

Information

Verfahren zur Bestimmung von Hydrazin

Von den Unfallversicherungsträgern
anerkannte Analysenverfahren zur
Feststellung der Konzentrationen
krebserzeugender, erbgutverändernder
oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe
in der Luft in Arbeitsbereichen

Impressum

Herausgeber:
Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Tel.: 030 288763800
Fax: 030 288763808
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de

Arbeitsgruppe Analytik

Sachgebiet „Gefahrstoffe“,
Fachbereich „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV.

Korrespondenzadresse

Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie
Prävention – Wissenschaftliche Fachreferate
Fachbereich Gefahrstoffe und biologische Arbeitsstoffe
Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg
E-Mail: analytik@bgrci.de

Layout & Gestaltung:
Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Medienproduktion

Ausgabe: Dezember 2014

DGUV Information 213-520
zu beziehen bei Ihrem zuständigen Unfallversicherungsträger
oder unter www.dguv.de/publikationen

Verfahren zur Bestimmung von Hydrazin

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Analyseverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen:

Verfahren 01

Probenahme mit Pumpe und Absorption an mit Salicylaldehyd beschichteter PTFE-Watte

Hydrazin – 01 – HPLC

(erstellt: Dezember 1983, zurückgezogen: Mai 2014)

Verfahren 02

Probenahme mit Pumpe und Absorption in Schwefelsäure, Photometrie nach Derivatisierung

Hydrazin – 02 – Photometrie

(erstellt: Dezember 1983, zurückgezogen: April 2001)

Verfahren 03

Probenahme mit Pumpe und Absorption in einer Schwefelsäurelösung, Photometrie nach Derivatisierung

Hydrazin – 03 – Photometrie

(erstellt: April 2001, zurückgezogen: Mai 2014)

Verfahren 04

Probenahme mit Pumpe und Anreicherung an mit 2,4-Pentandion imprägniertem XAD-2, Gaschromatographie nach Desorption

Hydrazin – 04 – GC/MS

(erstellt: Mai 2014, ersetzt Verfahren 01 und 03)

Teil dieses Verfahrens sind die im „Allgemeinen Teil“ (DGUV Information 213-500) beschriebenen Anforderungen und Grundsätze.

Die Verfahren wurden bis 1998 unter der Nummer ZH 1/120.xx und von 1999 bis 2014 unter der Nummer BGI 505-xx bzw. BGI/GUV-I 505-xx veröffentlicht.

Eine Übersicht über die aktuellen und zurückgezogenen Analyseverfahren aus der Reihe der DGUV Information 213-5xx finden Sie unter <http://analytik.bgrci.de>

Verfahren 04

Probenahme mit Pumpe und Anreicherung an mit 2,4-Pentandion imprägniertem XAD-2, Gaschromatographie nach Desorption

Erprobtes und von den Unfallversicherungsträgern anerkanntes Verfahren zur Bestimmung von Hydrazin in Arbeitsbereichen.

Es sind personenbezogene und ortsfeste Probenahmen für Messungen zur Beurteilung von Arbeitsbereichen möglich.

Name	CAS-Nr.	Molmasse
Hydrazin	302-01-2	32,05

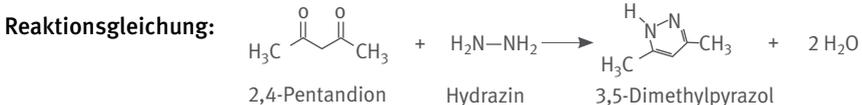
Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzfassung	7
1 Geräte und Chemikalien	8
1.1 Geräte	8
1.2 Chemikalien	9
1.3 Lösungen	9
1.4 Herstellung der Probenahmeröhrchen	11
2 Probenahme	12
3 Analytische Bestimmung	13
3.1 Probenaufbereitung	13
3.2 Chromatographische Arbeitsbedingungen	13
4 Auswertung	15
4.1 Kalibrierung	15
4.2 Berechnung des Analysenergebnisses	15
5 Beurteilung des Verfahrens	16
5.1 Präzision und Wiederfindung	16
5.2 Bestimmungsgrenze	17
5.3 Messunsicherheit	18
5.4 Lagerfähigkeit	18
6 Literatur	19

Kurzfassung

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

Messprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein mit XAD-2 gefülltes Glasröhrchen gesaugt. Das verwendete XAD-2 wurde mit 2,4-Pentandion imprägniert. Nach der Probenahme wird das gebildete 3,5-Dimethylpyrazol mit Methanol desorbiert und gaschromatographisch bestimmt.



