
BGI 505-67

Verfahren zur Bestimmung von 2,4-Dinitrotoluol, 2,6-Dinitrotoluol und 2,4,6-Trinitrotoluol

(bisher ZH 1/120.67)

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

Fachausschuß "Chemie"

September 1999

Erprobtes und von den Berufsgenossenschaften anerkanntes, diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung von 2,4-Dinitrotoluol, 2,6-Dinitrotoluol und 2,4,6-Trinitrotoluol in Arbeitsbereichen.

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

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an einem kombinierten Probenträger, bestehend aus einem Quarzfaserfilter und einem Tenax-Adsorptionsröhrchen, Flüssigchromatographie (HPLC) nach Elution.

"Di- und Trinitrotoluole-2-HPLC"

(Ausgabe: September 1999).

IUPAC-Name: **1-Methyl-2,4-dinitrobenzol** (2,4-Dinitrotoluol; 2,4-DNT)

CAS-Nr.: 121-14-2

Summenformel: $C_7H_6N_2O_4$

Molmasse: 182,1 g/mol

IUPAC-Name: **1-Methyl-2,6-dinitrobenzol** (2,6-Dinitrotoluol; 2,6-DNT)

CAS-Nr.: 606-20-2

Summenformel: $C_7H_6N_2O_4$

Molmasse: 182,1 g/mol

IUPAC-Name: **1-Methyl-2,4,6-trinitrobenzol** (2,4,6-Trinitrotoluol; 2,4,6-TNT)

CAS-Nr.: 118-96-7

Summenformel: $C_7H_5N_3O_6$

Molmasse: 227,1 g/mol

Probenahme mit Pumpe und Adsorption an einem kombinierten Probenträger, bestehend aus einem Quarzfaserfilter und einem Tenax-Adsorptionsröhrchen, HPLC nach Elution

Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von 2,4-Dinitrotoluol (2,4-DNT), 2,6-Dinitrotoluol (2,6-DNT) und 2,4,6-Trinitrotoluol (2,4,6-TNT) im Arbeitsbereich personenbezogen oder ortsfest bestimmt.

Meßprinzip: Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen unter Berücksichtigung der Definition für einatembare Stäube [1] durch den kombinierten Probenträger gesaugt. Hierbei werden die partikulären Anteile an einem Quarzfaserfilter abgeschieden und die dampfförmigen Anteile an Tenax adsorbiert. Die Anteile auf dem Filter werden direkt nach der Probenahme mit Methanol eluiert. Sammel- und Kontrollschicht werden bei der Probenaufbereitung des Tenax-Röhrchens ebenfalls mit Methanol überschichtet. Nach Elution der Verbindungen durch Behandlung im Ultraschallbad werden 2,4-DNT, 2,6-DNT und 2,4,6-TNT flüssigchromatographisch bestimmt.

Technische Daten:

Bestimmungsgrenze: absolut: 1,5 ng für 2,4-DNT und 2,6-DNT
1 ng für 2,4,6-TNT
relativ: 0,005 mg/m³ an 2,4-DNT und 2,6 DNT für 120 l Probeluft, 2 ml Elutionslösung und 5 µl Injektionsvolumen,
0,007 mg/m³ an 2,4,6-TNT für 120 l Probeluft,
4 ml Elutionslösung und 5 µl Injektionsvolumen.

Selektivität: Das Verfahren besitzt hohe Selektivität; andere Nitroverbindungen werden mit guter Auflösung abgetrennt (siehe Abschnitt 5.3). Infolge von Störkomponenten sind zu hohe Werte möglich. Vorliegende Störungen können bei Einsatz eines Diodenarray-Detektors durch Spektrenvergleich erkannt werden. Sollten Störeinflüsse auftreten, so sind sie im allgemeinen durch die Wahl anderer Trennbedingungen vermeidbar.

Vorteile: Personenbezogene und selektive Messungen möglich.

Nachteile: Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.

