
BGI 505.58 (bisher ZH 1/120.58)

Verfahren zur Bestimmung von 2-Nitrotoluol

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

Juni 1995

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von 2-Nitrotoluol in Arbeitsbereichen.

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

1. Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Silicagel, Gaschromatographie nach Desorption.

"2-Nitrotoluol – 1 – GC".

(Ausgabe: Juni 1995).

IUPAC-Name: 1-Methyl-2-nitrobenzol

CAS-Nr.: 88-72-2

1. Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Silicagel, Gaschromatographie nach Desorption

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von 2-Nitrotoluol im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch ein Silicagelröhrchen gesaugt. Das adsorbierte 2-Nitrotoluol wird mit Methanol desorbiert und gaschromatographisch bestimmt.

Technische Daten

Bestimmungsgrenze: absolut: 2 ng 2-Nitrotoluol,
relativ: $0,025 \text{ mg/m}^3 \hat{=} 0,0044 \text{ ml/m}^3$ (ppm) an 2-Nitrotoluol bei 120 l Probeluft, 3 ml Desorptionslösung und 2 µl Injektionsvolumen.

Selektivität: Infolge Störkomponenten zu hohe Werte möglich. Störeinflüsse sind im allgemeinen durch Wahl einer anderen Trennsäule eliminierbar.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

Apparativer Aufwand: Pumpe,
Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
Silicagelröhrchen,
Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor (FID).

Ausführliche Verfahrensbeschreibung

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe:
 - z.B. Modell S 2500, DuPont Instruments,
Vertrieb in Deutschland:
DEHA-Haan & Wittmer GmbH, Frieolzheim.
- Gasmengenzähler oder digitaler Seifenblasenströmungsmesser:
 - z.B. Modell 712-5000, Firma Analyt GmbH, Müllheim, Baden.
- Adsorptionsröhrchen mit Silicagel (standardisiert, bestehend aus zwei getrennten Silicagelfüllungen von ca. 700 mg und 300 mg):
 - z.B. SKC Inc., Vertrieb in Deutschland: Firma Analyt GmbH, Müllheim, Baden.

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

- Meßkolben 5 ml, 10 ml, 100 ml,
- Probengefäße mit PTFE¹-kaschiertem Septum und Verschlusskappe 2 ml, 5 ml,
- Pipetten verschiedener Volumina,
- Gaschromatograph mit Flammenionisations-Detektor (FID),
- Auswerteeinheit.

1.2 Chemikalien und Lösungen

2-Nitrotoluol, Reinheit > 99 %, Methanol p.a.;

2-Nitrotoluol Stammlösung:

Lösung von 300 µg/ml an 2-Nitrotoluol.

30 mg 2-Nitrotoluol werden auf 0,1 mg genau in einen 100-ml-Meßkolben eingewogen. Anschließend wird mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt.

Kalibrierlösungen:

Lösungen von 0,3 µg/ml; 0,9 µg/ml; 3 µg/ml; 9 µg/ml und 30 µg/ml an 2-Nitrotoluol.

0,1 ml; 0,3 ml; 1,0 ml; 3,0 ml und 10 ml der Stammlösung werden in je einen 100-ml-Meßkolben pipettiert und anschließend mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt. Mit diesen Lösungen wird bei einem Probeluftvolumen von 120 l ein Konzentrationsbereich von 0,0075 bis 0,75 mg/m³ an 2-Nitrotoluol abgedeckt.

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

Stickstoff, Wasserstoff und synthetische Luft.

¹ Polytetrafluorethylen

2 Probenahme

Ein Silicagelröhrchen wird geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Pumpe und Röhrchen werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest verwendet. Der Volumenstrom wird auf 1 l/min eingestellt. Bei einer Probenahmedauer von 2 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von 120 l. Nach Beendigung der Probenahme wird das Röhrchen dicht verschlossen.

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Der Inhalt des Proberöhrchens wird in ein 5-ml-Probengefäß überführt. Nach Zusatz von 3 ml Methanol wird das Gefäß verschlossen und 30 Minuten bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Schütteln stengelassen. Anschließend werden 2 µl der überstehenden Lösung (Desorptionslösung) in den Gaschromatographen eingespritzt und ein Gaschromatogramm, wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben, angefertigt.

Um sicherzustellen, daß das verwendete Methanol und das Silicagel keine störenden Verunreinigungen enthalten, werden 3 ml Methanol mit der Füllung eines unbeladenen Silicagelröhrchens versetzt (Leerwertlösung), wie oben beschrieben behandelt, und ein Gaschromatogramm erstellt.

