
BGI 505-66

Verfahren zur Bestimmung von Triglycidylisocyanurat (TGIC)

(bisher ZH 1/120.66)

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

April 1999

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von TGIC in Arbeitsbereichen.

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

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Glasfaserfilter, Flüssigchromatographie (HPLC) nach Elution.

"TGIC-1-HPLC"

(Ausgabe: April 1999).

IUPAC-Name: 1,3,5-Tris(oxiranylmethyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H, 3H, 5H)-trion

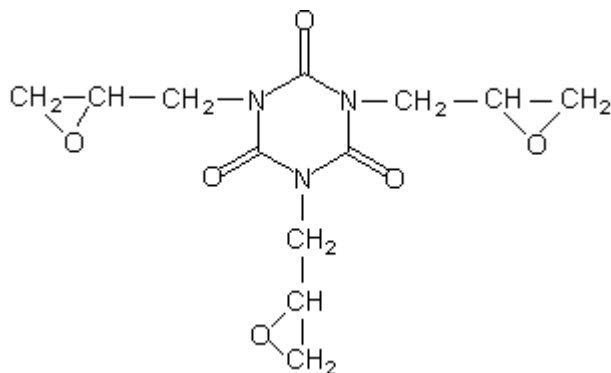
Synonyme: Triglycidylisocyanurat (TGIC)
Isocyan säure-tris(2,3-epoxypropyl)-ester
Isocyan säuretriglycidylester
Tris(2,3-epoxypropyl)-isocyanurat

CAS-Nr.: 2451-62-9

Summenformel: $C_{12}H_{15}N_3O_6$

Molmasse: 297,3 g/mol

Strukturformel:



Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem Glasfaserfilter, Flüssigchromatographie (HPLC) nach Elution

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von TGIC im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Glasfaserfilter gesaugt. Aus dem abgeschiedenen Staub wird das TGIC durch Behandlung mit Tetrahydrofuran freigesetzt. Durch Zugabe von Wasser wird die Matrix ausgefällt, die Probe in einem Phosphorsäure-Puffer/Acetonitril-Gemisch aufgenommen und nach Filtration flüssigchromatographisch bestimmt.

Technische Daten:

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,03 µg TGIC entsprechend 2,5 µg pro Probe.
relativ: 0,008 mg/m³ für 420 l Probeluft, 2 ml Probelösung 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, Glasfaserfilter mit Filterhalter, Flüssigchromatograph mit UV-Detektor.

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 3,5 l/min, z.B. Gilian PP5 ex, Fa. GSM (Meßgerätebau) GmbH, Gut Vellbrüggen, 41469 Neuss, oder Fa. DEHA-Haan & Wittmer GmbH, 71288 Frieolzheim,
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
- Probenahmekopf GSP (Filterhalter mit Glasfritteneinsatz für Rückhaltezone) z.B. Fa. GSM (Meßgerätebau) GmbH oder Fa. DEHA-Haan & Wittmer GmbH,
- Glasfaserfilter, Ø 37 mm, z.B. Fa. Macherey-Nagel, Typ MN 85/90 BF.

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

- Meßkolben aus Glas oder Polyethylen (PE), 10 ml,
- Rundkolben, 10 ml, NS 14/23,

- Kolbenhubpipette, 2 ml, z.B. Fa. Labssystem Finnpipette Fixed 2 ml, mit passenden Spitzen,
- variable Dosierpipetten, 50 µl – 1 ml, z.B. Fa. Hamilton,
- Spritzen mit Luer Lock-Anschluß, 1 ml, z.B. Fa. Hamilton Serie 1000,
- Einmalfilter, Porenweite 0,45 µm, z.B. Fa. Gelman Acrodisc LC 13 PVDF, Nr. 4452,
- Autosampler-Fläschchen, 2 ml, z.B. Fa. Hewlett Packard,
- Rotationsverdampfer mit lösemittelresistenter Vakuumpumpe,
- Anlage zur Bereitung von Reinstwasser, z.B. Fa. Barnstead, NANOpure ultrapure water system,
- Flüssigchromatograph mit Gradientenpumpe, UV-Detektor und Auswerteeinheit, z.B. Fa. Hewlett Packard LC 1050 (mit quarternärer Pumpe, Multi-Wellenlängen Detektor, Autosampler und Chemstation-Software),
- pH-Meter,
- Ultraschallbad.

1.2 Chemikalien

- Tetrahydrofuran (THF), z.A., z.B. Fa. Merck Nr. 109731,
- Acetonitril, HPLC-Qualität, z.B. Fa. Baker Nr. 9017,
- ortho-Phosphorsäure, 85%ig, z.B. Fa. Fluka Nr. 79617,
- Kaliumhydroxid-Plätzchen (KOH), z.A., z.B. Fa. Merck Nr. 105033,
- Tris(2,3-epoxypropyl)-isocyanurat (TGIC), z.B. Fa. Aldrich Nr. 37,950-6,
- Reinstwasser für die HPLC.

1.3 Lösungen

Phosphorsäurelösung, $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$:

1,153 g Phosphorsäure werden in einen 1-l-Messkolben gegeben und bis zur Meßmarke mit Reinstwasser aufgefüllt. Die Lösung ist bei 4 °C mindestens vier Monate haltbar.