Bestimmungsgrenze: absolut: 0,05 ng Hydrazin
 relativ: 2 µg/m³ Hydrazin für 48 l Probeluftvolumen, 2 ml Desorptionslösung und einem Injektionsvolumen von 1 µl.

Selektivität: Das Verfahren ist durch die Kombination aus Gaschromatographie und Massenspektrometer selektiv.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

Apparativer Aufwand: Pumpe,
 Volumenstrommessgerät,
 Probenahmeröhrchen gefüllt mit XAD-2, imprägniert mit 2,4 Pentandion,
 Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor.

1 Geräte und Chemikalien

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmeröhrchen mit 5 Massenprozent 2,4-Pentandion (Acetylaceton) auf XAD-2 als Sammelphase, Füllmenge 200 mg, eigene Herstellung aus: Glasröhrchen, einseitig zugeschmolzen, Länge ca. 6 cm, Innendurchmesser ca. 4 mm und XAD-2, 20/60 mesh, z. B. Fa. Sigma-Aldrich, 82024 Taufkirchen (siehe Abschnitt 1.4),
- Röhrchenhalter,
- Volumenstrommessgerät, z. B. Gilibrator, Fa. Gilian, Bezug über Fa. DEHA Haan & Wittmer, 71296 Heimsheim,
- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 200 ml/min, z. B. PP5, Fa. Gilian.

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor (MSD),
- Kapillarsäule,
- Mikroliterspritze (10 µl),
- Schraubgläschen mit Deckel und Septum, 5 ml,
- Autosamplergläschen 1,5 ml mit PTFE-beschichtetem Septum,
- evakuierbarer Trockenschrank,
- Ultraschallbad,
- Analysenwaage,
- variable Verdrängerpipette,
- Messkolben 10, 25 und 250 ml,
- Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:
 - Helium, Reinheit 99,999 %,
 - Stickstoff, Reinheit 99,999 %.

1.2 Chemikalien

- Methanol, 99,9 %, z. B. Fa. Merck, 64293 Darmstadt,
- 2,4-Pentandion, 97 %, z. B. Fa. Sigma-Aldrich,
- Hydrazin, Reinheit 98,5 %, z. B. Fa. Sigma-Aldrich,
- 3,5-Dimethylpyrazol, Reinheit 99 %, z. B. Fa. Sigma-Aldrich,
- Pyrazol, Reinheit 99 % (interner Standard (ISTD)), z. B. Fa. Sigma-Aldrich.

1.3 Lösungen

Pyrazol-Stammlösung
(ISTD):

Lösung von ca. 3,5 mg Pyrazol/ml Methanol

In einem 10-ml-Messkolben werden ca. 35,5 mg Pyrazol auf 0,1 mg genau eingewogen, mit Methanol aufgefüllt und umgeschüttelt.

Desorptionslösung:

Lösung von 14,2 µg Pyrazol (ISTD)/ml Methanol

In einen 250-ml-Messkolben, in dem einige Milliliter Methanol vorgelegt wurden, wird 1 ml der Pyrazol-Stammlösung einpipettiert. Anschließend wird der Kolben bis zur Marke mit Methanol aufgefüllt und umgeschüttelt.

3,5-Dimethylpyrazol-
Stammlösung:

Lösung von ca. 0,73 mg 3,5-Dimethylpyrazol/ml
Desorptionslösung

In einem 10-ml-Messkolben werden ca. 7,4 mg 3,5-Dimethylpyrazol (bei 99 % Reinheit) auf 0,1 mg genau eingewogen, mit Desorptionslösung aufgefüllt und umgeschüttelt.

