
BGI 505.49 (bisher ZH 1/120.49)

Verfahren zur Bestimmung von o-Toluidin

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

September 1992

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von o-Toluidin in Arbeitsbereichen.

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

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Kieselgel,
Gaschromatographie nach Desorption,

"o-TOLUIDIN – 1 – GC",

(Ausgabe: September 1992).

IUPAC-Name: o-Toluidin

CAS-Nr.: 95-53-4

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Kieselgel, Gaschromatographie nach Desorption

Kurzfassung

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

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Kieselgel gefülltes Glasröhrchen gesaugt. Anschließend wird das adsorbierte o-Toluidin mit Methanol desorbiert und gaschromatographisch bestimmt.

Technische Daten:

Bestimmungsgrenze: absolut: 0,25 ng o-Toluidin,

relativ: 0,01 mg/m³ an o-Toluidin bei 25 l Probeluft, 1 ml Desorptionslösung und 1 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,
Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor (FID).

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

Pumpe mit Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,

Adsorptionsröhrchen mit Kieselgel (standardisiert, bestehend aus zwei durch poröses Polymermaterial getrennten Kieselgelfüllungen von ca. 100 mg und 50 mg), z.B. Fa. SKC, silica gel tubes.

Für Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

Ultraschallbad,

Meßkolben 10 ml, 100 ml,

Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor (FID),

Registrier- und/oder Auswerteeinheit.

1.2 Chemikalien und Lösungen

o-Toluidin, > 99 %,

n-Octadecan, > 99 % (interner Standard),

Methanol p.a.

n-Octadecan-Stammlösung:

Lösung von 1 mg n-Octadecan pro ml Methanol.

In einen 10-ml-Meßkolben, der einige ml Methanol enthält, werden ca.

10 mg n-Octadecan auf 0,1 mg genau eingewogen, mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Desorptionslösung: Lösung von 10 µg n-Octadecan pro ml Methanol.

1 ml der n-Octadecan-Stammlösung wird in einem 100-ml-Meßkolben

vorgelegt, mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

o-Toluidin-Stammlösung I:

Lösung von 1 mg o-Toluidin pro ml Methanol.

In einen 10-ml-Meßkolben, der einige ml Methanol enthält, werden ca.

10 mg o-Toluidin auf 0,1 mg genau eingewogen, mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

o-Toluidin-Stammlösung II:

Lösung von 0,1 mg o-Toluidin pro ml Methanol.

1 ml der o-Toluidin-Stammlösung I wird in einem 10-ml-Meßkolben

vorgelegt und mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Kalibrierlösungen: Lösungen von je 0,25; 1; 5; 10; 20; 100 und 200 µg an o-Toluidin und 10 µg n-Octadecan pro ml Methanol.

25 µl der o-Toluidin-Stammlösung II sowie jeweils 10; 50; 100; 200; 1000 und 2000 µl o-Toluidin-Stammlösung I werden zusammen mit 100 µl der n-Octadecan-Stammlösung in 10-ml-Meßkolben vorgelegt und mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt. Mit diesen Lösungen wird bei 25 l Probeluftvolumen ein Konzentrationsbereich von 0,01 bis 8 mg/m³ an o-Toluidin erfaßt.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Helium, Wasserstoff, Stickstoff, synthetische Luft.

2 Probenahme

Ein Kieselgelröhrchen wird geöffnet und mit einer Pumpe verbunden. Die Pumpe und das Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Das Verfahren wurde mit einem Volumenstrom bis 3,5 l/h über 8 Stunden Probenahmedauer geprüft.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der Inhalt des beladenen Kieselgelröhrchens wird in ein 2-ml-Probengefäß überführt. Nach dem Zusatz von 1 ml Desorptionslösung wird das Gefäß verschlossen und 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt.

Um sicherzustellen, daß die verwendete Desorptionslösung und das Kieselgel keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird die Füllung eines unbeladenen Kieselgelröhrchens mit 1 ml Desorptionslösung desorbiert (Leerwertlösung).

Jeweils 1 µl der Probelösung und Leerwertlösung werden in den Gaschromatographen eingespritzt und ein Gaschromatogramm, wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben, angefertigt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des internen Standards über die Flächen des Toluidins und des n-Octadecans als internem Standard.

