

**Freisetzung von Isocyanaten und
Aminen aus Bauwerksabdichtungen –
Erarbeitung eines Verfahrens zur
analytischen Quantifizierung als
Grundlage für die Bewertung im
Rahmen der abZ**

T 3343

T 3343

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprotechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprotechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

2016

ISBN 978-3-8167-9853-8

Vervielfältigung, auch auszugsweise,
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00
Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail irb@irb.fraunhofer.de

www.baufachinformation.de

Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP

Forschung, Entwicklung,
Demonstration und Beratung auf
den Gebieten der Bauphysik

Zulassung neuer Baustoffe,
Bauteile und Bauarten

Bauaufsichtlich anerkannte Stelle für
Prüfung, Überwachung und Zertifizierung

Institutsleitung

Prof. Dr. Philip Leistner

Prof. Dr. Klaus Peter Sedlbauer

IBP-Bericht BBHB-017/2016/281

Freisetzung von Isocyanaten und Aminen aus Bauwerksabdichtungen

Erarbeitung eines Verfahrens zur analytischen Quantifizierung als Grundlage für die Bewertung im Rahmen der abZ

Durchgeführt im Auftrag des
Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt)
Frau Brigitte Strathmann
Frau Johanna Bartling
Kolonnenstraße 30 B
10829 Berlin

Der Bericht umfasst
82 Seiten Text
7 Tabellen
82 Abbildungen

Dr. rer. nat. Andreas Schmohl
Dr.-Ing. Christian Scherer

Valley, 16. August 2016

Stellv. Institutsleiter



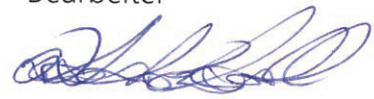
Dr. rer. nat.
Klaus Breuer

Abteilungsleiter



Dr. rer. nat.
Florian Mayer

Bearbeiter



Dr. rer. nat.
Andreas Schmohl

Inhalt

1	Zusammenfassung	3
2	Ausgangssituation und Ziele der Untersuchung	6
2.1	Ausgangssituation	6
2.2	Ziel des Forschungsvorhabens	7
3	Methodik	8
3.1	Untersuchungsumfang Amine	8
3.2	Konduktometrische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Isocyanat-Hydrolyse	11
3.3	Instrumentelle Analytik	11
3.3.1	Flüssigchromatografie	11
3.3.2	Tandemmassenspektrometrie	12
3.4	Elution mittels inversem Säulenversuch	12
3.4.1	Versuchsaufbau und Durchführung	12
3.4.2	Untersuchungsumfang Polyurethanharze	15
4	Ergebnisse	16
4.1	Isocyanathydrolyse	16
4.2	Instrumentelle Analytik	22
4.2.1	Flüssigchromatografie	22
4.2.2	Tandemmassenspektrometrie	23
4.2.3	Kalibrierung und Nachweisgrenzen	24
4.2.4	Matrixeffekte	28
4.3	Festphasenextraktion	34
4.4	Amin-Freisetzung aus Polyurethanharzen	35
4.4.1	Harz A mit kurzer Mischkammer (A _K)	36
4.4.2	Harz A mit langer Mischkammer (A _L)	39
4.4.3	Harz B mit langer Mischkammer (B)	41
4.4.4	Zusammenfassung der Elutionsversuche	42
A.1	Anhang	45

1 Zusammenfassung

Für die Bauwerksabdichtung werden neben mineralischen und bituminösen Systemen sowie Produkten auf der Basis von Acrylaten/Methacrylaten oder Wasserglas (sog. Injektionsgele) häufig 2-Komponenten-Polyurethan-Systeme (Polyurethan = PUR) eingesetzt, die aus einer Polyol- und einer Diisocyanat-Komponente bestehen. Beide Komponenten werden mit Hilfe eines Applikationswerkzeugs bei der Injektion in einer Mischkammer zusammengeführt und vermischt. Sie reagieren erst am Einsatzort ab. Bei der Applikation der Bauwerksabdichtungsstoffe können organische Aminverbindungen entstehen und in Boden und Grundwasser freigesetzt werden.

Im Rahmen dieses Projektes wurden zwei PUR-Injektionsharze (im Folgenden Harz A und Harz B genannt) hinsichtlich der Freisetzung von ausgewählten organischen Aminverbindungen untersucht. Außerdem wurde der Einfluss der Mischkammer bzw. der Mischkammerlänge auf die Freisetzung von Aminen bestimmt (kurze vs. lange Mischkammer).

Die Gewinnung der Eluate erfolgte mit Hilfe eines inversen Säulenversuchs. Die gewonnenen Eluate wurden mittels Ultrahochleistungschromatografie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie (UPLC-MS-MS) auf das Vorkommen von ausgewählten organischen Aminen untersucht. Die Hydrolysegeschwindigkeiten von Isocyanaten konnten mittels Konduktometrie bestimmt werden.

Ergebnisse der inversen Säulenversuche

Injiziert wurden 400 mL PUR-Harz. Als Elutionsmittel wurde Leitungswasser eingesetzt. Die Elutionsdauer betrug mindestens 8 h bei einem Volumenstrom von 4 L/h. Aromatische Amine konnten ab 1,7 h nach Beginn der Elution nachgewiesen werden. Das Emissionsmaximum lag zwischen 2 h und 2,5 h (entspricht 8 bis 10 L Elutionsvolumen). Bereits nach 5 h Elutionsdauer konnten keine aromatischen Amine mehr detektiert werden.

Folgende Amine konnten in den Eluaten nachgewiesen werden:

- 4,4'-Diaminodiphenylmethan (4,4'-MDA),
- 4,4'-Diaminodiphenylsulfid,
- 4,4'-Oxydianilin,
- 4-Chloranilin, sowie
- 2,4,5-Trimethylanilin.

Bei der Elution der Säule, in die das Harz A mit der kurzen Mischkammer injiziert wurde, konnten 4,4'-MDA-Konzentrationen von bis zu 25 µg/L und eine Gesamtmenge von etwa 90 µg 4,4'-MDA nachgewiesen werden. Bei Verwendung der langen Mischkammer konnten 4,4'-MDA-Konzentrationen von bis zu 140 µg/L und eine Gesamtmenge von etwa 310 µg 4,4'-MDA nachgewiesen werden. Die Konzentrationen liegen damit etwa um den Faktor 1.000 über dem analytischen Zielwert von 0,1 µg/L. Die weiteren nachgewiesenen Amine traten im Bereich des Zielwertes auf. Beim Harz B konnte dagegen keines der untersuchten Amine nachgewiesen werden. Die mit Phosphorsäure angesäuerten Probelösungen sind bei pH 2 über einen Zeitraum von mindestens 2 Wochen stabil.

Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeiten von Isocyanaten

Bei der Hydrolyse eines Isocyanats bei pH 7 entsteht ein Ionenpaar aus Ammonium-Ion und Hydrogencarbonat-Ion, so dass während der Hydrolyse die Leitfähigkeit der Lösung zunimmt. Die Isocyanathydrolyse kann mit der Konduktometrie zeitlich aufgelöst erfasst werden. Die Empfindlichkeit des Verfahrens konnte (von 26 S·cm²mol⁻¹ auf 258 S·cm²mol⁻¹) um den Faktor 10 gesteigert werden, indem bei pH 4 die Abnahme der Leitfähigkeit in Folge der Neutralisierung der Säure konduktometrisch erfasst wurde.

Die Hydrolyse erfolgt nach einer Kinetik 1. Ordnung, d. h., die Konzentration nimmt unabhängig von der Ausgangskonzentration exponentiell ab. Die Hydrolysegeschwindigkeit nimmt in der Reihe Phenylisocyanat ($t_{1/2} = 18$ s) > 2,4 TDI = 2,4-Dimethylphenylisocyanat ($t_{1/2} = 50$ s) > 2,6 TDI = 2,6-Dimethylphenylisocyanat ($t_{1/2} = 90$ s) > 4,4'-MDI ($t_{1/2} = 15$ min) > Cyclohexylisocyanat ($t_{1/2} = 60$ min) ab [$t_{1/2}$ = Halbwertszeit].

Da das Eluat knapp 2 h benötigt, um vom Probekörper in der Elutionssäule in das Probensammelgefäß zu gelangen und zudem das angesäuerte Eluat bis zur Injektion in die Chromatographiesäule mehrere Stunden bei pH 2 verweilt, kann davon ausgegangen werden, dass alle aromatischen Isocyanate bis zur Chromatografie (zu über 99 %) hydrolysiert sind und als Amine vorliegen.

Matrixeinfluss auf die Analytik

Mittels Standardadditionsversuchen wurden Suppressionseffekte auf die Ionisierung bzw. die massenspektrometrische Gehaltsbestimmung untersucht. Bei der Injektion großer Probenvolumina (100 µL) sinkt das Messsignal zahlreicher Amine (z. B. 4 Chloranilin und 2,4,5-Trimethylanilin) aufgrund von Matrixeffekten teilweise deutlich ab. Als Ursache können nicht abreagierte Polyole angenommen werden, die zusammen mit den Aminen aus dem PUR-Harz ausgewaschen werden. Diese Suppressionseffekte können vereinzelt auch noch bei 1 µL Injektionsvolumen beobachtet werden.

Aufreinigung der Eluate

Aufgrund der potenziell starken Matrixeffekte ist eine Vorreinigung der Eluate zwingend notwendig. Die Anreicherung der Amine auf SPE-Kartuschen (Styrol-Divinylbenzol-Kopolymer-Phase) funktioniert für die meisten der untersuchten aromatischen Amine. Mit steigender Polarität der aromatischen Amine (2,4-Toluoldiamin, 2,6-Toluoldiamin und Anilin) bzw. aufgrund der stärkeren Basizität des aliphatischen Amins (Cyclohexylamin) ist deren Wasserlöslichkeit erhöht und damit die Adsorptionsneigung an der unpolaren stationären Phase reduziert. Um die Adsorption an der unpolaren Festphase zu verstärken, wurde die Lösung mit Natriumchlorid nahezu gesättigt (300 g/L NaCl). Der Aussalzeffekt reicht jedoch nicht aus, um eine quantitative Adsorption der Analyten an der Festphase zu erreichen.

Die Untersuchungen zeigen, dass nicht alle interessierenden Amine auf einem Styrol-Divinylbenzol-Kopolymer quantitativ angereichert werden können. Um ein robustes und zuverlässiges Gesamtverfahren zu beschreiben, sind hier weitere Untersuchungen und Optimierungen notwendig. Eine Herausforderung liegt darin, ein Anreicherungsverfahren zu entwickeln, das sowohl für die relativ polaren Toluoldiamine als auch für das relativ unpolare MDA geeignet ist.

Weitere Entwicklungsschritte

Der Einsatz von Kationentauschern als alternative Anreicherungsquelle ist aufgrund der Verwendung von Leitungswasser bei der Elution problematisch. Die im Wasser enthaltenen Alkali- und Erdalkalitionen konkurrieren mit den Ammoniumionen um die Bindungsplätze des Ionenaustauschers. Die Verwendung von entsalztem Wasser zur Elution in Kombination mit einem Kationentauscher zur Anreicherung stellt eine Alternative dar. Der Einfluss des Wechsels des Elutionsmittels auf das Elutionverhalten ist noch zu untersuchen.

Aufgrund der großen Konzentrationsunterschiede zwischen 4,4'-MDA und den anderen aromatischen Aminen wird für die zukünftige weitere Verfahrensentwicklung ein zweistufiger Prozess vorgeschlagen. Im ersten Schritt sollte geprüft werden, ob im Eluat höhere Konzentrationen an 4,4'-MDA enthalten sind. Für die chromatografische Trennung kann eine Pentafluorphenylphase (Laufmittel: Acetonitril) oder eine C8-Phase (Laufmittel: Methanol) eingesetzt werden und die Laufzeit verkürzt werden. Nur wenn kein MDA nachgewiesen werden kann, ist die zeitaufwändige Analyse weiterer Amine notwendig und angemessen. In der Regel wird MDA die Hauptkomponente im Eluat darstellen.

Fazit

Die Ultrahochleistungsflüssigchromatografie gekoppelt mit der Tandem-Massenspektrometrie ist zur Analyse der aromatischen Amine geeignet. Für ein robustes und nachweisstarkes Analysenverfahren ist es notwendig, die Elutionsproben vor der Chromatografie mittels Festphasenextraktion vorzureinigen. Die Parameter für die Festphasenextraktion und die chromatografische Trennung können weiter optimiert werden.

Bei einem der beiden untersuchten Polyurethan-Injektionsharze wurden bei der Elution im inversen Säulenversuch relevante Konzentrationen an kanzerogenen aromatischen Aminen nachgewiesen. Die Amin-Hauptkomponente im Eluat ist 4,4'-MDA. Dieses kanzerogene Amin tritt im Eluat in Konzentrationen auf, die den Zielwert von 0,1 µg/L teilweise um mehr als den Faktor 1.000 überschreiten. Die Untersuchung weiterer PUR-Injektionsharze erscheint daher angeraten.

2 Ausgangssituation und Ziele der Untersuchung

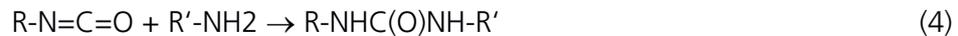
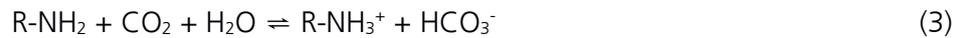
2.1 Ausgangssituation

Polyurethane werden häufig in den Bereichen Bauwerksabdichtung und Kanalsanierung eingesetzt. Zu nennen sind hier Injektionsverfahren mit PUR-Harzen oder PUR-Schaumharzen, sowie Anwendungen zur Kanal- und Rohrsanierung wie Hutprofiltechnik oder Spachtel-, Verpress- und Linerverfahren.

Weil Bauwerksabdichtungen in direktem Kontakt mit Niederschlags-, Sicker-, Boden- und/oder Grundwasser stehen können, stellt sich die Frage nach ihren ökologischen Auswirkungen, d. h. ob diese Produkte bei Applikation oder während ihrer Lebenszeit einen negativen Einfluss auf Boden und Grundwasser ausüben. Für die Bewertung dieser Eigenschaften im Rahmen einer allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassung (abZ) fehlt derzeit ein leistungsfähiges, zuverlässiges und vor allem validiertes Analysenverfahren. Der EU-Summen-Grenzwert für aromatische Amine in Trinkwasser beträgt 1,0 µg/L, für Einzelsubstanzen je 0,5 µg/L [LeB01].

Die Bestimmung ggf. freigesetzter Isocyanate ist über die Muttersubstanz nicht zuverlässig möglich, da Isocyanate in Gegenwart von Wasser, also bereits während der Elution, hydrolysieren. Die Hydrolysegeschwindigkeit ist von den Umgebungsbedingungen (Temperatur, pH-Wert, evtl. Matrix) und der chemischen Struktur des Isocyanats abhängig. Je nach Isocyanat können dabei kanzerogene, mutagene und/oder reproduktionstoxische Amine gebildet werden.

Iso- und Diisocyanate hydrolysieren beim Kontakt mit Wasser zu den korrespondierenden Carbaminsäuren (1) und reagieren unter Abspaltung von Kohlendioxid weiter zum Amin (2) [Sch13]. Das Amin kann wiederum mit einem weiteren Isocyanat-Molekül zum Harnstoff-Derivat (4) reagieren. Diese Reaktion ist bei Konzentrationen im Spurenbereich von untergeordneter Bedeutung. Da das basische Amin und das saure CO₂ in einer Gleichgewichtsreaktion zu einem Ammonium-Hydrogencarbonat-Ionenpaar reagieren (3), ist die freie Aminkonzentration (in der unprotonierten, reaktiven Form) gering.



2.2 Ziel des Forschungsvorhabens

Ziel des Forschungsvorhabens ist die Entwicklung eines analytischen Verfahrens zur Bestimmung der aus den Bauwerksabdichtungen auf Polyurethan-Basis freigesetzten Isocyanate bzw. deren Hydrolyseprodukte (Amine). Die Ergebnisse der chemisch-analytischen Untersuchung können dann zur Bewertung der ökologischen Eigenschaften dieser Produkte herangezogen werden.

Die im Folgenden vorgestellten Arbeiten sollen zu einem Untersuchungsverfahren führen, mit dem in Laborversuchen gewonnene Eluate auf den Gehalt an Aminen untersucht werden können, die ihrerseits beim Einsatz von im Kanal-, Tunnel und Tiefbau verwendeten polyurethanbasierten Systemen entstehen. D. h. das vorgeschlagene Gesamtverfahren soll:

- eine Bestimmungsgrenze $< 0,1 \mu\text{g/L}$ für alle kanzerogenen Amine besitzen, die für eine allgemeine bauaufsichtliche Zulassung von Bedeutung sind,
- robust gegenüber Matrixeinflüssen sein, die durch die Eluatgewinnung auftreten können,
- einen Vorschlag für die Abtrennung von Schwebstoffen oder weiteren Matrixbestandteilen enthalten, die durch die Eluatgewinnung auftreten können und die einen Einfluss auf die Anreicherung oder die Richtigkeit des Analyseergebnisses nehmen.

Die Bestimmung aromatischer Amine enthält häufig einen Derivatisierungsschritt [Leß01] [Mei00] [San11]. Ein Ziel des Forschungsvorhabens ist, ein instrumentelles Analysenverfahren bereitzustellen, das ohne Derivatisierung ausreichend nachweisstark und robust ist.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens werden die Emissionen aus zwei verschiedenen PUR-Injektionsharzen in einem inversen Säulenversuch [Wag11] ermittelt. Bei einem der beiden Injektionsharze wird der Einfluss der Mischkammer untersucht.

3 Methodik

Iso- und Diisocyanate hydrolysieren bei Wasserkontakt. Abhängig von ihrer Molekülstruktur unterscheidet sich ihre Hydrolysegeschwindigkeit. Daraus folgt, dass der Nachweis der Ausgangsstoffe für eine Bewertung oder Regulierung dieser Stoffe nicht zielführend ist, da der Anteil der bereits hydrolysierten Isocyanate nicht bekannt ist. Die Quantifizierung der bei der Hydrolyse entstehenden Amine dagegen führt zu belastbareren Werten. Deshalb sind

- die im Bereich der Bauwerksabdichtung technisch verwendeten Iso- und Diisocyanate sowie Amine zu identifizieren und
- die Amine (auch als Hydrolyseprodukte der Isocyanate) zu benennen, die unter (öko-)toxikologischen Gesichtspunkten die höchste Relevanz besitzen (z. B. KMR-Stoffe),
- ggf. eine für den Routineeinsatz im analytischen Labor *praktikable und robuste Hydrolysemethode* zu entwickeln,
- ggf. Anreicherungsverfahren zu adaptieren oder zu entwickeln, mit dem Amine aus vorbehandelten Wasserproben zuverlässig und mit hoher Wiederfindung extrahiert und aufgereinigt werden können, um sie der apparativen Analytik zuzuführen, und
- verschiedene nachgeschaltete Analysenverfahren vorzuschlagen, mit dem die relevanten Amine in dem Konzentrationsbereich sicher bestimmt werden, die für eine ökologische Bewertung von Bauprodukten im Rahmen einer abZ von Bedeutung sind und
- die Verfahrenskenndaten des Gesamtverfahrens zu bestimmen und zu dokumentieren.

In nachfolgenden Schritten ist das Verfahren (Hydrolyse, Anreicherung und apparative Analytik)

- zu validieren und
- auf seine Präzision, Robustheit und Richtigkeit hin zu überprüfen.

3.1 Untersuchungsumfang Amine

Für die Amine 1-17 in Tabelle 1 wurde die Anreicherung sowie der instrumentelle quantitative Nachweis mittels UPLC-MS-MS untersucht. Bei den Isocyanaten 1, 2, 3, 4, 8 und 13 wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse bestimmt. Die Diisocyanate 1, 2, 3 und 6 sind häufige Komponenten in PUR-Formulierungen [Cha09].

Tabelle 1:
Liste der für das Projekt ausgewählten Isocyanate (1-8) und Amine (1-17).

Amin Nr.	Isocyanat / Diisocyanat	CAS-Nr.	C	M	R	Amin / Diamin	CAS-Nr.	C	M	R
1	Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (4,4'-MDI) #	101-68-8	2	2	-	Diphenylmethan-4,4'-diamin (4,4'-MDA)	101-77-9	1B	2	-
2	Toluol-2,4-diisocyanat (2,4-TDI) #	584-84-9	2	-	-	Toluol-2,4-diamin (2,4-TDA)	95-80-7	1B	2	2
3	Toluol-2,6-diisocyanat (2,6-TDI) #	91-08-7	2	2	-	Toluol-2,6-diamin (2,6-TDA)	823-40-5	-	2	-
4	Phenylisocyanat #	103-71-9	2	-	-	Anilin	62-53-3	2	2	2
5	Diphenylether-4,4'-diisocyanat	4128-73-8	-	-	-	4,4'-Oxydianilin	101-80-4	1B	1B	2
6	1,5-Napthalendiisocyanat	3173-72-6	-	-	-	1,5-Napthalendiamin	2243-62-1	2	-	-
7	3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatobiphenyl	91-97-4	-	2	2	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl*	119-93-7	1B	-	-
8	Cyclohexylisocyanat #	3173-53-3	-	-	-	Cyclohexylamin	108-91-8	-	-	2
9						4-Chloranilin	106-47-8	1B	-	-
10						3-Chlor-2-methylanilin	87-60-5	1B	-	-
11						2,4,5-Trimethylanilin	137-17-7	1B	-	-
12						N,N-Dimethylanilin	121-69-7	2	-	-
13	2,6-Dimethylphenyl-isocyanat #	2769-71-3				2,6-Dimethylanilin	87-62-7	2	-	-
14						4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin)	101-14-4	1B	-	-

15							4,4'-Diamino-diphenylsulfid	139-65-1	1B	-	-
16							4-Chlor-2-methylanilin	95-69-2	1B	2	-
17							2,4-Dimethylanilin	95-68-1	-	-	-

C = kanzerogen, M = mutagen, R = reproduktionstoxisch

Diese Isocyanate wurden für die Hydrolyseuntersuchung eingesetzt.

* Trivialname: o-Tolidin (leicht zu verwechseln mit o-Toluidin)

3.2 **Konduktometrische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Isocyanat-Hydrolyse**

Bei der Hydrolyse eines Isocyanats bei pH 7 entsteht ein Ionenpaar aus Ammonium-Ion und Hydrogencarbonat-Ion, so dass während der Hydrolyse die Leitfähigkeit der Lösung zunimmt.

Da die Leitfähigkeit des sich bei der Hydrolyse bildenden Ammoniumhydrogencarbonat-Ionenpaares gering ist (HCO_3^- $44,5 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$; NH_4^+ (als Vergleichsbeispiel) $73,6 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$), konnten keine Messungen unterhalb einer Anilinkonzentration von $4,3 \text{ mg/L}$ ausgewertet werden. Um geringere Konzentrationsbereiche zu erfassen, musste das Verfahren empfindlicher gestaltet werden. Dies ist möglich, wenn die basische Eigenschaft des Amins bzw. des Hydrogencarbonats, sowie die Flüchtigkeit des CO_2 im sauren Milieu genutzt werden. In einer verdünnten, starken Säure (z. B. Salzsäure) ist die Leitfähigkeit im Wesentlichen bestimmt durch den hohen Wert der molaren Leitfähigkeit des Protons (H^+): $349,8 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. Während der Hydrolyse des Isocyanats reagieren die Protonen mit den gebildeten Hydrogencarbonationen zu CO_2 und H_2O . Dieser Prozess führt zu einer wesentlich stärkeren Absenkung der Leitfähigkeit – beispielsweise bei pH 4 – im Vergleich zum Anstieg der Leitfähigkeit bei pH 7.

Eine verdünnte Salzsäure (HCl_{aq} ; Cl^- $76,8 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) mit einem pH-Wert von 4 entspricht einer Protonenkonzentration von $100 \mu\text{mol/L}$ und einer Leitfähigkeit von $42,8 \mu\text{S/cm}$.

Die Hydrolyse von $32,2 \mu\text{mol/L}$ Phenylisocyanat senkt bei pH 4 die Leitfähigkeit um $8,3 \mu\text{S/cm}$ bzw. $258 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ab. Im Vergleich mit der Erhöhung der Leitfähigkeit um $1,2 \mu\text{S/cm}$ bzw. $26 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ bei der Hydrolyse von $46,2 \mu\text{mol/L}$ Phenylisocyanat bei pH 7 bedeutet dies eine Empfindlichkeitssteigerung um den Faktor 10. Die geringste eingesetzte und auswertbare Konzentration war $1,6 \mu\text{mol/L}$ (4,4'-MDI; entspricht $400 \mu\text{g/L}$; MDI enthält zwei Isocyanat-Gruppen). $1,6 \mu\text{mol/L}$ ergaben eine Absenkung der Leitfähigkeit um $0,5 \mu\text{S/cm}$. Die Auflösung des Messgerätes beträgt $0,1 \mu\text{S/cm}$.

3.3 **Instrumentelle Analytik**

3.3.1 **Flüssigchromatografie**

Als stationäre Phase wurde eine Pentafluorphenyl-Phase und als Laufmittel ein Acetonitril / Wasser-Gradient (Bild 1) mit $0,02 \text{ Vol.-%}$ Ameisensäure eingesetzt.

Gerät:	Acquity UPLC I-Class System von Waters
Fluss:	$0,4 \text{ mL/min}$
Säule:	Discovery® HS F5-3 ($15 \text{ cm} \times 2,1 \text{ mm}$, $3 \mu\text{m}$)
Laufmittel:	Acetonitril / Wasser-Gradient (Bild 1) jeweils mit $0,02 \text{ Vol.-%}$ Ameisensäure

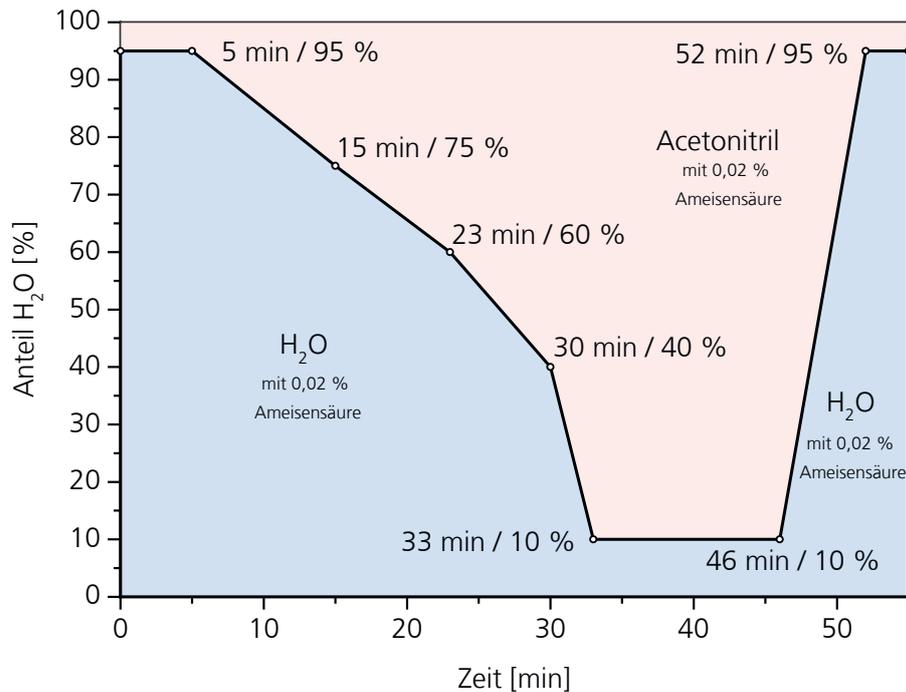


Bild 1:
Acetonitril / Wasser-Gradient. Beide Komponenten enthalten 0,02 Vol.-% Ameisensäure.

3.3.2 Tandemmassenspektrometrie

Gerät: Xevo® TQ-S von Waters
Quelle: Zspray™
Ionisierung: ESI⁺

3.4 Elution mittels inversem Säulenversuch

3.4.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Der inverse Säulenversuch wird eingesetzt zur Bestimmung der Auswaschung von Stoffen (z. B. Schwermetalle oder Acrylsäure) aus Festkörpern (z. B. Polyacrylat-Dichtmassen) in ein flüssiges Elutionsmittel (z. B. Leitungswasser) [Wag11].

Die Apparatur für den inversen Säulenversuch (real in Bild 2 und schematisch in Bild 3) besteht aus

- einem 100 L Vorratsgefäß aus Polyethylen (ARICON GmbH; Standard-Dosierbehälter FD-E 100 natur-transparent),
- einer Peristaltikpumpe (Medorex; Schlauchpumpe TBE/200 62-1-6-4,8x1,6; Regelbereich ca.: 8 – 200 U/min; für Dauerbetrieb geeignet) mit Neoprenschlauch (AD 8 mm; ID 4,8 mm),
- zwei Dreiwegehähnen aus PTFE (BOLA® 3 Wege-Kegel-Hähne, PTFE),
- Teflon- und Silikonschläuchen (Silikon nur an den Verbindungen)

- einer Elutionssäule, bestehend aus einem Acrylglaszylinder (Höhe: 492 mm, ID: 290 mm, Füllvolumen: 32,5 L) mit Injektionseinlass (in 202 mm Höhe, entspricht 41 % der Gesamthöhe), sowie Polypropylenendeckel und -boden.



Bild 2:
Elution des injizierten PUR-Harzes in inverser Säule. Füllung: Frechener Feinsand, 0 – 1 mm. Injiziertes Harzvolumen: 400 mL.

Das Füllvolumen der Elutionssäule beträgt 32,5 L. Neben 52 kg Quarzsand, das entspricht 20 L Sand (Dichte: 2,6 kg/L), enthält die beladene Säule demnach 12,5 L Wasser. Das Gemisch hat eine Dichte von 1,98 kg/L.

Von den 12,5 L Wasser sind etwa 59 % bzw. 7,4 L oberhalb des Injektionseinlasses. Nach der Injektion des Harzes ($0,4 \text{ L} \times \frac{1}{2}$) verbleiben etwa 7,2 L Wasser oberhalb des Injektionseinlasses. Bei 4 L/h entspricht dieses Volumen einer Zeitdauer von 1,8 h bzw. 1 h 48 min. In der ersten Stunde wurden 4 Fraktionen mit einem Volumen von 1 L pro Fraktion gesammelt, anschließend 500 mL pro Fraktion.