Apparativer Aufwand: Pumpe,
Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
Quarzfaserfilter und Tenax-Röhrchen mit Halterung,
Flüssigchromatograph mit UV-Detektor.

1 Geräte, Chemikalien und Lösungen

1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Pumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 1 l/min, z.B. Typ Alpha 1, Fa. DuPont, Vertrieb in Deutschland DEHA – Haan & Wittmer GmbH, 71288 Frielzheim,
- Gasmengenzähler oder Volumenstromanzeiger,
- Probenahmekopf GGP-U 1.0, z.B. Fa. GSM, 41469 Neuss,
- Quarzfaserfilter, Durchmesser 37 mm, z.B. Fa. Ederol, 35088 Battenberg,
- Adsorptionsröhrchen mit Tenax (standardisiert, bestehend aus zwei durch Glaswolle getrennte Tenaxfüllungen von ca. 100 mg und 50 mg), z.B. Orbo 402, Fa. Supelco, Katalog-Nr. 20832, Vertrieb in Deutschland: Sigma-Aldrich GmbH, Geschäftsbereich Supelco, 82041 Deisenhofen,
- Hygrometer.

Für die Probenaufbereitung und Analyse:

- Meßkolben, 2 ml,
- Meßzylinder, 500 ml, 1000 ml,
- verstellbare Kolbenhubpipetten, 10 µl – 5000 µl, z.B. Fa. Eppendorf, 22366 Hamburg,
- Mikroliterspritzen, 1 µl, 10 µl, 25 µl, 50 µl, 100 µl, z.B. Fa. Hamilton GmbH, 64220 Darmstadt,
- Schraubdeckelgläser mit PTFE-kaschierten Siliconsepten, 5 ml und 10 ml,
- Probenfläschchen aus Klarglas mit Schraubkappen und Silicon-PTFE-Septen für die HPLC mit automatischem Probengeber, 1,5 ml,
- Spritzenvorsatzfilter zur Filtration organischer Proben, Porengröße 0,5 µm, z.B. Millex-FH₁₃, Fa. Millipore, 65731 Eschborn,
- Einmalspritzen, 2 ml, 5 ml,
- Einmalkanülen,
- Drahthaken zum Herausziehen der Einsätze aus den Adsorptionsröhrchen, z.B. Puller/Inserter-Tool, Fa. Supelco, Katalog-Nr. 22406,
- Reinstwasseranlage zur Bereitung von ultrareinem Wasser, z.B. NANOpure ultrapure water system, Fa. Barnstead, Vertrieb in Deutschland: Wilhelm Werner GmbH, 51381 Leverkusen,
- Ultraschallbad,
- Flüssigchromatograph mit Säulenthermostat und UV-Detektor (variable Wellenlänge),
- Auswerteeinheit

1.2 Chemikalien und Lösungen

2,4-Dinitrotoluol:	Standardlösung von 2000 µg/ml in Methanol, z.B. Fa. Wasagchemie Sythen GmbH, 47713 Haltern.
2,6-Dinitrotoluol:	Standardlösung von 2000 µg/ml in Methanol, z.B. Fa. Wasagchemie Sythen GmbH.
2,4,6-Trinitrotoluol:	Standardlösung von 2000 µg/ml in Methanol, z.B. Fa. Wasagchemie Sythen GmbH.

Die Standardlösungen sind im Kühlschrank bei + 4 °C aufzubewahren und haben eine Haltbarkeit von mindestens sechs Monaten.

Für die HPLC:

hochreines Wasser, z.B. mit der Reinstwasseranlage aufbereitet (UHQ-Wasser),
Methanol, HPLC Gradient Grade, z.B. Fa. Baker, 64521 Groß-Gerau.

Elutionsmittel: Methanol.

Eluent: 300 ml Methanol werden mit 700 ml UHQ-Wasser gemischt.

Stammlösung: Lösung von je 25 µg/ml 2,4-DNT und 2,6-DNT sowie 15 µg/ml 2,4,6-TNT in Methanol.

