

Bestimmung von N-Nitrosomorpholin in wässrigen Lösungen und wassergemischten Kühlschmierstoffen

1 Grundlagen des Verfahrens

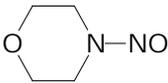
Das nachfolgend beschriebene Analysenverfahren eignet sich zur Bestimmung von N-Nitrosomorpholin (NMOR) in wässrigen Lösungen und wassergemischten Kühlschmierstoffen (KSS). Die quantitative Auswertung erfolgt mittels Standardaddition. Eine quantitative Bestimmung ist nicht möglich, da das Verfahren für weitere flüchtige Nitrosamine nicht validiert ist. Qualitativ können auch andere flüchtige Nitrosamine nach dieser Vorschrift bestimmt werden.

Das Gaschromatographieverfahren mit TEA-Detektorsystem (TEA: Thermo Electron Analyzer) ist sehr selektiv. Störungen ergeben sich ggf. bei organischen Stickstoffverbindungen, die ebenfalls ein TEA-Signal bei der Retentionszeit des N-Nitrosomorpholinderivats liefern.

Für das Verfahren kann keine einheitliche Bestimmungsgrenze angegeben werden, da sie vom jeweils bearbeiteten KSS abhängt. Das Verfahren ist zur Kontrolle des Grenzwertes von 1 mg/kg in Zubereitungen geeignet.

Die stoffspezifischen Kenndaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Stoffspezifische Kenndaten

Stoffspezifische Kenndaten	
Formel	
Molare Masse	116,1 g/mol
Grenzwert	1 mg/kg im Kühlschmierstoff (DGUV Regel 109-003, bisher BGR 143)
CAS-Nr.	59-89-2

2 Messprinzip

Die wässrige Lösung bzw. die KSS-Emulsion wird über eine Kieselgur-Fertigsäule gegeben. Mit Dichlormethan wird eluiert. Das Eluat wird eingengt und gaschromatographisch untersucht.

3 Geräte

Alle Glasgeräte werden nach dem Gebrauch zuerst mit einer 33%igen Lösung von Bromwasserstoff in Essigsäure dekontaminiert und mit Wasser ausgespült, bevor sie in der Spülmaschine gereinigt und im Trockenschrank getrocknet werden.

- Gaschromatograph
- TEA-Detektor
- Metallblockthermostat zum Verdampfen unter Stickstoff mit höhenverstellbarer Verteilerplatte
- Analytische Waage: Wägebereich 600 g, Ablesbarkeit 0,01 g
- Einmalsäulen für die Festphasenextraktion, V = 3 ml, geeignet für wässrige Proben
- Auslauf-Kanülen für Extrelut-Säulen 0,60/30 mit Luer-Anschluss
- verstellbare Kolbenhubpipetten 500 bis 2500 µl oder 1000 bis 5000 µl
- Mikroliterspritzen Anschluss SN, Kanülenlänge 70 mm, 10 und 25 µl
- Abdampfgläser, 15 ml, mit Schliffstopfen
- Autosampler Probengläser, 1,5 ml, braun
- Schraubenkappen mit Loch
- Teflon-beschichtete Butylsepten
- Glasgefäße zur Aufbewahrung der Standardlösungen, V = 5 ml

4 Chemikalien und Lösungen

4.1 Chemikalien

- NMOR-Stammlösung, $\beta(\text{NMOR}) = 5000 \mu\text{g/ml}$ in Methanol
- Dichlormethan p.a.

4.2 Lösungen

- NMOR-Standardlösung, $\beta(\text{NMOR}) = 100 \mu\text{g/ml}$
Stammlösung wird 1:50 mit Methanol verdünnt, z. B. 200 µl Stammlösung mit Methanol auf 10 ml auffüllen.

5 Lagerung

KSS-Proben kann man in dicht verschlossenen Behältern im Dunkeln vier Wochen lang im Kühlschrank aufbewahren.

6 Analytische Bestimmung

Die analytische Bestimmung erfolgt nach den Arbeitsbedingungen in Tabelle 2.

