

# Ein neues Messverfahren für aromatische Amine in Gießereien beim Einsatz des Cold-Box-Verfahrens

N. Lichtenstein, M. Hennig, M. Kröck, C. Friedrich, U. Pucknat, F. Szczepaniak

## 1 Einleitung

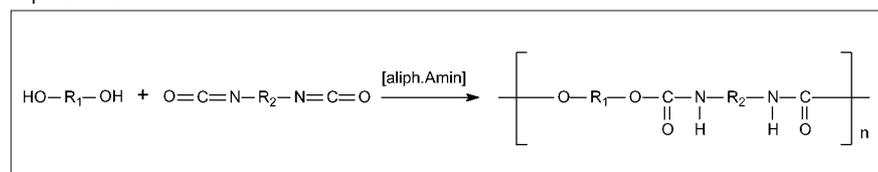
Beim Urethan-Cold-Box-Verfahren wird in Gießereien zur Herstellung von Formteilen eine Formstoffmischung verwendet, die aus einem Polyol (z. B. Benzyletherpolyol) und einem Isocyanat (z. B. Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, MDI) besteht. Zur Aushärtung werden die Formteile mit tertiären aliphatischen Aminen als Katalysatoren begast, was unter spontaner Polyaddition (**Bild 1**) zur Bildung von Polyurethanen führt. Bei den in der Regel verwendeten Isocyanat-Komponenten auf der Basis MDI gelangt man zu Struktureinheiten der in **Bild 2** gezeigten Form.

Unter den thermischen Bedingungen beim Abguss kann es zur Bildung von MDI oder Fragmenten bzw. der korrespondierenden Amine kommen (**Bild 3**).

Insbesondere das Auftreten von Phenylisocyanat und Anilin in der Luft an Abgießarbeitsplätzen konnte durch orientierende Messungen von uns nachgewiesen werden und ist auch von anderen Autoren [1] belegt.

Auch in einem Kondensat der Gießgase, das bei einem Technikumsabguss erhalten wurde, wurden mittels Gaschromatografie/Massenspektrometrie (GC/MS) aromatische Amine sowie Phenylisocyanat und Tolylisocyanat gefunden (**Bild 4**).

Aufgrund der kanzerogenen Potenz einiger aromatischer Amine, z. B. 4,4'-Diamino-diphenylmethan und o-Toluidin, ist es wünschenswert, über selektive Verfahren zur Messung der Luftkonzentrationen zu verfügen, die validiert und praxiserprobt sind.



**Bild 1** | Bildung von Polyurethanen beim Cold-Box-Verfahren.

## 2 Bisher veröffentlichte Messverfahren für aromatische Amine

1. Ein von *Grimmer* und *Schneider* [2] veröffentlichtes Verfahren wurde ursprünglich für die Messung von Amino-PAK (z. B. in Kokereien) entwickelt und ist insgesamt (Probenahme und insbesondere Probenaufbereitung) sehr aufwändig. Der Transport der beaufschlagten Filter muss unter Stickstoff in Trockeneis (-78 °C) erfolgen und ist somit im Berufsgenossenschaftlichen Messsystem Gefahrstoffe (BGMG) kaum handhabbar, da die Proben in der Regel per Post transportiert werden. Die Analyse der derivatisierten Amine wird mittels Gaschromatografie mit Flammenionisationsdetektor (FID) oder

**Zusammenfassung** In Gießereien werden beim Einsatz des so genannten Cold-Box-Verfahrens Formteile verwendet, die als Bindemittel Polyurethane enthalten. Unter den thermischen Bedingungen beim Abguss können hieraus Isocyanate und aromatische Amine gebildet werden. Bei den in der Regel eingesetzten Harzen auf der Basis von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) können z. B. Anilin, Toluidine und 4,4'-Diaminodiphenylmethan auftreten. Die bisher beschriebenen Messverfahren für aromatische Amine sind aufgrund von Querempfindlichkeiten gegenüber Isocyanaten oder wegen der sehr komplexen Stoffzusammensetzung der Gießgase nur bedingt zur Expositionsmessung an entsprechenden Arbeitsplätzen geeignet. Daher wurde ein neues validiertes Messverfahren entwickelt, das in einer Aluminiumgießerei praxiserprobt wurde.