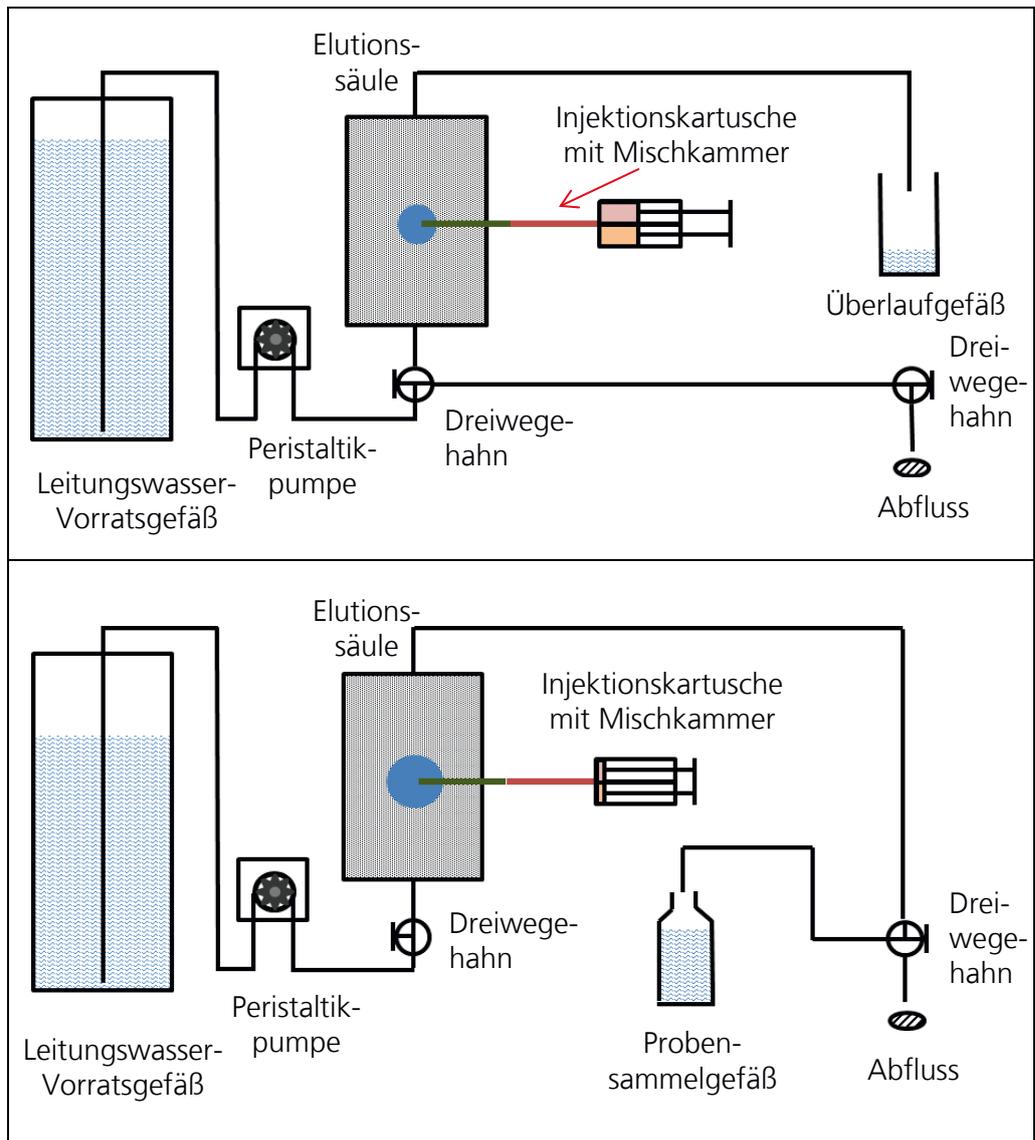


Bild 3:
 Inverser Säulenversuch. Oben: Injektion des PUR-Harzes. Unten: Umspülung des Probekörpers mit Leitungswasser und Auffangen des Eluats. Fluss: 4 L/h; Probenvolumen: 500 mL bzw. 1 L (entspricht 7,5 min bzw. 15 min). (Detaillierte Durchführung siehe Anhang A.1.1 ab Seite 45).

Eine 500 mL-Elutionsfraktion entspricht zeitlich 7,5 min und räumlich dem Wasservolumen in einer (gepackten) Säulenschicht mit 2,0 cm Höhe (Wassergehalt: 38,5 Vol.-%).

3.4.2 Untersuchungsumfang Polyurethanharze

Es wurden zwei verschiedene PUR-Harzsysteme untersucht:

- Harz A ist ein niedrigviskoses Duromerharz auf Polyurethanbasis mit kurzer Reaktionszeit und hoher Druck- und Biegezugfestigkeit. Neben 4,4'-MDA als Hauptbestandteil enthält es Polyetherpolyol auf Aminbasis und lineares Polyetherpolyol. Das Injektionsharz schäumt in Kontakt mit Wasser begrenzt auf.
- Harz B ist ein niedrigviskoses Elastomerharz auf Polyurethanbasis mit hoher Reaktivität und Elastizität. In der Produktinformation wird es als wasserdichtes, elastisch abdichtendes Injektionsharz beschrieben.

In Bild 4 sind die verwendeten Mischkammern zu sehen. Die lange Mischkammer wurde sowohl für Harz A als auch für Harz B eingesetzt. Die kurze Mischkammer (in der Mitte in Bild 4) fand nur bei Harz A Anwendung.



Bild 4:

Eingesetzte Mischkammern. Von oben nach unten: 1) Harz B mit langer Mischkammer, 2) Harz A mit kurzer Mischkammer, 3) Harz A mit langer Mischkammer.

4 Ergebnisse

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Isocyanathydrolyse, die analytischspezifischen LC-MS-Parameter mit den zugehörigen Nachweisgrenzen (ab S. 22), sowie Ergebnisse zu den Matrixeffekten (ab S. 28), zur Aufreinigungsmethode (ab S. 34) und zu den Harz-Elutionsversuchen (ab S. 35) aufgeführt.

4.1 Isocyanathydrolyse

Die im PUR-Harz enthaltenen Isocyanate hydrolysieren in Wasser. Um die Reaktion zeitlich aufgelöst zu erfassen wurde die Konduktometrie eingesetzt. Bei der Hydrolyse eines Isocyanats bei pH 7 entsteht ein Ionenpaar aus Ammonium-Ion und Hydrogencarbonat-Ion, so dass während der Hydrolyse die Leitfähigkeit der Lösung zunimmt. Bild 5 zeigt die Zunahme der Leitfähigkeit bei Zugabe von Phenylisocyanat in Reinstwasser.

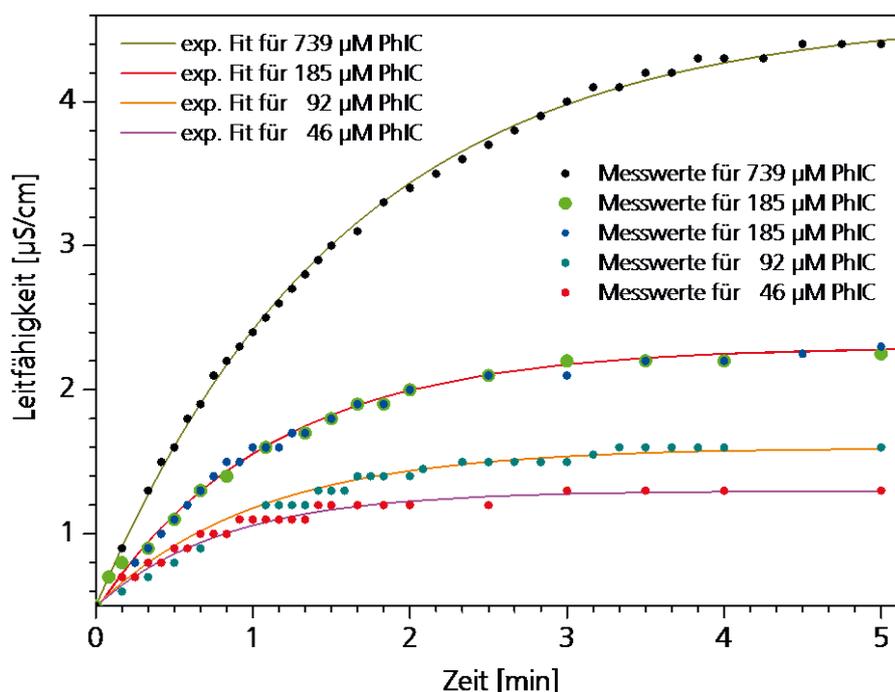


Bild 5:
Zunahme der Leitfähigkeit während der Hydrolyse von Phenylisocyanat (PhIC) bei pH 7 für Konzentrationen von 46 µmol/L bis 739 µmol/L.

In Bild 6 ist dargestellt, wie die Konzentration an Anilin zunimmt, wenn in regelmäßigen zeitlichen Abständen Phenylisocyanat zudosiert wird (10 x 0,462 µmol/L Isocyanat, das entspricht 10 x 43,0 µg/L Amin). Die mittels UPLC-MS-MS gemessene Konzentration stimmt gut mit der berechneten Konzentration überein, die sich aus der Zudosierung ergibt. Die Zeit zwischen Zudosierung und Probenahme betrug jeweils 5 min. Zwischen der Probenahme und der nächsten Zudosierung lag 1 min (zur Verarbeitung der Probe und Vorbereitung der Zudosierung).

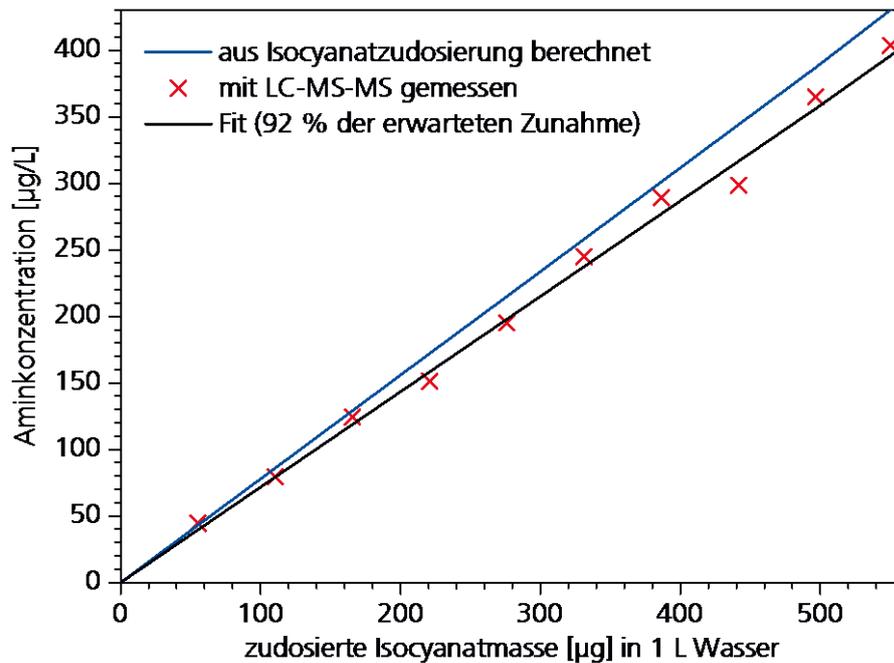


Bild 6:
Phenylisocyanat-Hydrolyse, Addition: 10 x 0,462 µmol/L Isocyanat, das entspricht 10 x 43,0 µg/L Amin.

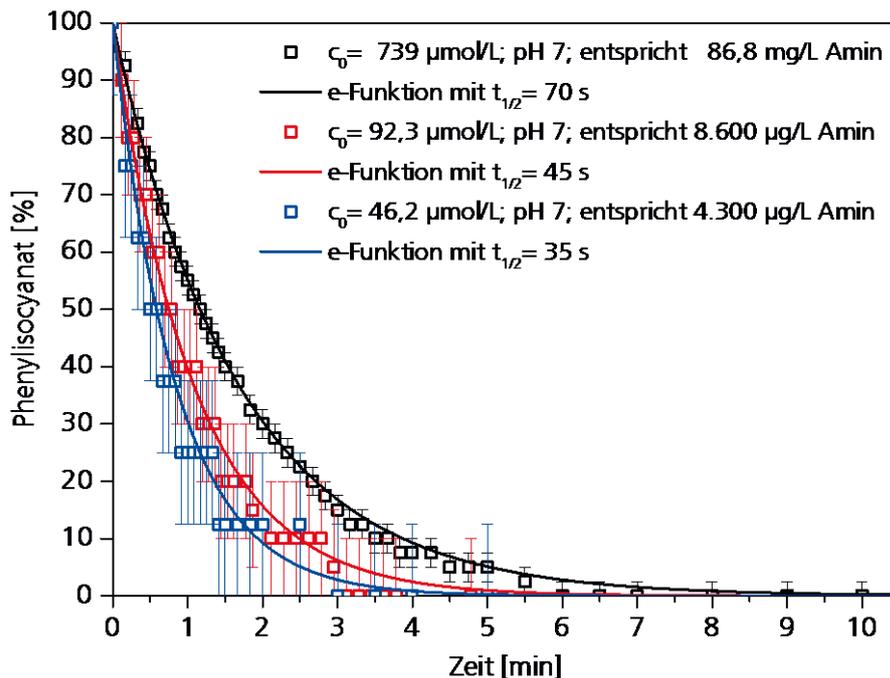


Bild 7:
Hydrolysegeschwindigkeit von Phenylisocyanat bei pH 7. Die Halbwertszeit ist abhängig von der Ausgangskonzentration und beträgt bei 86,8 mg/L 70 s, bei 8,6 mg/L 45 s und bei 4,3 mg/L 35 s. Somit erfolgt bei pH 7 die Bildung des Amins bei geringeren Konzentrationen schneller.

In Bild 7 ist die Hydrolysegeschwindigkeit von Phenylisocyanat bei pH 7 gezeigt: die Halbwertszeit beträgt 70 s bei einer Ausgangskonzentration von 86,8 mg/L, 45 s bei 8,6 mg/L und 35 s bei 4,3 mg/L. Somit ist bei pH 7 und dem gewählten Konzentrationsbereich die Bildung des Amins von der Ausgangskonzentration abhängig und erfolgt bei geringeren Konzentrationen schneller.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens konnte gesteigert werden, indem bei pH 4 die Abnahme der Leitfähigkeit aufgrund der Neutralisation einer verdünnten Salzsäurelösung (100 $\mu\text{mol/L}$ HCl) gemessen wurde (ab Bild 8). Das Isocyanat reagiert bei der Hydrolyse entweder mit Wasser oder mit Hydroxidionen. Die Hydroxidionenkonzentration beträgt bei pH 7 0,1 $\mu\text{mol/L}$ und bei pH 4 0,0001 $\mu\text{mol/L}$, sie ist in beiden Fällen wesentlich kleiner als die H_2O -Konzentration (55,6 mol/L). Die pH-Wert-Absenkung hat daher keinen (bzw. keinen großen) Einfluss auf die Hydrolyserate (siehe Bild 13 bzw. Bild 7 und Bild 8).

In Bild 8 ist die exponentielle Abnahme der Phenylisocyanat-Menge in einer verdünnten Salzsäurelösung mit pH 4 dargestellt. Es handelt sich um eine Reaktion erster Ordnung. Unterhalb von 3,83 mg/L ist die Halbwertszeit der Phenylisocyanathydrolyse unabhängig von der Ausgangskonzentration und verbleibt bei 18 s. Die Hydrolyse erfolgt somit im Vergleich zur Dauer der Elutionsversuche und zur Dauer der instrumentellen Analytik extrem schnell.

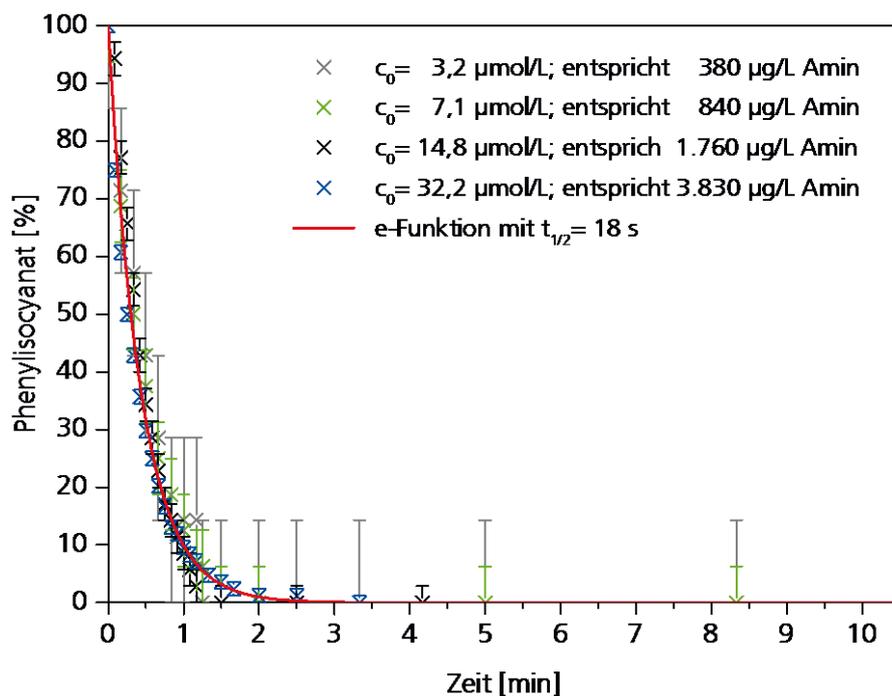


Bild 8: Hydrolysegeschwindigkeit von Phenylisocyanat bei pH 4. Die Halbwertszeit beträgt unabhängig von der Ausgangskonzentration 18 s.

In Bild 9 bis Bild 13 ist die Hydrolyse von 5 weiteren Isocyanaten gezeigt. Die Hydrolyse erfolgt auch bei diesen Isocyanaten nach einer Kinetik 1. Ordnung, d. h., die Konzentration nimmt unabhängig von der Ausgangskonzentration exponentiell ab. Die Hydrolysegeschwindigkeit nimmt in der Reihe

Phenylisocyanat > 2,4 TDI > 2,6 TDI = 2,6-Dimethylphenylisocyanat
> 4,4'-MDI > Cyclohexylisocyanat

ab. Die Halbwertszeit von 2,4 TDI beträgt 50 s, von 2,6 TDI und 2,6-Dimethylphenylisocyanat jeweils 90 s und von 4,4'-MDI 15 min. Cyclohexylisocyanat hydrolysiert am langsamsten, die Halbwertszeit beträgt 60 min.

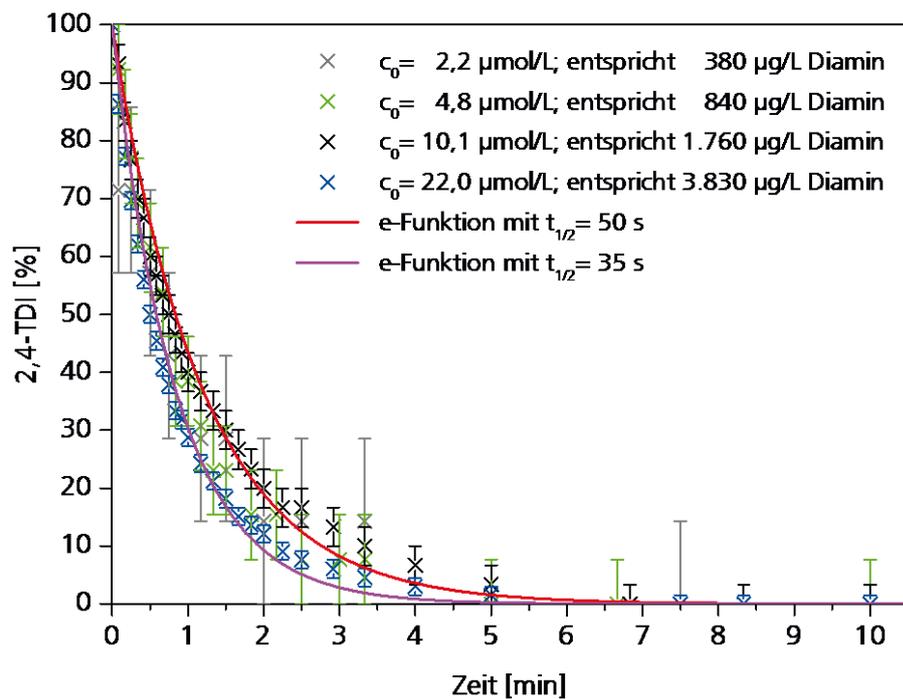


Bild 9:
Hydrolysegeschwindigkeit von 2,4-TDI bei pH 4. Die Halbwertszeit beträgt bei Konzentrationen unter 2.000 µg/L 50 s.

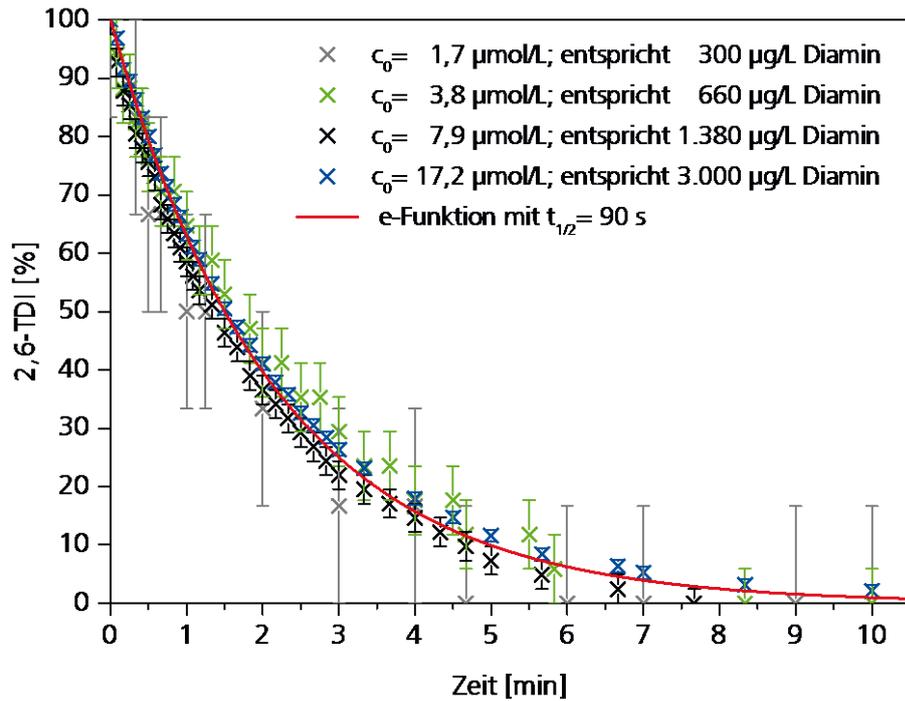


Bild 10:
Hydrolysegeschwindigkeit von 2,6-TDI bei pH 4. Die Halbwertszeit beträgt unabhängig von der Ausgangskonzentration 90 s.

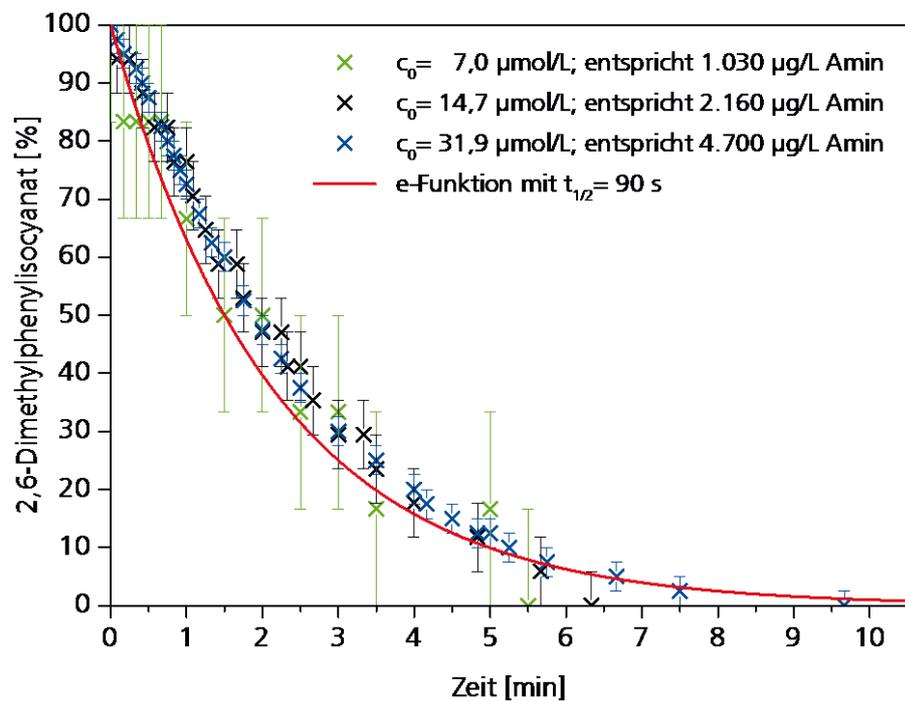


Bild 11:
Hydrolysegeschwindigkeit von 2,6-Dimethylphenylisocyanat bei pH 4. Die Halbwertszeit beträgt unabhängig von der Ausgangskonzentration 90 s.

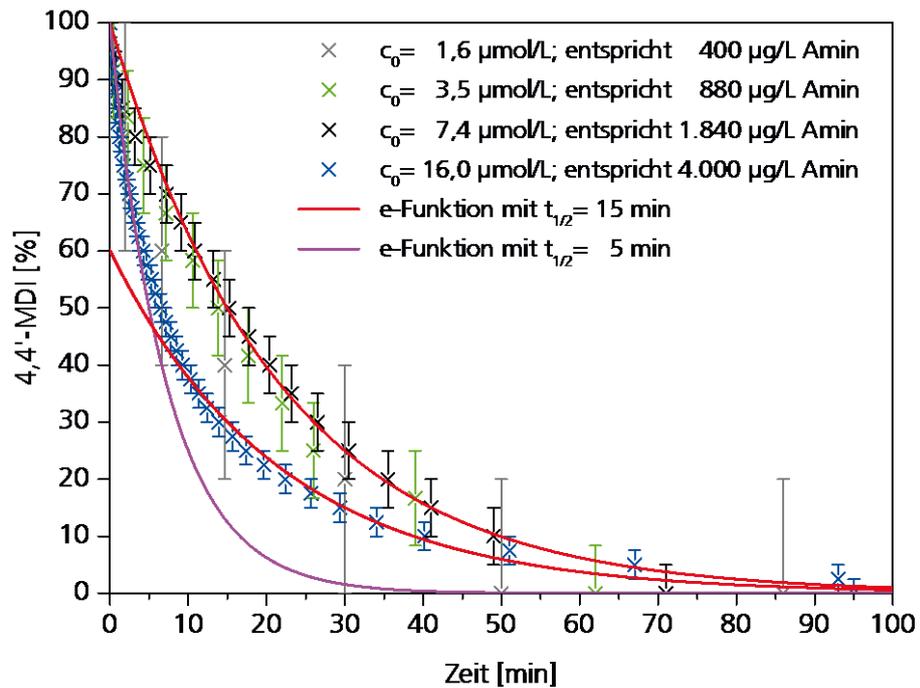


Bild 12:
Hydrolysegeschwindigkeit von 4,4'-MDI bei pH 4. Die Halbwertszeit beträgt bei Konz. unter 2.000 $\mu\text{g/L}$ 15 min.

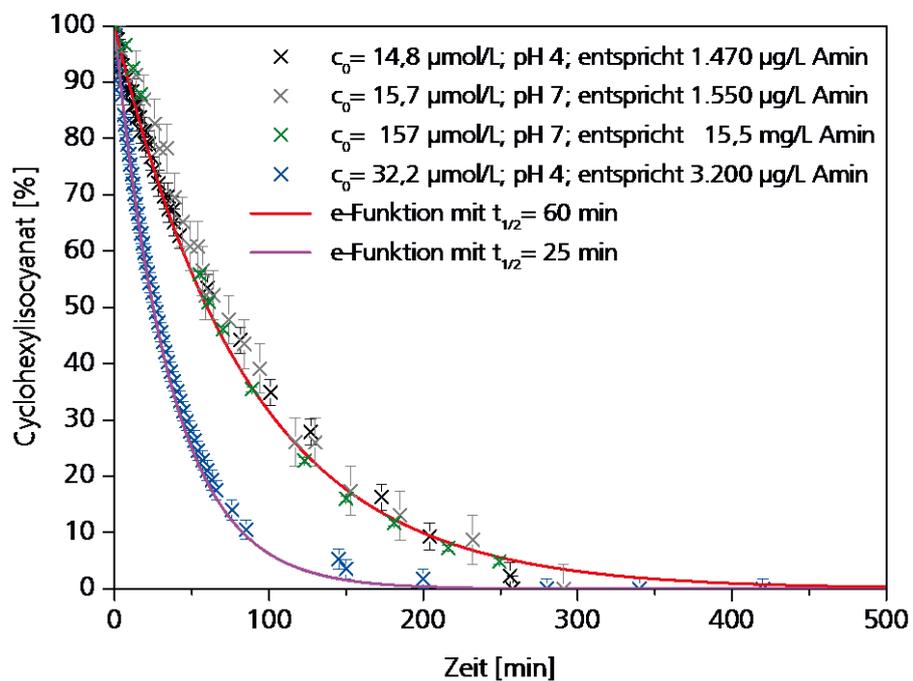


Bild 13:
Hydrolysegeschwindigkeit von Cyclohexylisocyanat bei pH 4 und pH 7. Die Halbwertszeit beträgt bei Konzentrationen unter 1.600 $\mu\text{g/L}$ 60 min. Bei einer Konzentration von etwa 15 $\mu\text{mol/L}$ ist die Halbwertszeit bei pH 4 und 7 gleich.

Da die Elutionslösung knapp 2 h benötigt, um vom Probekörper in der Elutions-säule in das Probensammelgefäß zu gelangen, und zudem die angesäuerte Elu-tionslösung bis zur Injektion in die Chromatografiesäule mehrere Stunden bei pH 2 verweilt, kann davon ausgegangen werden, dass alle aromatischen Iso-cyanate bis zur Chromatografie (zu über 99 %) hydrolysiert sind und als Amine vorliegen.

4.2 Instrumentelle Analytik

4.2.1 Flüssigchromatografie

In Tabelle 2 sind die Laufzeiten der 17 untersuchten Amine aufgeführt.

