
BGI 505.57 (bisher ZH 1/120.57)

Verfahren zur Bestimmung von 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin)

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Juni 1995

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) in Arbeitsbereichen.

Es sind personenbezogene oder ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich:

1. Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem imprägnierten Filter, Flüssigchromatographie (HPLC) nach Desorption.

"4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) – 1 – HPLC".

(Ausgabe: Juni 1995).

IUPAC-Name: 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin),
Bis-(4-dimethylaminophenyl)-methan

CAS-Nr.: 101-61-1

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem imprägnierten Filter, HPLC nach Desorption

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Schwefelsäure imprägniertes Glasfaserfilter gesaugt. Das abgeschiedene 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) wird mit Wasser desorbiert und flüssigchromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,09 µg,
relativ: 0,015 mg/m³ bei 500 l Probeluft, 4 ml Desorptionslösung und 50 µl Injektionsvolumen.

Selektivität: Die Selektivität ist in jedem Einzelfall zu prüfen.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

Apparativer Aufwand: Pumpe, Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, sauer imprägniertes Glasfaserfilter mit Filterhalter, Flüssigchromatograph mit UV-Detektor.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

- Pumpe, Volumenstrommesser oder Gasmengenzähler, geeignet für einen Volumenstrom von 3,5 l/min, z.B. Gilian PP5 ex, der Firma Ströhlein GmbH, Kaarst,
- Probenahmekopf GSP, z.B. Firma Ströhlein GmbH, Kaarst, oder Firma DEHA-Haan & Wittmer GmbH, Friolzheim,
- Gasfaserfilter, z.B. Firma Schleicher und Schüll, No. 6,
- Gasuhr, nasse Bauart, z.B. Firma Ritter AG,
- Meßkolben 10 ml, 100 ml und 1000 ml,
- Variable Dosierpipetten 5 µl bis 1 ml, z.B. vom Typ Pipetman P, Firma Abimed,
- Probengläschen,
- PTFE-Spritzenvorsatzfilter, z.B. Millex FG 13 0,2 µm, Firma Millipore,
- Einmalspritzen 2,5 ml,
- HPLC-Gerät mit Gradientenpumpensteuerung und UV-Detektor,
- Registrier- und Auswerteeinheit,
- Wasseraufbereitungsgerät, z.B. Elgastat, Firma Elga, Vertrieb in Deutschland: Firma Labotec, Wiesbaden,
- Schnappdeckelgläschen,
- Ultraschallbad.

1.2 Chemikalien und Lösungen

- 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin), 98 %, z.B. Firma Aldrich,
- Wasser für die HPLC, z.B. mit dem Elgastat aufbereitet (UHQ-Wasser),
- Methanol, z.B. Lichrosolv, Firma Merck,
- Kaliumdihydrogenphosphat p.a.,
- Schwefelsäure 0,5 mol/l, p.a.

Pufferlösung:

Kaliumdihydrogenphosphatlösung 30 mmol/l.

4,1 g Kaliumdihydrogenphosphat werden in 1 l UHQ-Wasser gelöst.

Stammlösung:

Lösung von 2 mg 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin)/ml Methanol.

In einen 50-ml-Meßkolben werden 100 mg 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) auf 0,1 mg genau eingewogen und mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt.

Kalibrierlösungen:

Lösungen von 0,4; 2,0; 4,0; 12; 24 und 40 µg 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin)/ml Wasser-Methanol-Gemisch.

Es werden 2, 10, 20, 60, 120 und 200 µl der Stammlösung in jeweils einen 10-ml Meßkolben vorgelegt und mit einem Gemisch aus gleichen Teilen UHQ Wasser und Methanol (v/v) bis zur Marke aufgefüllt. Mit diesen Lösungen wird bei einem Probeflußvolumen von 500 l ein Konzentrationsbereich von 0,003 bis 0,3 mg/m³ abgedeckt.

1.3 Imprägnieren des Filters

Die Glasfaserfilter werden in die Schwefelsäure eingetaucht, danach 30 Minuten an der Luft vorgetrocknet und anschließend im Trockenschrank bei 40 °C vollständig getrocknet. Die imprägnierten Filter werden im Exsikkator gelagert und sind acht Wochen haltbar.

2 Probenahme

Zur Probenahme wird der Probenahmekopf GSP mit dem sauer imprägnierten Glasfaserfilter bestückt und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Filterhalter werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest aufgestellt. Der Volumenstrom wird auf 3,5 l/min eingestellt, damit an der Eintrittsöffnung gemäß Gesamtstaubdefinition eine Strömungsgeschwindigkeit von 1,25 m/s gewährleistet ist. Bei einer Probenahmedauer von zweieinhalb Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von 525 l.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Zur Aufbereitung wird das Filter in ein Schnappdeckelgläschen gegeben und mit 4 ml UHQ-Wasser versetzt. Nach der anschließenden 15-minütigen Behandlung im Ultraschallbad werden die festen Bestandteile mit einem 0,2 µm PTFE-Spritzenvorsatzfilter von der Flüssigkeit abgetrennt (Elutionslösung).