### A new method for measurement of aromatic amines in foundries during cold-box-casting

**Abstract** In the so-called „cold-box-method“ in foundries cores containing polyurethane as a bonding agent are used. From this isocyanates and aromatic amines may be released under the thermal conditions during liquid metal casting. The 4,4'-methylene-diphenyl-diisocyanate (MDI) based resins usually used may lead to the formation of e. g. aniline, toluidines and 4,4'-diaminodiphenylmethane. The methods for measurement of aromatic amines described up to now are not very suitable for exposure measurements at the respective workplaces due to their cross-sensitivity against isocyanates or due to the very complex composition of pouring fumes. Therefore a new validated measurement method was developed and tested under practical conditions in an aluminium foundry.

N-FID durchgeführt. Die Validierung des Verfahrens für 4,4'-Diamino-diphenylmethan (MDA) stand bei Veröffentlichung des Verfahrens noch aus.

2. Von OSHA (Occupational Safety and Health Administration) wurden zwei Verfahren für Toluidine [3] und MDA [4] publiziert, bei denen die Amine auf mit Schwefelsäure imprägnierten Glasfaserfiltern gesammelt werden. Die anschließende Analyse erfolgt nach Derivatisierung mit Heptafluorbuttersäureanhydrid gaschromatografisch mit Elektroneneinfangdetektor (ECD). Ein Nachteil der Methode ist die positive Querempfindlichkeit zu Isocyanaten, da diese durch die Schwefelsäure zu den korrespondierenden Aminen umgesetzt werden können. Für Messungen beim Abguss ist das Verfahren daher nur mit Einschränkungen einsetzbar.

3. Dieselbe Querempfindlichkeit besitzen drei Verfahren für MDA, die vom Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG), Fachausschuss Chemie, publiziert wurden [5]. Hier wird ebenfalls auf schwefelsäureimprägnierten Probenträgern gesammelt und anschließend mittels HPLC

Dr. rer. nat. Norbert Lichtenstein, Dipl.-Ing. Martin Hennig, Meike Kröck, Claudia Friedrich, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz – BIA, Sankt Augustin.  
Dr. Uwe Pucknat, Franz Szczepaniak, Verwaltungsgemeinschaft Maschinenbau- und Metall-Berufsgenossenschaft, Hütten- und Walzwerks-Berufsgenossenschaft, Düsseldorf.

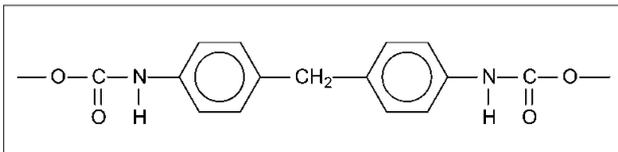


Bild 2 | Struktureinheit auf der Basis MDI.