Tabelle 2:

Laufzeiten der 17 untersuchten Amine auf einer Discovery® HS F5-3 Säule (15 cm x 2,1 mm, 3 µm) mit einem Acetonitril / Wasser-Gradienten (Bild 1 auf Seite 12), jeweils mit 0,02 Vol.-% Ameisensäure.

Amin Nr.	Amin	CAS-Nr.	Laufzeit [min]
3	Toluol-2,6-diamin (2,6-TDA)	823-40-5	4,4
4	Anilin	62-53-3	6,3
2	Toluol-2,4-diamin (2,4-TDA)	95-80-7	6,9
6	1,5-Naphthalendiamin	2243-62-1	7,7
8	Cyclohexylamin	108-91-8	10,0
12	N,N-Dimethylanilin	121-69-7	12,8
9	4-Chloranilin	106-47-8	14,9
13	2,6-Dimethylanilin	87-62-7	15,6
17	2,4-Dimethylanilin	95-68-1	17,1
16	4-Chlor-2-methylanilin	95-69-2	19,4
10	3-Chlor-2-methylanilin	87-60-5	19,4
11	2,4,5-Trimethylanilin	137-17-7	21,9
5	4,4'-Oxydianilin	101-80-4	23,5
7	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl (o-Tolidin)	119-93-7	23,9
15	4,4'-Diaminodiphenylsulfid	139-65-1	24,1
14	4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin)	101-14-4	25,7
1	Diphenylmethan-4,4'-diamin (4,4'-MDA)	101-77-9	49,0

4.2.2 Tandemmassenspektrometrie

In Tabelle 3 sind die für die Tandemmassenspektrometrie verwendeten Massenübergänge sowie die abgespaltenen Moleküle bzw. Radikale aufgelistet. Die chlorhaltigen Amine spalten ein Chlorradikal oder HCl ab und haben daher sehr charakteristische Massenübergänge und ein geringes Grundrauschen. Auch die Abspaltung von Ammoniak (NH_3) oder Anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) ist sehr selektiv. Das stärkste Grundrauschen und die häufigsten Interferenzen treten bei Methylradikal-Abspaltungen auf (Amine Nr. 12 und 11).

Tabelle 3:
Massenübergänge der 17 untersuchten Amine.

Amin Nr.	Amin	M 1	Abgangsgruppe	M 2	Abgangsgruppe(n)	M 3
4	Anilin	94	- NH_3	77	- NH_3 - C_2H_2	51
8	Cyclohexylamin	100	- NH_3	83	- NH_3 - C_2H_4	55
13	2,6-Dimethylanilin	122	- NH_3	105	- CH_3	107
17	2,4-Dimethylanilin	122	- NH_3	105	- CH_3	107
12	N,N-Dimethylanilin	122	- CH_3	107		
3	Toluol-2,6-diamin (2,6-TDA)	123	- NH_3	106	- CH_3	108
2	Toluol-2,4-diamin (2,4-TDA)	123	- NH_3	106	- CH_3	108
9	4-Chloranilin	128	- Cl	93	- NH_3	111
11	2,4,5-Trimethylanilin	136	- CH_3	121	- $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	77
16	4-Chlor-2-methylanilin	142	- Cl	107	- HCl	106
10	3-Chlor-2-methylanilin	142	- Cl	107	- HCl	106
6	1,5-Naphthalendiamin	159	- NH_3	142	- NH_3 - HCN	115
1	Diphenylmethan-4,4'-diamin (4,4'-MDA)	199	- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	106	- NH_3	182
5	4,4'-Oxydianilin	201	- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	108	- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ - CO	80
7	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl (o-Tolidin)	213	- CH_4	197	- CH_4 - CH_4	181
15	4,4'-Diamino-diphenylsulfid	217	- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	124	- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ - CS	80
14	4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin)	267	- HCl	231	- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	140

M 1 = Molekülmasse + H^+

M 2 = für Quantifizierung

M 3 = für Qualifizierung

Literatur: [Hai14] [Sch11] [Joh10] [Gar10] [Sah09] [Azn09] [Mor05] [Sut05]

4.2.3 Kalibrierung und Nachweisgrenzen

Darstellungen einiger im Rahmen dieses Forschungsprojekts eingesetzten Kalibriergeraden befinden sich im Anhang A.1.4 ab Seite 69 (Bild 72 bis Bild 82). Exemplarisch ist in Bild 14 die Kalibriergerade für 4,4'-MDA und 1 µL Injektionsvolumen gezeigt.

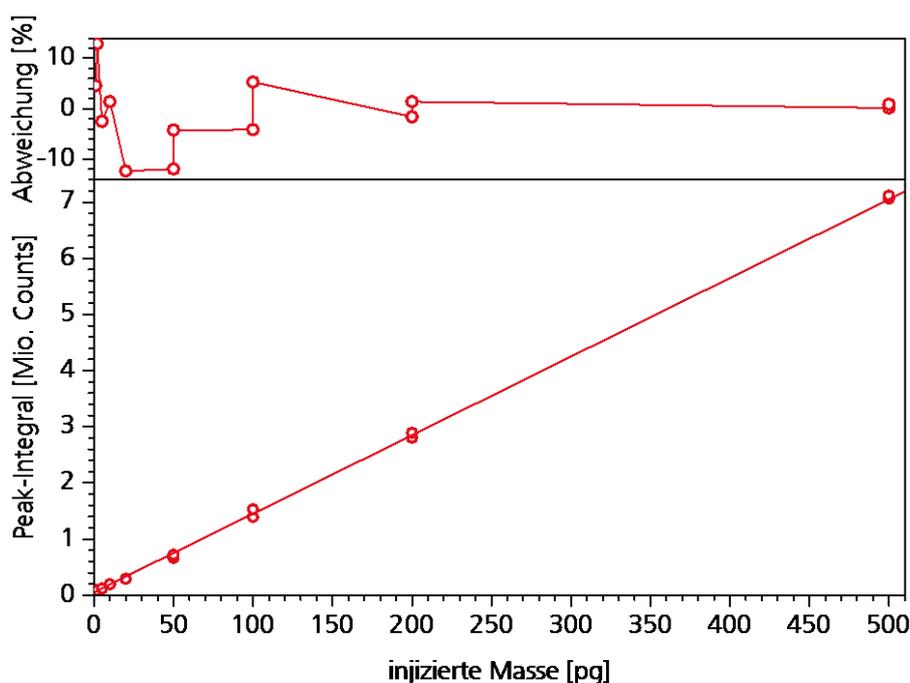


Bild 14:
Kalibriergerade für 4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA). Gemessene Konzentrationen: 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 und 500 µg/L. Unten: 4,4'-MDA-Kalibriergerade bei einer Injektion von 1 µL: $y = 14.000 x + 52.000$. Oben: Abweichung der Messpunkte von der Kalibriergeraden in Prozent.

Die Steigung m (in [counts/(µg/L)]) der Kalibriergeraden wird erhalten durch Multiplikation der Geräteempfindlichkeit m' (in [counts/pg]) mit dem Injektionsvolumen $V_{\text{Injektion}}$ (in [µL]):

$$m = m' \times V_{\text{Injektion}}$$

Für einige der im Rahmen dieses Forschungsprojekts verwendeten Kalibriergeraden sind die Steigungen m' in Tabelle 4 zusammengefasst.

Die Steigung m der Kalibriergeraden in [counts/(µg/L)] ist ein Maß für Verfahrensempfindlichkeit. Neben einer hohen Steigung m ist aber auch ein geringes Grundrauschen Voraussetzung für ein nachweisstarkes Messverfahren (vergleiche hierzu die Angaben in Ziffer 4.2.2 auf Seite 23).

Tabelle 4:
Steigung m' [counts/pg] der Kalibriergeraden der untersuchten Amine in verdünnter Phosphorsäure bei pH2.

Amin Nr.	Amin	m'				
		100 μ L		10 μ L	1 μ L	
		Kalib. [#]	St.-Ad. ^{&}	Kalib. [#]	Kalib. [#]	St.-Ad. ^{&}
15	4,4'-Diamino-diphenylsulfid	20.800	--	--	18.500	16.100
11	2,4,5-Trimethylanilin	19.500	21.900	26.700	16.800	20.500
12	N,N-Dimethylanilin	16.800	8.700	10.100	11.300	8.280
1	4,4'-MDA	12.800	--	--	14.000	--
9	4-Chloranilin	13.100	13.300	14.000	9.260	11.100
17	2,4-Dimethylanilin	10.500	10.000	15.400	6.830	14.300
10 +16	3- und 4-Chlor-2-methylanilin	6.900*			4.550*	2.960*
10	3-Chlor-2-methylanilin		6.600	7.990		
5	4,4'-Oxydianilin	6.140	2.500	6.390	5.490	4.540
13	2,6-Dimethylanilin	5.300	7.030	7.130	3.900	4.060
14	4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin)	5.200	5.600	6.030	4.560	4.370
6	1,5-Naphtalendiamin	--	2.430	(3.600)	2.720	3.310
4	Anilin	2.900	--	3.010	2.010	2.510
2	2,4-TDA	--	--	2.250	1.590	1.630
3	2,6-TDA	--	--	2.620	1.590	1.720
7	o-Tolidin	1.600	900	1.080	1.240	1.340
8	Cyclohexylamin	--	292	390	275	234

[#] Kalib. = Kalibration (1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 und 500 pg injiziert)

[&] St.-Ad. = Standardaddition (100, 200, 300 und 400 pg injiziert)

* Peak-Integral enthält beide Isomere. Zur besseren Vergleichbarkeit der Steigung m' wurden die Peakflächen halbiert.

Die Nachweisstärke des Messverfahrens kann durch injizieren eines größeren Probenvolumens, beispielsweise 100 μ L statt 1 μ L, gesteigert werden. Bei 11 der 17 Amine steigt bei der Injektion des 100-fachen Volumens die Nachweisstärke um mehr als den Faktor 100.

Nicht bei allen Aminen führt die Steigerung des Injektionsvolumens oder eine hohe Geradensteigung zu einer verbesserten Nachweisgrenze. Beispielsweise wird die Basislinie bei 2,4,5-Trimethylanilin und N,N-Dimethylanilin unruhiger (Grund: unselektive Methylradikalabspaltung; Vgl. Ziffer 4.2.2). Bei Cyclohexylamin und 1,5-Naphtalendiamin wird die Reproduzierbarkeit schlechter. Bei beiden Aminen konnten nicht immer verwertbare Kalibriergeraden erhalten werden. Die generell schlechte Reproduzierbarkeit bei 1,5-Naphtalendiamin ist literaturbekannt [Mor05]. Bei 2 Aminen (2,4-TDA und 2,6-TDA) konnten bei Injektion von 100 μ L aufgrund von Störpeaks die Basislinien nicht eindeutig erkannt und zugeordnet werden. Bei 4,4'-MDA führte die Injektion von 100 μ L

teilweise zu einer Verschiebung der Retentionszeit, so dass nicht alle Messungen ausgewertet werden konnten.

Aus der Kombination aus der Geradensteigung m und den Einflüssen des Grundrauschens sowie der Form der Basislinie ergibt sich die Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens. Bei Verwendung von verdünnter Phosphorsäure (1.000 μL 85 %ige Phosphorsäure in 500 mL Reinstwasser; pH 2) können die Nachweisgrenzen aus Tabelle 5 verwendet werden. Bei Eluatproben können Matrixkomponenten zu einer negativen Beeinflussung der Basislinie oder zu einer Signalsuppression (z. B. aufgrund schlechterer Ionisierung) und damit zu einer Reduktion der Empfindlichkeit des Verfahrens führen.

Tabelle 5:
Nachweisgrenzen der 17 untersuchten Amine. (Konzentration, bei der das Signal-Rauschverhältnis größer 3 ist.)

Amin Nr.	Amin	CAS-Nr.	NWG 1 μL [$\mu\text{g/L}$]	NWG 10 μL [$\mu\text{g/L}$]	NWG 100 μL [$\mu\text{g/L}$]
9	4-Chloranilin	106-47-8	0,2	0,02	0,002
14	4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin)	101-14-4	0,5	0,02	0,005
10	3-Chlor-2-methylanilin	87-60-5	0,2	0,02	0,005
16	4-Chlor-2-methylanilin	95-69-2	0,2	0,02	0,005
15	4,4'-Diamino-diphenylsulfid	139-65-1	1	-	0,01
17	2,4-Dimethylanilin	95-68-1	1	0,05	0,01
5	4,4'-Oxydianilin	101-80-4	1	0,1	0,02
13	2,6-Dimethylanilin	87-62-7	1	0,1	0,02
4	Anilin	62-53-3	2	0,2	0,02
1	Diphenylmethan-4,4'-diamin (4,4'-MDA)	101-77-9	5	-	(0,05)*
8	Cyclohexylamin	108-91-8	(10)*	(0,02)*	(0,1)*
3	Toluol-2,6-diamin (2,6-TDA)	823-40-5	1	0,1	> 10
2	Toluol-2,4-diamin (2,4-TDA)	95-80-7	1	0,1	> 10
11	2,4,5-Trimethylanilin	137-17-7	5	0,5	0,05
7	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl, o-Tolidin	119-93-7	10	1	0,05
12	N,N-Dimethylanilin	121-69-7	2	0,2	0,05
6	1,5-Naphtalendiamin	2243-62-1	(10)*	(5)*	(1)*

* Die Werte in Klammern bedeuten, dass die angegebene Nachweisgrenze aufgrund schlechter Reproduzierbarkeit nicht bei jeder Messreihe erreicht wurde.

- Keine Werte vorhanden.

Bei folgenden Aminen konnte damit ohne vorherige Aufkonzentrierung (z. B. mittels SPE) eine Bestimmungsgrenze ($S/N > 9$) unter $0,1 \mu\text{g/L}$ erreicht werden:

- 4-Chloranillin [106-47-8]
- 3-Chlor-2-methylanilin [87-60-5]
- 4-Chlor-2-methylanilin [95-69-2]
- 4,4'-Methylen-bis-2-chloranilin [101-14-4]
- 4,4'-Diaminodiphenylsulfid [139-65-1]
- 4,4-Oxydianilin [101-80-4]
- 2,4-Dimethylanilin [95-68-1]
- 2,6-Dimethylanilin [87-62-7]
- Anilin [62-53-3]

Bei folgenden Aminen konnte ohne Aufkonzentrierung eine Nachweisgrenze im Bereich von $0,1 \mu\text{g/L}$ erreicht werden bzw. zwar eine tiefere Nachweisgrenze, aber mit mangelnder Robustheit des Verfahrens:

- 4,4'-Diaminodiphenylmethan (4,4'-MDA) [101-77-9]
- 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7]
- o-Tolidin [119-93-7]
- N,N-Dimethylanilin [121-69-7]
- Cyclohexylamin [108-91-8] (bei $10 \mu\text{L}$ Injektionsvolumen)
- 2,4-Toluoldiamin (2,4-TDA) [95-80-7] (bei $10 \mu\text{L}$ Injektionsvolumen)
- 2,6-Toluoldiamin (2,6-TDA) [823-40-5] (bei $10 \mu\text{L}$ Injektionsvolumen)

Ein aromatisches Amin ist zum aktuellen Stand noch nicht mit ausreichender Empfindlichkeit und Robustheit nachzuweisen:

- 1,5-Naphthalendiamin [2243-62-1] (Vgl. [Mor05])

Um ein robustes Gesamtverfahren zu erhalten sind weitere Untersuchungen und Optimierungen der instrumentellen Analytik sowie des Vorreinigungs- und Anreicherungsverfahrens notwendig.

4.2.4 Matrixeffekte

Die im Zeitraum von 1,6 – 2,3 h (Mischung A_{K1}, B1, A_{L1}) und von 2,3 – 3,0 h (Mischung A_{K2}, B2, A_{L2}) gesammelten Elutionslösungen wurden vereinigt und mittels Standardadditionsversuchen auf Suppressionseffekte bezüglich der Ionisierung bzw. der Massenspektrometrie untersucht. Es stellte sich heraus, dass insbesondere bei der Injektion von 100 µL Probenvolumen das Messsignal zahlreicher Amine (z. B. 4-Chloranilin, Bild 16 und 2,4,5-Trimethylanilin, Bild 17) aufgrund von Matrixeffekten teilweise auf wenige Prozent absinkt. Ursache sind vermutlich Polyole (Polyetherpolyol auf Aminbasis und lineare Polyetherpolyole mit unterschiedlichen Kettenlängen an Ethylen- und Propylenglykol-Einheiten), die zusammen mit den Aminen aus dem PUR-Harz ausgewaschen werden. Auch bei 1 µL Injektionsvolumen treten noch bei einzelnen Aminen (z. B. 2,4,5-Trimethylanilin, Bild 17 und Anilin, Bild 42 im Anhang A.1.3) schwache Suppressionseffekte auf.

Bei 4-Chloranilin und 2,4,5-Trimethylanilin ist der Matrixeffekt sehr stark ausgeprägt. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Standardaddition von 1 bis 4 µg/L Aminmischung zu den Elutions-Mischfraktionen A_{K1}, A_{K2}, B1, B2, A_{L1} und A_{L2} zusammengestellt. Das Messsignal bei 2,4,5-Trimethylanilin wird beispielsweise durch die Matrix der Mischfraktion A_{L2} um den Faktor 66 reduziert.

In Bild 15 bis Bild 18, sowie in Bild 21 ist beispielhaft die Signalsuppression durch Matrixeffekte bei 4-Chloranilin, 2,4,5-Trimethylanilin und 4,4'-Oxydianilin gezeigt. 4-Chloranilin zeigt bei Injektion von 1 µL Mischfraktion keine Signalsuppression, bei Injektion von 100 µL hingegen eine Signalsuppression von bis zu 98 %. Bei 2,4,5-Trimethylanilin ist bereits bei 1 µL eine deutliche Signalsuppression zu erkennen (bis zu 38 %). Bei 100 µL Injektionsvolumen wird das Messsignal bei A_{K2} vollständig unterdrückt und A_{L2} zeigt eine Suppression von 98,5 %.

Tabelle 6:
Standardaddition in den 6 Elutionsmischfraktionen. Jeweils oben: Verhältnis der Steigung der Ausgleichsgeraden zur Steigung der Kalibriergeraden in Prozent für 4-Chloranilin und 2,4,5-Trimethylanilin. Jeweils unten: Korrekturfaktoren zur Abschätzung der tatsächlichen Konzentration in den Elutionsfraktionen.

Amin Nr.	Amin	Injektionsvolumen	A _{K1}	A _{K2}	A _{L1}	A _{L2}	B1	B2
9	4-Chloranilin	100 µL	2,0 %	2,8 %	3,6 %	4,4 %	87 %	76 %
			49	35	28	23	1,1	1,3
11	2,4,5-Trimethylanilin	100 µL	2,0 %	0,0 %	1,7 %	1,5 %	18,5 %	31,1 %
			51	-	60	66	5,4	3,2
		1 µL	62 %	67 %	73 %	72 %	96 %	94 %
			1,6	1,5	1,4	1,4	1,0	1,1

- nicht auswertbar, da keine Peaks vorhanden.

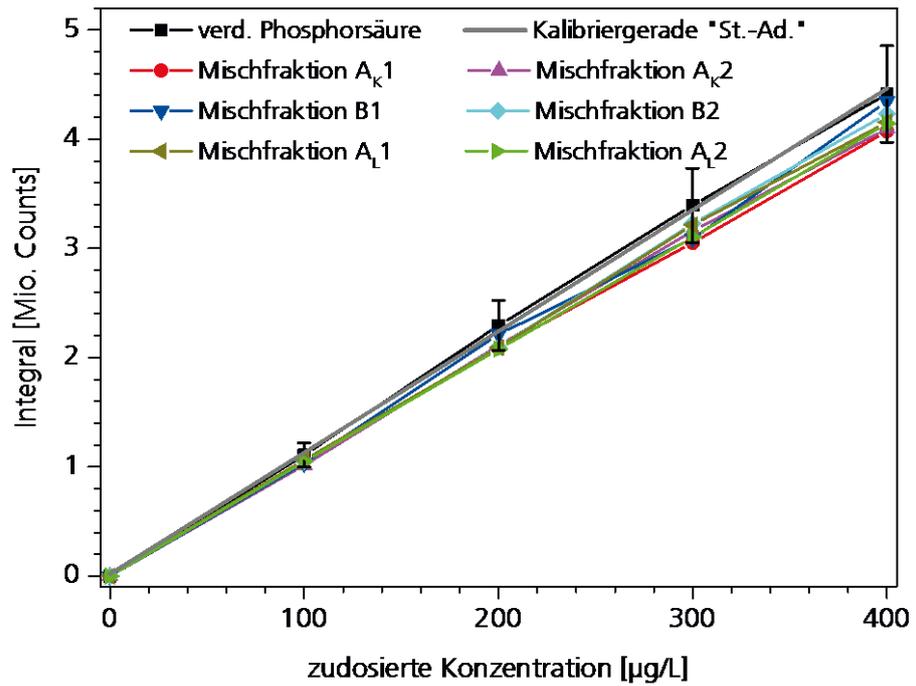


Bild 15:
Standardaddition von 4 x 100 µg/L 4-Chloranillin[106-47-8] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.

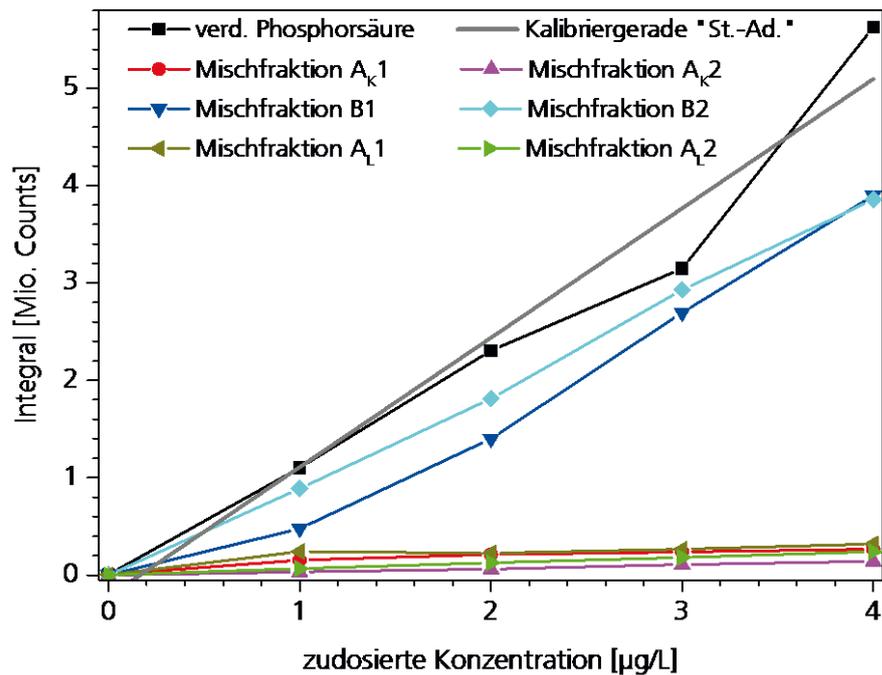


Bild 16:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4-Chloranillin[106-47-8] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.

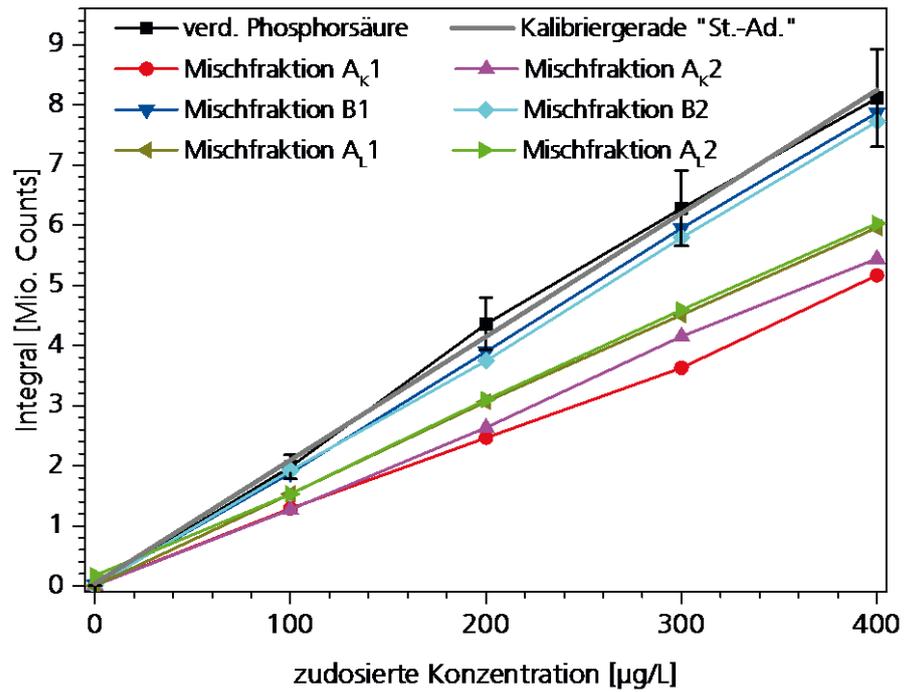


Bild 17:
Standardaddition von 4 x 100 µg/L 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.

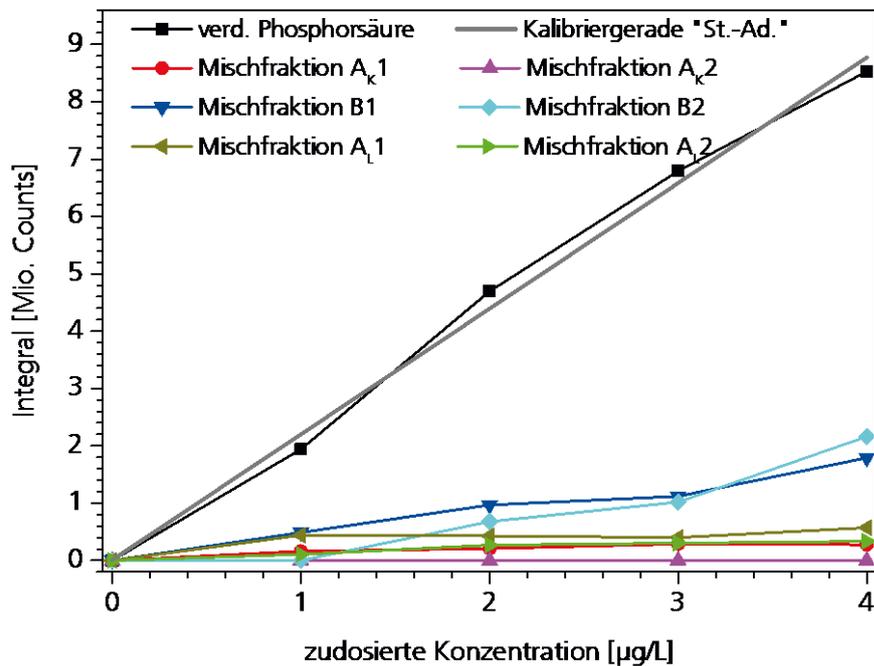


Bild 18:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.

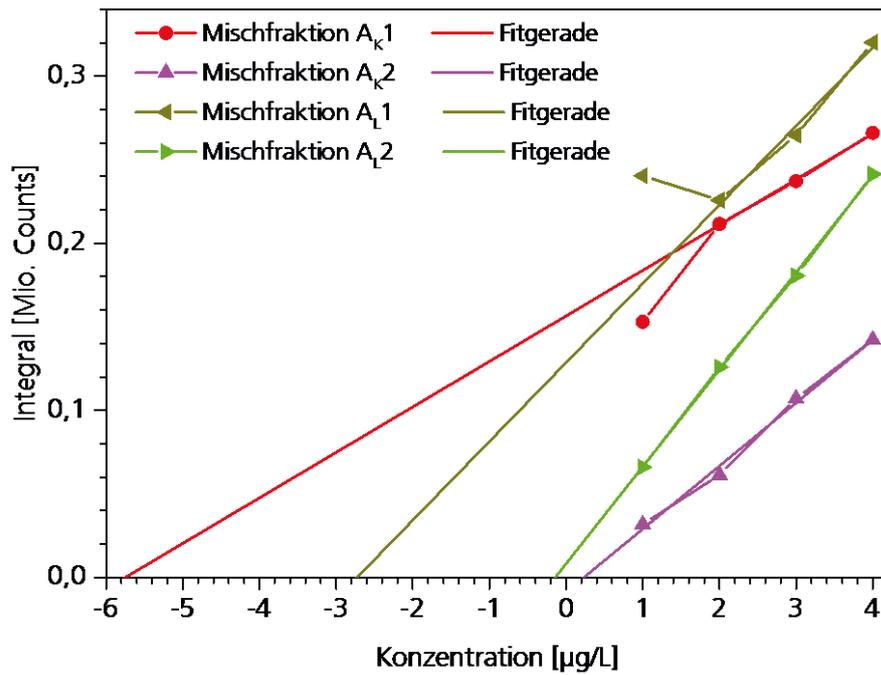


Bild 19:
 Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4-Chloranillin [106-47-8] und Injektion von 100 µL Probenvolumen. Die Extrapolation der Geraden ergibt bei den Mischfraktionen A_K1 und A_L1 Matrix-Konzentrationen von etwa 6 bzw. 3 µg/L.

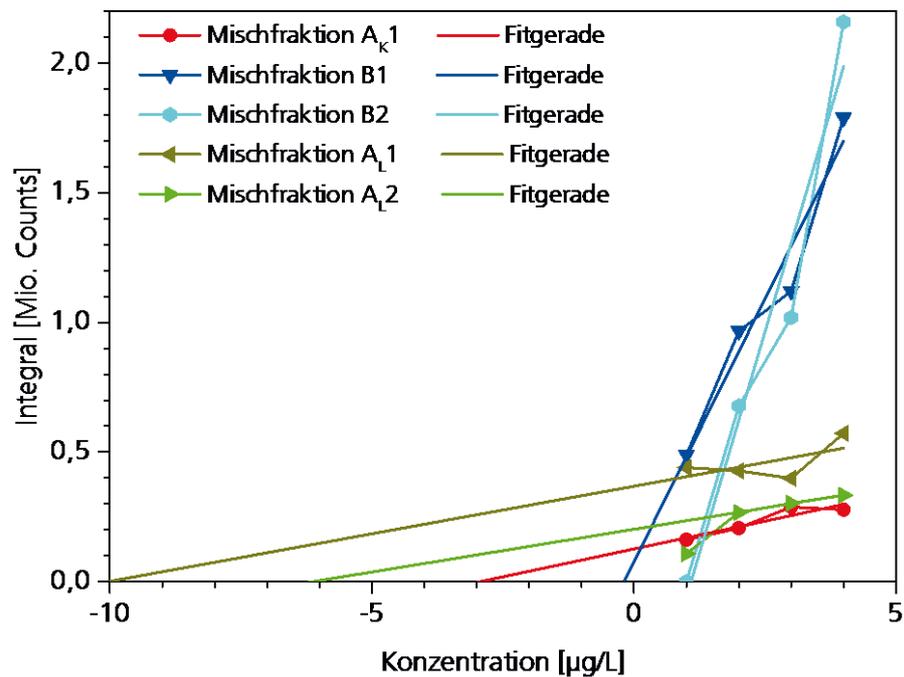


Bild 20:
 Standardaddition von 4 x 1 µg/L 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7] und Injektion von 100 µL Probenvolumen. Die Extrapolation der Geraden ergibt bei den Mischfraktionen A_K1, A_L1 und A_L2 Matrix-Konzentrationen von etwa 3, 10 bzw. 6 µg/L.