3,5-Dimethylpyrazol-
Kalibrierlösungen:

Lösungen von ca. 0,2 bis ca. 9 µg 3,5-Dimethylpyrazol/ml Desorptionslösung.

In sechs 10-ml-Messkolben, in denen einige Milliliter Desorptionslösung vorgelegt wurden, werden jeweils 3, 27, 51, 75, 99 und 123 µl der 3,5-Dimethylpyrazol-Stammlösung zupipettiert, mit Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Mit diesen Lösungen wird, bezogen auf ein Probeluftvolumen von 48 l, ein Konzentrationsbereich von 3 bis 126 µg/m³ Hydrazin erfasst (der Umrechnungsfaktor von 3,5-Dimethylpyrazol zu Hydrazin beträgt 0,3334; siehe Tabelle 1). Die Kalibrierlösungen sind bei Raumtemperatur mindestens 3 Monate haltbar.

Tabelle 1
Konzentrationen der Kalibrierlösungen

Zugabe Stammlösung [µl]	Konzentration 3,5-Dimethylpyrazol [mg/l]	Konzentration Hydrazin [mg/l]	Luftkonzentration Hydrazin [µg/m ³]*
3	0,22	0,07	3,1
27	1,98	0,67	27,7
51	3,73	1,26	52,4
75	5,49	1,82	77,0
99	7,24	2,44	101,6
123	9,00	3,03	126,3

* bezogen auf ein Probeluftvolumen von 48 l

Zur Überprüfung der Kalibrierung ist eine Lösung zu verwenden, die unabhängig von den beschriebenen Kalibrierlösungen anzusetzen ist.

1.4 Herstellung der Probenahmeröhrchen

Das Trägermaterial XAD-2 wird durch eine Behandlung im evakuierbaren Trockenschrank bei einer Temperatur von 120 °C unter einem leichten Vakuum von ca. 650 mbar über einen Zeitraum von 48 Stunden gereinigt. Anschließend kann das Material mit dem Derivatisierungsreagenz imprägniert werden.

Zur Belegung des Trägermaterials mit 2,4-Pentandion werden 10 g des gereinigten XAD-2-Materials mit 100 ml Methanol, dem 500 µl 2,4-Pentandion zugesetzt wurden, aufgeschlämmt und eine Stunde stehengelassen. Anschließend wird das Lösemittel mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Material kann in einer dunklen Flasche mindestens 6 Monate aufbewahrt werden.

Zur Herstellung der Probenahmeröhrchen werden in die einseitig zugeschmolzenen Glasröhrchen zuerst Quarzwatte, dann jeweils ca. 200 mg des belegten Trägermaterials eingefüllt und mit Quarzwatte fixiert. Die Röhrchen werden mit Plastikkappen verschlossen und mit dem Herstellungsdatum beschriftet. Bei Lagerung in einer dunklen Glasflasche sind sie bei Raumtemperatur mindestens 6 Monate stabil.

2 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl orts- als auch personenbezogen erfolgen. Es wird ein Probenahmeröhrchen geöffnet und mit einer Pumpe verbunden. Anschließend wird ein Volumenstrom von 200 ml/min eingestellt. Bei einer Probenahmezeit von 4 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von ca. 48 l. Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer $\pm 5\%$ wird empfohlen, die Messung zu verwerfen (siehe hierzu DGUV Information 213-500 „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3 [3]).

Anschließend wird das Röhrchen mit den mitgelieferten Kappen verschlossen.

Die für die Bestimmung der Luftkonzentration wichtigen Parameter (Probeluftvolumen, Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden in einem Probenahmeprotokoll vermerkt.

Das Verfahren wurde mit einem Volumenstrom von 200 ml/min bis zu einem Probeluftvolumen von 48 l geprüft.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung

Der Inhalt des beladenen Probenahmeröhrchens wird in ein Probegläschen überführt. Nach Zugabe von 2 ml Desorptionslösung wird das Gefäß sofort verschlossen und 15 Minuten ins Ultraschallbad gestellt. Anschließend wird die flüssige Phase abgetrennt, in ein Autosamplergläschen überführt und das bei der Umsetzung des Hydrazins mit 2,4 Pentandion gebildete Pyrazol-Derivat gaschromatographisch bestimmt.

