
BGI 505.38 (bisher ZH 1/120.38)

Verfahren zur Bestimmung von 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin)

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

August 1987

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) in Arbeitsbereichen.

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

Probenahme mit Pumpe und Sorption in Schwefelsäure,
Gaschromatographie nach Aufarbeitung.

(Ausgabe: August 1987).

DISKONTINUIERLICHES VERFAHREN

Probenahme mit Pumpe und Sorption in Schwefelsäure, Gaschromatographie nach Aufarbeitung

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Schwefelsäure imprägniertes Glasfaserfilter oder durch drei hintereinandergeschaltete Waschflaschen gesaugt. Das sorbierte 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) wird nach Aufarbeitung gaschromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Nachweisgrenze: absolut: 11 ng,
relativ: 0,04 mg/m³ an 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) für 140 l Probeluft.

Spezifität: Die Spezifität ist in jedem Fall zu prüfen.
Störeinflüsse sind im allgemeinen durch Wahl einer anderen Säule eliminierbar.

Vorteile: Spezifische und personenbezogene Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen; hoher Zeitaufwand.

Apparativer Aufwand: Schwefelsäureimprägnierte Glasfaserfilter mit Filterhalter, Waschflaschen mit Fritte D 2, Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor (FID) (vgl. Abschnitt 9 Bemerkungen).

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Zusammenfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Mit Hilfe einer Pumpe, die von einer Person mitgeführt wird oder die ortsfest angebracht ist, wird ein definiertes Luftvolumen durch ein schwefelsäureimprägniertes Glasfaserfilter oder durch drei hintereinandergeschaltete Waschflaschen gesaugt (siehe Abschnitt 8.4 Wiederfindungsrate). Die Waschflaschen enthalten je 15 ml Schwefelsäure c (H_2SO_4) = 0,05 mol/l.

4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) wird von beiden Probenahmesystemen als Sulfat zurückgehalten.

Das beaufschlagte Glasfaserfilter wird mit Schwefelsäure extrahiert, der Extrakt durch Zugabe von Kaliumhydroxid-Lösung alkalisch gestellt und das freie Amin mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die Absorptionslösungen der Waschflaschen werden ebenso aufgearbeitet wie der Extrakt vom Glasfaserfilter.

Die Bestimmung von 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) erfolgt gaschromatographisch.

Die absolute Nachweisgrenze beträgt 11 ng 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin).

Die relative Nachweisgrenze beträgt 0,04 mg/m³ an 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) für 140 l Probeluft.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

Für die Probenahme und Probenaufbereitung:

Pumpe,
Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
Filterhalter,

Imprägnierte Glasfaserfilter:

Glasfaserfilter, binderfrei, werden mit Schwefelsäure c (H_2SO_4) = 0,5 mol/l durchtränkt und die Filter danach z.B. in einem Exsikkator über Kieselgel getrocknet.

Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen, 50 ml,
Zentrifugenröhrchen mit Schliffstopfen, 10 ml,

Waschflaschen mit D 2-Fritten:

geeignet zur Aufnahme von etwa 15 ml Absorptionslösung.
Liegt 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) nicht dampfförmig vor, sondern als Aerosol, ist die Absorption in Waschflaschen nicht quantitativ [1] [2] (siehe Abschnitt 8.4 Wiederfindungsrate).

Für die analytische Bestimmung:

Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor.

2.2 Chemikalien und Lösungen

Schwefelsäure p.a. c (H_2SO_4) = 0,5 mol/l,

Schwefelsäure p.a. c (H_2SO_4) = 0,05 mol/l,

Kaliumhydroxidlösung c (KOH) = 0,5 mol/l,

Dichlormethan p.a.,

Natriumsulfat p.a., wasserfrei,

Methanol p.a.,

Stammlösung:

Lösung von 1 mg/ml an 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin).

10 mg 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) werden in einem 10 ml-Meßkolben mit Methanol gelöst und zur Marke aufgefüllt.

Kalibrierlösung bei Verwendung imprägnierter Glasfaserfilter:

In je einen Erlenmeyerkolben werden ein unbeaufschlagtes imprägniertes Glasfaserfilter, 15 ml Schwefelsäure c (H_2SO_4) = 0,05 mol/l und z.B. 2 μl , 8 μl , 18 μl , 36 μl oder 90 μl der Stammlösung gegeben. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie im Abschnitt 4.1 beschrieben. Die dann erhaltenen Kalibrierlösungen haben folgende Konzentrationen: 0,004; 0,016; 0,036; 0,072 oder 0,18 mg/ml an 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin).