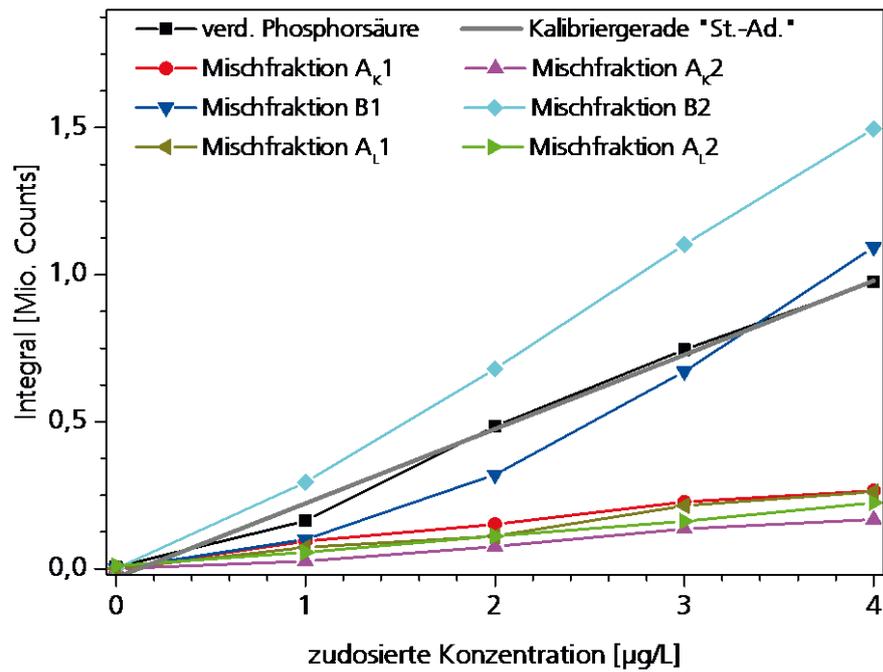


Bild 21:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4,4'-Oxydianilin [101-80-4] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.

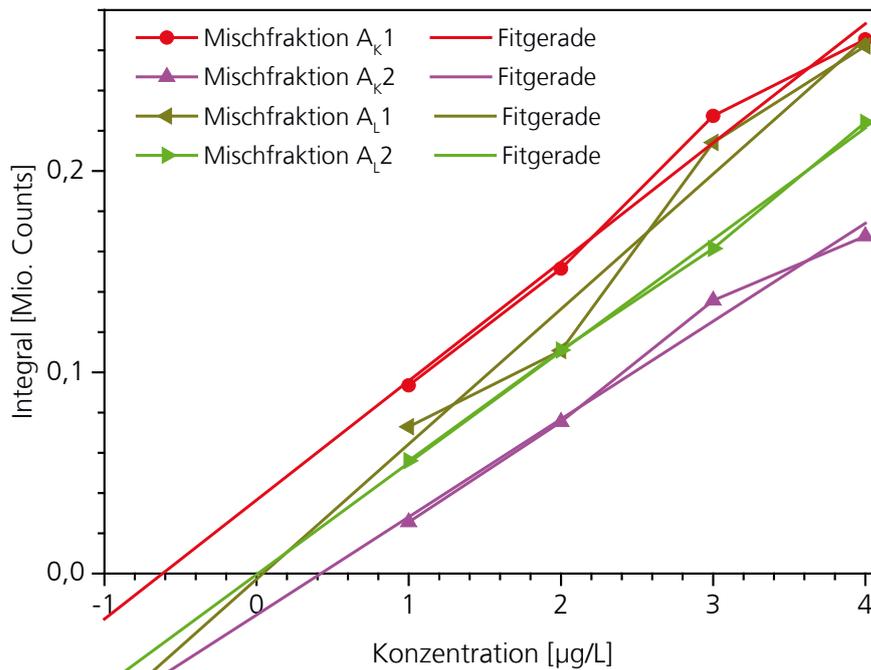


Bild 22:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4,4'-Oxydianilin [101-80-4] und Injektion von 100 µL Probenvolumen. Die Extrapolation der Geraden ergibt bei den Mischfraktionen A_K1 eine Matrix-Konzentration von etwa 0,6 µg/L.

Die Ausgangskonzentrationen an 4-Chloranilin, 2,4,5-Trimethylanilin und 4,4'-Oxydianilin können in den Graphen in Bild 19, Bild 20 und Bild 22 abgelesen werden, indem die Ausgleichsgerade (= Fitgerade) extrapoliert wird und der Schnittpunkt mit der x-Achse bestimmt wird. In A_K1 sind etwa 6 und in A_L1 sind etwa 3 µg/L 4-Chloranilin enthalten (Bild 19). In A_K1, A_L1 und A_L2 sind etwa 3, 10 bzw. 6 µg/L 2,4,5-Trimethylanilin (Bild 20) und in A_K1 0,6 µg/L 4,4'-Oxydianilin (Bild 22) enthalten.

Tabelle 7:
Intensität der Matrixeffekte der 17 untersuchten Amine.

Amin Nr.	Amin	CAS-Nr.	1 µL injiziert			100 µL injiziert		
			A _K	A _L	B	A _K	A _L	B
1	Diphenylmethan-4,4'-diamin (4,4'-MDA)	101-77-9	-	-	-	-	-	-
2	Toluol-2,4-diamin (2,4-TDA)	95-80-7	1	1	1	-	-	-
3	Toluol-2,6-diamin (2,6-TDA)	823-40-5	0	1	1	-	-	-
4	Anilin	62-53-3	2	2	2	3	3	3
5	4,4'-Oxydianilin	101-80-4	0	0	0	4	4	0
6	1,5-Naphtalendiamin	2243-62-1	0	0	0	3	3	2
7	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl, o-Tolidin	119-93-7	1	1	0	4	4	2
8	Cyclohexylamin	108-91-8	1	1	1	3	3	2
9	4-Chloranilin	106-47-8	0	0	0	4	2	2
10	3-Chlor-2-methylanilin	87-60-5	1	1	0	4	4	2
11	2,4,5-Trimethylanilin	137-17-7	2	2	0	4	4	3
12	N,N-Dimethylanilin	121-69-7	1	2	2	4	4	0
13	2,6-Dimethylanilin	87-62-7	0	0	0	4	4	2
14	4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin)	101-14-4	0	0	0	4	4	2
15	4,4'-Diamino-diphenylsulfid	139-65-1	0	0	0	-	-	-
16	4-Chlor-2-methylanilin	95-69-2	(wie 3-Chlor-2-methylanilin)					
17	2,4-Dimethylanilin	95-68-1	2	2	1	4	4	1

- 0 Matrixeffekt ist nicht vorhanden (Abnahme < 10 %).
- 1 Matrixeffekt ist kaum vorhanden (Abnahme < 25 %).
- 2 Matrixeffekt ist wenig ausgeprägt (Abnahme 25 bis 45 %).
- 3 Matrixeffekt ist stark ausgeprägt (Abnahme 45 bis 75 %).
- 4 Es tritt ein extrem starker Matrixeffekt auf (Abnahme > 75 %).
- Nicht auswertbar.

Weitere graphische Darstellungen der Matrixeffekte sind im Anhang A.1.3 ab Seite 55 zusammengestellt. In Tabelle 7 ist das Ergebnis semiquantitativ zusammengefasst.

4.3 Festphasenextraktion

Aufgrund der potenziellen starken Matrixeffekte ist vor der Injektion der Probe in die Chromatographiesäule eine Vorreinigung der Elutionslösung mittels Festphasenextraktion (SPE) angeraten und ggf. zwingend notwendig [Li10]. Die Anreicherung auf SPE-Kartuschen mit einem Styrol-Divinylbenzol-Kopolymer bei pH10 mit anschließender Elution mit Aceton funktioniert für die meisten der untersuchten aromatischen Amine. Bei polareren aromatischen Aminen (2,4-Toluoldiamin, 2,6-Toluoldiamin, Anilin) und aliphatischen Aminen (Cyclohexylamin) ist die hohe Wasserlöslichkeit jedoch ein Hindernis. Um die Adsorption an die Festphase zu verstärken wurde die Lösung mit Natriumchlorid nahezu gesättigt (300 g/L NaCl). Der Aussalzeffekt reicht jedoch nicht aus, um die Wiederfindung der polaren Amine deutlich zu verbessern. Das relativ unpolare 4,4'-MDA lässt sich dagegen nur schwer von der Festphase eluieren.

Die Wiederfindung beträgt für die meisten der untersuchten aromatischen Amine zwischen 100 und 55 % (Bild 23, links). 4,4'-MDA, Anilin, Cyclohexylamin, 1,5-Naphthalendiamin, sowie 2,4- und 2,6-TDA zeigen jedoch sehr hohe Verluste (Bild 23, rechts).

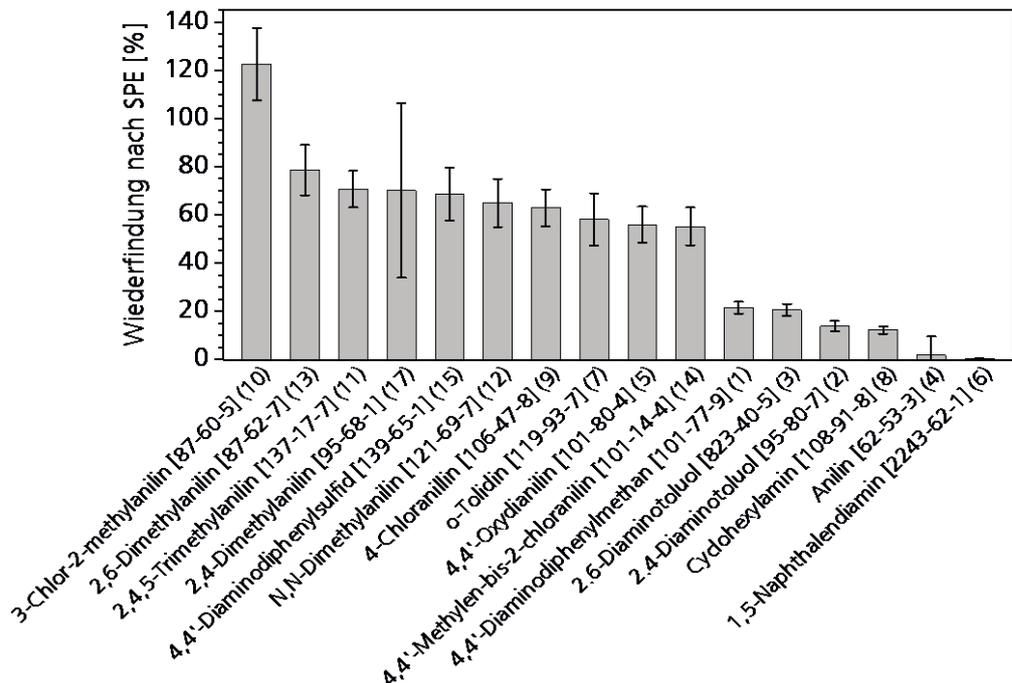


Bild 23: Anreicherung einer Aminlösung mit 0,2 µg/L Aminkonzentration um den Faktor 125 auf einer SPE-Säule mit Styrol-Divinylbenzol-Kopolymer.

Die Verwendung von Kationentauschern (Ausnutzen der Ladung der Ammoniumsalze) ist aufgrund des als Elutionsmittel im Säulenversuch eingesetzten Leitungswassers problematisch. Die im Wasser enthaltenen Calcium- und Magnesiumionen konkurrieren mit den Ammoniumionen um die Bindungsplätze am Austauschharz.

4.4 Amin-Freisetzung aus Polyurethanharzen

Die Emissionen aus PUR-Injektionsharzen wurden mittels inversem Säulenversuch und anschließender UPLC-MS-MS (Ultrahochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie) ermittelt. Zur Elution im inversen Säulenversuch wird Leitungswasser eingesetzt. Das Harz wird mit Hilfe von Pressluft (8 bar) und einer Applikationspistole durch eine Mischkammer und ein Einlassrohr direkt in die Mitte der mit Sand gefüllten Elutionssäule injiziert. Die Sandfüllung besteht zu 61,5 Vol-% aus Frechener Feinsand (Korngröße < 1 mm) und zu 38,5 Vol-% aus Leitungswasser. Die jeweils eingesetzten 400 mL Harz (Summe aus beiden Komponenten) ergeben einen Probekörper mit einem Volumen von 1,0 L (Harz A) bzw. 1,3 L (Harz B). Das Harz A wurde mit einer kurzen (Ziffer 4.4.1) sowie mit einer langen (Ziffer 4.4.2) Mischkammer injiziert und untersucht.

Die Elutionsdauer betrug mindestens 8 h, der Volumenstrom 4 L/h. Aromatische Amine konnten ab 1,7 h nach Beginn der Elution nachgewiesen werden. Die berechnete Totzeit liegt bei 1,8 h. Das Emissionsmaximum lag zwischen 2 h und 2,5 h (entspricht 8 bis 10 L). Bereits nach 5 h Elutionsdauer konnten keine aromatischen Amine mehr nachgewiesen werden. Die Zeitauflösung beträgt 7,5 min bzw. 0,125 h. Zur chemischen Stabilisierung der oxidationsempfindlichen aromatischen Amine [Ame13] [Azn09] wurden die Elutionsfraktionen direkt nach dem Sammeln mit konzentrierter Phosphorsäure angesäuert: 1.000 µL 85 %ige Phosphorsäure pro 0,5 Liter ergeben einen pH-Wert von 2.

4.4.1 Harz A mit kurzer Mischkammer (A_K)

Der Probekörper (Bild 24) hat ein Gewicht von 1.832 g und ein Volumen von 1.004 ± 10 mL. Die Dichte von $1,82 \pm 0,04$ g/mL ist um 8 % geringer als die des Sand-Wasser-Gemisches (Kap. 3.4.1).



Bild 24:
Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der kurzen Mischkammer entstand.

Der 4,4'-MDA-Peak in Bild 25 hat eine Halbwertsbreite von 0,9 h bzw. 54 min. Dies entspricht 3,6 L Wasser bzw. einer Schicht von 14 cm Höhe in der Elutionssäule. Die Fläche unter der Kurve entspricht einer Emission von 90 µg 4,4'-MDA:

$$0,9 \text{ h} \times 4 \text{ L/h} \times 25 \text{ µg/L} = 90 \text{ µg.}$$

Die Harzkartusche enthielt 400 mL Flüssigkeitsvolumen (Herstellerangabe; Summe aus Komponente A und B), die spezifische Emission beträgt somit 0,23 mg 4,4'-MDA pro Liter PUR-Harz.

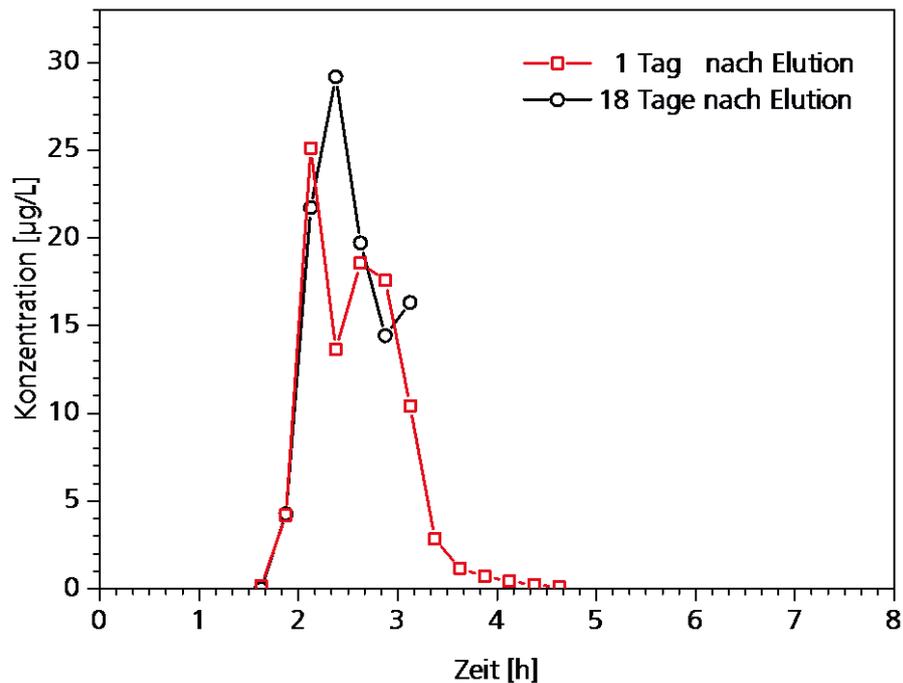


Bild 25:

Konzentrationsverlauf von 4,4'-MDA bei der Elution des Probekörpers, der bei der Injektion von Harz A mit der kurzen Mischkammer entstand (Fluss: 4 L/h): rot: erste Messung; schwarz: zweite Messung 17 Tage später, Lagerung der Vials: 3 Tage bei Zimmertemperatur (im Gerät) und 14 Tage im Kühlschrank bei 6 °C.

Nach etwa 2,5 h (entspricht 10 L) zeigen sowohl die 4,4'-Diaminodiphenylsulfid-Konzentration als auch die 4,4'-Oxydianilin-Konzentration ein Maximum zwischen 0,1 und 0,2 µg/L (Bild 26). Das Maximum bei 4,4'-Oxydianilin tritt etwa 7,5 min früher, bei 4-Chloranilin etwa eine halbe Stunde früher auf. Die 4-Chloranilin-Konzentration liegt bei 0,006 µg/L und damit knapp über der Nachweisgrenze von 4-Chloranilin (0,005 µg/L). Aufgrund des extremen Suppressionseffektes (siehe auf Seite 28 in Tabelle 6: A_{K1} : Faktor 49) liegt die tatsächliche Konzentration im Bereich von 0,3 µg/L. Die Halbwertsbreite des 4,4'-Diaminodiphenylsulfid-Peaks ist gleich wie die des 4,4'-MDA-Peaks (54 min).

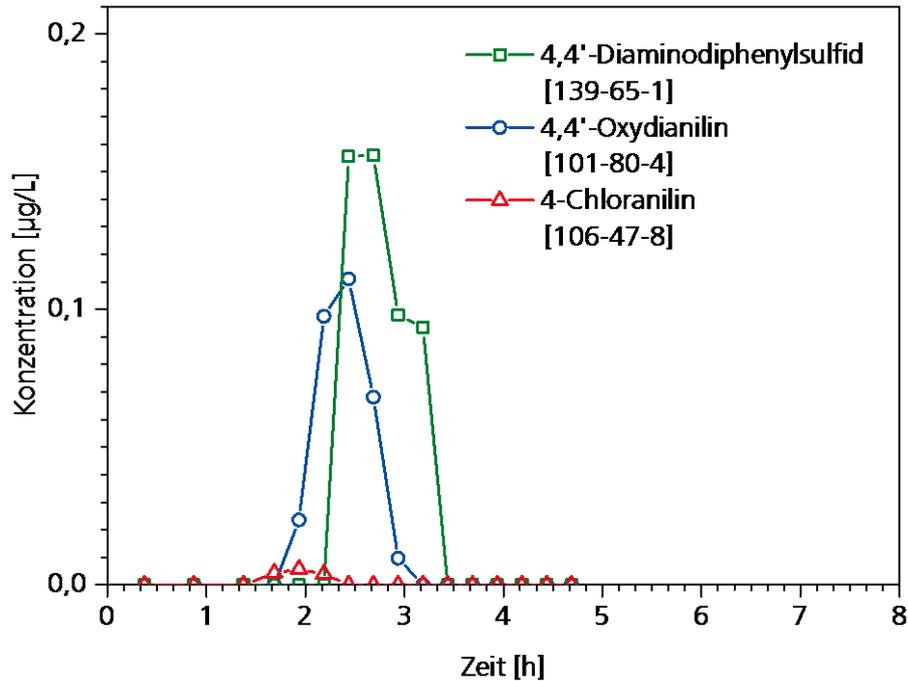


Bild 26:

Konzentrationsverlauf weiterer aromatischer Amine bei der Elution des Probenkörpers, der bei der Injektion von Harz A mit der kurzen Mischkammer entstand (Fluss: 4 L/h): 4,4'-Diaminodiphenylsulfid [139-65-1], 4,4'-Oxydianilin [101-80-4] und 4-Chloranilin [106-47-8].

2,4,5-Trimethylanilin trat im Zeitintervall von 3 h bis 4,5 h in einzelnen Fraktionen (jeweils 500 mL; entspricht 7,5 min) in Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze von 0,1 µg/L bei 100 µL Injektionsvolumen auf. In Anbetracht des extremen Suppressionseffektes (siehe Faktor in Tabelle 6 auf Seite 28: A_K1 : 51) bedeutet dies eine tatsächliche Konzentration von etwa 5 µg/L. Dieser Wert deckt sich näherungsweise mit dem mittels Standardadditionsverfahren erhaltenen Wert von 3 µg/L für die Mischfraktion A_K1 . In der Mischfraktion A_K2 konnten wegen des zu starken Suppressionseffektes keine Peaks ausgewertet werden. Der Suppressionseffekt im Zeitintervall zwischen 3 h und 4,5 h wurde nicht ermittelt.

Bei Toluol-2,6-diamin (2,6-TDA), Toluol-2,4-diamin (2,4-TDA), 1,5-Naphthalendiamin und Cyclohexylamin blieb das Messsignal im Rauschen (Nachweisgrenzen siehe Tabelle 5 auf Seite 26).

Bei allen weiteren untersuchten Aminen blieb das Messsignal im Rauschen bzw. lag die Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze von maximal 0,1 µg/L.

4.4.2 Harz A mit langer Mischkammer (A_L)

Der Probekörper (Bild 27) hat ein Gewicht von 1.928 g und ein Volumen von 983 ± 16 mL. Die Dichte von $1,96 \pm 0,06$ g/mL ist um 1 % geringer als die des Sand-Wasser-Gemisches (Kap. 3.4.1).



Bild 27:
Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der langen Mischkammer entstand.

Der Peak in Bild 28 hat eine Halbwertsbreite von 0,55 h bzw. 33 min. Dies entspricht 2,2 L Wasser bzw. einer Schicht von 8,7 cm Höhe in der Elutionssäule. Die Fläche unter der Kurve entspricht einer Emission von etwa 310 μ g 4,4'-MDA:

$$0,55 \text{ h} \times 4 \text{ L/h} \times 140 \text{ } \mu\text{g/L} = 308 \text{ } \mu\text{g}.$$

Die Harzkartusche enthielt 400 mL Flüssigkeitsvolumen (Herstellerangabe; Summe aus Komponente A und B), die spezifische Emission beträgt somit 0,77 mg 4,4'-MDA pro Liter PUR-Harz.

In Bild 29 sind die Verläufe für 4,4'-Diaminodiphenylsulfid und 4-Chloranilin gezeigt. Die Konzentrationen sind in ähnlicher Höhe wie bei der Injektion der Harzes mit der kurzen Mischkammer.

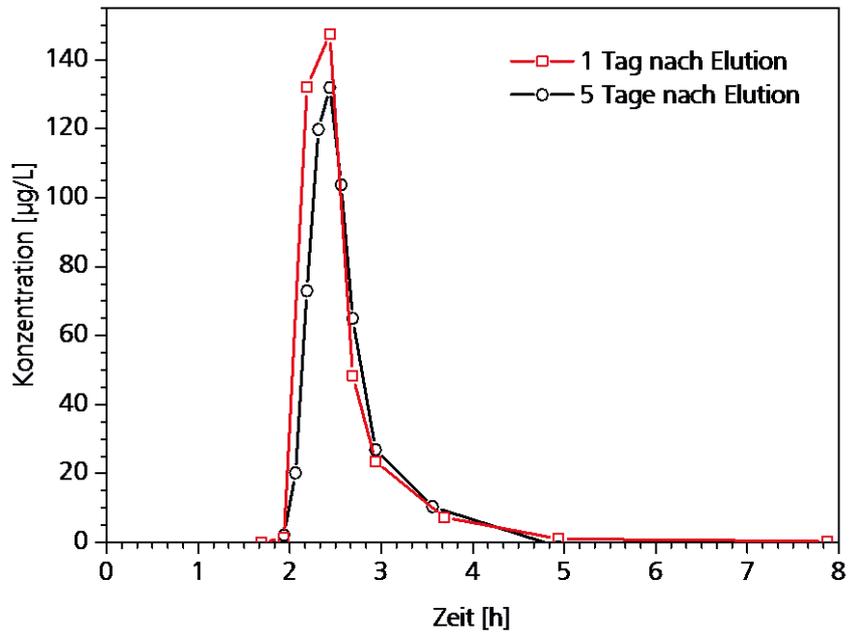


Bild 28:
 Konzentrationsverlauf bei der Elution des Probekörpers, der bei der Injektion von Harz A mit der langen Mischkammer entstand (Fluss: 4 L/h): rot: erste Messung; schwarz: zweite Messung vier Tage später, Lagerung der Vials: 1 Tag bei Zimmertemperatur (im Gerät) und 3 Tage im Kühlschrank bei 6 °C.

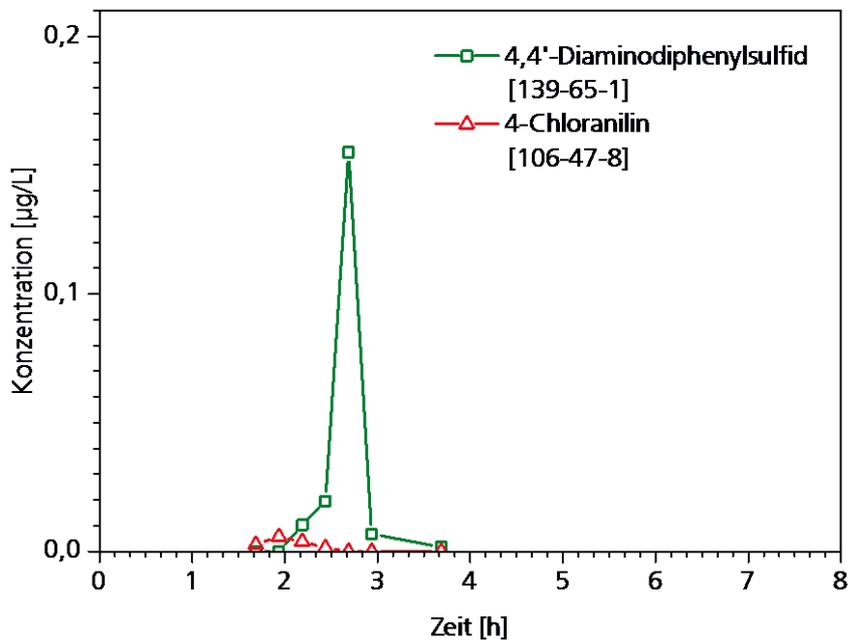


Bild 29:
 Konzentrationsverlauf weiterer aromatischer Amine bei der Elution des Probekörpers, der bei der Injektion von Harz A mit der langen Mischkammer entstand (Fluss: 4 L/h): 4,4'-Diaminodiphenylsulfid [139-65-1] und 4-Chloranilin [106-47-8].

4.4.3 Harz B mit langer Mischkammer (B)

Der Probekörper (Bild 30) hat ein Gewicht von 2,45 kg und ein Volumen von 1.289 ± 10 mL. Die Dichte von $1,90 \pm 0,03$ g/mL ist um 4 % geringer als die des Sand-Wasser-Gemisches (Kap. 3.4.1).



Bild 30:
Probekörper, der bei der Injektion von Harz B mit einer langen Mischkammer entstand.

Beim PUR-Harz B konnte keines der untersuchten Amine im Eluat nachgewiesen werden.

4.4.4 Zusammenfassung der Elutionsversuche

Folgende Amine konnten beim Säulenversuch in den Elutionslösungen nachgewiesen werden:

- 4,4'-Diaminodiphenylmethan (4,4'-MDA),
- 4,4'-Diaminodiphenylsulfid,
- 4,4'-Oxydianilin,
- 4-Chloranilin, sowie
- 2,4,5-Trimethylanilin.

Bei der Elution der Probekörper aus Harz A konnten 4,4'-MDA-Konzentrationen nachgewiesen werden, die etwa um den Faktor 1.000 über dem Zielwert von 0,1 µg/L liegen. Die weiteren nachgewiesenen Amine traten in Konzentrationen im Bereich des Zielwertes auf. Beide inverse Säulenversuche mit Harz A ergaben ähnliche Ergebnisse. Beim Harz B konnte dagegen keines der untersuchten Amine nachgewiesen werden.