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

| | |
|-------------------------|--|
| Gerät: | Gaschromatograph Hewlett-Packard 5890 mit Flammenionisations-Detektor und Split/splitless-Injektor. |
| Trennsäule: | Quarzkapillare, stationäre Phase DB-WAX quervernetzt (Polyethylenglykol 20.000), Innendurchmesser 0,26 mm, Filmdicke 0,5 µm, Länge 30 m. |
| Temperaturen: | Einspritzblock: 250 °C, Detektor: 250 °C, Säule mit Temperaturprogramm, Anfangstemperatur 50 °C, isotherm 2 Minuten, Heizrate I: 20 °C/min bis 110 °C, Heizrate II: 5 °C/min bis Endtemperatur 220 °C, isotherm 10 Minuten. |
| Injektor: | Das Splitventil wird geschlossen und die Lösung eingespritzt. Nach 60 Sekunden wird das Splitventil wieder geöffnet. Splitverhältnis 1:5. |
| Trägergas: | Helium (165 kPa Vordruck), |
| Detektorgase: | Wasserstoff 32 ml/min, synthetische Luft 320 ml/min, |
| Nachbeschleunigungsgas: | Stickstoff 28 ml/min. |

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Von den unter Abschnitt 1.2 beschriebenen Kalibrierlösungen wird jeweils 1 µl in den Gaschromatographen eingespritzt. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen o-Toluidinmassen in µg wird die Kalibrierkurve erstellt und die Linearität überprüft.

Der Kalibrierfaktor f wird mit Hilfe der erhaltenen Peakflächen von o-Toluidin und des internen n-Octadecan in den unterschiedlichen Kalibrierlösungen nach Formel (1) ermittelt:

$$f = \frac{F_{is} \cdot m_f}{F_f \cdot m_{is}} \quad (1)$$

Es bedeuten:

f = Kalibrierfaktor für o-Toluidin,

F_t = Peakfläche des o-Toluidins aus der jeweiligen Kalibrierlösung,

F_{is} = Peakfläche des n-Octadecans aus der jeweiligen Kalibrierlösung,

m_t = Masse des o-Toluidins in µg in 1 ml der jeweiligen Kalibrierlösung,

m_{is} = Masse des n-Octadecans in µg in 1 ml der jeweiligen Kalibrierlösung.

Der Kalibrierfaktor ist für alle Verdünnungen ungefähr gleich. Der Mittelwert \bar{f} ist für die Berechnung des Analysenergebnisses zu verwenden.

4.2 Berechnen des Analysenergebnisses

Die Berechnung der Massenkonzentration an o-Toluidin in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach der Formel (2):

$$c_m = \frac{F_f \cdot m_{is} \cdot \bar{f}}{F_{is} \cdot V} \quad (2)$$

Für die Errechnung der Volumenkonzentration c_v in ml/m³ aus c_m gilt, wenn c_m bezogen ist auf 20 °C und 1013 hPa.

$$c_v = 0,225 c_m \quad (3)$$

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration von o-Toluidin in der Probeluft in mg/m³,

c_v = Volumenkonzentration von o-Toluidin in der Probeluft in ml/m³ (ppm),

F_t = Peakfläche des o-Toluidins aus der Probelösung,

F_{is} = Peakfläche des n-Octadecans aus der Probelösung,

m_{is} = Masse des Octadecans in µg in 1 ml Desorptionslösung,

V = Probeluftvolumen in l,

\bar{f} = mittlerer Kalibrierfaktor für o-Toluidin.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit

Zur Ermittlung der Präzision des Verfahrens wurden 10 µl der o-Toluidin-Stammlösung I in ein beheiztes Glasrohr (100 °C) infiziert und eine Stunde lang Laborluft (ca. 50 % Luftfeuchte) mit einem Volumenstrom von 30 l/h durch das Glasrohr und zwei hintereinander angeordnete Kieselgelröhrchen gesaugt. Die infizierte Toluidinmasse entspricht bei 30 l Gasvolumen einer mittleren Konzentration von 0,3 mg/m³. Bei 20facher Durchführung des beschriebenen Verfahrens ergab sich eine relative Standardabweichung von 4 %. Der Streubereich betrug 6 %.

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 0,25 ng o-Toluidin, das entspricht 0,25 µg pro Kieselgelröhrchen bzw. Probe.

Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,01 mg/m³, das entspricht 0,002 ml/m³ (ppm) für 25 l Probeluft, 1 ml Desorptionlösung und 1 µl Injektionsvolumen.

5.3 Selektivität

Die Selektivität ist in jedem Einzelfall zu überprüfen.

5.4 Wiederfindungsrate

Bei einem Probeluftvolumen von 30 l und einen Volumenstrom von 30 l/h lag die Wiederfindungsrate unter den in Abschnitt 5.1 beschriebenen Bedingungen > 90 %.

6 Bemerkungen

Die Lagerfähigkeit von o-Toluidin im adsorbierten Zustand beträgt bei Raumtemperatur mindestens 14 Tage.

Neben o-Toluidin können mit diesem Verfahren auch die Isomeren p- und m-Toluidin bestimmt werden. Unter den beschriebenen gaschromatographischen Bedingungen wird eine vollständige Trennung erreicht.

Die Wiederfindungsraten können mit > 80 % angesetzt werden.