
BGI 505.62 (bisher ZH 1/120.62)

Verfahren zur Bestimmung von N-Nitrosomethylphenylamin und N-Nitrosoethylphenylamin

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften
Fachausschuß "Chemie"
Dezember 1996

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von N-Nitrosomethylphenylamin (NMPA) und N-Nitrosoethylphenylamin (NEPA) in Arbeitsbereichen.

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

1. Probenahme mit Pumpe und Adsorption gasförmiger Nitrosamine im Annular-Denuder, Gaschromatographie nach Extraktion und Anreicherung.

"NMPA – NEPA – 1 – GC"

(Ausgabe: Dezember 1996).

IUPAC-Name: N-Nitrosomethylphenylamin
N-Nitrosoethylphenylamin

CAS-Nr.: 614-00-6
612-64-6

1. Probenahme mit Pumpe und Adsorption im Annular – Denuder, Gaschromatographie nach Extraktion und Anreicherung

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von N-Nitrosomethylphenylamin (NMPA) und N-Nitrosoethylphenylamin (NEPA) im Arbeitsbereich ortsfest bestimmt. Zur Probenahme von NMPA und NEPA wird ein auf dem Diffusionsprinzip beruhender Gasphasenabscheider (Denuder) eingesetzt. Hierbei werden die genannten Nitrosamine selektiv angereichert. Die in den in Frage kommenden Arbeitsbereichen stets vorkommenden sekundären Amine (Methylphenylamin und Ethylphenylamin) passieren das Probenahmesystem ungehindert.

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen mit einem Volumenstrom von 8 l/min für 30 Minuten durch den Denuder gesaugt. Dabei kommt es zur Absorption von gasförmigem NMPA und NEPA an der speziell beschichteten Denuderinnenseite. Die absorbierten Nitrosamine werden zusammen mit der Beschichtung (Senke) mit einer Mischung aus 0,05 M Natronlauge und einem Toluol/Dichlormethan-Gemisch desorbiert. Die Reinigung erfolgt durch eine Flüssig/Flüssig-Extraktion. Nach weiterer Probenanreicherung wird gaschromatographisch mit einem TEA-Detektor analysiert.

Technische Daten

Bestimmungsgrenzen:	absolut: 0,1 ng NMPA bzw. NEPA, relativ: 0,05 µg/m ³ an NMPA bzw. NEPA für 240 l Probeluft, 250 µl Probelösung und 2 µl Injektionsvolumen.
Selektivität:	Im Probenahmesystem erfolgt eine selektive Abtrennung der genannten Nitrosamine von den entsprechenden Aminen, die nicht mit gesammelt werden. Schwererflüchtige Nitrosamine (z.B. N-Nitrosomorpholin, N-Nitrosopyrrolidin oder N-Nitrosodibutylamin) werden im Denudersystem unter den beschriebenen Bedingungen unvollständig mit abgeschieden. In Kombination mit der gaschromatographischen Trennung ist das TEA-Detektorsystem selektiv. Störungen durch weitere organische Stickstoffverbindungen sind aufgrund der Selektivität des Probenahmesystems nicht zu erwarten.
Vorteile:	Selektive und artefaktfreie Messungen aus der Gasphase.
Nachteile:	Die Meßzeit ist begrenzt. Erhöhte relative Luftfeuchte ($f_{\text{rel}} > 50 \%$) führt zu Minderbefunden. Personengetragene Messungen sind nicht möglich
Apparativer Aufwand:	Pumpe, Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger, Annular-Denuder, Schüttelmaschine, Zentrifuge, Apparatur zum Einengen unter Schutzgas, Gaschromatograph mit Chemilumineszenz-Detektor (TEA-Detektor).

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 8 ml/min,
z.B. MF 70 (Fa. BW Meßtechnik GmbH, 52074 Aachen),
GSA 50-1 (Fa. GSA Meßgerätebau GmbH, 41469 Neuss),
Gasprobennehmer VR 03 (Fa. Desaga, 69168 Wiesloch),
MCS-30 (Fa. SKC, Vertrieb Fa. MTC, 79379 Müllheim).
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
z.B. Rotameter, Meßbereich von 1-10 l/min; Gasuhr,
Seifenblasenströmungsmesser, z.B. Gilibrator (Fa. Gilian, Vertrieb Fa. Ströhlein GmbH, 41564 Kaarst).
- Denuder, Vierfach Annular-Denuder mit Planschliffen und PTFE¹beschichteten Endkappen und Vorsatzstück zur Strömungsanpassung (Vertrieb: Laborgroßhandlung G. Felser, 44229 Dortmund); Vorbereitung des Denuders, siehe Abschnitt 1.2; Skizze, siehe Anhang, Abschnitt 8.