Literatur

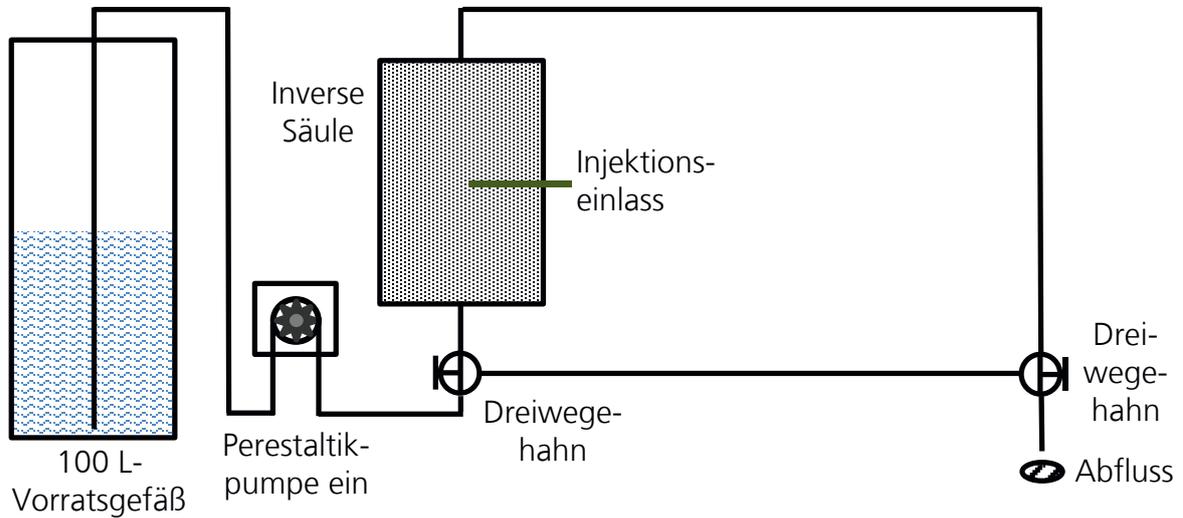
- [Ame13] Ismael Amer, Desmond Austin Young: „Chemically oxidative polymerization of aromatic diamines: The first use of aluminium-triflate as a co-catalyst“; *Polymer* 54 (2013); S. 505–512
- [Azn09] Margarita Aznar, Elena Canellas, Cristina Nerín: „Quantitative determination of 22 primary aromatic amines by cation-exchange solid-phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry“; *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009); S.5176–5181
- [Cha09] D.K. Chattopadhyay, Dean C. Webster: „Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes“; *Progress in Polymer Science* 34 (2009); S. 1068–1133
- [Gar10] J. García-Lavandeira, C. Salgado-Petinal, E. Blanco, R. Cela: „A sensitive and efficient procedure for the high throughput determination of banned aromatic amines in textiles and leather products aided by advanced sample composition“; *Anal Bioanal Chem* 397 (2010); S. 751–763
- [Hai14] Xiao Hailong et al.: „A Rapid and Sensitive Method for the Detection of Aromatic Amines in Cosmetics“; *Journal of Chromatographic Science* 52 (2014); S. 115–119
- [Joh10] Jakob Riddar Johnson, Daniel Karlsson, Marianne Dalene, Gunnar Skarping: „Determination of aromatic amines in aqueous extracts of polyurethane foam using hydrophilic interaction liquid chromatography and mass spectrometry“; *Analytica Chimica Acta* 678 (2010); S. 117–123
- [LeB01] Melanie Leß: „Bestimmung aromatischer Amine mit On-line-SPE/HPLC sowie mit GC/ECD nach Derivatisierung“; Dissertation an der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie (2001)
- [Li10] Ruiping Li, Yi Zhang, Charles C. Lee, Rongrong Lu, Yingping Huang: „Development and validation of a hydrophilic interaction liquid chromatographic method for determination of aromatic amines in environmental water“; *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010); S. 1799–1805
- [Mei00] Daniel Meinzer: „Aromatische Amine im Grundwasser einer Gaswerksaltlast: Identifizierung, Bestimmung und Bedeutung“; Dissertation an der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie (2000)

- [Mor05] Sarah Kelly Mortensen, Xenia Thorsager Trier, Annie Foverskov, Jens Højslev Petersen: „Specific determination of 20 primary aromatic amines in aqueous food simulants by liquid chromatography–electrospray ionization-tandem mass spectrometry“; *Journal of Chromatography A*, 1091 (2005); S. 40–50
- [Sah09] Subhrakanti Saha, Rajib Mistri, B.C. Ray: „Rapid and sensitive method for simultaneous determination of six carcinogenic aromatic amines in mainstream cigarette smoke by liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry“; *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009); S. 3059–3063
- [San11] Tomofumi Santa: „Derivatization reagents in liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry“; *Biomedical Chromatography* 25 (2011); S. 1–10
- [Sch11] Jens Schubert, Oliver Kappenstein, Andreas Luch, Thomas G. Schulz: „Analysis of primary aromatic amines in the mainstream waterpipe smoke using liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry“; *Journal of Chromatography A* 1218 (2011); S. 5628–5637
- [Sch13] Thomas Schupp: „Modeling formation and distribution of toluene-2,4-diamine after spillage of toluene-2,4-diisocyanate into a river“; *Journal of Hazardous Materials* 252–253 (2013); S. 70–76
- [Sut05] P. Sutthivaiyakit, S. Achatz, J. Lintelmann, T. Aungpradit, R. Chanwirat, S. Chumane, A. Kettrup: „LC-MS/MS method for the confirmatory determination of aromatic amines and its application in textile analysis“; *Anal Bioanal Chem* 381 (2005); S. 268–276
- [Wag11] Robert Wagner: „Inverser Säulenversuch zur Beurteilung der Auswirkungen von Bodeninjektionsmitteln auf Boden und Grundwasser“; Dissertation an der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften (2011)

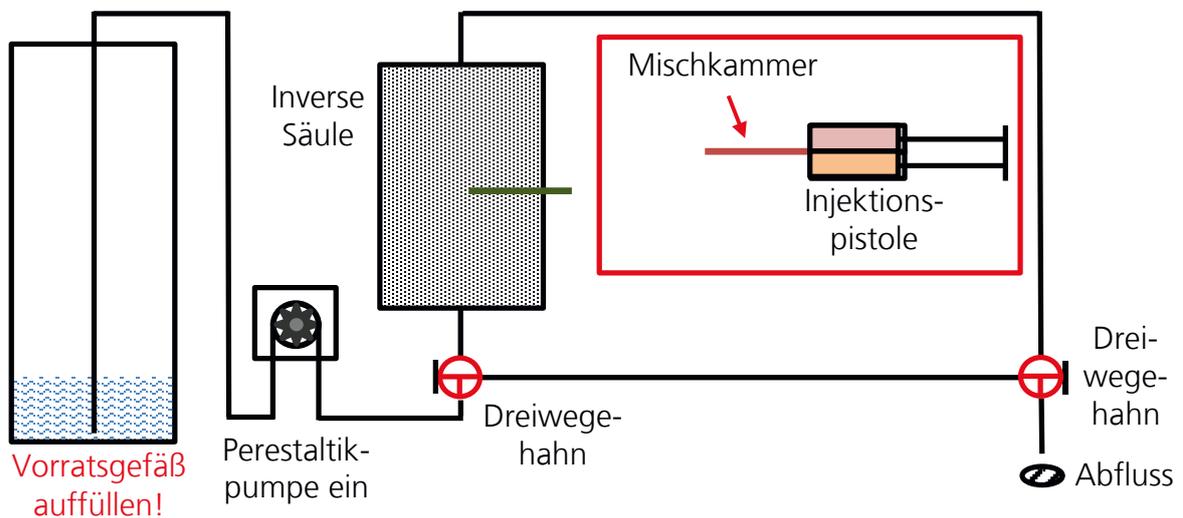
A.1 Anhang

A.1.1 Durchführung des inversen Säulenversuchs

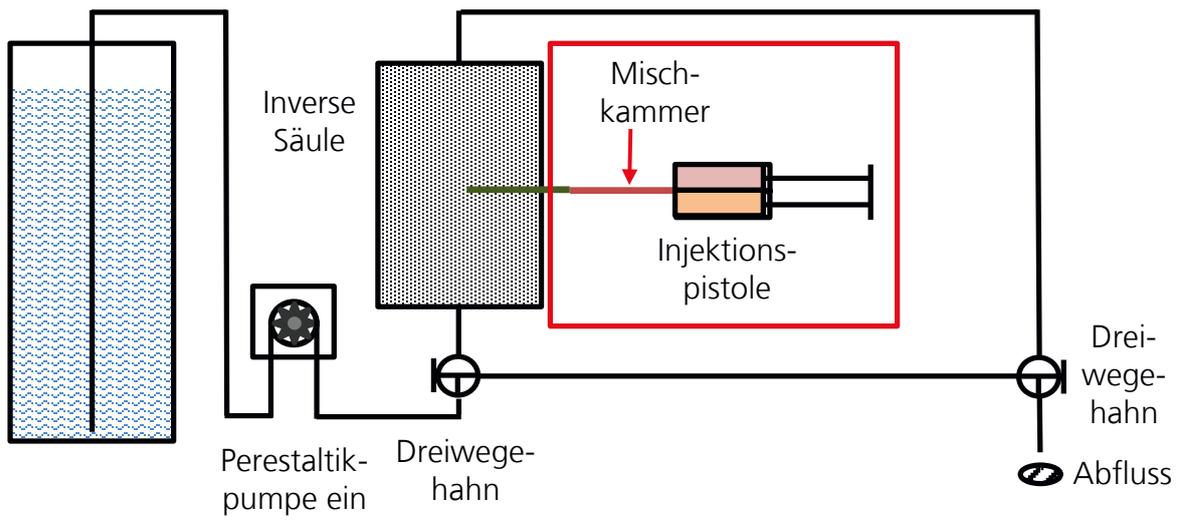
1. Konditionierung der Säule:



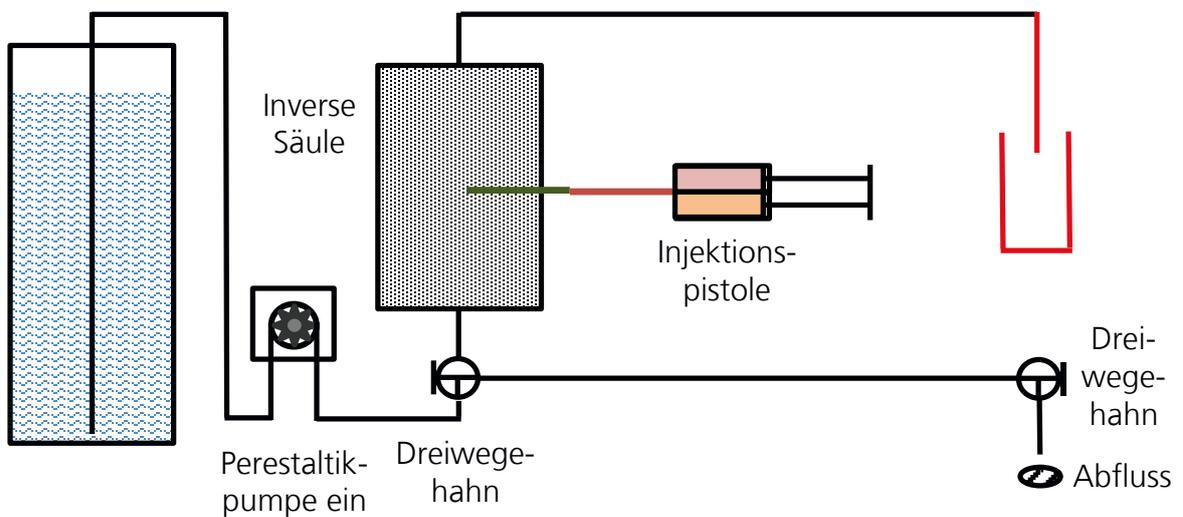
2. Vorbereitung für das Anbringen der Injektionspistole:



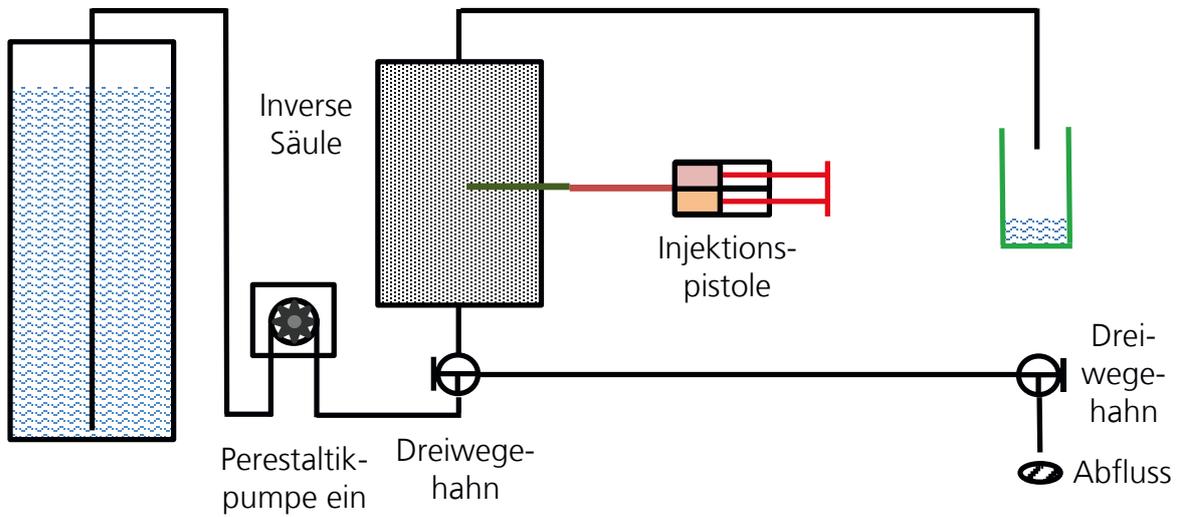
3. Anbringen der Injektionspistole:



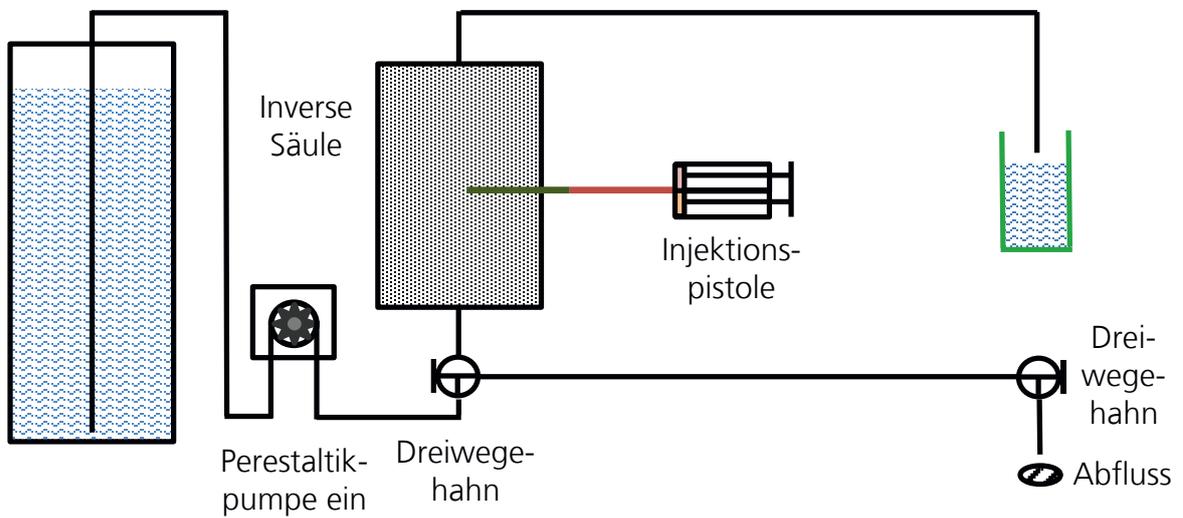
4. Gefäß für Überlauf anbringen:



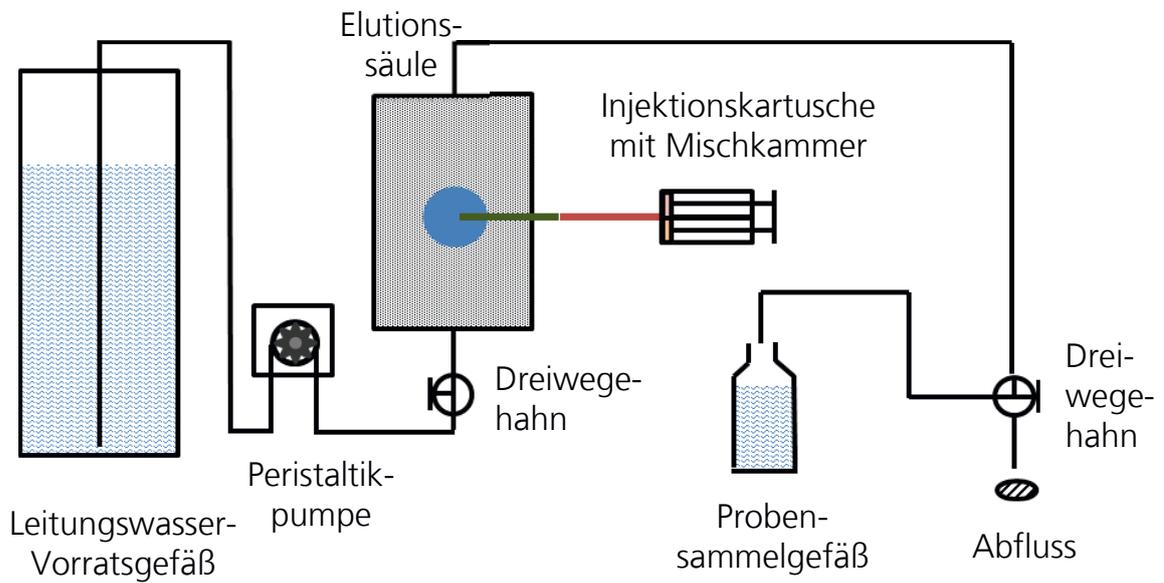
5. Mit Druckluft-Injektionspistole Harz injizieren:



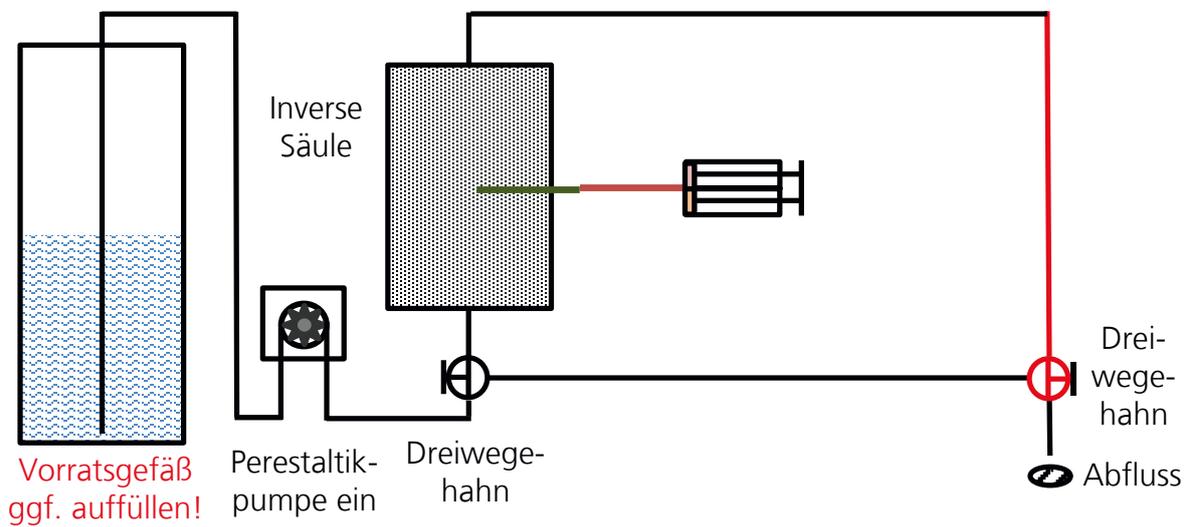
6. Harz expandieren und aushärten lassen:



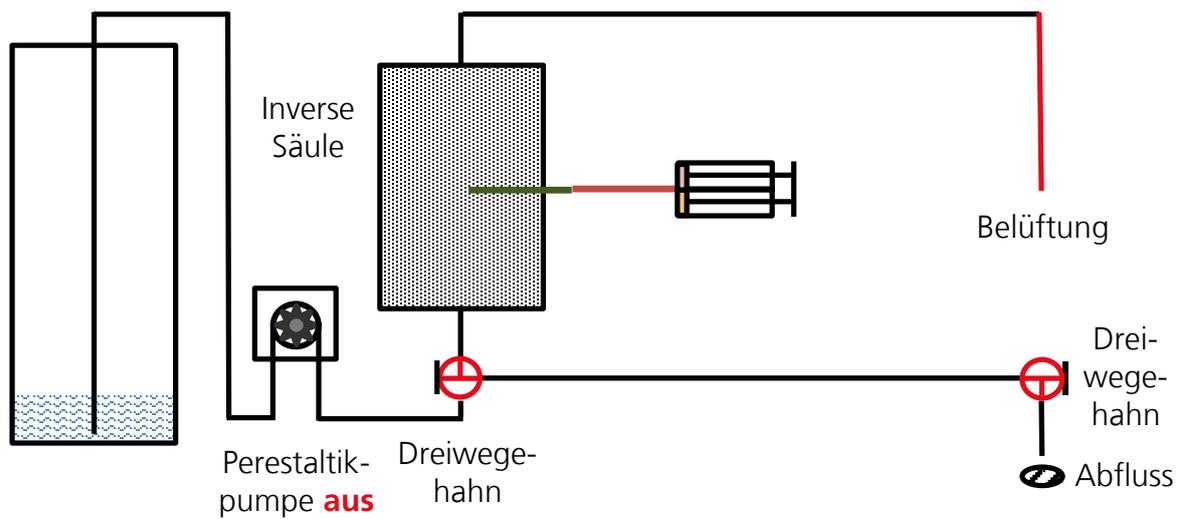
7. Umspülung des Probenkörpers während des Versuchs mit Auffangen des Eluats:



8. Umspülung des Probenkörpers während des Versuchs ohne Auffangen des Eluats:



9. Entleerung der Säule am Ende des Versuchs:



A.1.2 Fotografien der Probekörper



Bild 31:
Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der kurzen Mischkammer entstand, in der inversen Säule nach der Elution. Blickrichtung: von oben.



Bild 32:
Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der kurzen Mischkammer
entstand. Blickrichtung: von oben.



Bild 33:
Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der kurzen Mischkammer
entstand. Blickrichtung: zum Injektionsrohr.

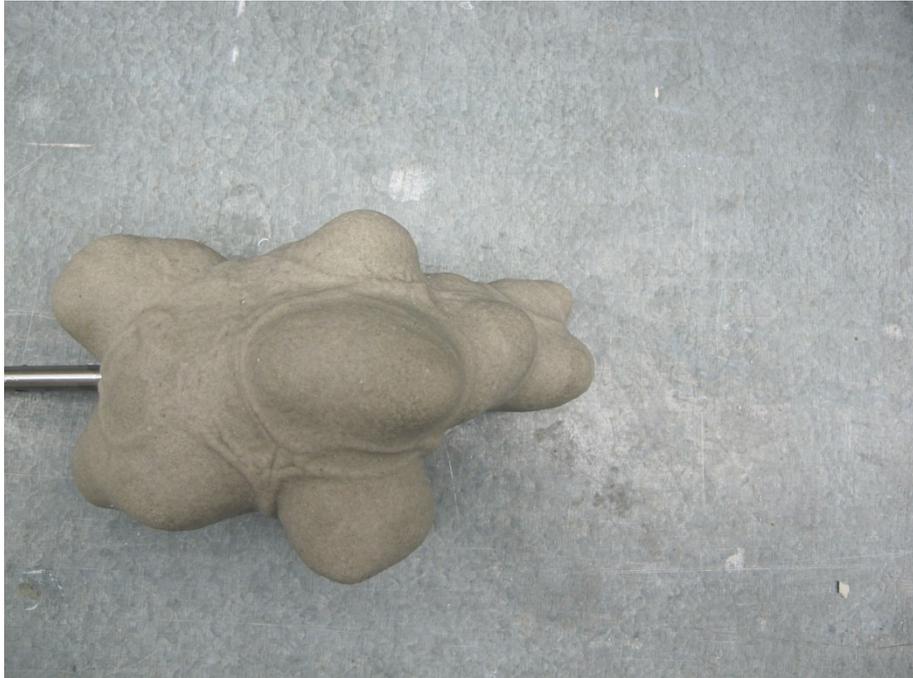


Bild 34:
Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der kurzen Mischkammer
entstand. Blickrichtung: von unten.



Bild 35:
Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der kurzen Mischkammer
entstand. Blickrichtung: von der Seite.



Bild 36:
Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der langen Mischkammer
entstand, in der inversen Säule nach der Elution. Blickrichtung: von der Seite.



Bild 37:
Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der langen Mischkammer
entstand. Blickrichtung: von der Seite.



Bild 38:
Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der langen Mischkammer
entstand. Blickrichtung: zum Injektionsrohr.



Bild 39:
Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der langen Mischkammer
entstand. Blickrichtung: von oben.



Bild 40:
Probekörper, der bei der Injektion von Harz B entstand. Auf der rechten Seite ist die Oberseite, auf der linken die Unterseite zu sehen.



Bild 41:
Probekörper, der bei der Injektion von Harz B entstand. Blickrichtung: von schräg unten.

A.1.3 Matrixeffekte

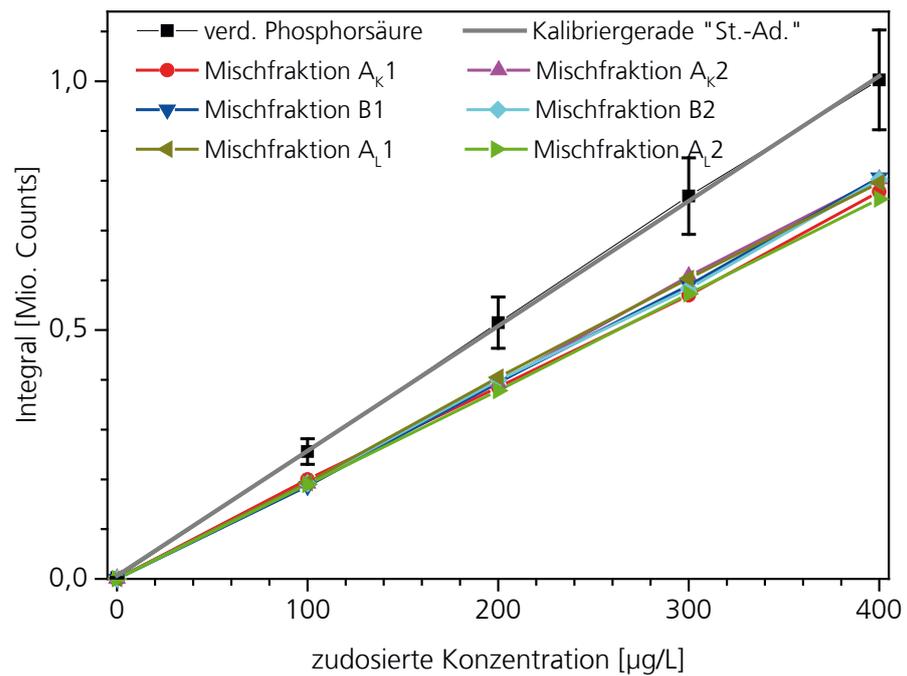


Bild 42:
Standardaddition von 4 x 100 µg/L Anilin [62-53-3] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.

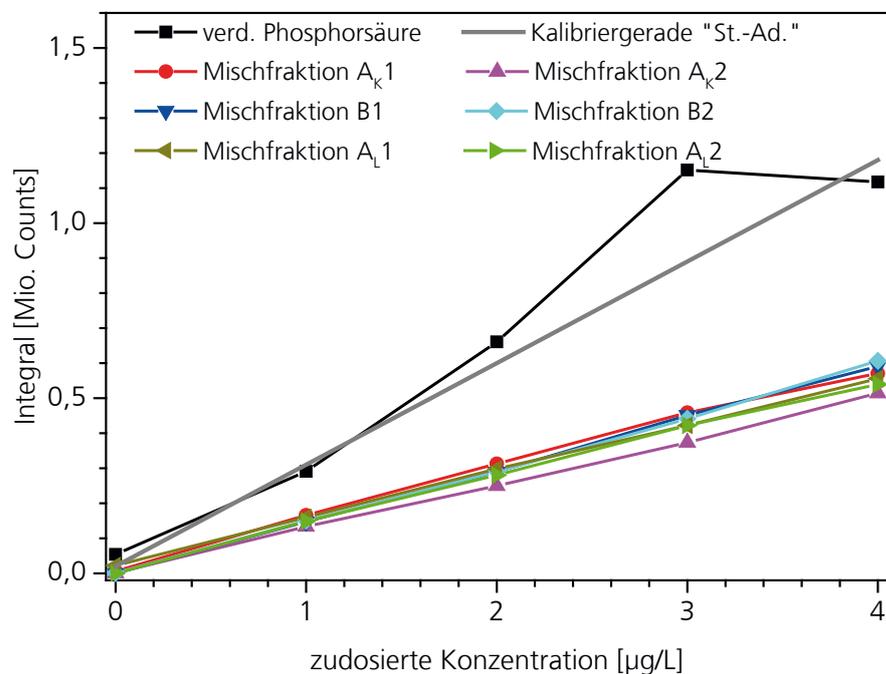


Bild 43:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L Anilin [62-53-3] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.

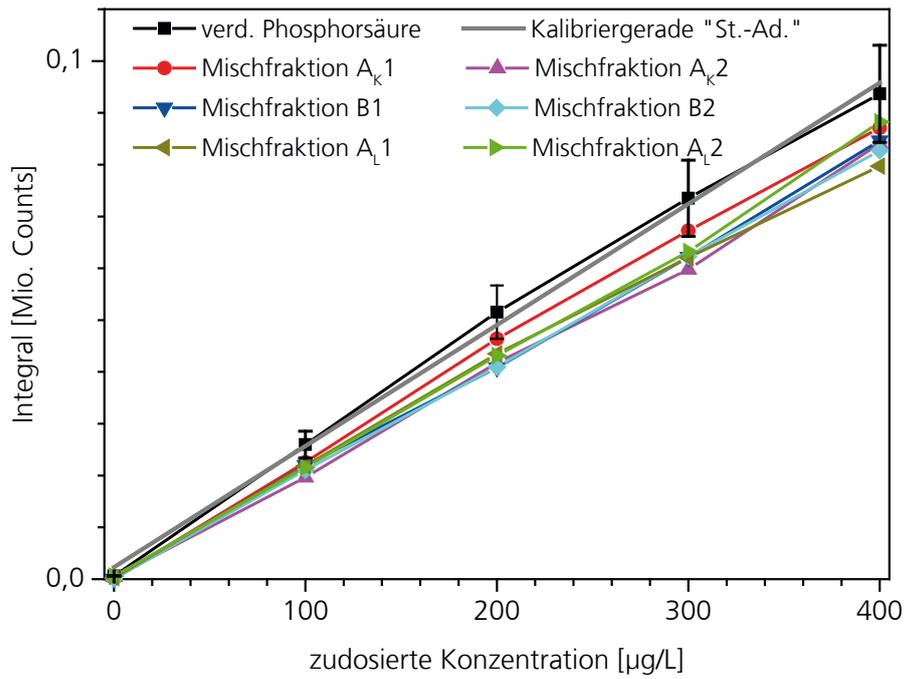


Bild 44:
Standardaddition von 4 x 100 µg/L Cyclohexylamin [108-91-8] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.