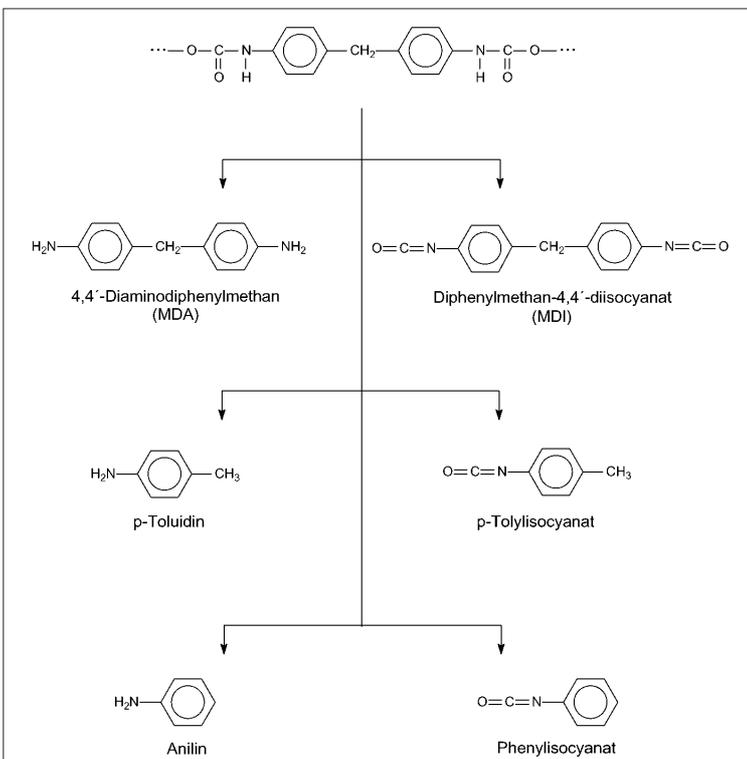


Bild 3 | Vereinfachtes Schema zur beispielhaften Bildung von aromatischen Aminen und Isocyanaten (aufgrund der eingesetzten Produkte sind auch die 2,4'- bzw. o-Isomeren möglich).

(High performance liquid chromatography) oder nach Diazotierung photometrisch analysiert.

4. Bei zwei weiteren Methoden für o-Toluidin von NIOSH [6] und dem Fachausschuss Chemie [7] erfolgt die Probenahme auf nicht imprägniertem Silicagel. Nach Desorption mit Methanol (BGI 505) oder Ethanol (NIOSH) wird gaschromatografisch (FID) analysiert. Wir haben diese Methode an Gießereiarbeitsplätzen (Cold box) eingesetzt. Es zeigte sich, dass die Quantifizierung der Toluidine aufgrund der sehr komplexen Zusammensetzung nicht möglich war. Auch der Einsatz eines massenselektiven Detektors brachte keine Verbesserungen, da insbesondere die ebenfalls vorhandenen Kresole störten.

### 3 Das Messverfahren

Ziel war es, ein Verfahren zu entwickeln, das die genannten Nachteile der Hydrolyse von Isocyanaten und Querempfindlichkeiten gegenüber anderen in Gießereien auftretenden Stoffen, wie z. B. Phenolen, nicht aufweist. Zur besseren Handhabbarkeit sollte bevorzugt eine feste Sammelphase gefunden werden, von der sich die aromatischen Amine mit einem organischen Lösungsmittel extrahieren lassen. Um die gaschromatografische Trennung bei gleichzeitiger Steigerung der Selektivität zu verbessern, wurde die Derivatisierung der Amine mit Heptafluorbuttersäureanhydrid und Detektion mit ECD vorgesehen.

#### 3.1 Anwendungsbereich des Verfahrens

Mit dem nachfolgend beschriebenen Verfahren kann die Konzentration von aromatischen Aminen, die in der Luft am Arbeitsplatz enthalten sind, bestimmt werden. Das Verfahren wurde speziell für Gießereien und folgende Amine validiert: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, 2,4-Dimethylanilin, 2,6-Dimethylanilin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan.

