



## **Verfahren zur Bestimmung von aromatischen Amin**

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Messverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

## **Impressum**

### **Herausgegeben von:**

Deutsche Gesetzliche  
Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Glinkastraße 40

10117 Berlin

Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)

Fax: 030 13001-6132

E-Mail: [info@dguv.de](mailto:info@dguv.de)

Internet: [www.dguv.de](http://www.dguv.de)

### **Arbeitsgruppe Analytik**

im Sachgebiet Gefahrstoffe,

Fachbereich Rohstoffe und chemische Industrie der DGUV

Federführung Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische

Industrie (BG RCI)

Ausgabe Juni 2019

DGUV Information 213-583 zu beziehen bei Ihrem zuständigen  
Unfallversicherungsträger oder unter [www.dguv.de/Publikationen](http://www.dguv.de/Publikationen)

# Verfahren zur Bestimmung von aromatischen Aminen

Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Messverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen

## **Verfahren 01**

**Seite 5**

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem sauer imprägnierten Filter, Gaschromatographie nach Elution  
Aromatische Amine – 01 – GC  
(erstellt: März 2012)

## **Verfahren 02**

**Seite 24**

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem sauer imprägnierten Filter, Gaschromatographie nach alkalischer Extraktion und Derivatisierung  
Aromatische Amine – 02 – GCMSD  
(erstellt: Juni 2019)

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 Analysenverfahren der Reihe der DGUV Information 213-500 finden Sie unter <http://analytik.bgrci.de>

# Verfahren 01

Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem sauer imprägnierten Filter, Gaschromatographie nach Elution

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

Für die folgenden Stoffe ist das Verfahren validiert.

Name	CAS-Nr.	Molmasse
Anilin; Aminobenzol	62-53-3	93,13
2,4-Dimethylanilin; 2,4-Xylidin	95-68-1	121,18
2,5-Dimethylanilin; 2,5-Xylidin	95-78-3	121,18
2,6-Dimethylanilin; 2,6-Xylidin	87-62-7	121,18
4-Ethoxyanilin; p-Phenetidin	156-43-4	137,18
2-Methoxyanilin; o-Anisidin	90-04-0	123,15
3-Methoxyanilin; m-Anisidin	536-90-3	123,15
4-Methoxyanilin; p-Anisidin	104-94-9	123,15
2-Methylanilin; o-Toluidin	95-53-4	107,16
3-Methylanilin; m-Toluidin	108-44-1	107,16
4-Methylanilin; p-Toluidin	106-49-0	107,16

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

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>7</b>
<b>1 Geräte und Chemikalien</b> .....	<b>8</b>
1.1 Geräte .....	8
1.2 Chemikalien .....	8
1.3 Herstellung der imprägnierten Filter .....	12
<b>2 Probenahme</b> .....	<b>13</b>
<b>3 Analytische Bestimmung</b> .....	<b>14</b>
3.1 Probenaufbereitung und Analyse .....	14
3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen .....	14
<b>4 Auswertung</b> .....	<b>16</b>
4.1 Kalibrierung .....	16
4.2 Berechnen des Analysenergebnisses .....	16
<b>5 Beurteilung des Verfahrens</b> .....	<b>17</b>
5.1 Präzision und Wiederfindung .....	17
5.2 Bestimmungsgrenzen .....	19
5.3 Selektivität .....	21
5.4 Messunsicherheit .....	21
5.5 Lagerfähigkeit .....	21
<b>6 Literatur</b> .....	<b>22</b>
<b>Anhang</b> .....	<b>23</b>

# Kurzfassung

Mit diesem Verfahren wird die über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration von Anilin, 4-Ethoxyanilin, Methoxyanilinen, Methylanilinen und Dimethylanilinen, im Folgenden kurz Amine genannt, im Arbeitsbereich personengetragen oder ortsfest bestimmt.

- Messprinzip:** Mit Hilfe einer Pumpe wird ein definiertes Luftvolumen durch einen mit einem sauer imprägnierten Filter bestückten Filterhalter gesaugt. Anschließend werden die abgeschiedenen Amine mit Acetonitril/Ammoniakwasser-Gemisch vom Filter desorbiert und nach gaschromatographischer Trennung mit dem massenselektiven Detektor bestimmt.
- Bestimmungsgrenze:** absolut: 0,2 bis 1,6 ng je Amin  
relativ: von 0,003 bis 0,026 mg/m<sup>3</sup> an Amin für 240 l Probeluftvolumen, 4 ml Desorptionslösung und einem Injektionsvolumen von 1 µl (siehe auch Abschnitt 5.2)
- Selektivität:** Eine hohe Selektivität wird durch die gaschromatographische Trennung und Verwendung eines massenselektiven Detektors erreicht.
- Vorteile:** Personengetragene und selektive Messungen möglich.
- Nachteile:** Keine Anzeige von Konzentrationsspitzen.
- Apparativer Aufwand:** Pumpe, Volumenstrommessgerät, Filterhalter mit sauer imprägniertem Filter, Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor.

