
BGI 505.51 (bisher ZH 1/120.51)

Verfahren zur Bestimmung von 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Mai 1993

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan (o-Toluidinbase) in Arbeitsbereichen.

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

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

"3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan – 1 – HPLC".

(Ausgabe: Mai 1993).

IUPAC-Name: 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan

CAS-Nr.: 838-88-0

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

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Schwefelsäure imprägniertes Glasfaserfilter gesaugt. Das abgeschiedene 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan wird mit Wasser eluiert und flüssigchromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,06 g,
relativ: 0,01 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 mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, sauer imprägniertes Glasfaserfilter mit Filterhalter, Flüssigchromatograph mit UV-Detektor.

¹ HPLC, engl.: High Performance Liquid Chromatography.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

- Pumpe mit Volumenstromanzeiger oder Gasmengenzähler, geeignet für einen Volumenstrom von 3,5 l/min,
- Probenahmekopf GSP, z.B. Firma Ströhlein GmbH, Kaarst oder Firma DEHA-Haan & Wittmer GmbH, Frielzheim,
- Glasfaserfilter, 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,
- Probengläschen,
- PTFE-Spritzenvorsatzfilter, z.B. Firma Millipore Millex FG13 0,2 µm,
- Einmalspritzen 2,5 ml,
- HPLC-Gerät mit Gradientenpumpensteuerung und UV-Detektor,
- Registrier- und Auswerteeinheit,
- Wasseraufbereitungsgerät, z.B. Elgastat, Firma Elga, Vertrieb in Deutschland durch Firma Labotec, Wiesbaden,
- Schnappdeckelgläschen,
- Ultraschallbad.

1.2 Chemikalien und Lösungen

- 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, reinst, Firma BASF AG,
- 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 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan/ml Methanol.
 - In einen 50-ml-Meßkolben werden 100 mg 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan 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 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan/ml Wasser-Methanol-Gemisch.
 - Es werden 2; 10; 20; 60; 120 und 200 µl der Stammlösung in jeweils einem 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 Probefluftvolumen von 500 l ein Konzentrationsbereich von 0,003 bis 0,3 mg/m³ abgedeckt.

1.3 Imprägnierung 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 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 PTFE²-Spritzenvorsatzfilter von der Flüssigkeit abgetrennt (Desorptionslösung).

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 in den Flüssigchromatographen eingespritzt und ein Chromatogramm, wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben, angefertigt. Das 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan wird bei einer Wellenlänge von 240 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, Innendurchmesser 4 mm), mit LiChrospher 100 RP-18 (5 m) und mit einer Vorsäule (Länge 4 mm, Innendurchmesser 4 mm) mit dem gleichen Packungsmaterial, Firma Merck, Darmstadt;
Mobile Phase:	Gradientenelution. Zu Beginn Mischung aus 50 Volumenteilen Pufferlösung und 50 Volumenteilen Methanol; der Anteil an Methanol wird in 20 Minuten kontinuierlich auf 100 % gesteigert.
Flußrate:	0,5 ml/min;
Einspritzvolumen:	50 µl;
Meßwellenlänge:	240 nm;
Ofentemperatur:	40 °C.

² Polytetrafluorethylen.

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Von den unter Abschnitt 1.2 beschriebenen Kalibrierlösungen werden je 50 µl in das Analysengerät injiziert. Durch Auftragen der ermittelten Flächen über den in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Konzentrationen an 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan 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 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan aus den unterschiedlichen Kalibrierlösungen nach Formel (1) ermittelt:

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

Es bedeuten:

f = Kalibrierfaktor,

c_K = Konzentration von 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan in µg/ml in der Kalibrierlösung,

F = Peakfläche des 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethans.

Der Kalibrierfaktor ist für alle Verdünnungen ungefähr gleich. Der Mittelwert f ist für die Berechnung des Analyseergebnisses zu verwenden.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethankonzentration in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach der Formel (2):

$$c_m = \frac{4 \cdot F \cdot \bar{f}}{V} \quad (2)$$

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration in mg/m³ an 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan in der Probeluft,

F = Peakfläche des 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan aus der Elutionslösung,

$\bar{f}$ = mittlerer Kalibrierfaktor für 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan,

V = Probeluftvolumen in l.

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 ein imprägniertes Glasfaserfilter aufgebracht. Anschließend wurden 500 l Laborluft – wie unter Abschnitt 2 beschrieben – durch die Filter gesaugt. Die dotierten Mengen an 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan entsprechen beim untersuchten Probeluftvolumen den Konzentrationen von 0,01; 0,1 und 0,2 mg/m³. Nach 24-stündiger Lagerung wurden die Filter – wie unter Abschnitt 3 beschrieben – analysiert. Für jede Konzentration wurden sechs Bestimmungen durchgeführt. Für die untersuchten Konzentrationen ergaben sich relative Standardabweichungen von 3,2; 2,3 und 1,7 %.

Bei einem Probeluftvolumen von 500 l lag die Wiederfindungsrate über 90 %

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 0,06 µg 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan.

Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,01 mg/m³ für ein Probeluftvolumen von 500 l, 4 ml Desorptionslösung und 50 µl Injektionsvolumen.

5.3 Selektivität

Die Selektivität ist in jedem Einzelfall zu überprüfen.

6 Bemerkungen

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

Mit dem beschriebenen Verfahren können neben 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan auch 4,4'-Diaminodiphenylmethan, o-Toluidin, p-Toluidin und Anilin mit Wiederfindungsraten größer als 80 % in der Luft am Arbeitsplatz bestimmt werden.