Kaliumhydroxid-Lösung, $c(\text{KOH}) = 15 \text{ mol/l}$:

8,4 g KOH werden in einen 10-ml-PE-Kolben eingewogen, gelöst und bis zur Meßmarke mit Reinstwasser aufgefüllt. Die Lösung ist bei Raumtemperatur mindestens sechs Monate haltbar.

Phosphorsäurepuffer, pH 6:

Die Phosphorsäurelösung wird mit Kaliumhydroxid-Lösung auf einen pH-Wert von 6 eingestellt. Dazu wird der Phosphorsäurelösung unter Rühren tropfenweise Kaliumhydroxid-Lösung zugesetzt. Der pH-Wert wird hierbei kontinuierlich mit einem pH-Meßgerät kontrolliert. Die Lösung ist bei 4 °C mindestens zwei Wochen haltbar.

Laufmittel A:

Gemisch aus 90 Vol.-% Phosphorsäurepuffer und 10 Vol.-% Acetonitril. Die Lösung ist bei 4 °C mindestens eine Woche haltbar.

Laufmittel B:

Gemisch aus 50 Vol.-% Acetonitril und 50 Vol.-% Reinstwasser.

TGIC-Stammlösungen

Stammlösung I, $c(\text{TGIC}) = 400 \mu\text{g/ml}$:

10 mg TGIC werden in einen 25-ml-Meßkolben eingewogen und mit ca. 20 ml Laufmittel A versetzt. Das TGIC wird im Ultraschallbad gelöst und anschließend mit Laufmittel A bis zur Meßmarke aufgefüllt.

Stammlösung II, $c(\text{TGIC}) = 20 \mu\text{g/ml}$:

1 ml Stammlösung I wird in einen 20-ml-Meßkolben pipettiert und mit Laufmittel A bis zur Meßmarke aufgefüllt.

Stammlösung I kann bei $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ mehrere Wochen gelagert werden. Stammlösung II ist bei Bedarf aus Stammlösung I frisch anzusetzen und kann dann mindestens eine Woche bei $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt werden. Es ist ratsam, die Stammlösung I direkt nach der Herstellung auf verschiedene Gefäße aufgeteilt einzufrieren. Die Teilmengen können dann einmalig zum Ansetzen der Stammlösung II dienen.

Im Chromatogramm der Stammlösung II kann die Zersetzung des TGICs bei unsachgemäßer bzw. zu langer Lagerung an abnehmender Signalintensität und Störpeaks erkannt werden.

Kalibrierlösungen

Folgende Kalibrierlösungen werden hergestellt:

Lösung	Stammlösung II μl	Laufmittel A μl	TGIC $\mu\text{g/ml}$
1	100	900	2
2	250	750	5
3	500	500	10
4	750	250	15
5	1000	0	20

Die angegebenen Volumina der Stammlösung II und des Laufmittels A werden in ein Autosampler-Fläschchen gegeben, welches daraufhin mit einer Septum-Bördelkappe verschlossen wird.

Mit diesen Lösungen wird unter den beschriebenen Bedingungen ein Konzentrationsbereich von $0,01 - 0,10 \text{ mg/m}^3$ an TGIC abgedeckt.

Die Kalibrierlösungen sind nur sehr begrenzt haltbar. Bei Lagerung bei $4 \text{ }^\circ\text{C}$ können sie maximal drei Tage verwendet werden.

2 Probenahme

Zur Probenahme wird der Probenahmekopf GSP mit einem Glasfaserfilter bestückt und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Filterhalter werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest aufgestellt. Der Volumenstrom wird entsprechend der Definition für einatembaren Staub auf 3,5 l/min eingestellt. Bei einer Probenahmedauer von zwei Stunden ergibt sich ein Probeluftvolumen von 420 l.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung

Das beaufschlagte Filter wird in einen 10-ml-Rundkolben gegeben und mit 2 ml THF versetzt. Der Kolben wird mit einem Glasstopfen verschlossen und für eine Stunde ins Ultraschallbad gestellt. Anschließend werden tropfenweise 2 ml Reinstwasser zugegeben, wodurch die Matrix ausgefällt wird. Die Suspension wird am Rotationsverdampfer vorsichtig bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 2 ml Laufmittel A aufgenommen, der Kolben wird erneut verschlossen und für eine halbe Stunde ins Ultraschallbad gestellt (Probelösung). Es wird ca. 1 ml mit einer Spritze mit Luer Lock-Anschluß entnommen und über einen Einmalfilter in ein Autosampler-Fläschchen filtriert. Dieses wird verschlossen und der analytischen Bestimmung zugeführt.