Kalibrierlösung bei Verwendung von Waschflaschen:

In je einen Erlenmeyerkolben werden 15 ml bis 30 ml Schwefelsäure c (H_2SO_4) = 0,05 mol/l und z.B. 2 μl , 8 μl , 18 μl , 36 μl oder 90 μl der Stammlösung gegeben. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie im Abschnitt 4.2 Waschflaschen beschrieben.

3 Probenahme

Mit Hilfe einer Pumpe werden 140 l Probeluft bei einem Volumenstrom von 70 l/h durch ein mit Schwefelsäure imprägniertes Glasfaserfilter oder durch drei hintereinandergeschaltete Waschflaschen gesaugt (siehe Abschnitt 8.4).

4 Probenaufbereitung

4.1 Imprägnierte Glasfaserfilter

Das beaufschlagte Filter wird in einem Erlenmeyerkolben mit etwa 8 ml Schwefelsäure c (H_2SO_4) = 0,05 mol/l überschichtet und 30 Minuten stehen gelassen. Danach überführt man die Lösung in einen Scheidetrichter, wäscht das Filter mit wenig Schwefelsäure dreimal nach. Das Gesamtvolumen von Extrakt und Waschflüssigkeiten im Scheidetrichter soll höchstens 15 ml betragen. Die so erhaltene Lösung wird mit Kaliumhydroxidlösung c (KOH) = 0,5 mol/l alkalisch (pH \geq 9) gestellt und einmal 5 Minuten lang mit 4 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase wird das Dichlormethan über Natriumsulfat filtriert. Die Dichlormethan-Lösung wird gerade bis zur Trockne in einem 10 ml-Zentrifugenröhrchen mit Schliffstopfen oder einem ähnlichen verschließbaren Gefäß durch vorsichtiges Abblasen mit Stickstoff bei einer Temperatur von höchstens 30 °C eingedampft. Der Rückstand wird mit 0,5 ml Dichlormethan aufgenommen und 1 μl dieser Lösung in den Gaschromatographen injiziert.

4.2 Waschflaschen

Die in den 3 Waschflaschen befindlichen Absorptionslösungen, je etwa 15 ml, werden getrennt in 3 Erlenmeyerkolben überführt. Die Waschflaschen einschließlich Ansaugstutzen werden mit wenig Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol/l}$ nachgespült und die Spülflüssigkeiten mit der jeweiligen Absorptionslösung vereinigt.

Die weitere Aufarbeitung erfolgt entsprechend Abschnitt 4.1.

5 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

Die in Abschnitt 8 angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden unter folgenden Gerätebedingungen erarbeitet:

Gerät:	Gaschromatograph, Carlo Erba, Modell 4160, mit Flammenionisations-Detektor und mit on column-Injektor.
Trennsäule:	Glaskapillarsäule, Länge 25 m, Innendurchmesser: 0,32 mm, belegt mit Silikongummi SE 52, Filmdicke: 0,1 bis 0,15 μm .
Temperaturen:	Säule: mit Temperaturprogramm isotherm 50 °C, 1 min, Heizrate 20 °C/min bis 280 °C, isotherm 280 °C, 10 min, Detektor: 350 °C.
Trägergas:	Stickstoff.

6 Analytische Bestimmung

1 μl der Probelösung wird in den Gaschromatographen injiziert.

Die analytische Bestimmung ist auch mit üblicher Einspritztechnik ohne on column-Injektor durchführbar (Einspritzblocktemperatur: 280 °C).

7 Auswertung

7.1 Aufstellen der Kalibrierkurve

Je 1 μl der Kalibrierlösungen (siehe Abschnitt 2.2) wird in den Gaschromatographen injiziert. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen oder Peakhöhen über der in 1 ml der jeweiligen Kalibrierlösung enthaltenen Masse in mg an 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) erhält man die Kalibrierkurve.

Die Kalibrierlösungen und die Probelösung müssen nacheinander analysiert werden.

7.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des externen Standards.

Mit Hilfe der Kalibrierkurve wird aus der Peakfläche oder Peakhöhe der Probelösung die Masse an 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) in der Probe bestimmt.

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

$$c_a = \frac{F \cdot m_K}{F_K \cdot V} \quad (1)$$

Es bedeuten:

c_a = Massenkonzentration von 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) der Probeluft in mg/m³,

F = Fläche des 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin)-Peaks aus der Probelösung,

F_K = Fläche des 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin)-Peaks aus der Kalibrierlösung,

m_K = Masse des 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin)-Standards in mg, die in 1 ml Kalibrierlösung enthalten ist,

V = Probeluftvolumen in m³.

