

Verfahren zur Bestimmung von 1,5-Diaminonaphthalin

(bisher ZH 1/120.63)

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Dezember 1998

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von 1,5-Diaminonaphthalin in Arbeitsbereichen.

Es sind personenbezogene und ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich.

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

"1,5-Diaminonaphthalin – 1 – HPLC"

(Ausgabe: Dezember 1998)

IUPAC-Name: 1,5-Diaminonaphthalin, 1,5-Naphthylendiamin

CAS-Nr.: 2243-62-1

Molmasse: 158,20 g/mol

Summenformel: C₁₀H₁₀N₂

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

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von 1,5-Diaminonaphthalin im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen gemäß der Definition des einatembaren Staubes [1] durch ein mit Salzsäure imprägniertes Glasfaserfilter gesaugt. Das adsorbierte 1,5-Diaminonaphthalin wird mit einer Lösung aus Acetonitril und Ammoniak-Wasser desorbiert und flüssigchromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: absolut: 20 ng 1,5-Diaminonaphthalin
relativ: 0,016 mg/m³ an 1,5-Diaminonaphthalin bei 500 l Probeluft, 5 ml Desorptionslösung (Verdünnung im Verhältnis 1:1 v/v) und 25 µl Injektionsvolumen.

Selektivität: Infolge von Störkomponenten sind zu hohe Werte möglich; Störeinflüsse sind im allgemeinen durch die Wahl anderer Trennbedingungen vermeidbar.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

Apparativer Aufwand: Pumpe. Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, säureimprägniertes Glasfaserfilter mit Filterhalter, Flüssigchromatograph mit UV/VIS-Detektor.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 2 l/min, z.B. Typ PP5 ex, Fa. Gilian, Vertrieb in Deutschland Fa. DEHA Haan und Wittmer, 71288 Frielzheim,
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
- Filterhalter, z.B. Aerosol Monitor, Kat.Nr. M000 037 AO, Fa. Millipore, 65731 Eschborn,
- Glasfaserfilter, Durchmesser 37 mm, z.B. No. 9, Fa. Schleicher und Schüll, 37582 Dassel.

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

- Meßkolben, 10 ml, 25 ml und 50 ml,
- Variable Dosierpipetten 5 µl bis 5 ml, z.B. Typ Pipetman P, Fa. Abimed, 40736 Langenfeld,
- Probengläschen, 20 ml, braun,
- PTFE-Spritzenvorsatzfilter, z.B. Millex FG13, 0,2 µm Porenweite, Fa. Millipore,
- Einmalspritzen, 2 ml,
- HPLC-Gerät mit UV/VIS-Detektor,
- Auswerteeinheit,
- Wasseraufbereitungsgerät z.B. Typ Nanopure II, Fa. Barnstead, Vertrieb in Deutschland Fa. Wilhelm Werner GmbH, 51381 Leverkusen,
- Schnappdeckelgläschen. 10 ml, braun,
- Ultraschallbad,
- Schüttler, z.B. Typ MTS 4, Fa. IKA, 79219 Staufen.

1.2 Chemikalien und Lösungen

1,5-Diaminonaphthalin. Reinheit 97 %, z.B. Fa. Aldrich, 89552 Steinheim,
Ammoniaklösung 25 % zur Analyse. z.B. Fa. Merck, 6,4271 Darmstadt,
Salzsäure 32 % zur Analyse. z.B. Fa. Merck.

Für die HPLC:

hochreines Wasser, z.B. mit Nanopure II aufbereitet (UHQ-Wasser), Acetonitril, LiChrosolv; z.B. Fa. Merck.

