

---

## **BGI 505.52 (bisher ZH 1/120.52)**

# **Verfahren zur Bestimmung von p-Chloranilin**

**Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften**

Fachausschuß "Chemie"

Mai 1993

---

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von p-Chloranilin in Arbeitsbereichen.

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

Probenahme mit Pumpe und Absorption an imprägniertem Kieselgel, Flüssigchromatographie (HPLC)<sup>1</sup> nach Elution.

"p-Chloranilin – 1 – HPLC".

(Ausgabe: Mai 1993).

**IUPAC-Name:** 4-Chloranilin.

**CAS-Nr.:** 106-47-8.

## **Probenahme mit Pumpe und Absorption an imprägniertem Kieselgel, Flüssigchromatographie (HPLC) nach Elution**

### **Kurzfassung**

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von p-Chloranilin 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 p-Chloranilin als Hydrochlorid gebunden.

p-Chloranilin ist bei Raumtemperatur ein Feststoff. Daher ist bei der Probenahme die Gesamtstaubdefinition zu beachten.

Die Elution erfolgt mit einem Gemisch aus Methanol und wässriger Ammoniaklösung. Das Amin wird mittels HPLC analytisch bestimmt.

### **Technische Daten**

**Bestimmungsgrenze:** absolut: 1,5 ng p-Chloranilin,  
relativ: 0,004 mg/m<sup>3</sup> an p-Chloranilin bei 120 l Probeluft. Das entspricht 0,45 µg p-Chloranilin pro Probe bei 3 ml Eluat und 10 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, Absorptionsröhrchen mit imprägniertem Kieselgel, HPLC-Gerät mit UV-Detektor.

---

<sup>1</sup> 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/min [1] (z.B. Firma DEHA-Haan & Wittmer GmbH, Friolzheim, Firma Ströhlein GmbH, Kaarst).

Sammelröhrchen:

Kieselgelröhrchen z.B. Silicagel Typ NIOSH (Firma SKC Inc. Kat. Nr. 226-14, Vertrieb in Deutschland: MTC GmbH, Müllheim/Baden), standardisiert, bestehend aus drei getrennten Silicagelschichten von ca. 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 letzterer wird ein Kieselgelröhrchen angeschlossen und mit leichtem Überdruck 1 Minute lang Luft durch das System geleitet (100 ml/min). Die Röhrchen werden mit Verschlusskappen versehen aufbewahrt.

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

1-ml- und 5-ml-Probengefäße mit Verschlusskappen aus Aluminium und PTFE<sup>2</sup>-kaschiertem Septum, Verschlusszange und Öffnungszange,

Ultraschallbad,

Mechanischer Flachbettschüttler,

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

5-ml-Einwegspritze mit Einwegspritzenfilter, z.B. Firma Millex SR,

100-ml-Meßkolben,

HPLC-Gerät mit UV-Detektor.

### 1.2 Chemikalien und Lösungen

p-Chloranilin, mind. 99 %ig,

Methanol für die HPLC,

Salzsäure, Dichte 1,16 (ca. 32 %ig), p.a.,

wässrige Ammoniaklösung, 25 %ig,

Wasser für die HPLC,

Acetonitril für die HPLC.

Elutionslösung:

Gemisch von 92 Volumenteilen Methanol und 8 Volumenteilen wässriger Ammoniaklösung.

p-Chloranilin-Stammlösung:

Lösung von 150 µg/ml an p-Chloranilin.

15 mg p-Chloranilin werden auf 0,1 mg genau eingewogen und quantitativ in einen 100-ml-Meßkolben überführt.

Unter gelegentlichem Schütteln wird mit Elutionslösung bis zur Marke aufgefüllt.

p-Chloranilin-Kalibrierlösungen:

Lösungen von 0,15 µg/ml; 0,45 µg/ml; 1,5 µg/ml; 4,5 µg/ml und 15 µg/ml an p-Chloranilin.

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 bis zur Marke aufgefüllt.

Mit diesen Lösungen wird bei 120 l Probeluftvolumen ein Konzentrationsbereich von 0,004 bis 0,4 mg/m<sup>3</sup> an p-Chloranilin abgedeckt.

Stammlösung und Kalibrierlösungen sind jeweils frisch herzustellen.