3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Gaschromatograph Hewlett Packard HP 5890 mit Flammenionisations-Detektor (FID), Split/Splitless-Injektor, automatischem Probengeber HP 7673 und Auswerteeinheit.
Trennsäule:	Quarzkapillare, stationäre Phase DB 1701, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,3 mm, Filmdicke 0,25 µm.
Temperaturen:	Injektor: 250 °C, Ofen: 120 °C, isotherm, Detektor: 250 °C.
Trärgas:	Stickstoff 2 ml/min (Vordruck 100 kPa).
Injektion:	Split 30 ml/min.
Detektorgase:	Wasserstoff 45 ml/min, synthetische Luft 450 ml/min.
Make up-Gas:	Stickstoff 40 ml/min.

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

3 ml der jeweiligen Kalibrierlösung werden mit dem Inhalt eines unbeaufschlagten Silicagelröhrchens versetzt und weiter behandelt, wie unter Abschnitt 3 beschrieben.

Je 2 µl dieser Lösungen werden in den Gaschromatographen gespritzt. Durch Auftragen der ermittelten Peakflächen über den in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen 2-Nitrotoluolmassen in Mikrogramm erhält man die Kalibrierkurve.

Die quantitative Auswertung erfolgt über die Fläche oder die Höhe des 2-Nitrotoluol-Peaks. Die Kalibrierkurve ist in dem beschriebenen Konzentrationsbereich (siehe Abschnitt 1.2) linear.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der 2-Nitrotoluol-Massenkonzentration in der Probeluft in mg/m^3 erfolgt nach der Formel (1):

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

Für die Errechnung der Volumenkonzentration c_v in ml/m^3 aus c_m gilt, bezogen auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ und 1013 hPa :

$$c_v = 0,18 \cdot c_m \quad (2)$$

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration des 2-Nitrotoluol in der Probeluft in mg/m^3 ,

c_v = Volumenkonzentration des 2-Nitrotoluol in der Probeluft in ml/m^3 ,

m = Masse des 2-Nitrotoluol in der Probelösung in μl ,

V = Probeluftvolumen in l ,

n = Wiederfindungsrate.

5 Beurteilung des Verfahrens

5.1 Genauigkeit und Wiederfindungsrate

Zur Ermittlung der relativen Standardabweichung des Verfahrens wurden durch direkte Einwaagen, Lösungen von $38,7\text{ mg}$ und 423 mg 2-Nitrotoluol in 10 ml Methanol hergestellt und jeweils $10\text{ }\mu\text{l}$ dieser Lösungen auf ein Silicagelröhrchen aufgegeben ($0,0387\text{ mg}$ bzw. $0,423\text{ mg}$ pro Röhrchen). Weiterhin wurden $4\text{ }\mu\text{l}$ bzw. $10\text{ }\mu\text{l}$ 2-Nitrotoluol jeweils als Reinsubstanz direkt aufgegeben und die 2-Nitrotoluolmassen gravimetrisch durch Wägung der Spritzen ermittelt ($4,227\text{ mg}$ bzw. $11,38\text{ mg}$ pro Röhrchen). Anschließend wurde zwei Stunden lang Laborluft (40-50 % rel. Luftfeuchte) mit einem Volumenstrom von $1\text{ l}/\text{min}$ durch das jeweilige Röhrchen gesaugt. Die angegebenen 2-Nitrotoluolmassen entsprechen bei 120 l Luftvolumen Konzentrationen von $0,32\text{ mg}/\text{m}^3$ bis $94,8\text{ mg}/\text{m}^3$. Bei sechsfacher Durchführung des beschriebenen Verfahrens ergaben sich relative Standardabweichungen, wie in der Tabelle 1 ersichtlich:

Tabelle 1

Konzentration mg/m^3	relative Standardabweichung %
0,036	8,1
0,32	5,1
3,5	3,0
35,2	6,7
94,8	5,5

Die Wiederfindungsraten lagen unter den in Abschnitt 5.1 beschriebenen Bedingungen für Luftvolumina von 30 l bis 450 l und jeweils $31\text{ }\mu\text{g}$ 2-Nitrotoluol pro Röhrchen über $0,95$.

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absolute Bestimmungsgrenze beträgt 2 ng 2-Nitrotoluol. Pro Silicagelröhrchen können noch 3 µg 2-Nitrotoluol bestimmt werden. Das entspricht bei 120 l Probeluft einer relativen Bestimmungsgrenze von $0,025 \text{ mg/m}^3 \cong 0,0044 \text{ ml/m}^3$ (ppm) 2-Nitrotoluol.

5.3 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Art der verwendeten Trennsäule ab. In der Praxis hat sich die angegebene Trennsäule bewährt. Bei Vorliegen von Störkomponenten muß eine Säule mit anderer Trenncharakteristik verwendet werden.

6 Bemerkungen

Neben 2-Nitrotoluol können mit diesem Verfahren auch 3-Nitrotoluol und 4-Nitrotoluol bestimmt werden. Unter den beschriebenen gaschromatographischen Bedingungen wird eine vollständige Trennung der Isomeren erreicht.

Die Lagerfähigkeit von 2-Nitrotoluol in absorbiertem Zustand beträgt bei Raumtemperatur mindestens 14 Tage.