¹ Polytetrafluorethylen.

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

- Meßkolben, 3 ml, 10 ml, 100 ml, 1000 ml,
- Probengefäße mit PTFE²-kaschiertem Septum und Verschlußkappe, 3 ml, 5 ml,
- graduierte Zentrifugengläser, 15 ml,
- Abdampfgläser mit Verjüngung zur Einengung auf kleine Volumina von 0,5-1 ml,
- Autosampler-Vials mit PTFE³-beschichtetem Verschluß, 1 ml, und dazu passendem Mikroeinsetz, 150 µl,
- Dosierspritzen, 5 µl, 10 µl, 25 µl, 100 µl, 500 µl und 5 ml,
- Dispensette, 5 ml,
- Horizontalschüttler (z.B. Fa. IKA, 79217 Staufen),
- Laborzentrifuge,
- Apparatur zum Einengen unter Schutzgas, z.B. Anreicherungsstation mit Trockendeckel (z.B. Fa. Restek-Amchro, 65812 Bad Soden),
- Gaschromatograph mit split/splitless-Injektor und TEA-Detektor (Fa. Thermedics, Vertrieb Fa. Isconlab, 69123 Heidelberg),
- Auswerteeinheit.

1.2 Chemikalien und Lösungen

- Toluol, p.a.
- Dichlormethan, p.a.
- Ethanol, p.a.
- Methanol, p.a.
- Natriumhydroxid
- Natriumchlorid
- Triethanolamin
- Tetraethylenglykol
- N-Nitrosomethylphenylamin (NMPA)
- N-Nitrosoethylphenylamin (NEPA)
- N-Nitroso-n-butyl-n-propylamin (NBPA, interner Standard)

NMPA-Stammlösung:

Lösung von 100 µg/ml an NMPA in Dichlormethan.

1 g des Nitrosamins, das in einer speziellen Sicherheitsflasche (z.B. ISO-PACK, Fa. Sigma, 82041 Deisenhofen) vertrieben wird, wird mit 100 ml Dichlormethan aufgefüllt. 100 µl der konzentrierten Lösung von NMPA werden mit Dichlormethan auf 10 ml aufgefüllt.

NEPA-Stammlösung:

Lösung von 300 µg/ml an NEPA in Dichlormethan (z.B. Fa. Promochem, 46485 Wesel).

² Polytetrafluorethylen.

³ Polytetrafluorethylen.

Gebrauchs-Stammlösung:

Lösung von je 10 µg/ml an NMPA und NEPA in Dichlormethan.

300 µl NMPA-Stammlösung und 100 µl NEPA-Stammlösung werden mit Dichlormethan auf 3 ml aufgefüllt.

NBPA-Stammlösung 1:

Lösung von 1,3 mg/ml an NBPA in Ethanol.

129,5 mg des Nitrosamins, das in einer speziellen Sicherheitsflasche (z.B. ISO-PACK, Fa. Sigma, 82041 Deisenhofen) vertrieben wird, wird mit 100 ml Ethanol aufgefüllt.

NBPA-Stammlösung 2:

Lösung von 26 µg/ml an NBPA in Ethanol.

60 µl der NBPA-Stammlösung 1 werden mit Ethanol auf 3 ml aufgefüllt.

Kalibrierlösungen:

Lösungen von 0,02 µg/ml, 0,04 µg/ml, 0,08 µg/ml, 0,10 µg/ml, 0,20 µg/ml und 0,50 µg/ml an NMPA und NEPA mit internem Standard.

In sechs Probengefäße wird je 1 ml Toluol vorgelegt. Anschließend werden 2 µl, 4 µl, 8 µl, 10 µl, 20 µl und 50 µl entnommen und durch das entsprechende Volumen der Gebrauchs-Stammlösung ersetzt. Zudem wird je 1 µl der NBPA-Stammlösung 2 zugefügt und umgeschüttelt. Mit diesen Lösungen wird bei 240 l Probeluftvolumen und 250 µl Probelösung ein Konzentrationsbereich von 0,04-1,0 µg/m³ an NMPA bzw. NEPA abgedeckt.

