

Die Peakfläche wird gegen die Endkonzentration der oben erwähnten Standards aufgetragen, um die externe Kalibrationskurve zu erhalten.



TYPISCHE CHROMATOGRAMME VON HQ. Die rote Linie zeigt mit HQ versetzte Proben an.



PROBENANALYSE

1. Probe in die jeweilige Position des Autosampler-Proben-tellers setzen.
2. Nach erfolgtem Probenlauf druckt der Computer das Datenblatt mit den Ergebnissen aus.

BERICHT

Angegeben wird die HQ-Konzentration in Teilen pro Million (ppm).

Flüssigkeitschromatographisches Verfahren für HQ in VAM: Beispiel 2

HYDROCHINON (HQ)

- a) Einen Teil der Probe mithilfe der folgenden Arbeitsweise der Umkehrphasen-Hochdruckflüssigkeitschromatographie analysieren.
- b) Geräteparameter
- | | |
|---------------------------|---|
| Gerät | Hewlett Packard Model 1090 High Pressure Liquid Chromatograph oder gleichwertiges. |
| Säule | Merck LiChrospher Reverse Phase High Pressure Liquid Chromatographic Column, LiChrospher 100 RP 18.
12,5 cm x 4,0 mm mit sphärischen Teilchen von 5 µm. Erhältlich von VWR Scientific. |
| Eluent (A) | Phosphorsäure (0,01 %) in Wasser. |
| Eluent (B) | Acetonitril. |
| Gradientenprogramm | 90 % A : 10 % B für 4 Minuten;
programmiert auf 50 % A : 50 % B bei 12 Minuten; programmiert auf 100 % B bei 19 Minuten. Bei 100 % B für 6 Minuten lang halten. |
| Gesamtlaufzeit: | 25 Minuten. |
| Geräteäquilibrierung | |
| Zeit (zwischen Analysen): | 5 Minuten. |
| Säulentemperatur: | 40 °C. |
| Detektoren: | UV/VIS-Detektor, betrieben bei 285 nm |
| Probenvolumen: | 20 µl. |
| Spülgas: | Helium. |

HINWEIS: Gereinigtes Vinylacetat sollte wegen der Möglichkeit einer Verunreinigung durch das Filter nicht filtriert werden.

- c) Verfahrensweise: Einen Teil der Probe gemäß den in Abschnitt 6b angegebenen Parametern analysieren.
- d) Vor dem Analysieren einer Sequenz von VAM-Proben oder wenn das Gerät länger als 2 Stunden nicht benutzt wurde, sollte eine Injektorreinigungssequenz durchgeführt werden.
- e) Falls die UV-Lampe ausgeschaltet wurde (unabhängig von der Dauer), diese einschalten und ca. 15 Minuten lang erwärmen und äquilibrieren lassen.
- f) Kalibrierung: Hydrochinon-Standards werden durch Einwiegen von etwa 0,2500 g HQ in ungefähr 26 g gereinigtes Vinylacetat hergestellt. Dies ergibt eine Lösung, die etwa 0,9 Gewichtsprozent Inhibitor enthält. Davon wird mit Ethylacetat eine Verdünnungsreihe hergestellt, um eine Reihe von Standards zu erhalten, die etwa 0,45, 0,10, 0,015, 0,01, 0,001 und 0,0005 Gewichtsprozent Inhibitor enthalten.
- g) Standards gemäß den in Abschnitt 6 angegebenen Parametern analysieren.
- h) Auf Millimeterpapier die bekannten Gewichtsprozent Inhibitor (y-Achse) gegen die Peakfläche auftragen. Der Kalibrationsfaktor für HQ ist die Steigung der gegebenen Kalibrationskurve (y/x oder Gewichtsprozent/Peakfläche).
- i) Berechnung: Berechnen der Konzentration an Inhibitor in der Probe unter Verwendung der untenstehenden Gleichung:

Gewichtsprozent Inhibitor, $i = \text{Steigung } i \times \text{Peakfläche } i \times 100$

wobei:

Steigung $i =$ Steigung der Kalibrationskurve für HQ, die in Abschnitt 6h aufgestellt wurde.