Desorptionslösung:	Mischung aus 92 Volumenteilen Acetonitril und 8 Volumenteilen Ammoniaklösung.
Lösemittelgemisch 1:	Mischung aus Acetonitril/Wasser (1:1 v/v).
Lösemittelgemisch 2:	Mischung aus 96 Volumenteilen Lösemittelgemisch 1 und 8 Volumenteilen der Ammoniaklösung.
Stammlösung:	Lösung von ca. 1 mg 1,5-Diaminonaphthalin pro Milliliter Lösemittelgemisch 2. In einen 25-ml-Meßkolben werden z.B. ca. 25 mg 1,5-Diaminonaphthalin auf 0,1 mg genau eingewogen und mit dem Lösemittelgemisch bis zur Marke aufgefüllt.
Kalibrierlösungen:	Lösungen von ca. 0,5; 1,0; 5; 10; 15; 20 und 25 mg 1,5-Diaminonaphthalin pro Milliliter Lösemittelgemisch 1. In je einem 10-ml-Meßkolben werden einige Milliliter Lösemittelgemisch 1 vorgelegt. Anschließend werden 5; 10; 50; 100; 150; 200 und 250 µl der Stammlösung in die jeweiligen Meßkolben pipettiert und mit dem Lösemittelgemisch 1 bis zur Marke aufgefüllt. Mit diesen Lösungen wird bei einem Probeluftvolumen von 500 l ein Konzentrationsbereich von 10 bis 500 µg/m ³ für 1,5-Diaminonaphthalin abgedeckt.

Die Stamm- und Kalibrierlösungen sind nicht beständig und müssen vor Gebrauch jeweils frisch hergestellt werden.

1.3 Imprägnierung der Filter

Die Glasfaserfilter werden in ein Gemisch aus 22 ml UHQ-Wasser und 3 ml 32 %-iger Salzsäure eingetaucht und auf einem Uhrglas an der Luft getrocknet. Die imprägnierten Filter sind mindestens vier Wochen haltbar.

2 Probenahme

Zur Probenahme wird ein Filterhalter mit zwei der säureimprägnierten Glasfaserfilter bestückt und mit der Pumpe verbunden. Der Filterhalter wird mit Aluminiumfolie umwickelt, um die Filter vor Lichteinfluß zu schützen. Pumpe und Filterhalter werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest aufgestellt. Der Volumenstrom wird entsprechend der Definition für einatembaren Staub [1] auf 2 l/min eingestellt. Bei einer Probenahmedauer von vier Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von 480 l.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Zur Aufbereitung werden die Filter in je ein Schnappdeckelgläschen gegeben und mit 5 ml Desorptionslösung versetzt. Nach der anschließenden Behandlung im Ultraschallbad und Schütteln (jeweils 15 Minuten) werden feste Bestandteile mit einem PTFE-Spritzenvorsatzfilter (0,2 µm Porenweite) von den Desorbaten

abgetrennt. Ein aliquoter Teil dieser Desorbate wird anschließend mit UHQ-Wasser im Verhältnis 1:1 v/v verdünnt. Dies ist dringend erforderlich, um eine Schädigung der Trennsäule zu verhindern.

Um sicherzustellen, daß das zur Desorption verwendete Wasser und das Glasfaserfilter keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird ein unbeladenes, imprägniertes Filter analog aufgearbeitet (Leerwertlösung).

Aus den verdünnten Desorbaten werden jeweils 25 µl entnommen, in den Flüssigchromatographen eingespritzt und Chromatogramme, wie unter 3.2 beschrieben, angefertigt. Nach der chromatographischen Trennung wird 1,5-Diaminonaphthalin bei einer Wellenlänge von 229 nm detektiert.

3.2 HPLC-Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Hewlett Packard 1090 mit Diodenarraydetektor (DAD) und Autosampler.
Trennsäule:	Macherey und Nagel Typ 250/8/4 Nucleosil 100-5 C ₁₈ AB (250 mm x 4 mm) mit Vorsäule (30 mm x 4 mm) mit dem gleichen Packungsmaterial.
Elution:	Isokratisch
Eluent:	Acetonitril/UHQ-Wasser (20/80 v/v)
Flußrate:	0,7 ml/min
Injektionsvolumen:	25 µl
Messwellenlänge:	229 nm
Ofentemperatur:	40 °C