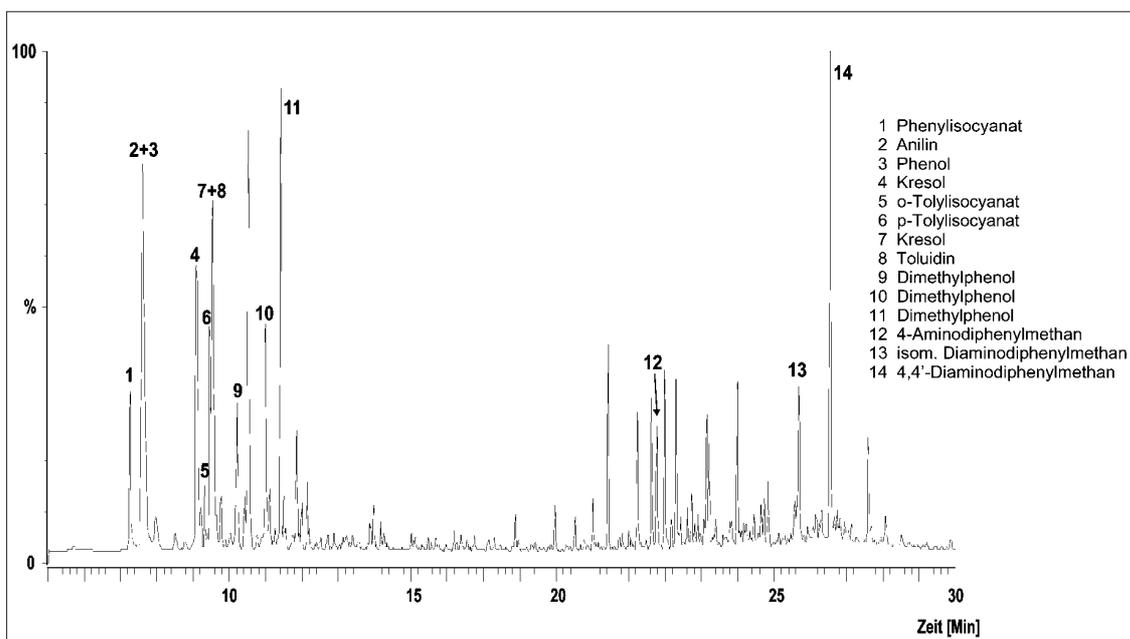


Bild 4 | Chromatogramm eines Kondensats von Gießgasen.

### 3.2 Prinzip der Bestimmung

Die mit XAD-7-Röhrchen gesammelten Amine werden mit 2 ml Toluol über Nacht desorbiert. Das Desorbat wird mit Heptafluorbuttersäureanhydrid derivatisiert und gaschromatografisch analysiert (ECD-Detektion).

### 3.3 Probenahmebedingungen

Die Luft am Arbeitsplatz wird mit geeigneten Pumpen durch Probenahmeröhrchen gesaugt, die XAD-7 in zwei Schichten mit 50 und 100 mg enthalten (Fa. SKC). Der Volumenstrom beträgt 10 l/h bei einer maximalen Probenahmedauer von zwei Stunden.

### 3.4 Probenvorbereitung und analytische Bestimmung

Der Inhalt der Probenahmeröhrchen wird mit 2 ml Toluol versetzt und über Nacht stehen gelassen. 500 µl des Extrakts werden mit 20 µl Heptafluorbuttersäureanhydrid (HFBA) 15 min bei Raumtemperatur derivatisiert. Mitgesammelte Isocyanate werden unter diesen Bedingungen nicht zu Heptafluorbuttersäureamiden umgesetzt. Dies wurde mit Isocyanatlösungen überprüft. Anschließend wird die Lösung zweimal mit ca. 400 µl Wasser ausgeschüttelt, um überschüssiges HFBA zu entfernen. Das Wasser wird verworfen. Nach dem zweiten Ausschütteln wird ein Teil der organischen Phase in einen Mikroeinsatz überführt und mittels GC/ECD analysiert. Dabei wird eine RTX-5 MS-Kapillarsäule (30 m) verwendet.

### 3.5 Kalibrierung

Die Kalibrierung ist nur innerhalb eines kleinen Bereiches linear (100 bis 400 ng/2 ml Toluol). Dieser Bereich wurde mit vier Punkten kalibriert.

### 3.6 Verfahrenskenndaten

- Die Bestimmungsgrenzen für alle genannten Amine liegen bei 5 µg/m<sup>3</sup> für jeweils 20 l Probeluft.
- Die Wiederfindung der überprüften Amine beträgt über 90 %. Nur für 4,4'-Diaminodiphenylmethan ergibt sich ein Wert von 65 %.
- Nach einer 20-tägigen Lagerung von mit je 100 ng Amin = 5 µg/m<sup>3</sup> beladenen Röhrchen war kein Verlust von Aminen feststellbar.
- Aufgrund des kleinen Arbeitsbereiches von 100 ng bis 400 ng/Probe müssen die Proben gegebenenfalls in diesen Bereich verdünnt werden.
- Die Variationskoeffizienten liegen für die überprüften Konzentrationen (5 µg/m<sup>3</sup>, 1/10 Grenzwert, 1/2 Grenzwert, zweifacher Grenzwert) unter 5 %. Für 4,4'-Diaminodiphenylmethan und einige gelagerte Proben der anderen Amine liegen sie zwischen 5 und 10 %.

## 4 Validierung des Verfahrens durch Messungen in einer Gießerei

Durch Praxismessungen in einer Aluminiumgießerei wurde die Eignung des Messverfahrens überprüft. Da sich bei ersten Messungen herausstellte, dass die ebenfalls nachgewiesenen Dimethylaniline nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegen, wurden diese bei weiteren Messungen nicht berücksichtigt. Insbesondere sollte abgeklärt werden, inwieweit auf Probenahmeröhrchen aufdotierte Amine wiedergefunden wer-

Tabelle 1 | Dotierung der Probenahmeröhrchen.