## 2 Probenahme

Aufgrund des Schmelzpunktes von 72 °C ist damit zu rechnen, daß p-Chloranilin überwiegend partikelförmig in dem zu untersuchenden Arbeitsbereich anzutreffen ist. Bei der Probenahme ist daher die Gesamtstaubdefinition zu berücksichtigen. Dies geschieht mit Probenahmesystemen, bei denen die geforderte Ansauggeschwindigkeit 1,25 m/s ±10 % eingestellt werden kann. Die Ansauggeschwindigkeit bei der Probenahme von p-Chloranilin beispielsweise durch Vorschalten einer Glassonde (Länge ca. 3-4 cm, Glas an Glas) von definiertem Innendurchmesser (z.B. ca. 4 mm) und mit entsprechend eingestelltem Volumenstrom (z.B. 1 l/min) erreicht werden.

Zur Probenahme wird ein Sammelröhrchen 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 Elutionslösung wird das Probengefäß mittels Septum und Aluminiumkoppe druckdicht verschlossen, 15 min im Ultraschallbad behandelt und weitere 15 min auf einem Flachbettschüttler geschüttelt. Anschließend wird das Fluat mit Hilfe einer 5 ml-Einwegspritze mit aufgesetztem Einwegspritzenfilter filtriert (Probelösung).

10 µl der Probelösung werden in den Flüssigchromatographen eingespritzt. Die Fläche oder die Höhe des p-Chloranilinpeaks 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.

Trennsäule: Fertigsäule, Länge 25 cm, Innendurchmesser 4 mm, Füllung LiChrosorb RP-18 (Firma Merck, Darmstadt), Korngröße 10 µm.

Elution: isokratisch.

Eluent: 35 Volumenteile Wasser,  
65 Volumenteile Acetonitril.  
Flußrate: 1 ml/min,  
Meßwellenlänge: 238 nm.

### 3.3 Kalibrierung

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

Je 10 µl dieser Lösungen werden in den Flüssigchromatographen gespritzt. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen oder Peakhöhen über den in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen p-Chloranilinmassen erhält man die Kalibrierkurve. In dem angegebenen Bereich verläuft sie linear.

## 4 Berechnen des Analyseergebnisses

Aus der Kalibrierkurve wird der zur Peakfläche oder Peakhöhe der Probelösung zugehörige Wert für die Masse des p-Chloranilins in der Probe entnommen. Die Massenkonzentration des p-Chloranilins wird nach folgender Formel berechnet

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

Es bedeuten

$c_m$  = Massenkonzentration des p-Chloranilins in der Probeluft in  $\text{mg/m}^3$ ,

$m$  = die aus der Kalibrierkurve ermittelte Masse des p-Chloranilins in der Probe in µg,

$V$  = Probeluftvolumen in l.

## 5 Beurteilung des Verfahrens

### 5.1 Genauigkeit

Die relative Standardabweichung beträgt etwa 5 %, ermittelt durch Aufgabe von jeweils 0,5 µg, 4 µg bzw. 10 µg p-Chloranilin (Kalibrierlösungen) auf je sechs Sammelröhrchen. Anschließend wurden jeweils 120 l Luft mit einer Durchflußrate von 1 l/min durchgesaugt.

Für Probeluftvolumina bis 420 l und Volumenströme bis 1 l/min wurde eine Wiederfindungsrate von über 90 % festgestellt.

### 5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 1,5 ng p-Chloranilin.

Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,004  $\text{mg/m}^3$  an p-Chloranilin für 120 l Probeluft, 3 ml Eluat und 10 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 zur Trennung aller isomeren Chloraniline bewährt.

## 6 Bemerkungen

Die Lagerfähigkeit von p-Chloranilin in absorbiertem Zustand beträgt mindestens 14 Tage. Sie wurde überprüft durch Aufgabe von je 15 µg p-Chloranilin (als Lösung) auf drei Sammelröhrchen, Durchsatz von 120 l Luft (1 l/min) und 14 Tage Lagerung bei Raumtemperatur und im Tageslicht. Die Wiederfindung betrug über 90 %.

## 7 Literatur

- [1] Siekmann, H., H. Blome, W. Heisig: "Probenahmesysteme: spezielle Anforderungen und Entwicklungstendenzen". Staub-Reinhaltung der Luft 48 (1988), S. 89-94.