Elutionsmittelgemisch 1:

Etwa 2 g Natriumhydroxid und 30 g Natriumchlorid werden in einem 1-l-Meßkolben vorgelegt, mit entionisiertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Elutionsmittelgemisch 2:

Gemisch Dichlormethan-Toluol mit internem Standard.

5 ml Toluol werden in einem 100-ml-Meßkolben vorgelegt, mit 5 µl NBPA-Stammlösung 2 versetzt, mit Dichlormethan bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Beschichtungslösung:

10 g Triethanolamin und 10 g Tetraethylenglykol werden in einem 50-ml-Meßkolben vorgelegt, mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Diese Lösung ist mehrere Wochen haltbar.

Vorbereitung eines Denuders:

Vor der Probenahme wird der Annular-Denuder mit destilliertem Wasser gespült, mit Methanol nachgereinigt und im Luftstrom getrocknet. Zur Beschichtung wird der Denuder mit der Beschichtungslösung vollständig gefüllt. Anschließend wird der Denuder entleert und im leichten Stickstoffstrom getrocknet (max. 7 l/min). Der so vorbereitete Denuder ist mit PTFE⁴-Kappen verschlossen 2-3 Wochen lagerfähig.

⁴ Polytetrafluorethylen.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen und zur Probenaufbereitung:

- Helium, Reinheit mind. 99,999 %
- Sauerstoff, med. Reinheit
- Stickstoff, Reinheit mind. 99,996 %
- synthetische Luft kohlenwasserstofffrei

2 Probenahme

Zur Probenahme wird der beschichtete Denuder mit der Ansaugöffnung nach unten im Probenahmesystem vertikal angeordnet. Vor dem Denuder befindet sich ein Vorsatzstück zur Laminarisierung der Strömung. Der Aufbau des Systems ist in Abbildung 1 skizziert.

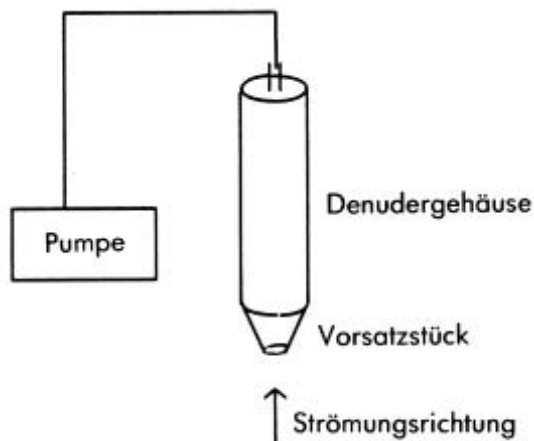


Abb. 1: Skizze der Probenahmeanordnung (s. auch Abschnitt 8, Anhang)

Der Volumenstrom wird auf 8 l/min eingestellt. Die Probenahmedauer darf 30 min nicht überschreiten. Bei 30minütiger Probenahme wird ein Probeluftvolumen von 240 l erhalten.

Nach beendeter Probenahme wird der Denuder mit PTFE⁵-Kappen verschlossen. Die Probe sollte möglichst umgehend aufgearbeitet und analysiert werden. Nach mehr als 7 Tagen werden merkliche Nitrosaminverluste beobachtet.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

In den Denuder werden je 5 ml Elutionsmittel 1 und Elutionsmittel 2 gegeben. Zur gleichmäßigen Benetzung der Denuderinnenflächen und zur guten Durchmischung der Lösungen wird der Denuder 20 min auf einem Horizontalschüttler geschüttelt. Der Denuder ist dabei mit seiner Längsachse in Richtung der Schüttelachse auf dem Schüttler anzubringen. Zur vollständigen Benetzung der gesamten inneren Oberfläche muß der Denuder nach zehn Minuten um die Längsachse gedreht werden.