8 Beurteilung des Verfahrens

8.1 Präzision

Die relative Standardabweichung des Analysenverfahrens beträgt ±6 %, ermittelt aus 10 Einzelmessungen bei einer Konzentration von 0,5 mg/m³.

8.2 Nachweisgrenze

Die absolute Nachweisgrenze für 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) beträgt 11 ng.

Die relative Nachweisgrenze für das Gesamtverfahren beträgt 0,04 mg/m³ an 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) für 140 l Probeluft 0,5 ml Probelösung und 1 µl Injektionsvolumen.

8.3 Spezifität

Die Spezifität ist in jedem Fall zu prüfen. Sie hängt insbesondere von der Art und Qualität der eingesetzten Trennsäule ab.

8.4 Wiederfindungsrate

Bei Verwendung von mit Schwefelsäure imprägnierten Glasfaserfiltern beträgt die Wiederfindungsrate > 90 %.

Werden Waschflaschen verwendet, beträgt die Wiederfindungsrate 80 bis 90 %. Insbesondere bei Erstmessung muß durch Nachschalten eines imprägnierten Glasfaserfilters das Rückhaltevermögen der Waschflaschen geprüft werden.

Bei Messungen in der Praxis wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Bei Verwendung einer Waschflasche (Absorber B 70) mit nachgeschaltetem, nicht imprägnierten Glasfaserfilter, wurden 10 bis 12 % der insgesamt absorbierten Masse von 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) auf dem Filter gefunden.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen mit Absorber B 70 sind auf andere Waschflaschentypen nicht übertragbar.

Das Hintereinanderschalten von mehreren Waschflaschen kann das Rückhaltevermögen für Aerosole verbessern. Auch hier muß bei Erstmessung durch Nachschalten eines Filters die Wiederfindungsrate überprüft werden.

9 Bemerkungen

Anstelle des FID kann auch ein Phosphor-Stickstoff-Detektor eingesetzt werden. In diesem Fall wird der Dichlormethan-Extrakt aus der alkalisch gestellten Absorptionslösung mit Dichlormethan auf 10 ml aufgefüllt und direkt gaschromatographisch analysiert.

Müssen bei der Probenahme die für Gesamtstaub geltenden technischen Randbedingungen beachtet werden, können imprägnierte Glasfaserfilter in Verbindung mit einem Gesamtstaubmeßkopf verwendet werden [3].

Bei Verwendung von Waschflaschen, die für Gesamtstaubmessungen geeignet sind, ist insbesondere Abschnitt 8.4 Wiederfindungsrate zu beachten [4].

10 Hersteller

Pumpe: z.B. Du Pont Instruments,
Vertrieb in Deutschland:
DEHA-Haan & Wittmer GmbH,
Friolzheim,
I.L.S. Ingenieur-Gesellschaft Ludwig Schäfer GmbH, Maintal 1;

Glasfaserfilter (binderfrei):
z.B. Macherey-Nagel GmbH & Co,
Düren;

Waschflaschen:
z.B. Absorber B 70,
Ströhlein GmbH, Kaarst;

Gaschromatographen:
z.B. Bodenseewerk Perkin Elmer & Co
GmbH, Überlingen,
Carlo Erba,
Vertrieb in Deutschland:
Erba Science, Hofheim/Ts. ,
Siemens AG, Karlsruhe,
Varian GmbH, Darmstadt.

11 Literatur

- [1] Tucker, S.P., and S.E. Arnold: Sampling and analytical Methods for Toluene 2,4-Diisocyanate and 4,4'-Methylen-bis(Phenylisocyanate) in air. Anal. Chem. 54 (1982), S. 1137-1141;
- [2] Booth, K.S., V. Dharmarajan, R.D. Linngg and G.C. Darr: State of the Art Monitoring and Analysis for Airborne Isocyanates. Pres. Nov. 5 1984, at the S.P.I. 28th, Annual Polyurethane-Division-Technical Marketing Conference;
- [3] Riediger, G., H.U. Tobys, und D. Schwaß: Arbeitshygienische Staubmeßtechnik. Staub – Reinhaltung der Luft 42 (1982), S. 89;
- [4] Blome, H., G. Riediger, K. Baus, H.U. Tobys: Auslaufsichere Waschflasche (Sammler) für Messungen an der Person in der Luft von Arbeitsbereichen. Staub – Reinhaltung der Luft 45 (1985), S. 425.