Um sicherzustellen, dass die verwendete Desorptionslösung und die Probenahmeröhrchen keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird pro Probenserie ein Probenahmeröhrchen gleichen Herstelldatums, wie oben beschrieben, mit 2 ml Desorptionslösung desorbiert (Leerwertlösung).

Jeweils 1 µl der Probelösung und Leerwertlösung werden in den Gaschromatographen eingespritzt und ein Chromatogramm, wie nachfolgend beschrieben, angefertigt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Methode des internen Standards über die Peakflächen des 3,5-Dimethylpyrazols und des Pyrazols als internem Standard.

3.2 Chromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Gaschromatograph HP 6890 mit MSD 5973A und Autosampler, Fa. Agilent.
Trennsäule:	Quarzkapillare J&W DB-WAX (Polyethylenglykol) der Fa. Agilent, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 1 µm, Länge 30 m.

Temperaturen:	Injektor: 220 °C, Detektor: 280 °C, Temperaturprogramm: Anfangstemperatur 40 °C, isotherm 1 Minute, Heizrate 25 °C/min bis zur End- temperatur 220 °C, isotherm 4 Minuten.
Injektion:	Splitinjektion, Splitverhältnis 1 : 5
Trärgas:	Helium, 1,5 ml/min, Constant-Flow-Modus
Injektionsvolumen:	1 µl
Ionisierungsart:	Elektronenstoßionisation (70 eV)
Messmodus:	SIM (Single-Ion-Monitoring-Modus) Registriermassen (m/z in amu)

Quantifizierung Qualifizierung

3,5-Dimethylpyrazol:	96	95
Pyrazol (ISTD):	68	41
Dwelltime: 50 ms		

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Von den unter Abschnitt 1.3 beispielhaft beschriebenen Kalibrierlösungen wird jeweils 1 µl in den Gaschromatographen eingespritzt.

Durch Auftragen der Verhältnisse der Peakflächen von 3,5-Dimethylpyrazol und Pyrazol als internem Standard gegen die entsprechenden Konzentrationsverhältnisse von Hydrazin (umgerechnet aus 3,5-Dimethylpyrazol mit dem Umrechnungsfaktor 0,3334) und Pyrazol in den einzelnen Kalibrierlösungen ermittelt man die Kalibrierfunktion.

4.2 Berechnung des Analyseergebnisses

Aus den erhaltenen Chromatogrammen werden die Peakflächen des Hydrazinderivats (3,5-Dimethylpyrazol) und des Pyrazols ermittelt, der Quotient gebildet und aus der jeweiligen Kalibrierfunktion der zugehörige Wert für die Masse des Hydrazins in der Probelösung in µg bestimmt.

Die Berechnung der Massenkonzentration der jeweiligen Einzelsubstanz in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach Formel:

$$c = \frac{m}{V \cdot \eta}$$

Es bedeuten:

c	Massenkonzentration des Hydrazins in mg/m ³
m	Masse des Hydrazins in der Analysenprobe in µg
V	Probeluftvolumen in Liter
η	Wiederfindung

Ist die Konzentration des Hydrazins außerhalb des Kalibrierbereiches, so ist die Probelösung entsprechend mit Desorptionslösung zu verdünnen und die Quantifizierung mit der verdünnten Probelösung zu wiederholen.

5 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgabe der DIN EN 482 [1] ermittelt. Zur Validierung wurden zwei Validierlösungen hergestellt.

Validierlösung 1: Lösung von 1,21 mg Hydrazin/ml Methanol

In einem 10-ml-Messkolben werden einige Milliliter Methanol vorgelegt und der Messkolben gewogen. Anschließend werden 12 µl Hydrazin in den Messkolben einpipettiert, ausgewogen und mit Methanol bis zur Kalibriermarke aufgefüllt.