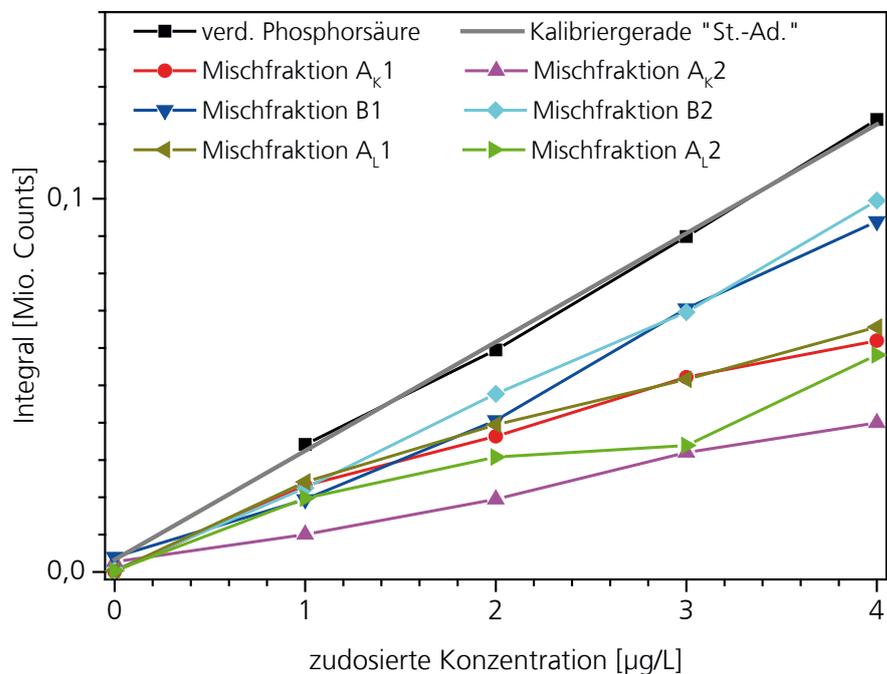


Bild 45:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L Cyclohexylamin [108-91-8] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.

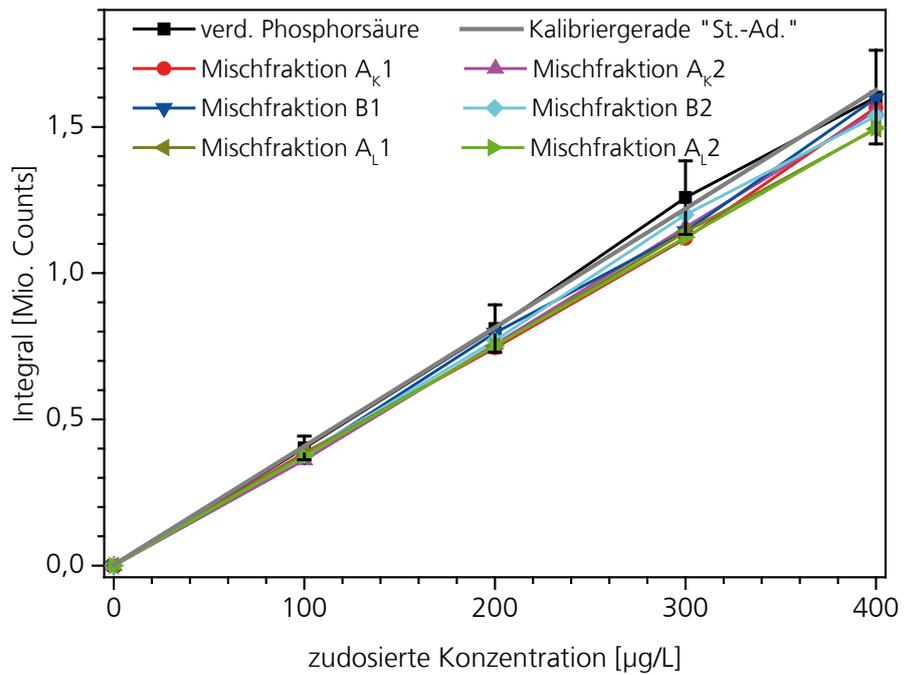


Bild 46:
Standardaddition von $4 \times 100 \mu\text{g/L}$ 2,6-Dimethylanilin [87-62-7] und Injektion von $1 \mu\text{L}$ Probenvolumen.

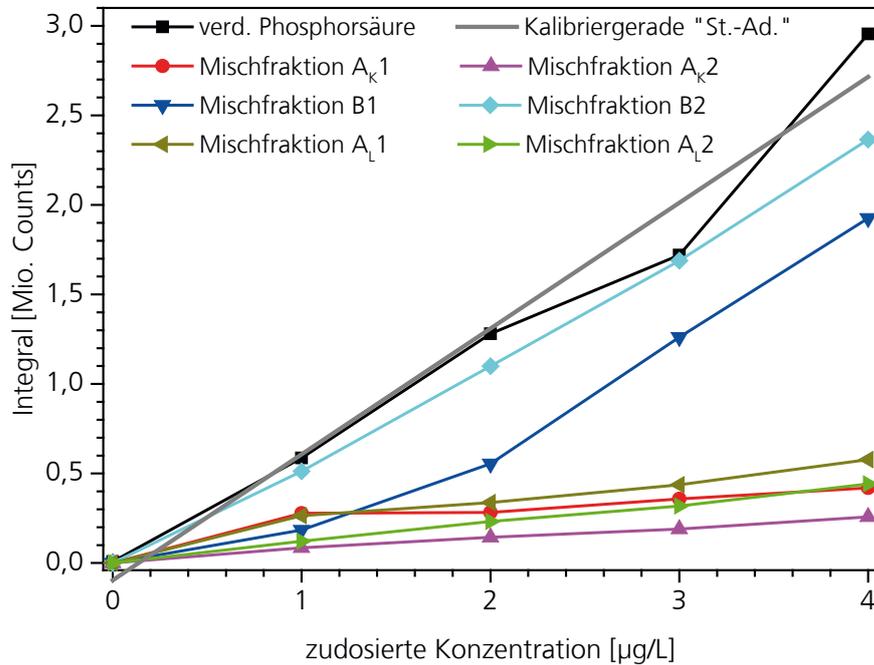


Bild 47:
Standardaddition von $4 \times 1 \mu\text{g/L}$ 2,6-Dimethylanilin [87-62-7] und Injektion von $100 \mu\text{L}$ Probenvolumen.

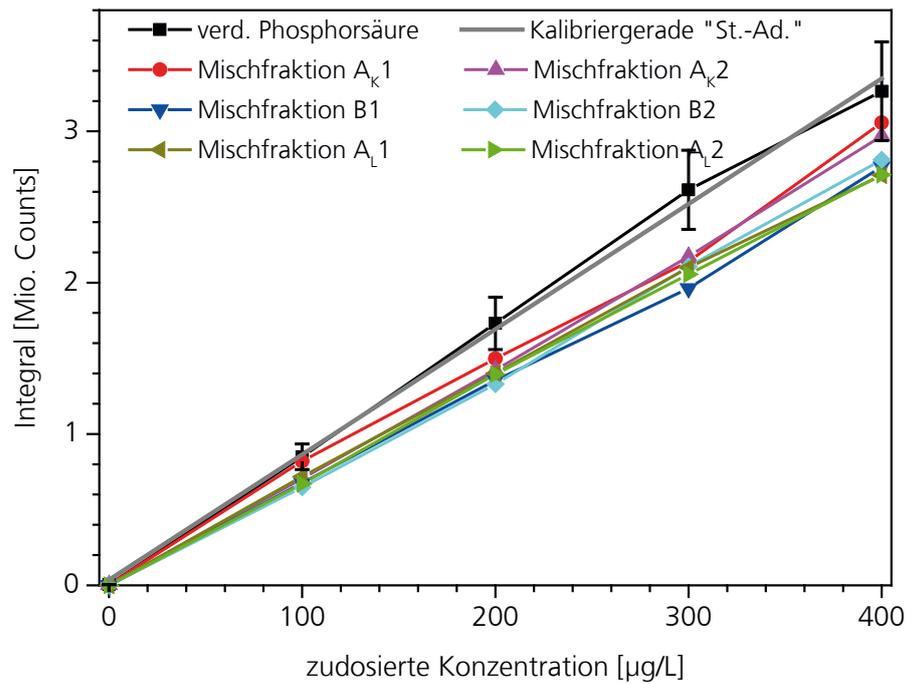


Bild 48:
Standardaddition von 4 x 100 µg/L N,N-Dimethylanilin [121-69-7] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.

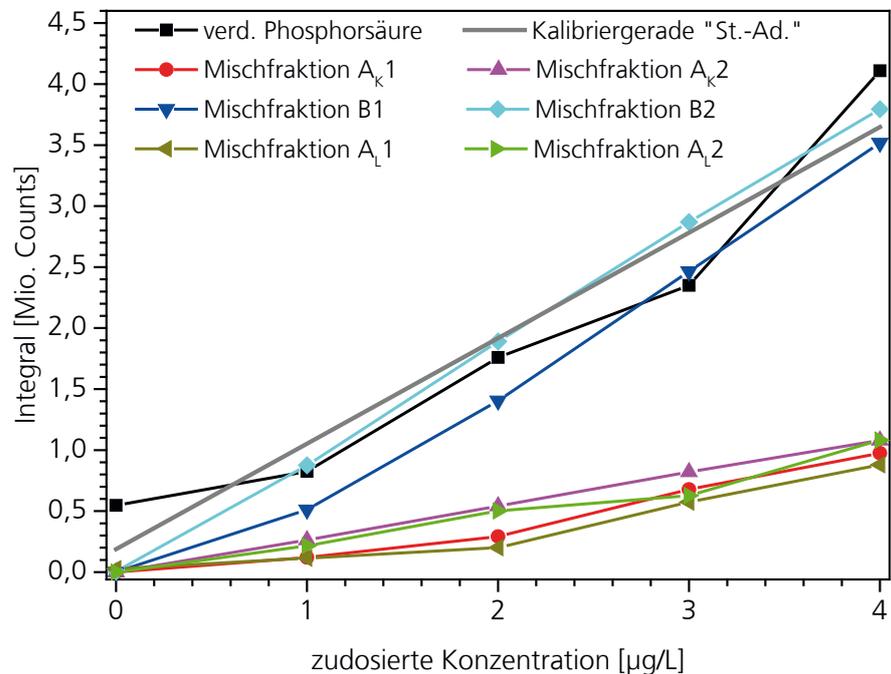


Bild 49:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L N,N-Dimethylanilin [121-69-7] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.

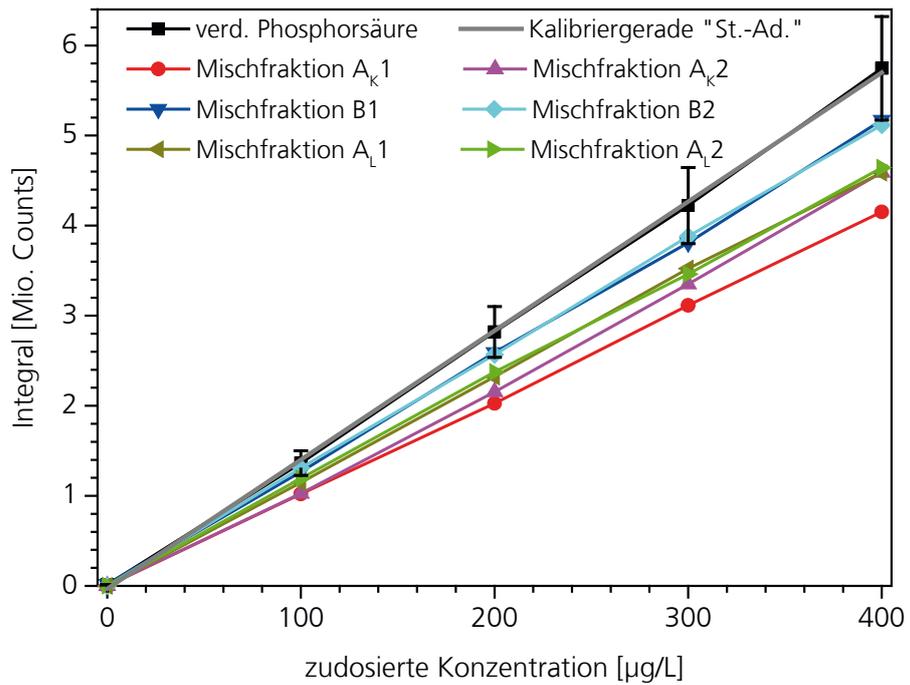


Bild 50:
Standardaddition von 4 x 100 µg/L 2,4-Dimethylanilin [95-68-1] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.

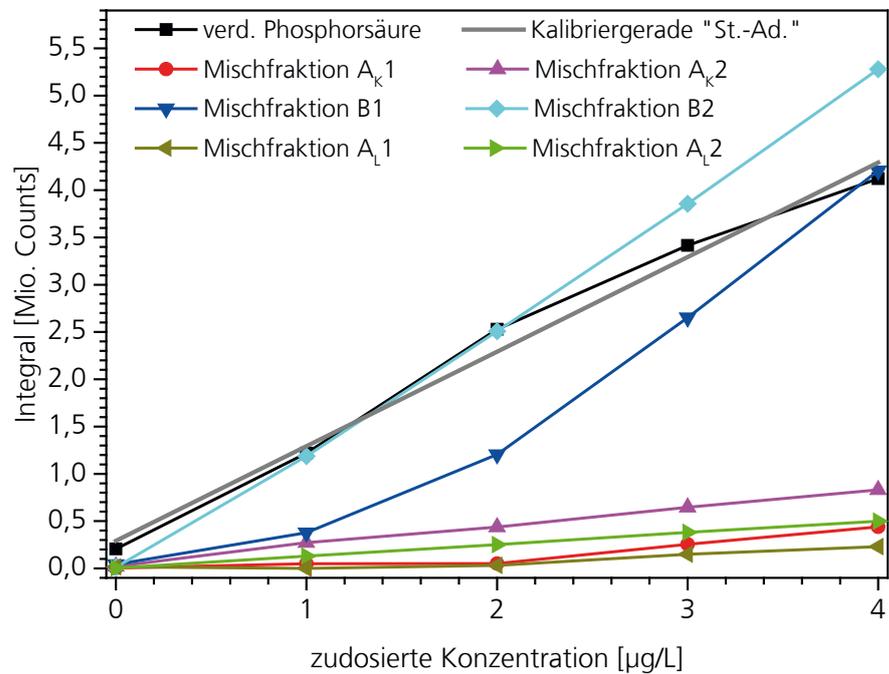


Bild 51:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L 2,4-Dimethylanilin [95-68-1] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.

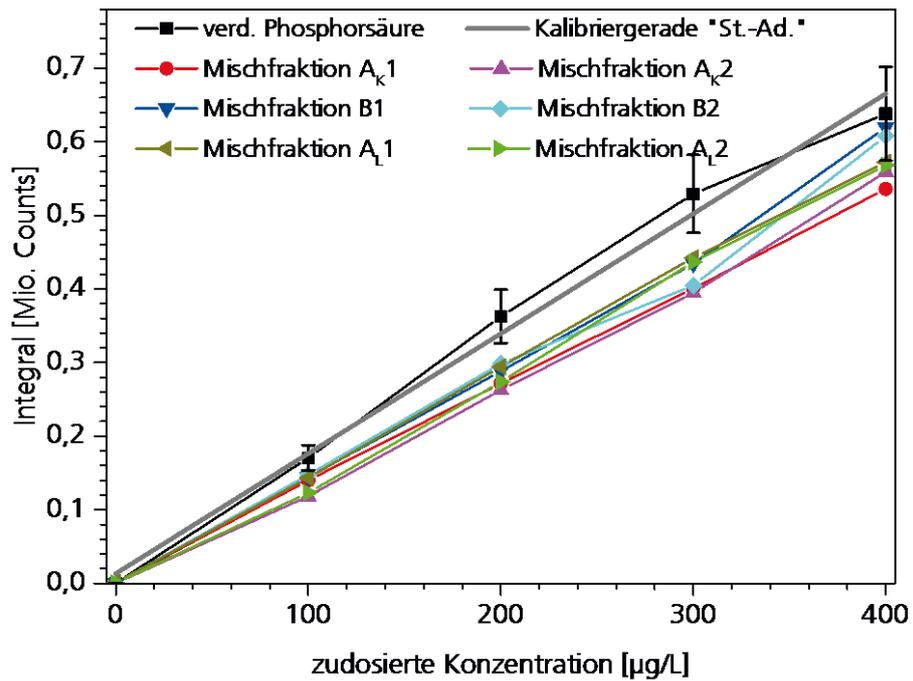


Bild 52:
Standardaddition von 4 x 100 µg/L 2,4-TDA [95-80-7] und Injektion von 1 µL
Probenvolumen.

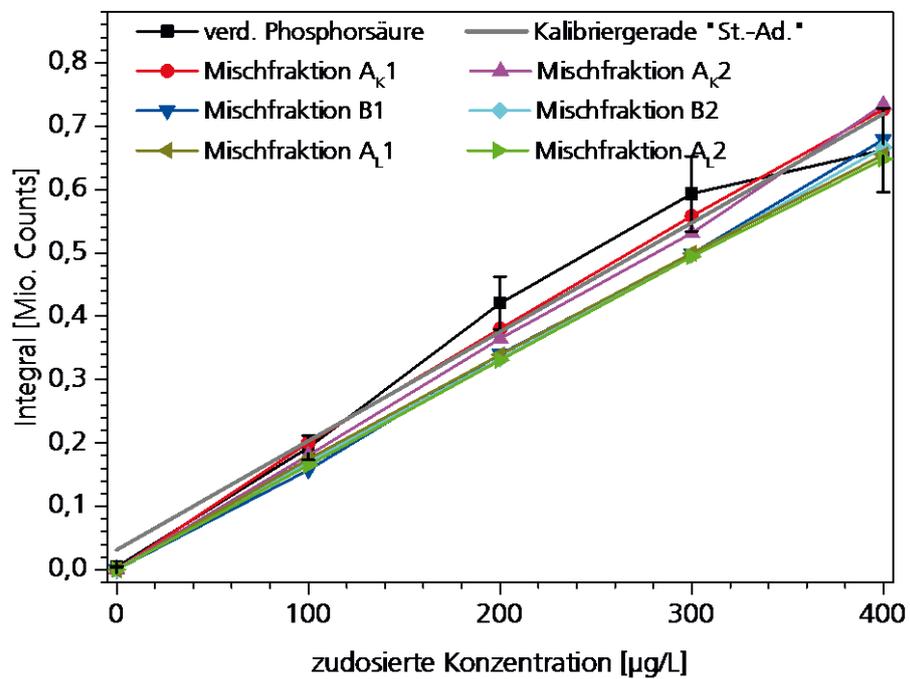


Bild 53:
Standardaddition von 4 x 100 µg/L 2,6-TDA [823-40-5] und Injektion von 1 µL
Probenvolumen.

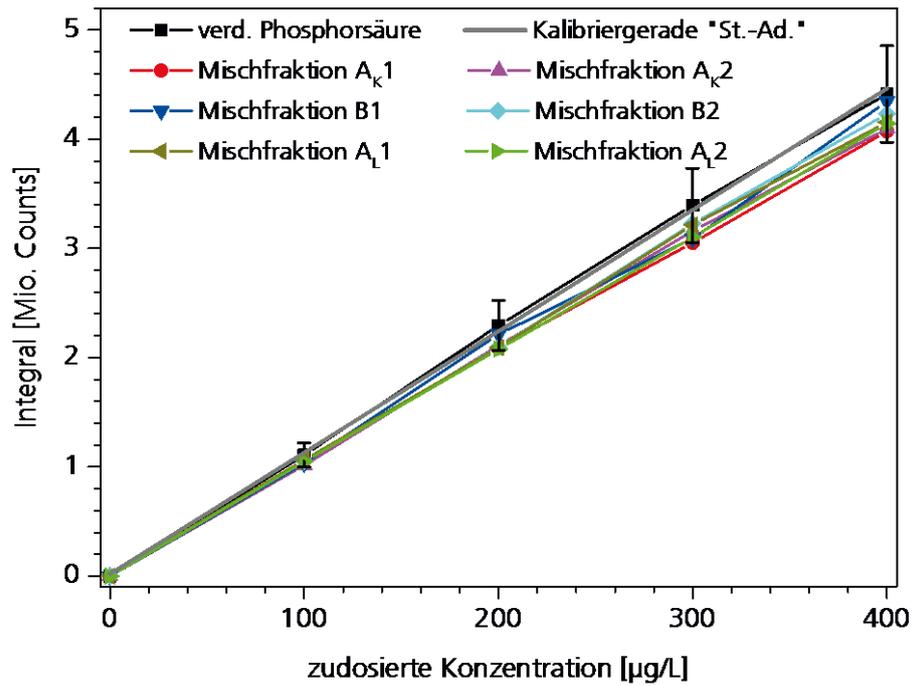


Bild 54:
Standardaddition von 4 x 100 µg/L 4-Chloranillin [106-47-8] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.

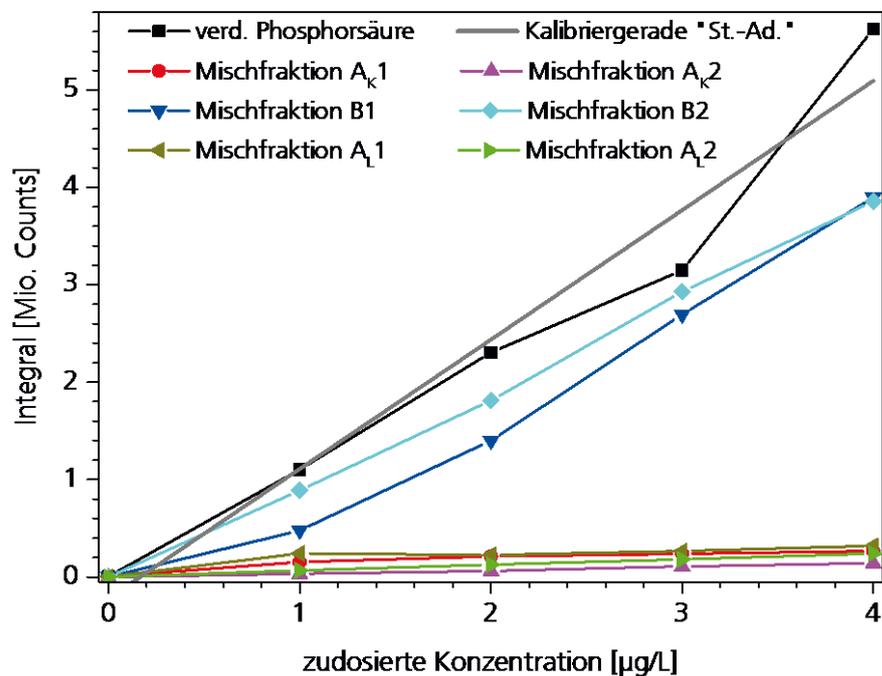


Bild 55:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4-Chloranillin [106-47-8] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.

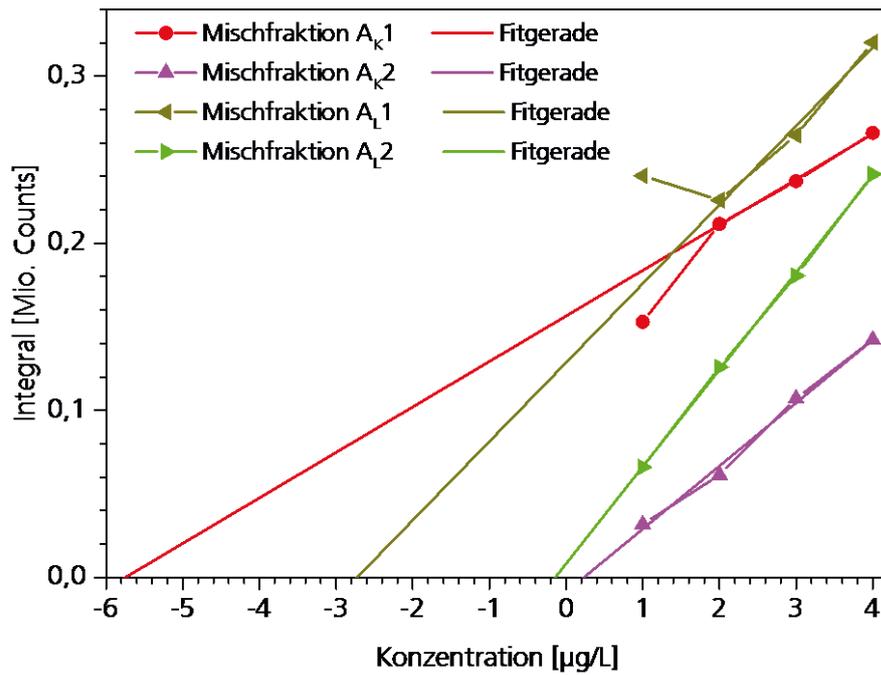


Bild 56:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4-Chloranillin [106-47-8] und Injektion von 100 µL Probenvolumen. Die Extrapolation der Geraden ergibt bei den Mischfraktionen A_k1 und A_L1 Matrix-Konzentrationen von etwa 6 bzw. 3 µg/L.

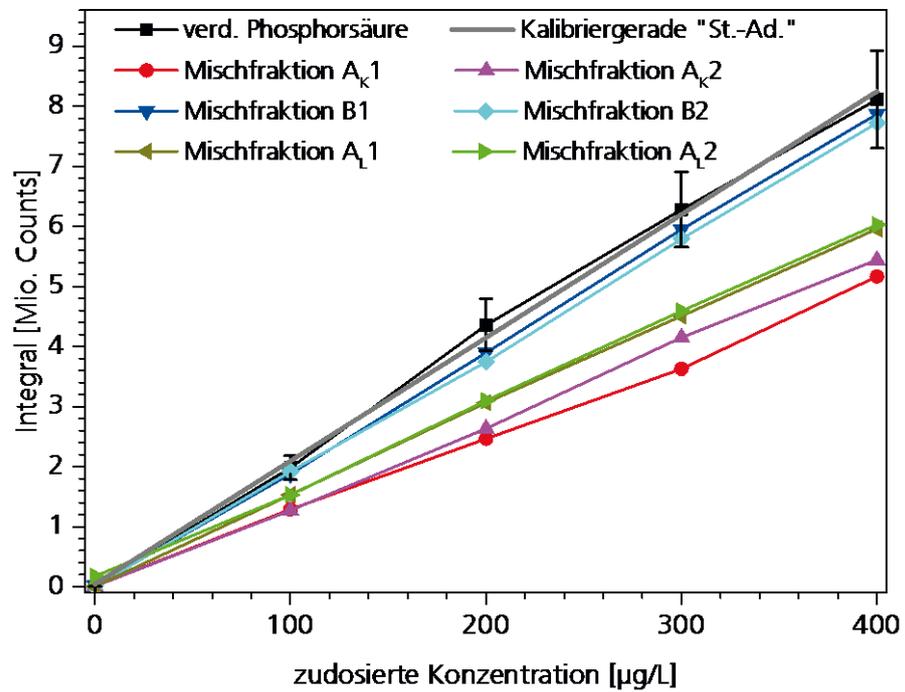


Bild 57:
Standardaddition von 4 x 100 µg/L 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.

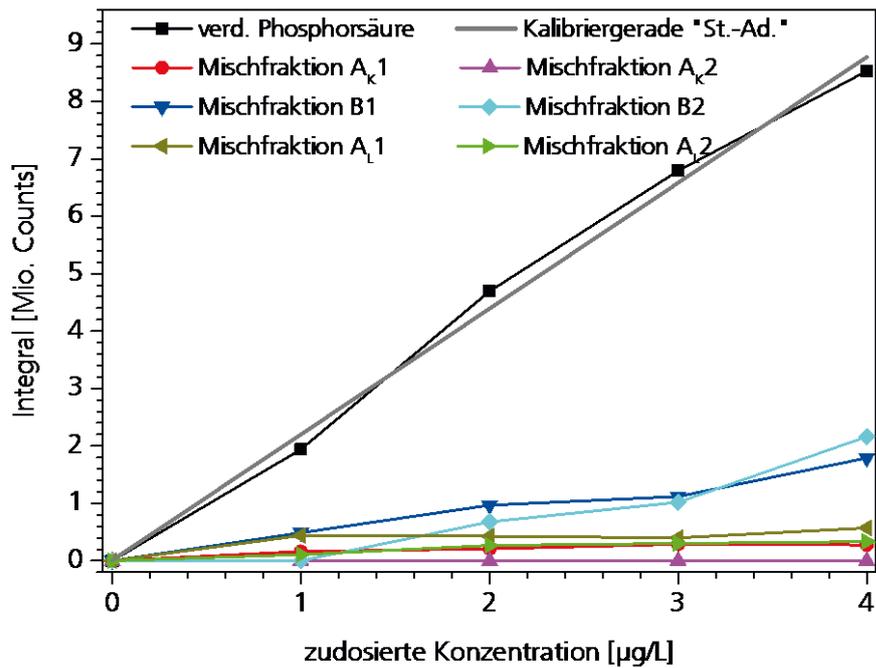


Bild 58: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.

