
BGI 505.45 (bisher ZH 1/120.45)

Verfahren zur Bestimmung von 2,4-Toluylendiamin

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Oktober 1990

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von 2,4-Toluylendiamin in Arbeitsbereichen.

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

Probenahme mit Pumpe und Absorption mit imprägniertem Kieselgelröhrchen,

Flüssigchromatographie (HPLC)¹ nach Desorption,

„2,4-TOLUYLENDIAMIN – 1 HPLC“

(Ausgabe: Oktober 1990).

Probenahme mit Pumpe und Absorption mit imprägniertem Kieselgel, Flüssigchromatographie (HPLC) nach Desorption

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von 2,4-Toluylendiamin im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Sammelröhrchen gesaugt, das mit Salzsäure-imprägniertem Kieselgel gefüllt ist. Hierbei wird 2,4-Toluylendiamin als Hydrochlorid gebunden. Die Elution erfolgt mit einem alkalischen Gemisch aus Methanol und wässriger Ammoniaklösung. Das freigesetzte Amin wird mittels HPLC analytisch bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: absolut: 3 ng 2,4-Toluylendiamin,
relativ: 0,02 mg/m³ an 2,4-Toluylendiamin bei 100 l Probeluft. Das entspricht 2 µg 2,4-Toluylendiamin pro Probe bei 3 ml Desorptionslösung und 5 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, Kieselgelröhrchen, mit Salzsäure imprägniert, HPLC-Gerät mit UV-Detektor.

¹ HPLC, engl.: High Performance Liquid Chromatography.

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger:

Regelbereich bis 2 l/min²

(z.B. Bayer Diagnostic + Electronic GmbH, München,

Du Pont Instruments,

Vertrieb in Deutschland:

DEHA-Haan & Wittmer GmbH, Friolzheim).

Sammelröhrchen:

Kieselgelröhrchen, z.B. Silicagel Typ NIOSH (Fa. SKC Inc., Kat.-Nr. 226-14, Vertrieb in Deutschland: MTC GmbH, Müllheim/Baden), standardisiert, bestehend aus drei getrennten Silicagelschichten von 150 mg, 150 mg und 700 mg.

Das Kieselgel wird mit Salzsäure imprägniert. Dazu wird eine Frittenwaschflasche mit 50 ml Salzsäure gefüllt und mit einer zweiten Frittenwaschflasche verbunden, die mit Glaswolle als Aerosolabscheider beschickt ist. An letztere wird ein Kieselgelröhrchen angeschlossen und mit leichtem Überdruck 1 Minute lang Luft durch das System geleitet (ca. 100 ml/min). Die Röhrchen werden mit Verschlusskappen versehen aufbewahrt.

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

5 ml-Probengefäße mit Verschlusskappen aus Aluminium und PTFE³-kaschiertem Septum, Verschlusszange und Öffnungszange. Mechanischer Flachbettschüttler.

Meßpipetten, geeignet zur Dosierung von 0,1 ml bis 10 ml.

5 ml-Einwegspritze mit Einwegspritzenfilter Millex SR.

100 ml-Meßkolben.

1 ml-Probengefäße mit Verschlusskappen aus Aluminium und PTFE⁴-kaschiertem Septum, Verschlusszange.

HPLC-Gerät mit UV-Detektor.

² Siekmann, H., H. Blome, W. Heisig: Probennahmesysteme: Spezielle Anforderungen und Entwicklungstendenzen". Staub-Reinhaltung der Luft 48 (1988), S. 89-94.

³ Polytetrafluorethylen.

⁴ Polytetrafluorethylen.

1.2 Chemikalien und Lösungen

2,4-Toluylendiamin, mind. 99 %ig,
Methanol p.a.,
Salzsäure, Dichte 1,16 (ca. 32 %ig), p.a.,
wässrige Ammoniaklösung (25 %ig),
Wasser für die HPLC,
2-Propanol p.a. für die HPLC,
Stickstoff,
synthetische Luft.

Desorptionslösung:

Gemisch von 92 Vol.-% Methanol und 8 Vol.-% wässriger
Ammoniaklösung, 25 %ig.

2,4-Toluylendiamin-Stammlösung:

Lösung von 1000 µg/ml an 2,4-Toluylendiamin.

100 mg 2,4-Toluylendiamin werden auf 0,1 mg genau eingewogen und
quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben überführt. Unter gelegentlichem
Schütteln wird mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt.

2,4-Toluylendiamin-Eichlösungen:

0,1 ml; 0,3 ml; 1,0 ml; 3,0 ml und 10,0 ml der Stammlösung werden in je
einen 100 ml-Meßkolben pipettiert und anschließend mit
Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt.

Diese Lösungen enthalten 1 µg/ml; 3 µg/ml; 10 µg/ml; 30 µg/ml und 100
µg/ml an 2,4 Toluylendiamin.

Bei diesen Lösungen wird bei 100 l Probeluftvolumen ein
Konzentrationsbereich von 0,03 bis 3 mg/m³ an 2,4-Toluylendiamin
abgedeckt.