Um sicherzustellen, daß das zur Elution verwendete Wasser und das Glasfaserfilter keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird ein unbeladenes, imprägniertes Filter mit 4 ml Wasser desorbiert (Leerwertlösung).

Aus der Elutionslösung werden 50 µl entnommen, in den Flüssigchromatographen eingespritzt und ein Chromatogramm, wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben, angefertigt. Nach der chromatographischen Trennung wird das 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) bei einer Wellenlänge von 260 nm detektiert.

3.2 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 5 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

Analysengerät:	Hewlett Packard 1090 mit Diodenarray Detektor (DAD) und Autosampler.
Trennsäule:	z.B. LiChroCART Kartusche (Länge 250 mm, $I_D = 4$ mm), gefüllt mit LiChrospher 100 RP-18 (5 µm) mit einer Vorsäule mit dem gleichen Packungsmaterial, z.B. Firma Merck, Darmstadt.
Mobile	Phase: Gradientenelution. Zu Beginn Mischung aus 30 Vol.-% Puffer und 70 Vol.-% Methanol, der Anteil an Methanol wird in 15 Minuten kontinuierlich auf 100 % gesteigert.
Flußrate:	0,5 ml/min,
Einspritzvolumen:	50 µl.
Meßwellenlänge:	260 nm,
Ofentemperatur:	40 °C.

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Von den in Abschnitt 1.2 beschriebenen Kalibrierlösungen werden je 50 µl in das Analysengerät eingespritzt. Durch Auftragen der ermittelten Flächen über den in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Konzentrationen an 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) wird die Kalibrierkurve erstellt und die Linearität überprüft. Im angegebenen Konzentrationsbereich ist die Kalibrierkurve eine Gerade.

Der Kalibrierfaktor f wird mit Hilfe der erhaltenen Peakflächen von 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) aus den unterschiedlichen Kalibrierlösungen nach Formel (1) ermittelt:

$$f = \frac{c_K}{F} \quad (1)$$

Es bedeuten:

f = Kalibrierfaktor,

c_K = Konzentration von 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) in µg/ml in der Kalibrierlösung,

F = Peakfläche des 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin).

Der Kalibrierfaktor ist für alle Verdünnungen ungefähr gleich. Der Mittelwert $\bar{f}$ ist für die Berechnung des Analyseergebnisses zu verwenden.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin)-Konzentration in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach der Formel (2):

$$c_m = \frac{V_D \cdot F \cdot \bar{f}}{V \cdot n} \quad (2)$$

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration des 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) in der Probeluft in mg/m³,

V_D = Desorptionsvolumen = 4 ml,

F = Peakfläche des 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) aus der Elutionslösung,

$\bar{f}$ = mittlerer Kalibrierfaktor für 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin),

V = Probeluftvolumen in l,

n = Wiederfindungsrate.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit

Es wurden jeweils 2,5 µl, 25 µl und 50 µl der unter Abschnitt 1.2 beschriebenen Stammlösung auf je einen imprägnierten Glasfaserfilter aufgebracht. Anschließend wurden 500 l Laborluft, wie unter Abschnitt 2 beschrieben, durch die Filter gesaugt. Die dotierten Mengen an 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) entsprechen beim untersuchten Probeluftvolumen Konzentrationen von 10, 100 und 200 ng/m³. Nach 24-stündiger Lagerung wurden die Filter, wie unter Abschnitt 3.1 beschrieben, analysiert. Für jede Konzentration wurden sechs Bestimmungen durchgeführt. Für die untersuchten Konzentrationen ergaben sich relative Standardabweichungen von 3,9; 2,5 und 2,6 %. Bei einem Probeluftvolumen von 500 l und einem Volumenstrom von 3,5 l/min lag die Wiederfindungsrate bei 0,94.

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 0,09 µg 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin). Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,015 mg/m³ für ein Probeluftvolumen von 500 l, 4 ml Elutionslösung und 50 µl Injektionsvolumen.

5.3 Selektivität

Die Selektivität ist in jedem Einzelfall zu prüfen.

6 Bemerkungen

Die Lagerfähigkeit der beaufschlagten Filter beträgt bei Raumtemperatur mindestens drei Wochen.

Mit der beschriebenen Probenahme können, unter modifizierten analytischen Bedingungen, neben 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) auch 4,4'-Diaminodiphenylmethan (ZH 1/120.39), 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan (ZH 1/120.51), o-Toluidin (ZH 1/120.49) und Anilin mit Wiederfindungsraten > 0,8 in der Luft am Arbeitsplatz bestimmt werden.