Das Eluat wird in ein graduiertes Zentrifugenglas überführt und zur besseren Phasentrennung 20 min bei 3000 U/min zentrifugiert. Etwa 4 ml der organischen Phase (untere Schicht) werden mit einer 5-ml-Spritze in ein graduiertes Abdampfgefäß überführt und im leichten Stickstoffstrom (Abdampftrate nicht größer als 1 ml/15 min) auf 150-300 µl eingeeengt (Probelösung). Dabei ist zu beachten, daß die Probe nicht erwärmt werden darf und der Stickstoffstrom so eingestellt ist, daß sich die Probenoberfläche nur leicht wölbt.

⁵ Polytetrafluorethylen.

Die Wand des Abdampf Röhrchens wird mit der Probenlösung nachgespült und das Konzentrat in ein Autosampler-Vial mit Mikroinsert überführt. Die Analyse dieser Proben erfolgt mittels GC/TEA.

Um sicherzustellen, daß die verwendeten Lösungen keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird ein beschichteter, unbelasteter Denuder mit aufgearbeitet und analysiert (Leerwert).

Zur Überprüfung des Gesamtverfahrens wird ein dotierter Denuder mit aufgearbeitet und analysiert (Kontrollprobe). Die Kontrollanalyse sollte mindestens 70 % Wiederfindung ergeben.

Zur Dotierung wird vor den Denuder ein kurzes Glasrohr geschaltet, in dem ein definiertes Volumen Gebrauchs-Stammlösung (z.B. 5 µl) vorgelegt wird. Mit einer Pumpe wird über einen Zeitraum von 30 min ein Luftstrom von 8 l/min gezogen. Bei dieser Versuchsanordnung ist der Denuder entsprechend Abb. 2 horizontal anzuordnen.

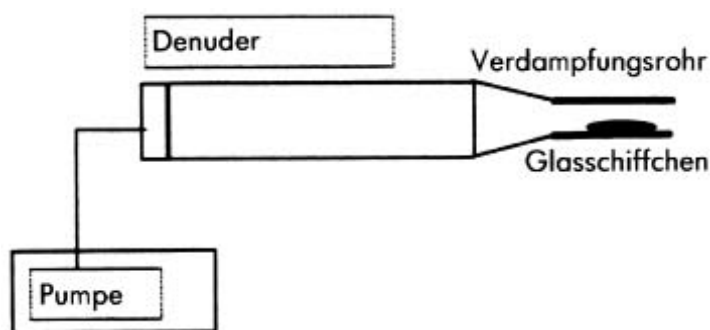


Abb. 2: Versuchsaufbau zur Dotierung des Denuders für die Überprüfung der Aufarbeitung.

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

- Gerät: Gaschromatograph Sichromat 1-4 (Fa. Siemens, Karlsruhe) mit TEA-Detektor 543 (Fa. Thermedics Inc., Vertrieb Fa. Isconlab, 69123 Heidelberg), split-/splitless-Injektor und automatischem Probengeber (Fa. Siemens, Karlsruhe)
- Vorsäule: Quarzkapillare, unbeschichtet, deaktiviert (Fa. Chrompack, Frankfurt) Länge 1 m, Innendurchmesser 0,53 mm. Die Vorsäule verhindert eine schnelle Kontamination der Trennsäule und sollte bei hohen Probenbelastungen zum Schutz der Trennsäule regelmäßig ausgetauscht werden.
- Trennsäule: Quarzkapillare, stationäre Phase Polyethylenglykol (CP-WAX 52 CB, Fa. Chrompack, Frankfurt), Länge 60 m, Innendurchmesser 0,53 mm, Filmdicke 1,0 µm.
- Temperaturen: Injektor: 130 °C,
Ofen: Anfangstemperatur: 90 °C, 2 min isotherm,
Heizrate: 6 °C/min,
Endtemperatur: 140 °C, 30 min isotherm.
- Detektor: Interface: 210 °C,
Pyrolyseofen: 500 °C.
- Injektionsart: splitlos

Split: 25 ml/min, nach 3 min
 Trägergas: Helium; 6,2 ml/min
 Detektor: Sauerstoff zum Betrieb des Ozongenerators, 3,6 ml/min
 Molekularsiebfilter:
 CTR™-Gas-Stream-Filter (Fa. Thermo Electron Corporation, Vertrieb Fa. Isconlab, 69123 Heidelberg)
 Injektionsvolumen: 2 µl.