In einem 2-ml-Meßkolben, in dem ca. 1 ml Methanol vorgelegt wurde, werden jeweils 25 µl 2,4-DNT- und 2,6-DNT-Standardlösung sowie 15 µl 2,4,6-TNT-Standardlösung pipettiert. Anschließend wird der Meßkolben mit Methanol zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Die Stammlösung ist bei Raumtemperatur im Dunkeln mindestens drei Monate haltbar.

Kalibrierlösungen: Lösungen von je 0,25 µg/ml bis 2,5 µg/ml an 2,4-DNT und 2,6-DNT sowie von 0,15 µg/ml bis 1,5 µg/ml an 2,4,6-TNT in Methanol (vgl. Tabelle 1).

Die jeweilige Kalibrierlösung wird hergestellt, indem zunächst das Lösemittel Methanol in einem Probenglas vorgelegt und anschließend das entsprechende Volumen an Stammlösung zupipettiert wird. Die Probengläser werden verschlossen und geschüttelt.

Die zur Herstellung der Kalibrierlösungen notwendigen Volumina an Methanol und Stammlösung können der Tabelle 1 entnommen werden:

Tabelle 1

Lösung	V _{Stammisg.} [µl]	V _{Methanol} [µl]	Konzentration [µg/ml]		
			2,4-DNT	2,6-DNT	TNT
1	10	990	0,25	0,25	0,15
2	20	980	0,50	0,50	0,30
3	30	970	0,75	0,75	0,45
4	40	960	1,00	1,00	0,60
5	50	950	1,25	1,25	0,75
6	60	940	1,50	1,50	0,90
7	70	930	1,75	1,75	1,05
8	80	920	2,00	2,00	1,20
9	90	910	2,25	2,25	1,35
10	100	900	2,50	2,50	1,50

Mit diesen Lösungen werden bei einem Probeluftvolumen von 120 l folgende Konzentrationsbereiche abgedeckt:

2,4-DNT/2,6-DNT:

0,005 mg/m³ bis 0,042 mg/m³ bei 2 ml Elutionsvolumen und 5 µl Injektionsvolumen.

2,4,6-TNT:

0,007 mg/m³ bis 0,05 mg/m³ bei 4 ml Elutionsvolumen und 5 µl Injektionsvolumen.

Die Kalibrierlösungen sind bei Raumtemperatur mindestens drei Tage haltbar.

2 Probenahme

Zur Probenahme wird der Probenahmekopf mit dem Quarzfaserfilter und dem Tenax-Röhrchen bestückt. Pumpe und Probenahmekopf werden von einer Person während der Arbeitszeit getragen oder ortsfest aufgestellt.

2,4,6-TNT tritt bei Raumtemperatur überwiegend partikelförmig auf. Um bei der Probenahme die Definition für einatembare Stäube [1] zu berücksichtigen, ist der Volumenstrom auf 1 l/min einzustellen. Bei einer Probenahmedauer von zwei Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von 120 l.

Um Minderbefunde durch Verdampfungsverluste auszuschließen, ist der beaufschlagte Quarzfaserfilter unmittelbar nach Beendigung der Probenahme aufzuarbeiten. Hierzu wird der Filter in ein mit 4 ml Methanol gefülltes Schraubdeckelglas überführt; das Schraubdeckelglas wird verschlossen und kurz geschüttelt. Das Tenax-Röhrchen ist mit den Verschlusskappen dicht zu verschließen.

Die Messung der Luftfeuchte ist zwingend erforderlich, da eine Abhängigkeit der Wiederfindungsrate des 2,4,6-TNT von der relativen Feuchte vorliegt (siehe Abschnitt 5.1).