Validierlösung 2: Lösung von 0,12 mg Hydrazin/ml Methanol

In einem 10-ml-Messkolben werden einige Milliliter Methanol vorgelegt und 1 ml der Validierlösung 1 zupipettiert. Anschließend wird der Kolben mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

5.1 Präzision und Wiederfindung

Zur Beurteilung des Verfahrens wurden entsprechend DIN EN 482 [1] pro zu untersuchender Konzentration 6 Probenahmeröhrchen über einen Sechsfachröhrchenhalter, an dem für jedes Röhrchen der Fluss separat eingestellt werden konnte, mit der Pumpe verbunden. Mit einer Verdrängerpipette wurden zur Validierung bei der kleinsten Konzentration 5 µl der Validierlösung 2 bzw. zur Validierung bei den beiden höheren Konzentrationen 5 bzw. 10 µl der Validierlösung 1 jeweils auf das imprägnierte XAD-2 aufgebracht. Anschließend wurde mit einem Fluss von 200 ml/min über einen Zeitraum von vier Stunden Laborluft über die Röhrchen gesaugt (Temperatur ca. 23 °C, Luftfeuchte ca. 65 %). Die aufgegebenen Mengen an Hydrazin entsprachen bei 48 l Luftvolumen den in der folgenden Tabelle 2 aufgeführten Konzentrationen.

Die Proben wurden wie unter Abschnitt 3 beschrieben aufgearbeitet und analysiert. Es ergaben sich die in Tabelle 2 aufgeführten relativen Standardabweichungen und Wiederfindungsraten. Die mittlere relative Standardabweichung beträgt 2,1%, die mittlere Wiederfindungsrate beträgt 82%.

Tabelle 2
Kenndaten des Analysenverfahrens

Konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Relative Standardabweichung [%]	Wiederfindung [%]
12,9	3,2	84
126,0	1,5	79
251,0	1,6	82

5.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde nach der in der DIN 32645 [2] beschriebenen Leerwertmethode ermittelt. Dazu wurde eine Lösung mit einer Konzentration von ca. 0,05 mg/l 3,5-Dimethylpyrazol hergestellt und sechsmal in den Gaschromatographen injiziert. Aus der Streuung der Ergebnisse wurde die Bestimmungsgrenze errechnet.

Für Hydrazin beträgt die absolute Bestimmungsgrenze nach Umrechnung 0,05 ng. Dies entspricht einer relativen Bestimmungsgrenze von $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für ein Probeluftvolumen von 48 l, einem Desorptionsmittelvolumen von 2 ml und einem Injektionsvolumen von $1 \mu\text{l}$.

5.3 Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 [1] abgeschätzt. Die Ergebnisunsicherheit des Gesamtverfahrens und damit auch des Analyseergebnisses setzt sich im Wesentlichen zusammen aus den Unsicherheitsbeträgen bei der Probenahme (z. B. Probeluftvolumen, Abweichung zur Probenahmekonvention) und der analytischen Bearbeitung (Extraktionsmittelvolumen, Streuung der Kalibrierfunktion, Schwankung der Wiederfindungen und der Reproduzierbarkeiten). Die erweiterte Messunsicherheit beträgt für das beschriebene Gesamtverfahren 18 %.

5.4 Lagerfähigkeit

Die beaufschlagten Probenahmeröhrchen sind bei Raumtemperatur mindestens 14 Tage ohne Verlust lagerfähig.

6 Literatur

- [1] DIN EN 482
Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe
Beuth Verlag, Berlin 2012

- [2] DIN 32645
Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
Beuth Verlag, Berlin 2008

- [3] DGUV Information 213-500
Allgemeiner Teil
DGUV, Berlin 2014, in Druck

Eingereicht durch Wilhelm Krämer, BASF SE.

Erarbeitet und verabschiedet durch die AG Analytik im Sachgebiet „Gefahrstoffe“ des Fachbereichs „Rohstoffe und chemische Industrie“ der DGUV.

**Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)**

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Tel.: 030 288763800
Fax: 030 288763808
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de