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Jeweils 2 µl der Kalibrierlösungen werden mit dem Autosampler in den Gaschromatographen eingespritzt. Die Quantifizierung wird unter Zuhilfenahme von NBPA als internen Standard durchgeführt. Die Kalibrierfunktion ist im Bereich von 20 ng/ml bis 500 ng/ml linear.

Der Kalibrierfaktor f wird mit Hilfe der erhaltenen Peakflächen von NMPA und NEPA und des internen Standards NBPA aus den Kalibrierlösungen nach Formel (1) ermittelt:

$$f = \frac{F_{is} \cdot m_k}{F \cdot m_{is}} \quad (1)$$

Es bedeuten:

f = Kalibrierfaktor für NMPA bzw. NEPA

F_{is} = Peakfläche des internen Standards

F = Peakfläche des Nitrosamins

m_{is} = Masse des internen Standards in 1 ml der jeweiligen Kalibrierlösung in µg

m_k = Masse des Nitrosamins in 1 ml der jeweiligen Kalibrierlösung in µg

Der Kalibrierfaktor ist für alle Kalibrierlösungen ungefähr gleich. Es kann der mittlere Kalibrierfaktor \bar{f} für die Berechnung des Analyseergebnisses verwendet werden.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Massenkonzentration an NMPA bzw. NEPA in der Probeluft in µg/m³ erfolgt nach den Formeln (2) und (3):

Die Masse des Nitrosamins ergibt sich nach der folgenden Formel:

$$m = \frac{F \cdot m_{isa} \cdot \bar{f}}{F_{is}} \quad (2)$$

$$c_m = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot \eta} \quad (3)$$

Es bedeuten:

m	= Masse des Nitrosamins in der Desorptionslösung in μg
m_{ISa}	= Masse des internen Standards in der Probelösung (angereicherte Desorptionslösung) in μg
F	= Peakfläche des Nitrosamins
\bar{f}	= mittlerer Kalibrierfaktor
F_{IS}	= Peakfläche des internen Standards
c_m	= Nitrosaminkonzentration in der Probeluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
V	= Probeluftvolumen in l
η	= Wiederfindungsrate

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit und Wiederfindungsrate

Zur Ermittlung der relativen Standardabweichung des Verfahrens wurden 2 μl , 5 μl und 10 μl der Gebrauchs-Stammlösung sowie 10 μl der NMPA-Stammlösung in einem Glasrohr vorgelegt (vgl. Abb. 2, Abschnitt 3.1). Dies entspricht Nitrosaminmassen von 20 ng, 50 ng, 100 ng und 1 μg .

Nach Kopplung des Rohres mit dem Denuder wurde Umgebungsluft mit einem Volumenstrom von 8 l/min für 30 Minuten durch die Versuchsanordnung gesaugt. Die vorgelegten NMPA- bzw. NEPA-Massen entsprechen bei 240 l Luftvolumen Konzentrationen von 0,08-4,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Anschließend wurde der Denuder verschlossen und wie in Abschnitt 3 beschrieben aufgearbeitet und analysiert. Die organische Phase wurde auf 200 μl eingeeengt. Bei jeweils sechsfacher Durchführung des beschriebenen Verfahrens ergaben sich relative Standardabweichungen und Wiederfindungsraten wie in der Tabelle ersichtlich:

Konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Relative Standardabweichung		Wiederfindungsrate	
	NEPA	NMPA	NEPA [%]	NMPA [%]
0,08	16	14	0,98	0,94
0,21	27	15	0,88	0,79
0,42	17	14	0,92	0,95
4,2	–	5	–	0,80

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze für NMPA bzw. NEPA beträgt 0,1 ng. Sie wurde nach DIN 32 645 [1] (Kalibriergeradenmethode) ermittelt. Die relative Bestimmungsgrenze beträgt 0,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ an NMPA und NEPA bei 240 l Probeluft, 250 μl Probelösung und 2 μl Injektionsvolumen.