Stammlösung und Eichlösungen sind jeweils frisch herzustellen.

2 Probenahme

Ein Sammelröhrchen wird geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Der Volumenstrom
beträgt max. 1 l/min. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der
Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der gesamte Inhalt des Röhrchens wird in ein 5 ml-Probengefäß gegeben. Nach Zugabe
von 3 ml Desorptionslösung wird das Probengefäß mittels Septum und Aluminiumkappe
druckdicht verschlossen und auf einem Flachbettschüttler 15 min geschüttelt. Anschließend
wird 1 ml der überstehenden Lösung mittels einer 5 ml-Einwegspritze mit aufgesetztem
Einwegspritzenfilter in das Probengefäß filtriert.

5 µl des Filtrats (Probelösung) werden in den Flüssigchromatographen eingespritzt. Die
Fläche oder die Höhe des 2,4-Toluylendiaminpeaks wird ermittelt.

3.2 HPLC-Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Hewlett-Packard 1090 A mit Dioden-Array-Detektor (DAD).
Trennsäule:	Fertigsäule, Länge 25 cm, Innendurchmesser 4 mm, Füllung: LiChrosorb RP-18 (Firma Merck, Darmstadt), Korngröße: 10 µm.
Elution:	isokratisch.
Eluent:	Wasser, 80 %, 2-Propanol, 20 %.
Flußrate:	1 ml/min.
Meßwellenlänge:	220 nm.

3.3 Eichung

Je 3 ml der einzelnen Eichlösungen werden mit dem Inhalt eines unbeaufschlagten Sammelröhrchens versetzt und weiter behandelt wie unter Abschnitt 3.1 beschrieben.

Je 5 µl dieser Lösungen werden in den Flüssigchromatographen gespritzt. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen oder Peakhöhen über den in den jeweiligen Eichlösungen enthaltenen 2,4-Toluylendiaminmassen erhält man die Eichkurve.

Die Eichlösungen und die Probelösungen müssen nacheinander analysiert werden.

4 Berechnen des Analyseergebnisses

Aus der Eichkurve wird der zur Peakfläche oder Peakhöhe der Probelösung zugehörige Wert für die Masse des 2,4-Toluylendiamins in der Probe entnommen und nach folgender Formel umgerechnet:

$$c = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Es bedeuten:

c = Massenkonzentration des 2,4-Toluylendiamins in der Probeluft in mg/m³,

m = die aus der Kalibrierkurve ermittelte Masse des 2,4-Toluylendiamins in der Probeluft in µg,

V = Probeluftvolumen in l.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit

Die relative Standardabweichung beträgt ±10 %, ermittelt aus 10 Messungen durch Aufgabe von je 15 µg 2,4-Toluylendiamin (Eichlösung) auf zehn Sammelröhrchen und nach Durchsatz von 200 l Luft mit einer Durchflußrate von 1 l/min.

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 3 ng 2,4-Toluyldiamin.

Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,02 mg/m³ an 2,4-Toluyldiamin für 100 l Probeluft. Das entspricht 2 µg 2,4-Toluyldiamin pro Probe bei 3 ml Desorptionslösung und 5 µl Injektionsvolumen.

5.3 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Art der verwendeten Trennsäule ab. In der Praxis haben sich die angegebenen Bedingungen bewährt.

5.4 Wiederfindungsrate

Für Probeluftvolumina bis 200 l und Volumenströme bis 1 l/min wurde eine Wiederfindungsrate von > 90 % festgestellt.

6 Bemerkungen

Die Lagerfähigkeit von 2,4-Diaminoanisol in absorbiertem Zustand beträgt mindestens 14 Tage. Sie wurde überprüft durch Aufgabe von je 15 µg 2,4-Diaminoanisol (Eichlösung) auf zwei Sammelröhrchen, Durchsatz von 60 l Luft (1 l/min) und 14 Tage Lagerung bei Raumtemperatur am Tageslicht bzw. bei 4 °C (Kühlschrank) im Dunkeln (Wiederfindung in beiden Fällen zwischen 87 und 90 %).

2,4-Toluyldiamin wird industriell sowohl als reine Substanz als auch als technisches Gemisch mit 2,6-Toluyldiamin im Verhältnis 4:1 oder 2:1 eingesetzt. Die gewählte Trennsäule ermöglicht die sichere Trennung beider Komponenten.

Ist damit zu rechnen, daß 2,4-Toluyldiamin partikelförmig in dem zu untersuchenden Arbeitsbereich anzutreffen ist, so ist bei der Probenahme die Gesamtstaubdefinition zu berücksichtigen. Dies geschieht mit Probenahmesystemen, bei denen die geforderte Ansauggeschwindigkeit 1,25 m/s ±10 % eingestellt werden kann. Die Ansauggeschwindigkeit kann bei der Probenahme von 2,4-Toluyldiamin beispielsweise durch Vorschalten einer Glassonde (Länge ca. 3-4 cm, Glas an Glas) von definiertem Innendurchmesser und mit entsprechend eingestelltem Volumenstrom erreicht werden.