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Von den unter Abschnitt 1.2 beispielhaft beschriebenen Kalibrierlösungen werden je 25 µl in das Analysengerät eingespritzt und Chromatogramme angefertigt. Durch Auftragen der ermittelten Flächen über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Konzentrationen an 1,5-Diaminonaphthalin wird die Kalibrierkurve erstellt. Im angegebenen Konzentrationsbereich verläuft sie linear.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Konzentration an 1,5-Diaminonaphthalin in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach Formel (1):

(1)

$$c_m = \text{Massenkonzentration des 1,5-Diaminonaphthalins in der Probeluft in mg/m}^3,$$

m = Summe der aus der Kalibrierkurve ermittelten Massen des 1,5-Diaminonaphthalins in den Desorbaten der Probe in μg ,

V = Probeluftvolumen in l,

η = Wiederfindungsrate.

Falls auf dem zweiten Filter mehr als 10 % der auf dem ersten Filter abgeschiedenen Masse des 1,5-Diaminonaphthalins ermittelt wird, muß die Probenahme mit einem geringeren Probeluftvolumen wiederholt werden.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit und Wiederfindungsrate

Zur Ermittlung der relativen Standardabweichung des Verfahrens und der Wiederfindungsrate wurden jeweils

- 20 μl einer Lösung von 0,66 mg 1,5-Diaminonaphthalin pro Milliliter Lösemittelgemisch 2,
- 20 μl einer Lösung von 2,64 mg 1,5-Diaminonaphthalin pro Milliliter Lösemittelgemisch 2,
- 20 μl einer Lösung von 5,07 mg 1,5-Diaminonaphthalin pro Milliliter Lösemittelgemisch 2

auf je zwei hintereinanderliegende, imprägnierte Glasfaserfilter aufgebracht. Nach dem Auftragen der jeweiligen Lösungen wurden die Filterhalter zum Schutz der Filter vor Lichteinfluß mit Aluminiumfolie umwickelt. Anschließend wurden 500 l Laborluft wie unter Abschnitt 2 beschrieben durch die Filter gesaugt. Die dotierten Massen an 1,5-Diaminonaphthalin entsprechen beim untersuchten Luftvolumen Konzentrationen von 0,026; 0,11 und 0,20 mg/m^3 . Anschließend wurden die Filter wie unter 3.1 beschrieben analysiert. Für jede Konzentration wurden sechs unabhängige Bestimmungen durchgeführt. Es ergaben sich die in der folgenden Tabelle aufgeführten relativen Standardabweichungen und Wiederfindungsraten:

Konzentration [mg/m^3]	relative Standardabweichung [%]	Wiederfindungsrate
0,026	3,9	0,92
0,11	1,9	0,94
0,20	1,8	0,96

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 20 ng 1,5-Diaminonaphthalin. Sie wurde aus dem Signal/Rausch-Verhältnis der Leerwertchromatogramme ermittelt.

Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,016 mg/m^3 an 1,5-Diaminonaphthalin für ein Probeluftvolumen von 500 l, 5 ml Desorptionslösung, Verdünnung des Desorbats im Verhältnis 1:1 v/v und 25 μl Injektionsvolumen.

5.3 Selektivität

Infolge von Störkomponenten sind zu hohe Werte möglich. Störeinflüsse sind im allgemeinen durch die Wahl anderer Trennbedingungen vermeidbar. In der Praxis haben sich die angegebenen Trennbedingungen bewährt.

6 Bemerkungen

Die beaufschlagten Filter können im Dunkeln bei Raumtemperatur mindestens eine Woche ohne Verlust an abgeschiedenem 1,5-Diaminonaphthalin gelagert werden.

Mit dem beschriebenen Verfahren können neben 1,5-Diaminonaphthalin auch 1,2- und 1,3-Phenylendiamin in der Luft am Arbeitsplatz bestimmt werden.

7 Literatur

- [1] DIN EN 481
Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel.
Beuth Verlag GmbH, Berlin und Köln