Tabelle 2: Arbeitsbedingungen

Arbeitsbedingungen	
Vorsäule	Chrompack-Fused silica tubing, uncoated, ID 0,53 mm, OD 0,70 mm
Trennsäule	Kapillarsäule Chrompack WCOT fused silica 60 m, ID 0,53 mm, coating CP WAX 52 CB
Trägergas	Helium
Injektion	splitlos mit Druckimpuls (1 bar, 30 sec)
Injektionsvolumen	2 µl
Injektortemperatur	155 °C

Arbeitsbedingungen	
Vordruck	0,55 bar
Fluss	50 ml/min
Spülfluss	43,3 ml/min (30 sec)
Säulendruck	0,46 bar
Flussrate (Säule)	4,0 ml/min
Geschwindigkeit	30 cm/sec
Ofentemperatur	90 °C, 6 °C/min □ 140 °C (12 min)
Pyrolyseofen	500 °C
Interface	200 °C

Für den Betrieb des TEA-Detektors mit Kapillarsäulen ist es notwendig, die Totvolumina im TEA-Detektor zu verkleinern, insbesondere die Querschnitte der PTFE-Leitungen. Vor der Trennsäule ist eine ca. 50 cm lange desaktivierte unbeschichtete Vorsäule anzuschließen. Sie verhindert eine schnelle Verschmutzung der Trennsäule. Das Glasverdampferrohr ist wöchentlich zu reinigen und die silanisierte Glaswatte zu wechseln.

6.1 Probenvorbereitung

Von jeder Probe werden drei Analysen vorgenommen (Originalsubstanz und zwei Aufdotierungen). Es werden jeweils mindestens 10 ml Probe zur Extraktion vorbereitet. Die Dotierungen sind so auszuwählen, dass die Peakflächen noch im linearen Konzentrationsbereich der Methode liegen (0,5 µg/ml). Es haben sich folgende NMOR-Dotierungen bewährt (siehe Tabelle 3):

Tabelle 3: NMOR-Dotierungen

Aufdotierung	NMOR-Standard [µg]	NMOR-Standard [ml]
0,05 µg in 1 g KSS	1,00 µg in 20 g KSS	10 µl in 20 g KSS
0,10 µg in 1 g KSS	1,00 µg in 10 g KSS	10 µl in 10 g KSS

Zur Festphasenextraktion werden jeweils 2 g der Originalprobe und der dotierten Proben auf Kieselgur-Fertigsäulen gegeben und nach einer Einwirkzeit von zehn Minuten mit 20 ml Dichlormethan eluiert (Auslaufkanüle vorher auf die Säulenenden aufstecken!). Die Elutionslösungen werden direkt in Abdampfgläsern aufgefangen und unter Stickstoff auf ca. 1 ml eingengt. Während des Einengens sollten die Gefäßwandungen mit Lösemittel mehrfach gespült werden, um Verluste zu vermeiden. Abschließend wird die Lösung genau auf 1 ml eingengt. Die so vorbereitete Messlösung wird mit einer Pasteurpipette in braune Autosamplervials überführt.

6.2 Messung

Von den Messlösungen wird ein Injektionsvolumen von 2 µl gaschromatographisch analysiert.

7 Auswertung

7.1 Ergebnisberechnung

Die Standardaddition entspricht einer Kalibrierung in der Probe. Man trägt die Peakflächen gegen die in den Messlösungen enthaltenen Standardzusätze auf. Hieraus ergibt sich die Kalibrierfunktion:

$$A = b * \beta_z + a$$

mit

- A Peakfläche
- b Steigung der Kalibrierfunktion in ml/ μ g
- β_z Konzentration des Zusatzes in μ g/ml
- a Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion

Der Schnittpunkt der Ausgleichsgerade mit der Abszisse (siehe Abbildung 1) entspricht dem NMOR-Gehalt in der Probe, β_{NMOR} . Es gilt

$$\beta_{NMOR} = |f(z_0)|,$$

wobei β_{NMOR} der Massenkonzentration an NMOR in μ g/ml entspricht.