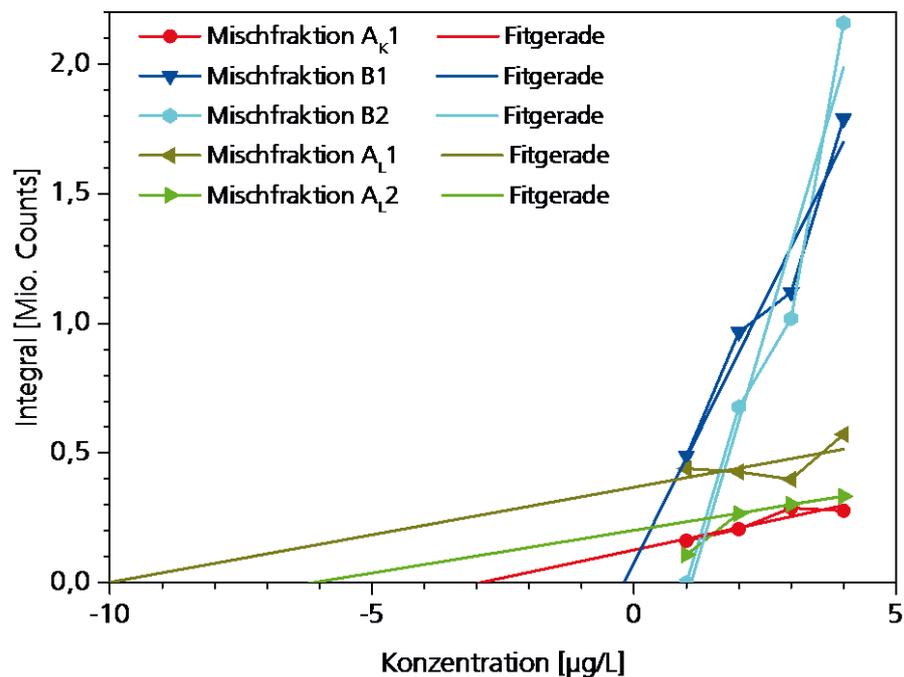


Bild 59: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7] und Injektion von 100 µL Probenvolumen. Die Extrapolation der Geraden ergibt bei den Mischfraktionen A_k1, A_L1 und A_L2 Matrix-Konzentrationen von etwa 3, 10 bzw. 6 µg/L.

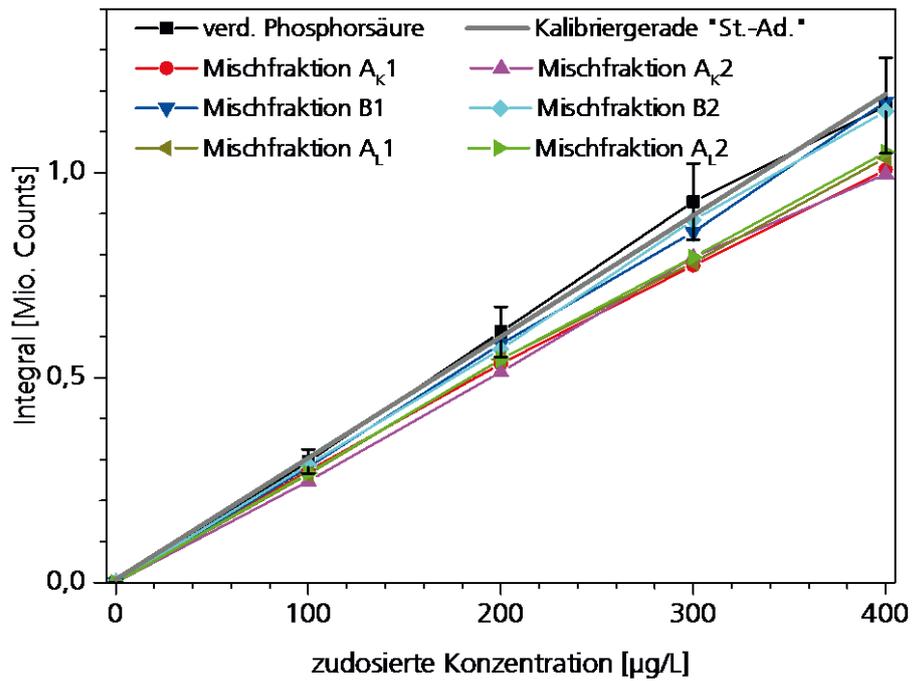


Bild 60:
Standardaddition von 4 x 100 µg/L 3-Chlor-2-methylanilin [87-60-5] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.

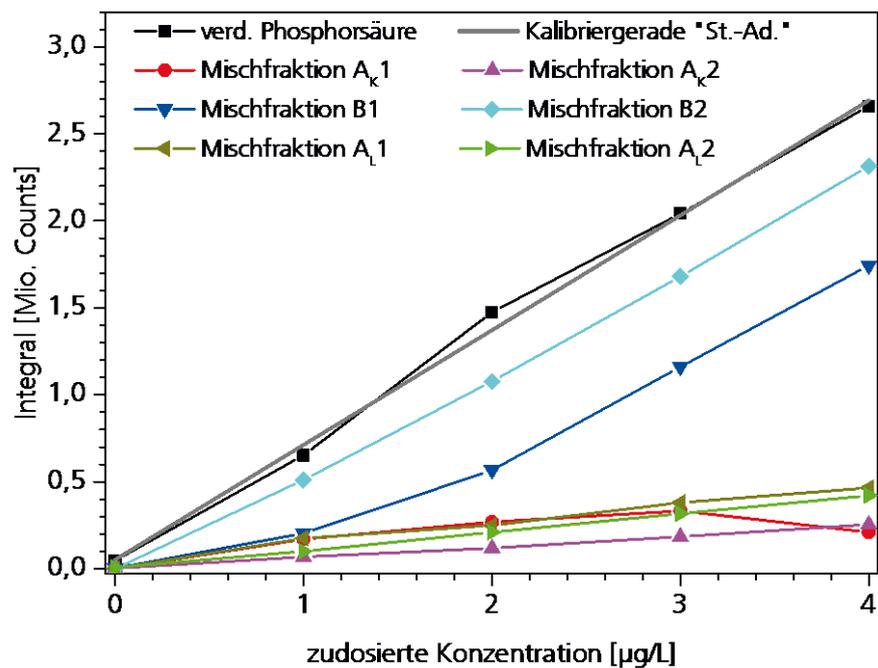


Bild 61:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L 3-Chlor-2-methylanilin [87-60-5] und Injektion von 100 µL Probenvolumen [10].

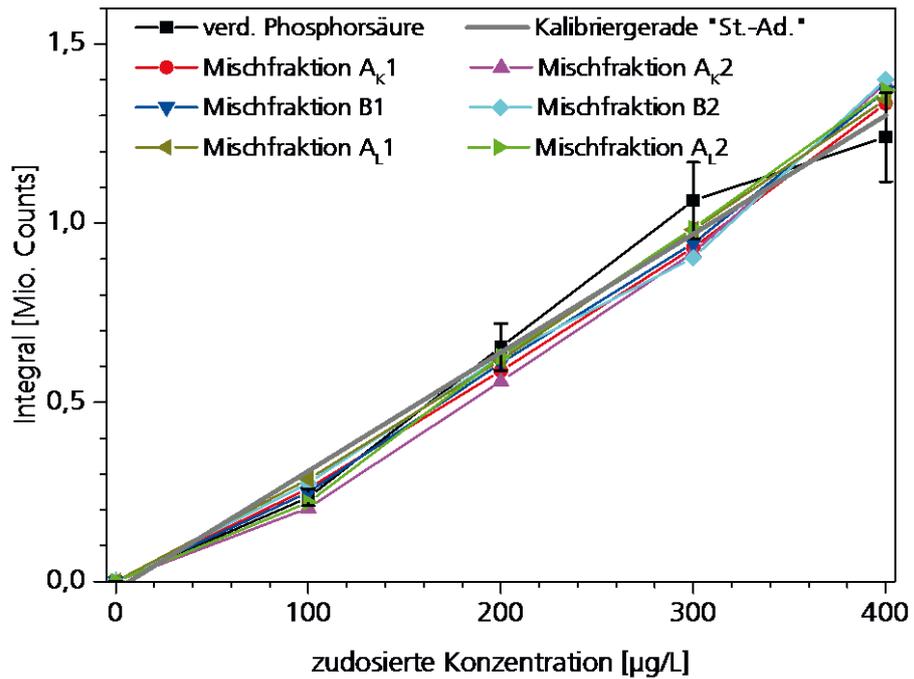


Bild 62:
Standardaddition von 4 x 100 µg/L 1,5-Naphthalendiamin [2243-62-1] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.

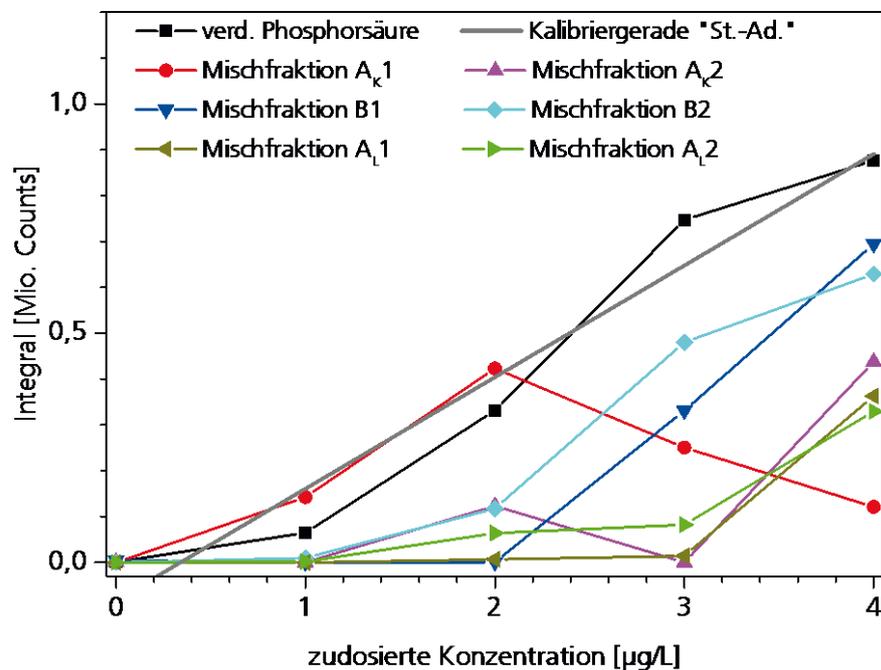


Bild 63:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L 1,5-Naphthalendiamin [2243-62-1] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.

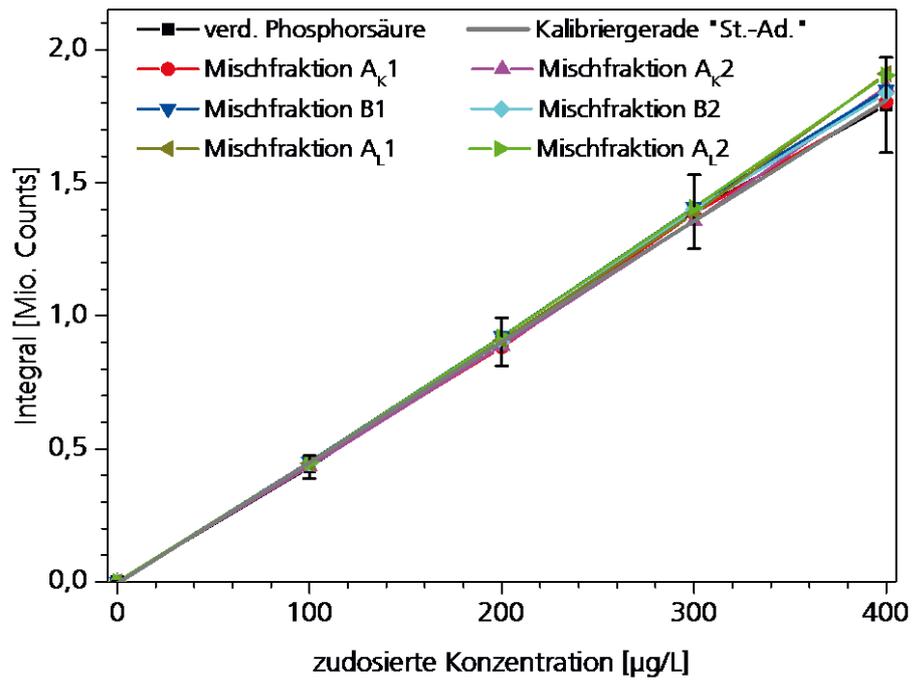


Bild 64:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4,4'-Oxydianilin [101-80-4] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.

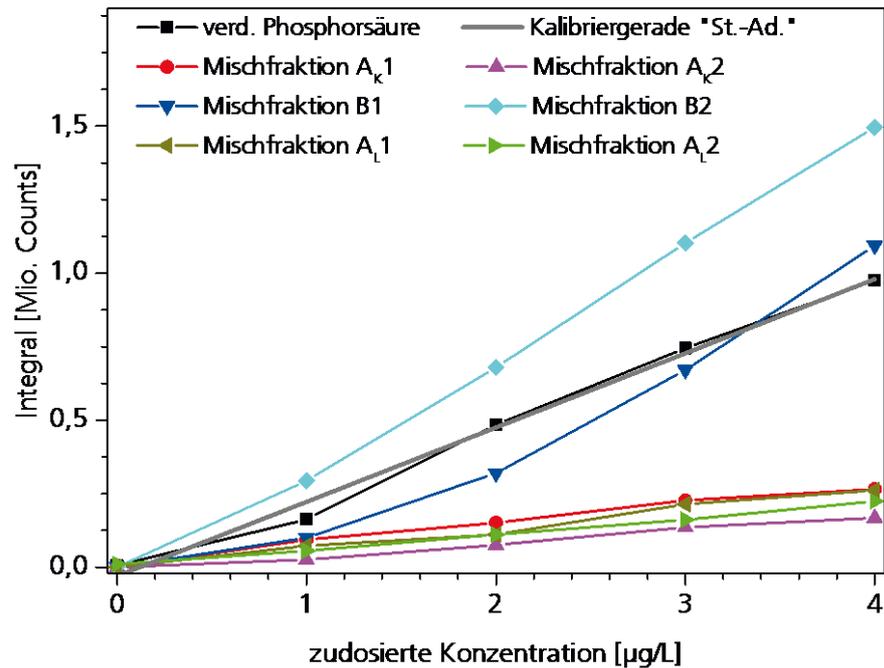


Bild 65:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4,4'-Oxydianilin [101-80-4] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.

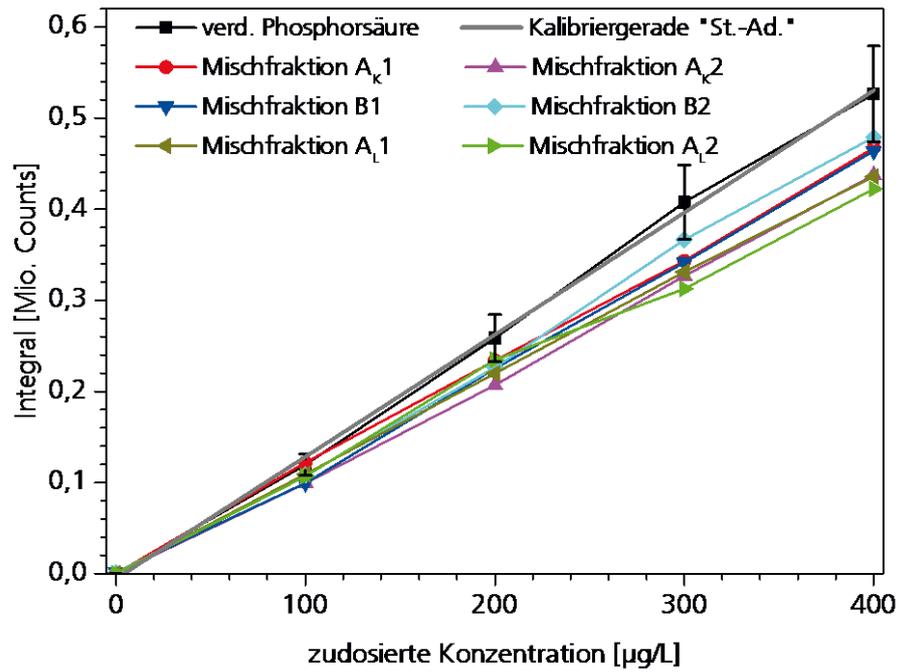


Bild 66:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L o-Tolidin [119-93-7] und Injektion von 100 µL
Probenvolumen.

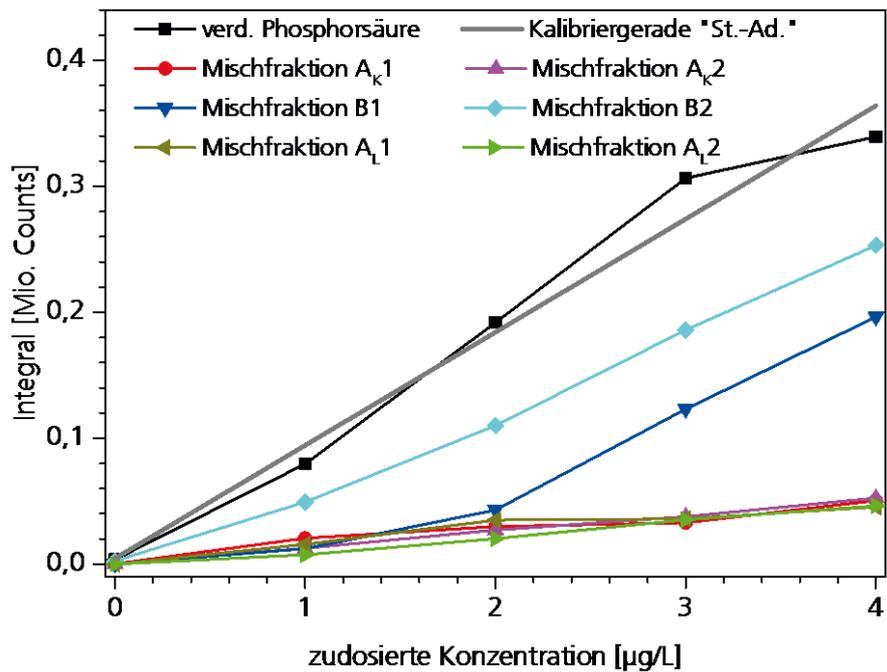


Bild 67:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L o-Tolidin [119-93-7] und Injektion von 100 µL
Probenvolumen.

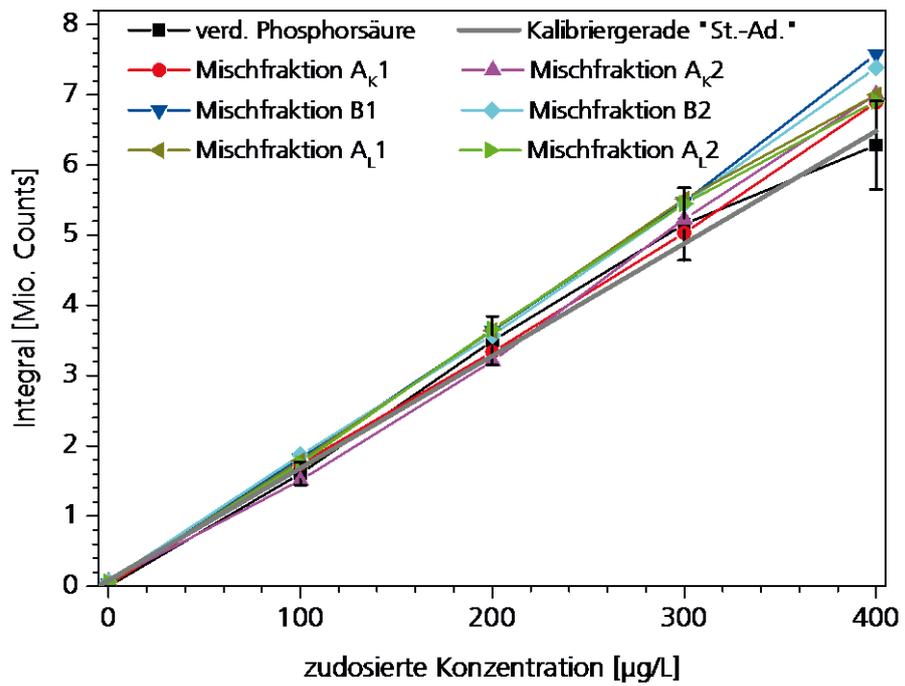


Bild 68:
Standardaddition von 4 x 100 µg/L 4,4'-Diaminodiphenylsulfid [139-65-1] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.

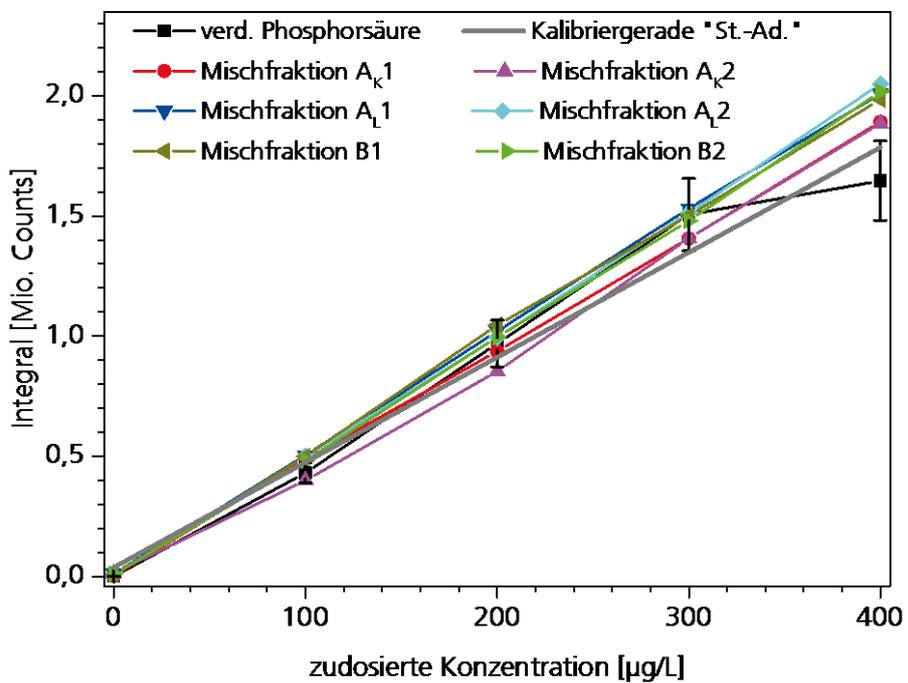


Bild 69:
Standardaddition von 4 x 100 µg/L 4,4-Methylen-bis-2-chloranilin [101-14-4] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.

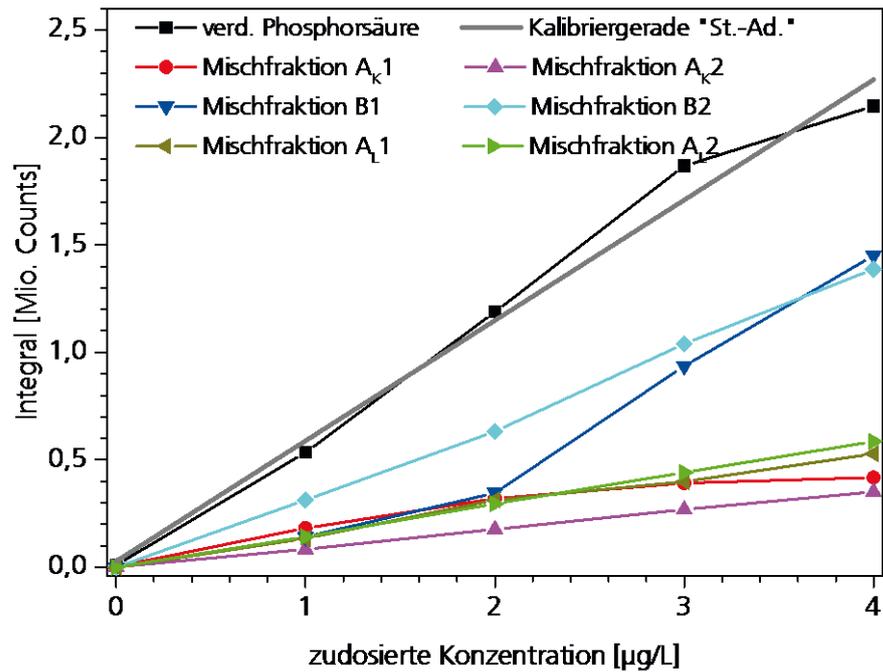


Bild 70:
Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4,4-Methylen-bis-2-chloranilin [101-14-4] und
Injektion von 100 µL Probenvolumen.

A.1.4 Kalibriergeraden

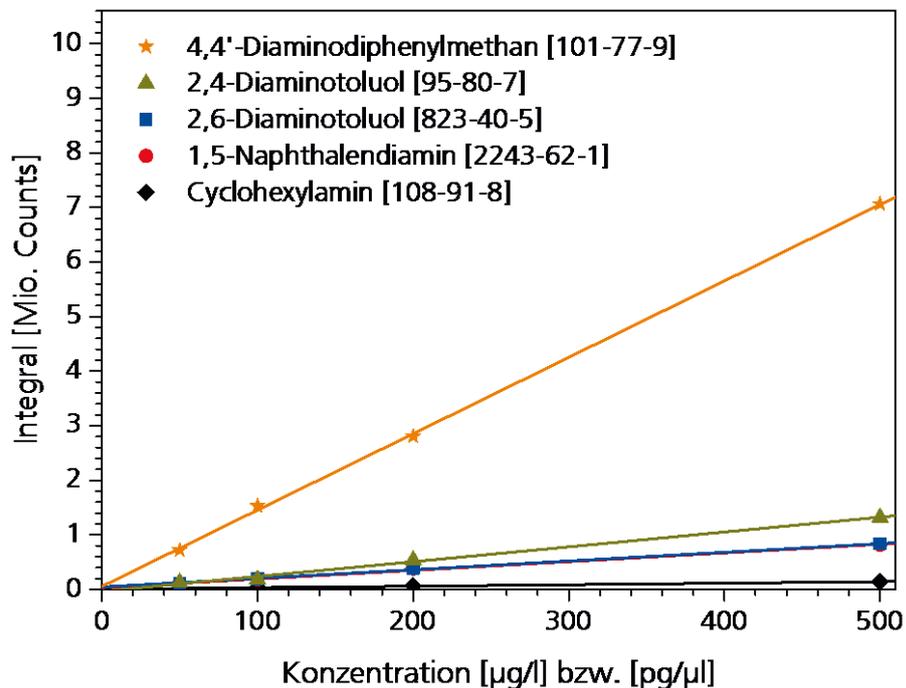


Bild 71:
Kalibriergeraden bei 1 µL Injektion für 4,4-Diaminodiphenylmethan [101-77-9],
2,4-Diaminotoluol [95-80-7], 2,6-Diaminotoluol [823-40-5], 1,5-Naphthalen-
diamin [2243-62-1] und Cyclohexylamin [108-91-8].

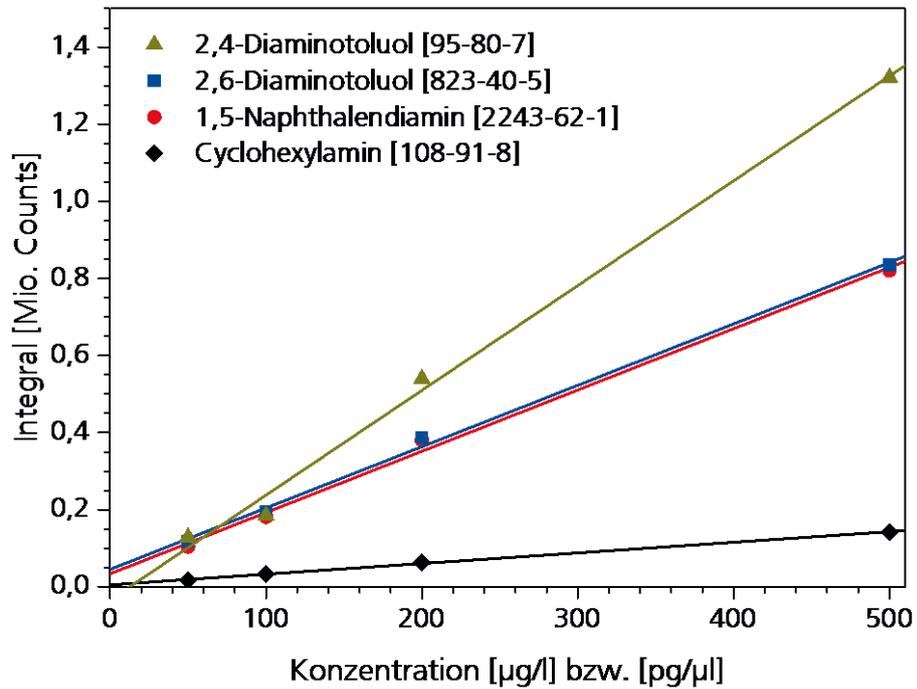


Bild 72:
Kalibriergeraden bei 1 μL Injektion für 2,4-Diaminotoluol [95-80-7], 2,6-Diaminotoluol [823-40-5], 1,5-Naphthalendiamin [2243-62-1] und Cyclohexylamin [108-91-8] (vergrößert).

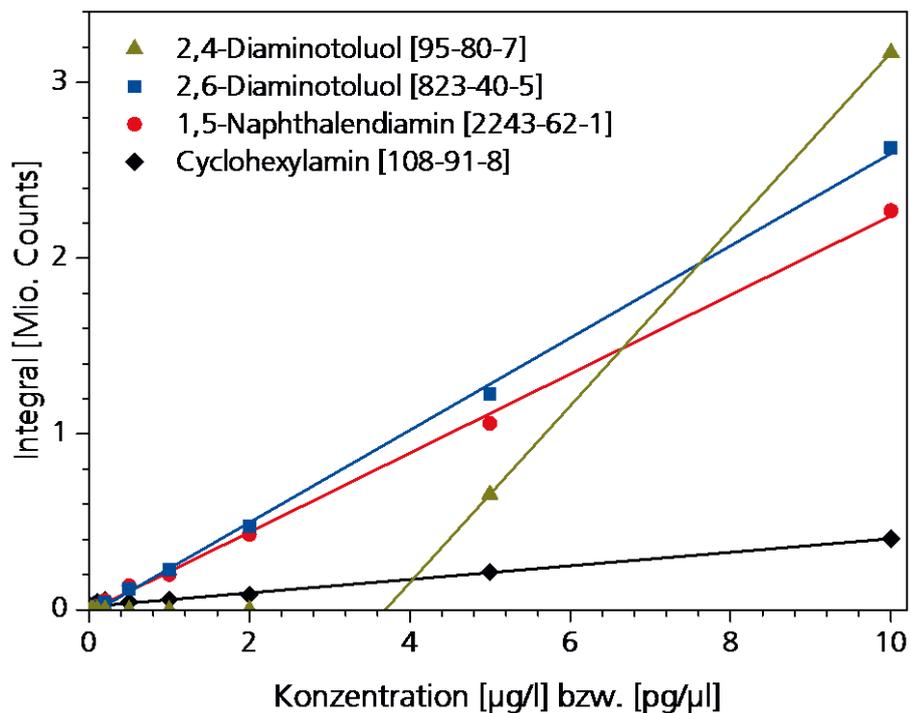


Bild 73:
Kalibriergeraden bei 10 μL Injektion für 2,4-Diaminotoluol [95-80-7], 2,6-Diaminotoluol [823-40-5], 1,5-Naphthalendiamin [2243-62-1] und Cyclohexylamin [108-91-8].