Aromatisches Amin	zudotierte Masse in µg/Röhrchen	errechnete Konzentration in mg/m <sup>3</sup> bei 20 l Probeluft
Anilin	30,20	1,51
o-Toluidin	12,00	0,60
p-Toluidin	26,20	1,31
4,4'-Diaminodiphenylmethan	9,60	0,48

Tabelle 2 | Ergebnisse Messreihe 1 (undotierte Röhrchen).

Röhrchen-Nr.	Anilin in mg/m <sup>3</sup>	o-Toluidin in mg/m <sup>3</sup>	p-Toluidin in mg/m <sup>3</sup>	4,4'-DDM in mg/m <sup>3</sup>
1.1	0,52	0,083	0,145	< 0,005
1.2	0,52	0,085	0,138	< 0,005
1.3	0,48	0,076	0,133	0,0051
1.4	0,51	0,090	0,161	< 0,005
1.5	0,51	0,086	0,144	< 0,005
1.6	0,52	0,089	0,151	0,0050
Mittelwert	0,51	0,082	0,153	–
relative Standardabweichung in %	3,0	13,6	11,4	–

Tabelle 3 | Ergebnisse Messreihe 2 (undotierte Röhrchen).

Röhrchen-Nr.	Anilin in mg/m <sup>3</sup>	o-Toluidin in mg/m <sup>3</sup>	p-Toluidin in mg/m <sup>3</sup>	4,4'-DDM in mg/m <sup>3</sup>
2.1	0,67	0,11	0,23	< 0,005
2.2	0,72	0,12	0,28	0,007
2.3	0,68	0,12	0,25	< 0,005
2.4	0,71	0,11	0,28	< 0,005
2.5	0,76	0,12	0,31	< 0,005
2.6	0,74	0,12	0,30	< 0,005
Mittelwert	0,71	0,12	0,28	–
relative Standardabweichung in %	4,9	4,3	10,8	–

den (Einfluss der Umgebungsbedingungen) und inwieweit die Ergebnisse unter realen Bedingungen streuen.

In zwei Messserien wurden jeweils sechs Röhrchen zwei Stunden lang beaufschlagt. Die Probenahmesysteme wurden dabei stationär über abkühlenden Gussteilen positioniert. Parallel dazu wurden jeweils drei Röhrchen eingesetzt, die am Tag vor der Probenahme im Labor mit jeweils vier Aminen (Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan) dotiert worden waren (Tabelle 1). Die Aufarbeitung der Röhrchen erfolgte am Tag nach der Messung. Die Analysen wurden an den darauf folgenden Tagen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Messungen mit den undotierten Röhrchen zeigen die Tabellen 2 und 3. Wie man sieht, erfüllen die Standardabweichungen von 3 bis 13,6 % bei Luftkonzentrationen zwischen ca. einem Zehntel (Anilin) und ca. einem Drittel (Toluidine) der Grenzwerte die Anforderungen nach DIN EN 482 [8] gut.

Tabelle 4 | Ergebnisse Messreihe 1 (dotierte Röhren).

Röhrchen-Nr.	Anilin in mg/m <sup>3</sup>	o-Toluidin in mg/m <sup>3</sup>	p-Toluidin in mg/m <sup>3</sup>	4,4'-DDM in mg/m <sup>3</sup>
1.7	1,77	0,70	1,41	0,50
1.8	1,65	0,62	1,23	0,41
1.9	1,86	0,70	1,46	0,49
Mittelwert der dotierten Proben (Ist-Wert)	1,76	0,67	1,38	0,47
Mittelwert der undotierten Proben (aus Tabelle 1)	0,51	0,082	0,15	–
Mittelwert der undotierten Proben + Dotierung (Soll-Wert)	2,01	0,68	1,46	0,48*
Abweichung Ist-Wert/Soll-Wert in %	–12	–1,8	–5,7	–2,1

\* Bei der Mehrzahl der undotierten Proben lag die Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze. Daher wurde hier die Konzentration der Dotierung eingesetzt.

Tabelle 5 | Ergebnisse Messreihe 2 (dotierte Röhren).