$$\beta_{NMOR} = \frac{|A - a|}{b}$$

mit

$A = 0$ ergibt sich

$$\beta_{NMOR} = \frac{|-a|}{b}.$$

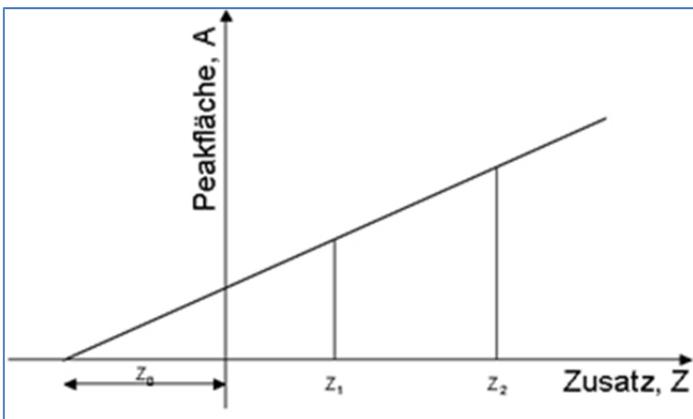


Abbildung 1: Ausgleichsgerade

Zur Berechnung des Massenanteils gehen die Aliquotierung bei der Probenaufarbeitung, die Einwaage des wassergemischten Kühlschmierstoffs und eventuell der Verdünnungsfaktor mit in die Gleichung ein:

$$w_{NMOR} = \frac{m_{NMOR} * F}{m_{KSS}}$$

mit

w_{NMOR} Massenanteil NMOR im wassergemischten KSS in $\mu\text{g/g}$ bzw. mg/kg

m_{NMOR} Masse NMOR in 1 ml der Messlösung in μg

F Verdünnungsfaktor (falls die Probe verdünnt wurde)

m_{KSS} Einwaage des wassergemischten KSS in g

7.2 Ergebnisangabe

Das Ergebnis wird auf zwei signifikante Ziffern mit maximal zwei Nachkommastellen angegeben. In Tabelle 4 sind Beispiele zur Erläuterung der Vorgehensweise aufgeführt.

Tabelle 4: Beispiele für die Ergebnisabgabe

Analysenergebnis NMOR [mg/kg]	Ergebnisangabe NMOR [mg/kg]
0,085	0,09
0,156	0,16
2,543	2,5

8 Beurteilung der Methode

8.1 Bestimmungsgrenzen

Für dieses Verfahren wurde keine 10-Punkt-Kalibrierung durchgeführt, aus der eine Bestimmungsgrenze berechnet werden kann. Das analytische Grundverfahren ist identisch mit dem der Luftproben. Es wurde bei der Verfahrensvalidierung der Luftanalytik abgesichert. Die Quantifizierung des N-Nitrosomorpholin in KSS-Proben erfolgt grundsätzlich über Standardaddition. Der Matrixeinfluss in diesen Proben ist in der Regel nicht bekannt. Daher kann keine einheitliche Bestimmungsgrenze angegeben werden. Man kann jedoch für die analytische Bestimmung eine Mindest-Peakfläche festlegen, die sicher ausgewertet und als Bestimmungsgrenze definiert werden kann. Als Entscheidungskriterium dient der relative Vertrauensbereich, der kleiner als 25 % sein muss. Für dieses Verfahren wurden zwei niedrige Konzentrationen je sechsmal bestimmt. Die Vertrauensbereiche der Mittelwerte der Messreihen wurden berechnet (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Relative Vertrauensbereiche der Mittelwerte der Messreihen

Konzentration	Mittelwert Peakfläche	relativer Vertrauensbereich
0,005 $\mu\text{g/g}$ KSS	36,7	23,8 %
0,010 $\mu\text{g/g}$ KSS	65,6	4,4 %

Obwohl bei beiden Messreihen der Vertrauensbereich kleiner 25 % ist, wird zur Sicherheit die der höheren Konzentration entsprechende Peakfläche von 65 als untere Grenze für quantitative Ergebnisangaben definiert. Wird bei der Untersuchung einer Probe diese Mindest-Peakfläche nicht erreicht, errechnet man auf der Grundlage der Kalibrierung in der Probe die der Mindestpeakfläche entsprechende Konzentration. Das Ergebnis ist die für diese Probe gültige Bestimmungsgrenze. Ergibt diese Berechnung z. B. den Wert 0,15 mg/kg, wird das Ergebnis in der Form „< 0,15 mg/kg“ angegeben.

8.2 Wiederfindung

Unterschiedlich starke Matrixeffekte sorgen für Wiederfindungsraten, die bei den meisten Kühlschmierstoffen im Bereich von 60 bis 100 % liegen. Bei Wiederfindungen < 50 % ist die Analyse zu wiederholen.