Peakfläche $i =$ Peakfläche von HQ aus dem Chromatogramm der Probe.

Alternatives Verfahren

- j) Cersulfat, 0,002 N Standardlösung, Reagenznummer 29M12.2:
1,096 g Cerammoniumnitrat $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}_3(\text{NO}_3)_6$ in 28,0 ml konzentrierter Schwefelsäure lösen. Die Cerlösung unter Rühren langsam in 200 ml destilliertes Wasser in einem 600-ml-Becherglas gießen. Nach vollständigem Lösen in einen 1-Liter-Kolben überführen und mit destilliertem Wasser bis zur Marke verdünnen.
- k) Indikator Diphenylamin, Reagenznummer B7C3.2: 0,1 g Diphenylamin in 100 ml konzentrierter Schwefelsäure lösen. In einer braunen Flasche aufbewahren.
- l) Hydrochinon-Standard: 0,2000 g Hydrochinon auf 0,1 mg genau einwiegen. In einem Messkolben mit destilliertem Wasser lösen und auf genau 1.000 ml verdünnen. Es handelt sich um eine instabile Lösung. Das HQ wird langsam zu Benzochinon oxidiert, das gegenüber der Reagenz reaktionsträge ist. Daher muss die Lösung nach einer Woche des normalen Gebrauchs verworfen werden.
- m) Standardisierung des Reagenzes: In jeden von zwei 100-ml-Kolben 10 ml der Hydrochinonlösung pipettieren. Drei Tropfen des Indikators Diphenylamin zusetzen und unter Verwendung einer 25-ml-Bürette mit dem Reagenz Cersulfat bis zu einem Endpunkt von hellblauer Farbe titrieren. Die Titrationsen sollten annähernd 20 ml betragen und innerhalb von 0,5 ml übereinstimmen. Aus den beiden Werten den Mittelwert bilden und diesen in den Berechnungen verwenden.
- n) Verfahrensweise: 50 ml der Probe in einen 250-ml-Kolben pipettieren. Probe bei Raumtemperatur durch Einleiten eines Stromes von Stickstoffgas oder sauberer Luft in den Kolben eindampfen. Labortischluft sollte durch ein Weissbandfilter geleitet werden, bevor sie in den Probenkolben eintritt. Luftstrom knapp unter einem Maß aufrechterhalten, das ein Verspritzen der Probe verursacht. Dieses Teil des Zufuhrrohrchens im Kolben muss aus Metall, Glas oder einem inerten Kunststoff wie Polyethylen oder Teflon sein.
- p) Nach der vollständigen Verdampfung, die 45 bis 60 Minuten erfordert, den Gasstrom entfernen und das Hydrochinon in 25 ml destilliertem Wasser lösen.
- q) Unter Verwenden derselben Pipette wie bei der Standardisierung des Reagenzes drei Tropfen des Indikators Diphenylamin zusetzen und mit der Cersulfatlösung bis zu einem Endpunkt von hellblauer Farbe titrieren, der 15 Sekunden lang beständig ist. Bei einem Gehalt von 4 ppm erfordert dies ungefähr 2 ml Titrationslösung.
- r) Berechnung:

$$[(V \times F) / (S)] \times 1000 = \text{ppm HQ in der Probe}$$

V = ml $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$ -Reagenz, die zur Titration der Probe nötig ist, aus Abschnitt 6r.

F = Faktor = (mg HQ in 10-ml-Aliquot, Abschnitt 6m) ÷ (Mittelwert ml $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$ -Reagenz, Abschnitt 6n).

S = Gramm verwendeter Probe = 50 x spezifisches Gewicht

- s) Literaturquelle: ASTM-Verfahren D 2193.

VINYL ACETATE COUNCIL

1250 Connecticut Avenue, NW
Suite 700
Washington, DC 20036
USA
202.539.4100
info@vinylacetate.org
www.vinylacetate.org