Röhrchen-Nr.	Anilin in mg/m <sup>3</sup>	o-Toluidin in mg/m <sup>3</sup>	p-Toluidin in mg/m <sup>3</sup>	4,4'-DDM in mg/m <sup>3</sup>
2.7	1,83	0,60	1,25	0,45
2.8	1,87	0,62	1,28	0,36
2.9	1,92	0,65	1,36	0,40
Mittelwert der dotierten Proben (Ist-Wert)	1,87	0,62	1,30	0,40
Mittelwert der undotierten Proben (aus Tabelle 2)	0,71	0,12	0,28	–
Mittelwert der undotierten Proben + Dotierung (Soll-Wert)	2,22	0,72	1,59	0,48*
Abweichung Ist-Wert/Soll-Wert in %	–15,8	–13,9	–18,2	–16,7

\* Bei der Mehrzahl der undotierten Proben lag die Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze. Daher wurde hier die Konzentration der Dotierung eingesetzt.

Ergebnisse der Messungen mit den dotierten Röhren sind in den **Tabellen 4** und **5** dargestellt. Es zeigt sich, dass ein maximaler Stoffverlust von ca. 18 % auftritt. Dies ist jedoch angesichts der teilweise recht instabilen aromatischen Amine und der sehr komplexen Umgebungsluft aus unserer Sicht durchaus akzeptabel.

## 5 Fazit und Ausblick

Die Validierung des oben beschriebenen Messverfahrens im Labor und durch Arbeitsplatzmessungen hat ergeben, dass es sich um ein geeignetes Verfahren handelt, um die Konzentrationen der aromatischen Amine Anilin, o- und p-Toluidin und 4,4'-Diaminodiphenylmethan in der Luft an Gießereiarbeitsplätzen zu messen. Vorteile gegenüber bisher beschriebenen Verfahren sind der Einsatz kommerziell erhältlicher Proben-trägerrohre mit fester Sammelphase und der Ausschluss einer positiven Querempfindlichkeit gegenüber Isocyanaten.

Es ist vorgesehen, mit diesem Verfahren systematische Untersuchungen in verschiedenen Gießereien beim Einsatz des Cold-Box-Verfahrens durchzuführen, um eine Übersicht über die Arbeitsplatzbelastungen durch aromatische Amine zu erhalten.

## Literatur

- [1] Westberg, H. B.; Selden, A. I.; Bellander, T.: Exposure to chemical agents in Swedish aluminium foundries and aluminium remelting plants – a comprehensive survey. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 16 (2001) Nr. 1, S. 66-77.
- [2] Messverfahren für aromatische Amine (Kennzahl 6075). In: BIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 8. Lfg. IV/92. Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz – BIA, Sankt Augustin. Bielefeld: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg.
- [3] o-Toluidine, m-Toluidine, p-Toluidine (Method no. 73). In: Sampling and Analytical Methods. Hrsg.: Occupational Safety and Health Administration (OSHA). [www.osha-slc.gov/dts/sltc/methods/organic/org073/org073.html](http://www.osha-slc.gov/dts/sltc/methods/organic/org073/org073.html).
- [4] 4,4'-Methylenedianiline. In: Sampling and Analytical Methods (Method No. 57). Hrsg.: Occupational Safety and Health Administration (OSHA). [www.osha-slc.gov/dts/sltc/methods/organic/org057/org057.html](http://www.osha-slc.gov/dts/sltc/methods/organic/org057/org057.html).
- [5] Berufsgenossenschaftliche Information: Von den Berufsgenossenschaften anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen – Bestimmung von 4,4'-Diaminodiphenylmethan (BGI 505-39). Köln: Carl Heymanns 1994.
- [6] NIOSH-Manual of Analytical Methods, Method 2002, Issue 2. Hrsg.: National Institute for Occupational Safety and Health. [www.cdc.gov/niosh/nmam/method-t.html](http://www.cdc.gov/niosh/nmam/method-t.html).
- [7] Berufsgenossenschaftliche Information: Von den Berufsgenossenschaften anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen – Bestimmung von o-Toluidin (BGI 505-49). Köln: Carl Heymanns 1992.
- [8] DIN EN 482: Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an Verfahren für Messung von chemischen Arbeitsstoffen (09/94). Berlin: Beuth 1994.