# 1 Geräte und Chemikalien

## 1.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 1 l/min, z. B. PP5, Fa. Gilian, Bezug z. B. über Fa. Haan & Wittmer, 71288 Friezheim
- Volumenstrommessgerät, z. B. Gilibrator, Fa. Gilian
- GSP-Probenahmesystem mit einem Ansaugkegel für einen Volumenstrom von 1 l/min, z. B. Fa. GSM, 41469 Neuss
- Glasfaserfilter, Durchmesser 37 mm, z. B. Typ MN 85/90 BF, Fa. Macherey und Nagel, 52355 Düren

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Flachbettschüttler
- Analysenwaage
- automatische Verdrängerpipette, z. B. Multipette pro, Fa. Eppendorf, 22339 Hamburg
- Mikroliterspritzen mit den Volumina von 10 bis 250 µl
- Messkolben 5 ml, 10 ml, 250 ml, 1000 ml
- Probengefäße 5 ml
- Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor (MSD)
- Filterhalter mit Zwischenringen, z. B. Aerosol Analysis Monitors, Best.-Nr. M000037A0, Fa. Millipore, 65824 Schwalbach (für die Validierung)

## 1.2 Chemikalien

- Anilin, Reinheit 99,5 %, z. B. Fa. Sigma-Aldrich, 82024 Taufkirchen
- 2,4-Dimethylanilin, Reinheit 98 %, z. B. Fa. Sigma-Aldrich
- 2,5-Dimethylanilin, Reinheit 99 %, z. B. Fa. Sigma-Aldrich
- 2,6-Dimethylanilin, Reinheit 99 %, z. B. Fa. Sigma-Aldrich
- 4-Ethoxyanilin, Reinheit 98 %, z. B. Fa. Sigma-Aldrich
- 2-Methylanilin, Reinheit 99 %, z. B. Fa. Sigma-Aldrich



- 3-Methylanilin, Reinheit 99 %, z. B. Fa. Sigma-Aldrich
- 4-Methylanilin, Reinheit 99,7 %, z. B. Fa. Sigma-Aldrich
- 2-Methoxyanilin, Reinheit 99 %, z. B. Fa. Sigma-Aldrich
- 3-Methoxyanilin, Reinheit 97 %, z. B. Fa. Sigma-Aldrich
- 4-Methoxyanilin, Reinheit 99 %, z. B. Fa. Sigma-Aldrich
- 4-Propylanilin, Reinheit 98 % (interner Standard (ISTD)), z. B. Fa. Sigma-Aldrich
- Ammoniakwasser, 25 %ig, z. B. Fa. Merck, 64293 Darmstadt
- Acetonitril, Chromasolv, Reinheit > 99,9 %, z. B. Fa. Sigma-Aldrich
- Methanol, zur Analyse, z. B. Fa. Merck
- Schwefelsäure 0,5 mol/l, z. B. Fa. Merck

Gase zum Betrieb des Gaschromatographen:

- Helium, Reinheit 99,999 %

Lösemittelgemisch: Lösemittelgemisch aus Acetonitril/Ammoniakwasser (95 + 5, v + v)  
In einen 1000-ml-Messkolben werden 50 ml Ammoniakwasser vorgelegt und mit Acetonitril auf 1 l aufgefüllt. Dieses Gemisch ist mindestens 6 Monate haltbar.

Desorptionslösung: Lösung von ca. 36 mg 4-Propylanilin/l Lösemittelgemisch  
In einen 250-ml-Messkolben, in dem einige Milliliter Lösemittelgemisch vorgelegt wurden, werden 10 µl 4-Propylanilin (Dichte 0,919 g/ml) pipettiert, mit dem Lösemittelgemisch bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

**Stammlösung:** Lösungen von ca. 3 mg Amin/ml Desorptionslösung (siehe Tabelle 1)

In einen 10-ml-Messkolben werden die in Tabelle 1 aufgeführten Amine auf 0,1 mg genau eingewogen. Anschließend wird mit der Desorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Tabelle 1: Einwaagen und Konzentrationen der Amine in der Stammlösung

Stoff	Einwaage [mg]	Konzentration [mg/ml]
Anilin	29,94	3,0
2,4-Dimethylanilin	32,64	3,2
2,5-Dimethylanilin	32,22	3,2
2,6-Dimethylanilin	37,82	3,7
4-Ethoxyanilin	27,98	2,7
2-Methoxyanilin	29,95	3,0
3-Methoxyanilin	32,58	3,2
4-Methoxyanilin	31,60	3,1
2-Methylanilin	26,93	2,7
3-Methylanilin	27,24	2,7
4-Methylanilin	30,10	3,0

**Kalibrierlösungen:** Lösungen von ca. 1,4 bis 37 mg Amin/l Desorptionslösung (siehe Tabelle 2)  
 In je einen 10-ml-Messkolben werden die sechs in der Tabelle 2 angegebenen Volumina der Stammlösung pipettiert, mit Desorptionslösung aufgefüllt und umgeschüttelt.