3 Analytische Bestimmung

3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Zur Aufbereitung werden die Sammel- und die Kontrollschicht des Tenax-Röhrchens getrennt in je ein Schraubdeckelglas gegeben, mit 2 ml Methanol versetzt und zur vollständigen Elution 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Der direkt nach der Probenahme in 4 ml Methanol aufgearbeitete Quarzfaserfilter (vgl. Abschnitt 2) wird ebenfalls 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Zur Abkühlung auf Raumtemperatur werden die Gläschen aus dem Ultraschallbad herausgenommen und circa 30 Minuten stehengelassen. Von den überstehenden Lösungen der aufbereiteten Proben werden mittels Einmalspritzen Flüssigkeit aufgenommen und über Spritzenvorsatzfilter in je ein Probenglas filtriert. Die Probengläser werden verschlossen, jeweils 5 µl in den Flüssigchromatographen injiziert und Chromatogramme unter den in Abschnitt 3.2 angegebenen Arbeitsbedingungen angefertigt. Um sicherzustellen, daß das zur Elution verwendete Methanol, der Quarzfaserfilter und das Tenaxröhrchen keine störenden Verunreinigungen enthalten, werden ein unbeladenes Quarzfaserfilter und ein Tenaxröhrchen analog aufgearbeitet und analysiert (Leerwerte). Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgt nach der Methode des externen Standards.

3.2 HPLC-Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Flüssigchromatograph Merck-Hitachi Serie LaChrom mit Niederdruckgradientenpumpe L-7100, automatischem Probengeber L-7200, UV-Detektor L-7400 und Diodenarray-Detektor L-7450, Fa. Merck, 64271 Darmstadt, Säulenblockthermostat Modell 7970, Fa. Jones, Vertrieb: Fa. VDS optilab, 56140 Montabaur, Entgasungsmodul Degasys DG-1310, Fa. VDS optilab.
Trennsäule:	Edelstahlsäule (Länge: 250 mm, Innendurchmesser: 2 mm), gefüllt mit Hypersil ODS (Korngröße: 3 µm), Fa. VDS optilab.
Elution:	isokratische Elution.
Eluent:	Mischung aus 30 Vol % Methanol und 70 Vol % UHQ-Wasser.

Flußrate: 0,2 ml/min.

Injektionsvolumen: 5 µl, mit Probenschleife.

Messwellenlängen: zuerst 230 nm für 2,4,6-TNT und dann 203 nm für die Dinitrotoluole.

Systemdruck: ca. 240 bar.

Ofentemperatur: 40 °C.

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung

Von den unter Abschnitt 1.2 beispielhaft beschriebenen Kalibrierlösungen werden je 5 µl in das Analysengerät eingespritzt und Chromatogramme angefertigt. Durch Auftragen der ermittelten Flächen über die in den jeweiligen Kalibrierlösungen enthaltenen Konzentrationen an 2,4-DNT, 2,6-DNT bzw. 2,4,6-TNT werden die Kalibrierkurven erstellt. Im angegebenen Konzentrationsbereich verlaufen sie linear.

4.2 Berechnen des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Konzentrationen an 2,4-DNT, 2,6-DNT bzw. 2,4,6-TNT in der Probeluft in mg/m³ erfolgt nach der Formel (1):

$$(1) \quad c_m = \frac{c_x \cdot V_e}{V_l \cdot \eta}$$

Es bedeuten:

c_m = Massenkonzentration an 2,4-DNT, 2,6-DNT bzw. 2,4,6-TNT in der Probeluft in mg/m³,

c_x = die aus der jeweiligen Kalibrierkurve ermittelte Konzentration an 2,4-DNT, 2,6-DNT bzw. 2,4,6-TNT in µg/ml,

V_e = Elutionsvolumen in ml,

V_l = Probeluftvolumen in l,

η = Wiederfindungsrate.

Wird eine der genannten Komponenten sowohl auf dem Quarzfaserfilter als auch auf dem Tenax nachgewiesen, sind die Einzelergebnisse stoffbezogen zu addieren. Falls auf der Kontrollschicht mehr als 10 % der auf der Sammelschicht abgeschiedenen Masse der Analyten ermittelt wird, muß die Probenahme mit einem geringeren Probeluftvolumen wiederholt werden.