5.3 Selektivität

Im Probenahmesystem erfolgt eine selektive Abtrennung der genannten Nitrosamine von den entsprechenden Aminen, die nicht mit gesammelt werden. Schwererflüchtige Nitrosamine (z.B. N-Nitrosomorpholin, N-Nitrosopyrrolidin oder N-Nitrosodibutylamin) werden im Denudersystem unter den beschriebenen Bedingungen unvollständig mit abgeschieden. In Kombination mit der gaschromatographischen Trennung ist das TEA-Detektorsystem selektiv. Störungen durch weitere organische Stickstoffverbindungen sind aufgrund der Selektivität des Probenahmesystems nicht zu erwarten.

6 Bemerkungen

Die Probenahme gasförmiger, aromatischer Nitrosamine im Annular-Denuder ist auf einen Volumenstrom von 8 l/min und eine Probenahmedauer von 30 min beschränkt. Die Probenahme ist nur bei relativen Luftfeuchten unter 50 % möglich. Bei höheren Luftfeuchten verringert sich die Wiederfindungsrate.

Unter den beschriebenen Probenahmebedingungen werden die korrespondierenden Amine nicht abgeschieden, eine Artefaktbildung ist somit ausgeschlossen. Umfangreiche Labor- und Praxisuntersuchungen haben dies bestätigt [2], [3].

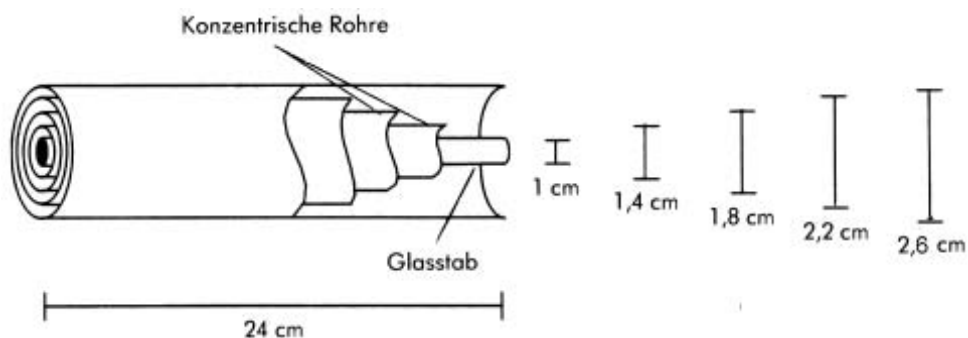
Neben den beiden aromatischen N-Nitrosaminen können mit diesem Verfahren auch die schwererflüchtigen N-Nitrosamine erfaßt werden. Für diese Komponenten werden geringere Wiederfindungsraten erhalten. Unter den beschriebenen gaschromatographischen Bedingungen wird eine vollständige Trennung aller Komponenten erreicht.

Bei erwarteten Nitrosaminkonzentrationen von $> 2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ist eine Elution ohne anschließende Anreicherung möglich.

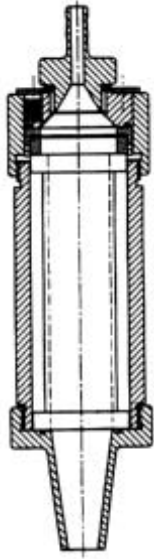
7 Literatur

- [1] DIN 32645 – Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Ermittlung unter Wiederholbedingungen, Beuth Verlag, Berlin, (1994).
- [2] B. Häger and R. Nießner: Determination of N-Nitrosomethylaniline and Methylaniline in the Gas Phase. Mikrochimica Acta 122 (1996), S. 35-44.
- [3] B. Häger und D. Breuer: Ein neues Denuder-System zur Bestimmung von N-Nitrosomethylphenylamin and N-Nitrosoethylphenylamin in der Luft in Arbeitsbereichen, Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, im Druck.

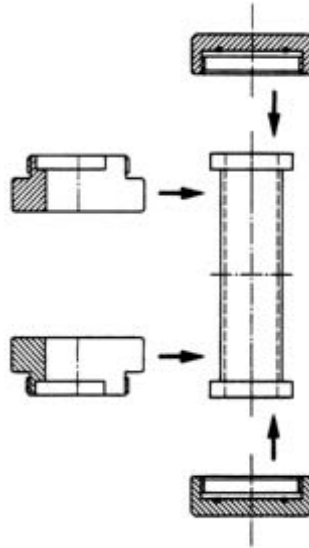
8 Anhang



Skizze: Annular Denuder



Skizze: Denudergehäuse



Skizze: Denuder mit Verschlusskappen