Tabelle 2: Konzentrationen der Amine in den Kalibrierlösungen in mg/l

Lösung	1	2	3	4	5	6
Zugabe Stammlösung in µl	5	20	40	60	80	100
Anilin	1,49	5,96	11,9	17,9	23,8	29,8
2,4-Dimethylanilin	1,60	6,40	12,8	19,2	25,6	32,0
2,5-Dimethylanilin	1,59	6,38	12,8	19,1	25,5	31,9
2,6-Dimethylanilin	1,87	7,49	15,0	22,5	30,0	37,4
4-Ethoxyanilin	1,37	5,48	11,0	16,5	21,9	27,4
2-Methoxyanilin	1,48	5,93	11,9	17,8	23,7	29,7
3-Methoxyanilin	1,58	6,32	12,6	19,0	25,3	31,6
4-Methoxyanilin	1,56	6,26	12,5	18,8	25,0	31,3
2-Methylanilin	1,33	5,33	10,7	16,0	21,3	26,7
3-Methylanilin	1,35	5,39	10,8	16,2	21,6	27,0
4-Methylanilin	1,50	6,00	12,0	18,0	24,0	30,0

Mit diesen Lösungen wird bezogen auf ein Probeluftvolumen von 240 l ein Konzentrationsbereich von ca. 0,02 bis ca. 0,6 mg/m<sup>3</sup> an Einzelsubstanz (siehe Tabelle 3) abgedeckt.

Tabelle 3: Umgerechnete Konzentrationen der Amine in den Kalibrierlösungen in mg/m<sup>3</sup> (bezogen auf ein Probeluftvolumen von 240 l)

Lösung	1	2	3	4	5	6
Anilin	0,025	0,099	0,20	0,30	0,40	0,50
2,4-Dimethylanilin	0,027	0,11	0,21	0,32	0,43	0,53
2,5-Dimethylanilin	0,027	0,11	0,21	0,32	0,43	0,53
2,6-Dimethylanilin	0,031	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62
4-Ethoxyanilin	0,023	0,091	0,18	0,27	0,37	0,46
2-Methoxyanilin	0,025	0,099	0,20	0,30	0,40	0,49
3-Methoxyanilin	0,026	0,105	0,21	0,32	0,42	0,53
4-Methoxyanilin	0,026	0,104	0,21	0,31	0,42	0,52
2-Methylanilin	0,022	0,089	0,18	0,27	0,36	0,44
3-Methylanilin	0,022	0,090	0,18	0,27	0,36	0,45
4-Methylanilin	0,025	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50

### 1.3 Herstellung der imprägnierten Filter

Die Glasfaserfilter werden in die 0,5 molare Schwefelsäure eingetaucht, auf ein Uhrglas abgelegt und über Nacht an der Luft getrocknet. Die imprägnierten Filter werden in verschlossenen Glasschalen bei Raumtemperatur gelagert und sind unter diesen Bedingungen mindestens sechs Monate haltbar.

## 2 Probenahme

Das GSP-Probenahmesystem wird mit einem sauer imprägnierten Glasfaserfilter bestückt und mit der Pumpe verbunden. Es wird ein Volumenstrom von 1 l/min eingestellt. Mit diesem Volumenstrom wird die Definition des einatembaren Staubes nach DIN EN 481 [1] eingehalten. Die Pumpe und das Probenahmesystem werden von einer Person im Arbeitsbereich getragen oder ortsfest verwendet. Das Verfahren wurde bis zu einem Probeluftvolumen von 240 l (entsprechend einer Probenahmedauer von 4 Stunden) überprüft. 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 „Allgemeiner Teil“, Abschnitt 3, in BGI/GUV-I 505-0 [4]). Der Filterhalter wird anschließend aus dem Probenahmesystem entnommen und dicht verschlossen.

## 3 Analytische Bestimmung

### 3.1 Probenaufbereitung und Analyse

Zur Aufbereitung wird das Glasfaserfilter in ein 5-ml-Probengefäß überführt. Nach dem Zusatz von 4 ml Desorptionslösung wird das Gefäß sofort verschlossen und 30 Minuten auf dem Flachbettschüttler geschüttelt. Danach wird ein Aliquot der überstehenden Lösungen (Probelösung) in ein Autosamplergläschen überführt.

Um sicherzustellen, dass die verwendete Desorptionslösung und die Filter keine störenden Verunreinigungen enthalten, wird pro Probenserie ein sauer imprägnierter Filter mit 4 ml Desorptionslösung wie oben beschrieben 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 jeweiligen Amins und des 4-Propylanilins als internem Standard.

### 3.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen

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

Gerät:	Gaschromatograph HP 6890 A mit massenspezifischem Detektor MSD 5973 Network und Split/Splitless-Injektor, Fa. Agilent
Trennsäule:	Quarzkapillare, stationäre Phase VF-Wax-MS quervernetzt, Innendurchmesser 0,25 mm, Länge 30 m, Filmdicke 0,5 µm, Fa. Varian