5 Beurteilung des Verfahrens

Das Verfahren wurde nach den Maßgaben der DIN EN 482 [2] entwickelt.

5.1 Genauigkeit und Wiederfindungsrate

Die jeweilige Präzision und Wiederfindungsrate im Mindestmeßbereich wurden für vier unterschiedliche Konzentrationen bestimmt (vgl. Tabelle 2). Hierzu wurden die in der Tab. 2 aufgeführten Volumina der entsprechenden Standardlösung direkt auf die Filter gegeben und anschließend zwei Stunden lang Laborluft (30-40 % relative Luftfeuchte) bei einem Volumenstrom von 1 l/min durch das Probenahmesystem (Filter und Tenaxröhrchen) gesaugt. Es wurden jeweils 10 Einzelbestimmungen vorgenommen.

Die Filter wurden gemäß Abschnitt 2 unmittelbar nach der simulierten Probenahme aufgearbeitet. Bei Durchführung der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Probenaufbereitung und Analyse ergaben sich die aus der Tabelle 2 zu entnehmenden Werte.

Tabelle 2

Analyt	Masse [µg]	Volumen Standardlösung [µl]	Konzentration [mg/m ³]	relative Standardabweichung [%]	Wiederfindungsrate
2,4-DNT	0,6	0,3	0,005	3,7	0,89
	3,0	1,5	0,025	2,5	0,90
	6,0	3,0	0,050	2,1	0,91
	12,0	6,0	0,100	2,3	0,91
2,6-DNT	0,6	0,3	0,005	2,3	0,91
	3,0	1,5	0,025	3,2	0,93
	6,0	3,0	0,050	2,0	0,92
	12,0	6,0	0,100	2,4	0,91
2,4,6-TNT	1,2	0,6	0,010	3,4	0,92
	6,0	3,0	0,050	1,8	0,97
	12,0	6,0	0,100	2,5	0,97
	24,0	12,0	0,200	2,6	0,97

Aus den Wiederfindungsraten der einzelnen Konzentrationsniveaus wurden für 2,4-DNT und 2,6-DNT mittlere Wiederfindungsraten berechnet, die der Tabelle 3 entnommen werden können und mit deren Hilfe das Analysenergebnis zu korrigieren ist.

Tabelle 3

Analyt	mittlere Wiederfindungsrate
2,4-DNT	0,90
2,6-DNT	0,92

Für die Ermittlung des Gehaltes an 2,4,6-TNT muß die Abhängigkeit der Wiederfindung der Komponente von der relativen Luftfeuchte berücksichtigt werden.

Um den Einfluß der relativen Luftfeuchte auf die Probenahme zu untersuchen, wurden die Filter von jeweils sechs Probenträgern mit 6 µg 2,4-DNT und 2,6-DNT sowie 12 µg 2,4,6-TNT dotiert. Anschließend erfolgte die Simulation einer zweistündigen Probenahme bei Raumtemperatur in einer dynamischen Prüfgasstrecke bei relativen Luftfeuchten von 40 %, 50 %, 60 %, 70 % und 80 %. Die Probenträger wurden entsprechend den Abschnitten 2 und 3.1 aufgearbeitet und analysiert.

Während die Wiederfindungsraten der DNT-Isomere keine Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte aufwiesen, nahm die Wiederfindungsrate des 2,4,6-TNT mit zunehmender Luftfeuchte kontinuierlich ab. In dem untersuchten Bereich wurde eine lineare Abhängigkeit ermittelt. Unterhalb einer relativen Luftfeuchte von 40 % ist eine Korrektur nicht erforderlich.

Die Abhängigkeit der Wiederfindung des 2,4,6-TNT von der relativen Luftfeuchte ist in Abbildung 1 dargestellt.