3.2 HPLC-Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Hewlett Packard LC 1050 mit quarternärer Gradientenpumpe, variablem Volumeninjektor und Autosampler, Multi-Wellenlängen-Detektor.
Trennsäule:	Fertigsäule Hypersil ODS C 18, 5 µm, 200 x 2,1 mm, Fa. Hewlett Packard, Nr. 79916 OD-552.
Gradientenelution:	Start: 100 % Laufmittel A, in 10 min auf 15 % Laufmittel B einstellen, auf 100 % Laufmittel B umschalten, 5 min halten, auf 100 % Laufmittel A umschalten, 7 min halten (Konditionierung für nächste Injektion).
Flußrate:	0,2 ml/min
Injektionsvolumen:	25 µl
Meßwellenlänge:	205 nm

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Von den unter Abschnitt 1.3 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 TGIC wird die Kalibrierkurve erstellt. Im angegebenen Konzentrationsbereich von 2 µg/ml bis 20 µg/ml verläuft sie linear.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der TGIC-Konzentration in der untersuchten Luftprobe erfolgt nach der Formel

$$c_m = \frac{m \times 1000}{V \times \eta} \quad (1)$$

c_m : Massenkonzentration an TGIC in der Probeluft in mg/m³,

m: Masse an TGIC in 2 ml Probelösung in mg,

V: Probeluftvolumen in l,

η : Wiederfindungsrate.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit und Wiederfindungsrate

Zur Ermittlung der relativen Standardabweichung des Verfahrens wurden je 8 Filter mit 4 µg, 40 µg und 80 µg TGIC dotiert. Dieses erfolgt durch Auftrag der entsprechenden Volumina an Stammlösung auf das Filter. Anschließend wurden die Filter entsprechend Abschnitt 3.1 am selben Tag aufgearbeitet und am darauffolgenden Tag gemessen.

Die dotierten Massen an TGIC entsprechen für 420 l Probeluft 0,01, 0,1, 0,2 mg/m³.

Aus den Meßergebnissen wurde die relative Standardabweichung und die Wiederfindungsrate berechnet.

Konzentration mg/m ³	relative Standardabweichung	Wiederfindungsrate
0,01	5,7 %	0,75
0,1	5,0 %	0,73
0,2	2,5 %	0,76

Die mittlere Wiederfindungsrate beträgt 0,75.

5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde gemäß DIN 32645 [2] aus den Meßergebnissen einer 10-Punkt-Kalibrierung ermittelt. Es wurde mit einer maximalen Ergebnisunsicherheit von 25 % gerechnet. Als absolute Bestimmungsgrenze wurden 0,03 µg TGIC entsprechend 2,5 µg/Probe ermittelt. Für 420 l Probeluft, 2 ml Probelösung und 25 µl Injektionsvolumen beträgt die relative Bestimmungsgrenze 0,008 mg/m³.

Für die 10-Punkt-Kalibrierung mit äquidistanten Konzentrationsschritten wurden folgende Kalibrierlösungen hergestellt:

Lösung	Stammlösung II µl	Laufmittel A µl	TGIC µg/ml
1	100	900	2
2	200	800	4
3	300	700	6
4	400	600	8
5	500	500	10
6	600	400	12
7	700	300	14
8	800	200	16
9	900	100	18
10	1000	–	20

5.3 Selektivität

Infolge von Störkomponenten können zu hohe Werte ermittelt werden. Im Falle von Überlagerungen im Chromatogramm müssen Trennbedingungen gewählt werden, unter denen diese Störungen nicht auftreten. In der Praxis haben sich die angegebenen Trennbedingungen bewährt.

5.4 Lagerfähigkeit

Es wurde eine Suspension von 200 mg eines TGIC-haltigen Pulverlackes in ca. 20 ml n-Heptan hergestellt. Hiervon wurden je 500 µl auf gewogene Glasfaserfilter aufgetragen. Die Filter wurden über Nacht an der Luft getrocknet. Durch Differenzwägung wurde die Belegung ermittelt. In einem Zeitraum von 30 Tagen wurden bei fünf Wiederholbestimmungen in regelmäßigen Zeitabständen je drei Filter parallel analysiert. Die Lagerung der beaufschlagten Filter erfolgte bei Raumtemperatur im Labor. Die Abnahme des TGIC-Gehaltes auf den Filtern während der Lagerung lag deutlich unter 10%.

Zur Überprüfung der Lagerfähigkeit von reinem TGIC wurde es in Laufmittel A (Abschnitt 1.3) gelöst und in dieser Form auf das Filter gebracht. Schon nach 24 Stunden Lagerung traten hier Minderbefunde auf, die mit fortschreitender Lagerdauer zunehmen. Eine Lagerung von mit reinem TGIC beaufschlagten Glasfaserfiltern ist daher nicht möglich.

6 Bemerkungen

Für die Bestimmung von reinem TGIC kann bei der Aufarbeitung auf die Behandlung der Probe mit THF (Abschnitt 3.1) verzichtet werden.

Für die Bestimmung von TGIC in TGIC-haltigen Pulverlacken ist dieser Probenvorbereitungsschritt notwendig, da vergleichende Untersuchungen gezeigt haben, daß ohne THF-Behandlung Minderbefunde bis zu 70 % möglich sind.

7 Literatur

- [1] DIN EN 482, Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren für Messung von chemischen Arbeitsstoffen (September 1994), Beuth-Verlag Berlin
- [2] DIN 32645, Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze (Mai 1994), Beuth-Verlag Berlin