Wiederfindung von 2,4,6-TNT als Funktion der relativen Luftfeuchte

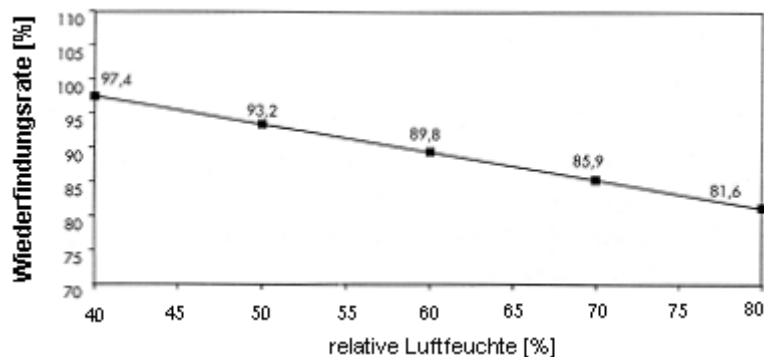


Abbildung 1

5.2 Bestimmungsgrenze

Die absoluten Bestimmungsgrenzen betragen 1,5 ng für 2,4-DNT und 2,6-DNT sowie 1 ng für 2,4,6-TNT. Diese wurden entsprechend der Kalibriergeradenmethode nach DIN 32645 [3] ermittelt.

Bei der Berechnung der relativen Bestimmungsgrenzen wird angenommen, daß 2,4,6-TNT in der Regel partikulär vorliegt und auf dem Filter abgeschieden wird, wogegen die DNT-Isomeren überwiegend dampfförmig auftreten und somit im Tenax-Röhrchen abgeschieden werden.

Die relativen Bestimmungsgrenzen betragen $0,005 \text{ mg/m}^3$ an 2,4-DNT und 2,6-DNT für 120 l Probeluft, 2 ml Elutionslösung und 5 μl Injektionsvolumen. Bei 2,4,6-TNT ergibt sich eine relative Bestimmungsgrenze von $0,007 \text{ mg/m}^3$ für 120 l Probeluft, 4 ml Elutionslösung und 5 μl Injektionsvolumen.

5.3 Selektivität

Die Selektivität des Verfahrens hängt vor allem von der Wahl der Trennsäule und den Elutionsbedingungen ab. In der Praxis haben sich die angegebenen Trennbedingungen bewährt.

Folgende Stoffe wurden unter den in Abschnitt 3.2 beschriebenen flüssigchromatographischen Arbeitsbedingungen ebenfalls analysiert. Sie stören die Bestimmung von 2,4-DNT, 2,6-DNT und 2,4,6-TNT nicht:

- Glycoldinitrat (Nitroglykol),
- Diethylenglycoldinitrat,
- Glycerintrinitrat (Nitroglycerin),
- Nitrobenzol,
- 1,3-Dinitrobenzol,
- 1,4-Dinitrobenzol,
- 1,3,5-Trinitrobenzol,
- 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctan (Oktogen),
- 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexan (Hexogen),
- 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure),
- N-Methyl-2,4,6-N-tetranitroanilin (Tetryl),
- 2-Amino-4-nitrotoluol,
- 2-Amino-6-nitrotoluol,
- 4-Amino-2,6-dinitrotoluol.

Eventuell vorliegende Störungen durch andere Stoffe können bei Einsatz eines Diodenarray-Detektors durch Spektrenvergleich erkannt werden.

6 Bemerkungen

Es muß sichergestellt sein, daß der Quarzfaserfilter unmittelbar nach der Probenahme in 4 mL Methanol aufgearbeitet wird. Die Lagerfähigkeit dieser Lösung und der beaufschlagten Tenaxröhrchen beträgt bei Raumtemperatur mindestens 16 Tage ohne Verlust an Analyt.

7 Literatur

- [1] DIN EN 481 Arbeitsplatzatmosphäre – Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel, Beuth Verlag, Berlin, September 1993.
- [2] DIN EN 482 Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren für die Messung von chemischen Arbeitsstoffen, Beuth Verlag, Berlin, September 1994.
- [3] DIN 32645 Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Beuth Verlag, Berlin, Mai 1994.