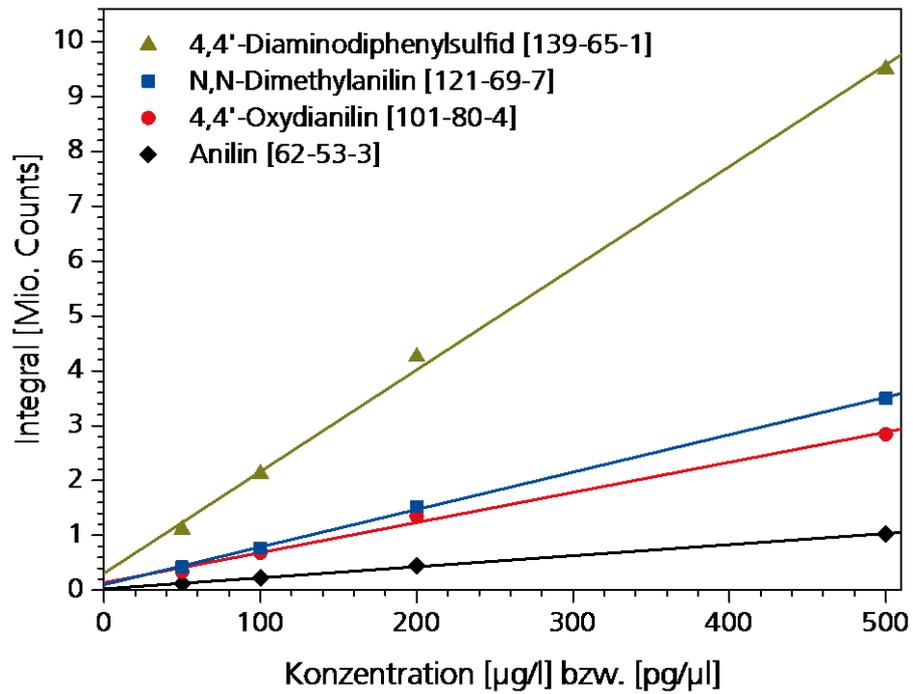


Bild 74:
Kalibriergeraden bei 1 µL Injektion für 4,4'-Diaminodiphenylsulfid [139-65-1], N,N-Dimethylanilin [121-69-7], 4,4'-Oxydianilin [101-80-4] und Anilin [62-53-3].

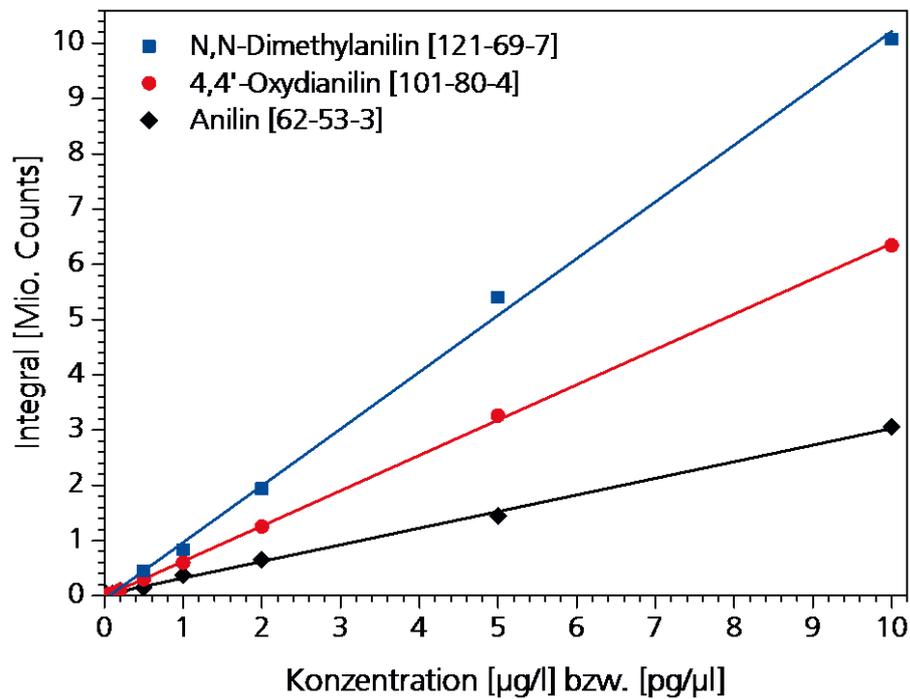


Bild 75:
Kalibriergeraden bei 10 µL Injektion für N,N-Dimethylanilin [121-69-7], 4,4'-Oxydianilin [101-80-4] und Anilin [62-53-3].

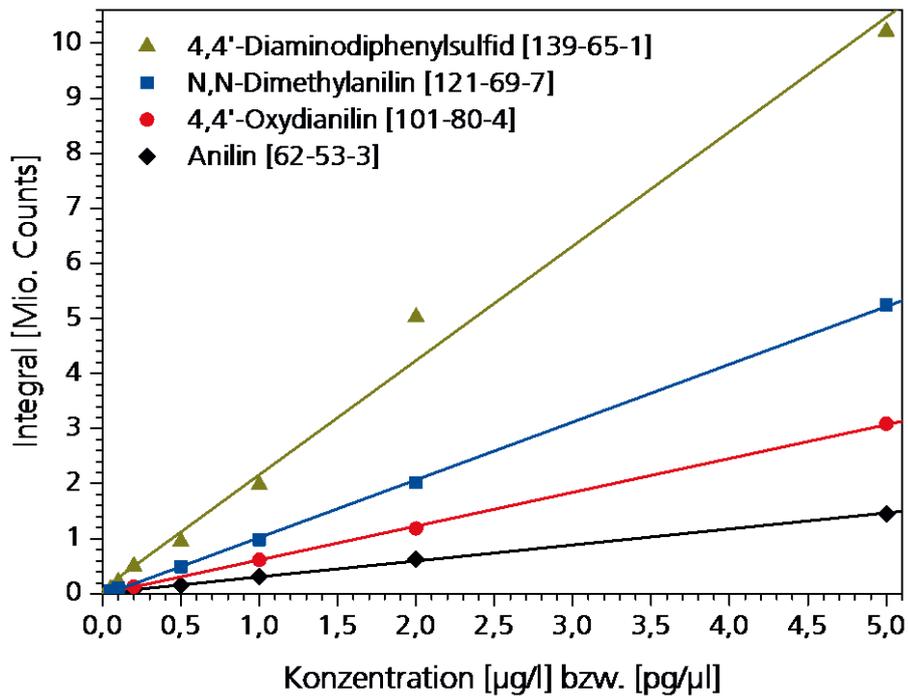


Bild 76:
Kalibriergeraden bei 100 µL Injektion für 4,4'-Diaminodiphenylsulfid [139-65-1], N,N-Dimethylanilin [121-69-7], 4,4'-Oxydianilin [101-80-4] und Anilin [62-53-3].

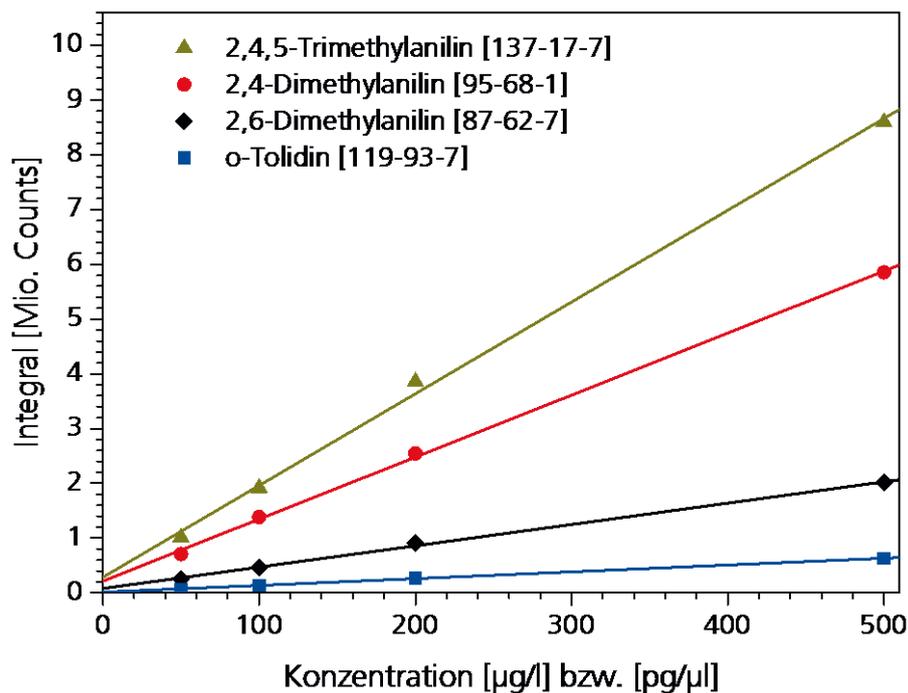


Bild 77:
Kalibriergeraden bei 1 µL Injektion für 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7], 2,4-Dimethylanilin [95-68-1], 2,6-Dimethylanilin [87-62-7] und o-Tolidin [119-93-7].

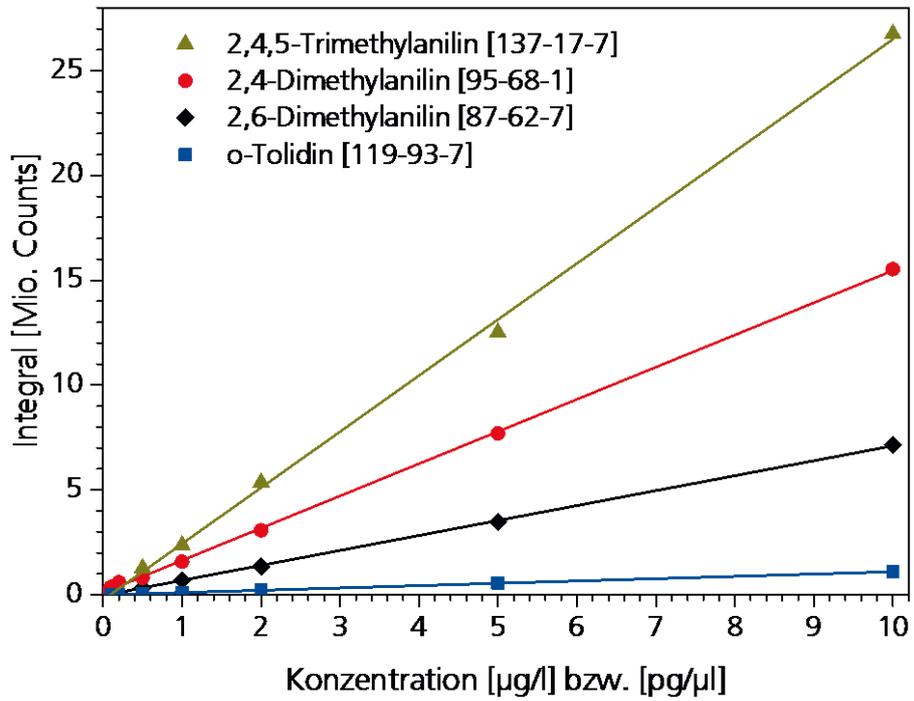


Bild 78:
Kalibriergeraden bei 10 µL Injektion für 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7],
2,4-Dimethylanilin [95-68-1], 2,6-Dimethylanilin [87-62-7] und o-Tolidin
[119-93-7].

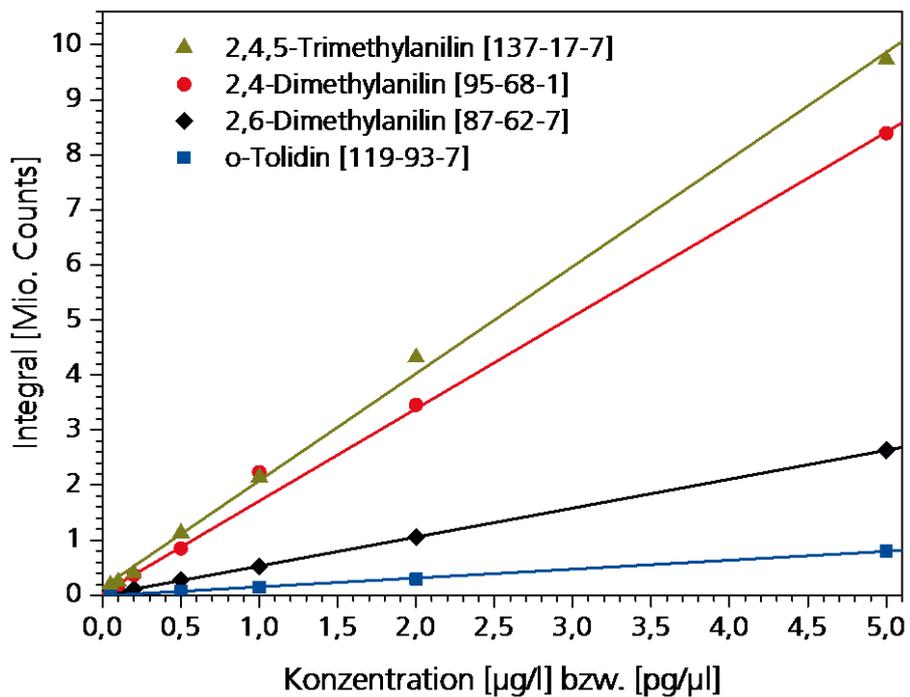


Bild 79:
Kalibriergeraden bei 100 µL Injektion für 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7],
2,4-Dimethylanilin [95-68-1], 2,6-Dimethylanilin [87-62-7] und o-Tolidin
[119-93-7].

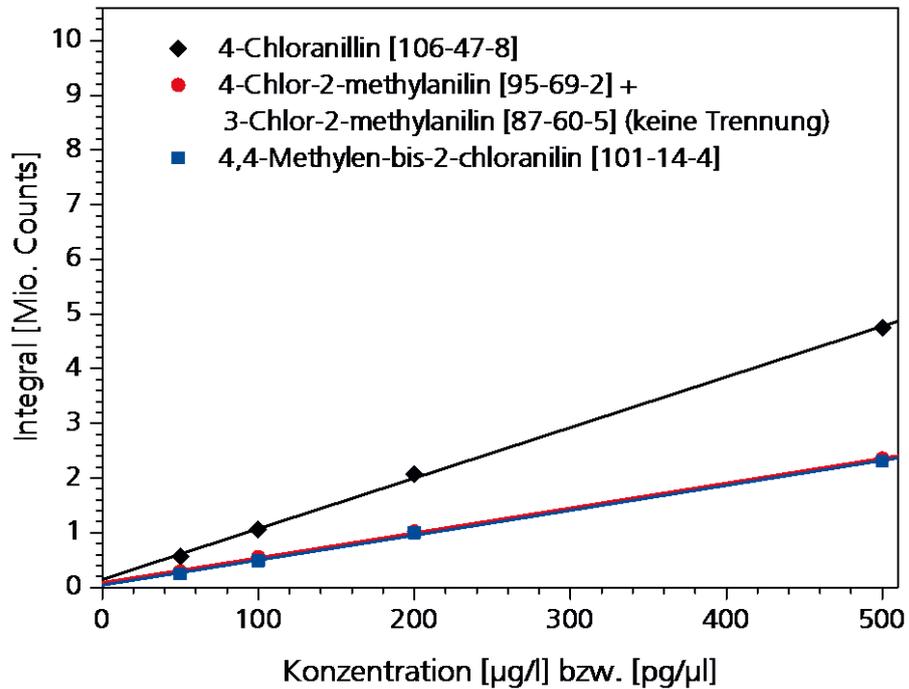


Bild 80:
Kalibriergeraden bei 1 µL Injektion für 4-Chloranillin [106-47-8], 4-Chlor-2-methylanilin [95-69-2] und 3-Chlor-2-methylanilin [87-60-5] (keine chromatografische Trennung), sowie 4,4'-Methylen-bis-2-chloranilin [101-14-4].

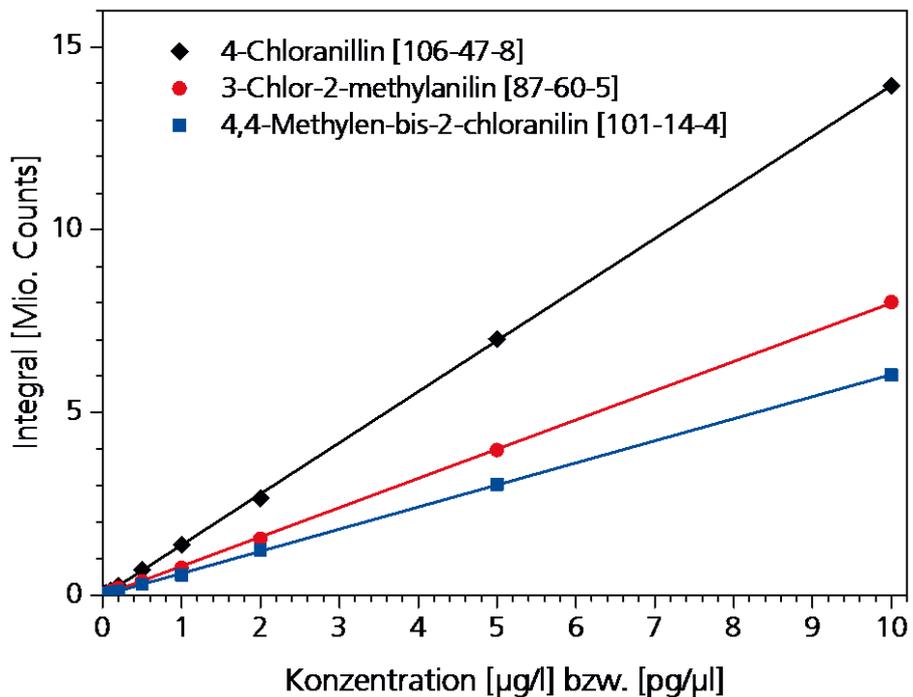


Bild 81:
Kalibriergeraden bei 10 µL Injektion für 4-Chloranillin [106-47-8], 3-Chlor-2-methylanilin [87-60-5], sowie 4,4'-Methylen-bis-2-chloranilin [101-14-4].

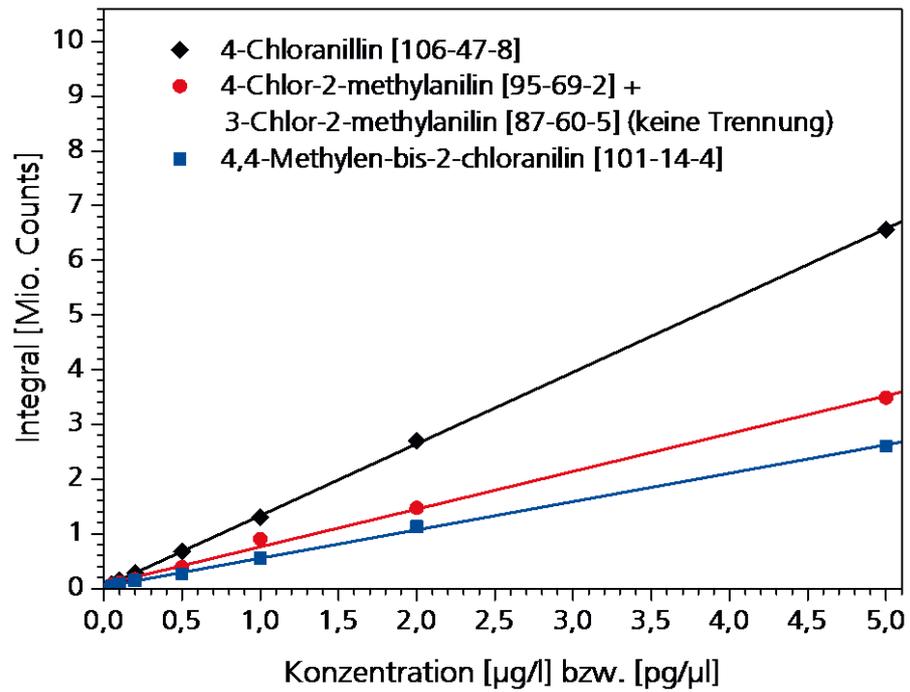


Bild 82:
 Kalibriergeraden bei 100 µL Injektion für 4-Chloranilin [106-47-8], 4-Chlor-2-methylanilin [95-69-2] und 3-Chlor-2-methylanilin [87-60-5] (keine chromatografische Trennung), sowie 4,4'-Methylen-bis-2-chloranilin [101-14-4].

Bildverzeichnis

Bild 1: Acetonitril / Wasser-Gradient. Beide Komponenten enthalten 0,02 Vol.-% Ameisensäure.	12
Bild 2: Elution des injizierten PUR-Harzes in inverser Säule. Füllung: Frechener Feinsand, 0 – 1 mm. Injiziertes Harzvolumen: 400 mL.	13
Bild 3: Inverser Säulenversuch. Oben: Injektion des PUR-Harzes. Unten: Umspülung des Probekörpers mit Leitungswasser und Auffangen des Eluats. Fluss: 4 L/h; Probenvolumen: 500 mL bzw. 1 L (entspricht 7,5 min bzw. 15 min). (Detaillierte Durchführung siehe Anhang A.1.1 ab Seite 45).	14
Bild 4: Eingesetzte Mischkammern. Von oben nach unten: 1) Harz B mit langer Mischkammer, 2) Harz A mit kurzer Mischkammer, 3) Harz A mit langer Mischkammer.	15
Bild 5: Zunahme der Leitfähigkeit während der Hydrolyse von Phenylisocyanat (PhIC) bei pH 7 für Konzentrationen von 46 µmol/L bis 739 µmol/L.	16
Bild 6: Phenylisocyanat-Hydrolyse, Addition: 10 x 0,462 µmol/L Isocyanat, das entspricht 10 x 43,0 µg/L Amin.	17
Bild 7: Hydrolysegeschwindigkeit von Phenylisocyanat bei pH 7. Die Halbwertszeit ist abhängig von der Ausgangskonzentration und beträgt bei 86,8 mg/L 70 s, bei 8,6 mg/L 45 s und bei 4,3 mg/L 35 s. Somit erfolgt bei pH 7 die Bildung desamins bei geringeren Konzentrationen schneller.	17
Bild 8: Hydrolysegeschwindigkeit von Phenylisocyanat bei pH 4. Die Halbwertszeit beträgt unabhängig von der Ausgangskonzentration 18 s.	18
Bild 9: Hydrolysegeschwindigkeit von 2,4-TDI bei pH 4. Die Halbwertszeit beträgt bei Konzentrationen unter 2.000 µg/L 50 s.	19
Bild 10: Hydrolysegeschwindigkeit von 2,6-TDI bei pH 4. Die Halbwertszeit beträgt unabhängig von der Ausgangskonzentration 90 s.	20
Bild 11: Hydrolysegeschwindigkeit von 2,6-Dimethylphenylisocyanat bei pH 4. Die Halbwertszeit beträgt unabhängig von der Ausgangskonzentration 90 s.	20
Bild 12: Hydrolysegeschwindigkeit von 4,4'-MDI bei pH 4. Die Halbwertszeit beträgt bei Konz. unter 2.000 µg/L 15 min.	21
Bild 13: Hydrolysegeschwindigkeit von Cyclohexylisocyanat bei pH 4 und pH 7. Die Halbwertszeit beträgt bei Konzentrationen unter	

1.600 µg/L 60 min. Bei einer Konzentration von etwa 15 µmol/L ist die Halbwertszeit bei pH 4 und 7 gleich.	21
Bild 14: Kalibriergerade für 4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA). Gemessene Konzentrationen: 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 und 500 µg/L. Unten: 4,4'-MDA-Kalibriergerade bei einer Injektion von 1 µL: $y = 14.000 x + 52.000$. Oben: Abweichung der Messpunkte von der Kalibriergeraden in Prozent.	24
Bild 15: Standardaddition von 4 x 100 µg/L 4-Chloranillin[106-47-8] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.	29
Bild 16: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4-Chloranillin[106-47-8] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.	29
Bild 17: Standardaddition von 4 x 100 µg/L 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.	30
Bild 18: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.	30
Bild 19: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4-Chloranillin [106-47-8] und Injektion von 100 µL Probenvolumen. Die Extrapolation der Geraden ergibt bei den Mischfraktionen A_K1 und A_L1 Matrix-Konzentrationen von etwa 6 bzw. 3 µg/L.	31
Bild 20: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7] und Injektion von 100 µL Probenvolumen. Die Extrapolation der Geraden ergibt bei den Mischfraktionen A_K1 , A_L1 und A_L2 Matrix-Konzentrationen von etwa 3, 10 bzw. 6 µg/L.	31
Bild 21: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4,4'-Oxydianilin [101-80-4] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.	32
Bild 22: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4,4'-Oxydianilin [101-80-4] und Injektion von 100 µL Probenvolumen. Die Extrapolation der Geraden ergibt bei den Mischfraktionen A_K1 eine Matrix-Konzentration von etwa 0,6 µg/L.	32
Bild 23: Anreicherung einer Aminlösung mit 0,2 µg/L Aminkonzentration um den Faktor 125 auf einer SPE-Säule mit Styrol-Divinylbenzol-Kopolymer.	34
Bild 24: Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der kurzen Mischkammer entstand.	36
Bild 25: Konzentrationsverlauf von 4,4'-MDA bei der Elution des Probekörpers, der bei der Injektion von Harz A mit der kurzen Mischkammer entstand (Fluss: 4 L/h): rot: erste Messung; schwarz: zweite Messung 17 Tage später, Lagerung der Vials: 3 Tage bei Zimmertemperatur (im Gerät) und 14 Tage im Kühlschrank bei 6 °C.	37

Bild 26: Konzentrationsverlauf weiterer aromatischer Amine bei der Elution des Probekörpers, der bei der Injektion von Harz A mit der kurzen Mischkammer entstand (Fluss: 4 L/h): 4,4'-Diaminodiphenylsulfid [139-65-1], 4,4'-Oxydianilin [101-80-4] und 4-Chloranilin [106-47-8].	38
Bild 27: Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der langen Mischkammer entstand.	39
Bild 28: Konzentrationsverlauf bei der Elution des Probekörpers, der bei der Injektion von Harz A mit der langen Mischkammer entstand (Fluss: 4 L/h): rot: erste Messung; schwarz: zweite Messung vier Tage später, Lagerung der Vials: 1 Tag bei Zimmertemperatur (im Gerät) und 3 Tage im Kühlschrank bei 6 °C.	40
Bild 29: Konzentrationsverlauf weiterer aromatischer Amine bei der Elution des Probekörpers, der bei der Injektion von Harz A mit der langen Mischkammer entstand (Fluss: 4 L/h): 4,4'-Diaminodiphenylsulfid [139-65-1] und 4-Chloranilin [106-47-8].	40
Bild 30: Probekörper, der bei der Injektion von Harz B mit einer langen Mischkammer entstand.	41
Bild 31: Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der kurzen Mischkammer entstand, in der inversen Säule nach der Elution. Blickrichtung: von oben.	49
Bild 32: Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der kurzen Mischkammer entstand. Blickrichtung: von oben.	50
Bild 33: Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der kurzen Mischkammer entstand. Blickrichtung: zum Injektionsrohr.	50
Bild 34: Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der kurzen Mischkammer entstand. Blickrichtung: von unten.	51
Bild 35: Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der kurzen Mischkammer entstand. Blickrichtung: von der Seite.	51
Bild 36: Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der langen Mischkammer entstand, in der inversen Säule nach der Elution. Blickrichtung: von der Seite.	52
Bild 37: Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der langen Mischkammer entstand. Blickrichtung: von der Seite.	52
Bild 38: Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der langen Mischkammer entstand. Blickrichtung: zum Injektionsrohr.	53
Bild 39: Probekörper, der bei der Injektion von Harz A mit der langen Mischkammer entstand. Blickrichtung: von oben.	53

Bild 40: Probekörper, der bei der Injektion von Harz B entstand. Auf der rechten Seite ist die Oberseite, auf der linken die Unterseite zu sehen.	54
Bild 41: Probekörper, der bei der Injektion von Harz B entstand. Blickrichtung: von schräg unten.	54
Bild 42: Standardaddition von 4 x 100 µg/L Anilin [62-53-3] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.	55
Bild 43: Standardaddition von 4 x 1 µg/L Anilin [62-53-3] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.	55
Bild 44: Standardaddition von 4 x 100 µg/L Cyclohexylamin [108-91-8] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.	56
Bild 45: Standardaddition von 4 x 1 µg/L Cyclohexylamin [108-91-8] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.	56
Bild 46: Standardaddition von 4 x 100 µg/L 2,6-Dimethylanilin [87-62-7] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.	57
Bild 47: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 2,6-Dimethylanilin [87-62-7] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.	57
Bild 48: Standardaddition von 4 x 100 µg/L N,N-Dimethylanilin [121-69-7] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.	58
Bild 49: Standardaddition von 4 x 1 µg/L N,N-Dimethylanilin [121-69-7] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.	58
Bild 50: Standardaddition von 4 x 100 µg/L 2,4-Dimethylanilin [95-68-1] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.	59
Bild 51: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 2,4-Dimethylanilin [95-68-1] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.	59
Bild 52: Standardaddition von 4 x 100 µg/L 2,4-TDA [95-80-7] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.	60
Bild 53: Standardaddition von 4 x 100 µg/L 2,6-TDA [823-40-5] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.	60
Bild 54: Standardaddition von 4 x 100 µg/L 4-Chloranilin [106-47-8] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.	61
Bild 55: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4-Chloranilin [106-47-8] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.	61
Bild 56: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4-Chloranilin [106-47-8] und Injektion von 100 µL Probenvolumen. Die Extrapolation der Geraden ergibt bei den Mischfraktionen A_{K1} und A_{L1} Matrix-Konzentrationen von etwa 6 bzw. 3 µg/L.	62

Bild 57: Standardaddition von 4 x 100 µg/L 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.	62
Bild 58: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.	63
Bild 59: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7] und Injektion von 100 µL Probenvolumen. Die Extrapolation der Geraden ergibt bei den Mischfraktionen A_{K1} , A_{L1} und A_{L2} Matrix-Konzentrationen von etwa 3, 10 bzw. 6 µg/L.	63
Bild 60: Standardaddition von 4 x 100 µg/L 3-Chlor-2-methylanilin [87-60-5] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.	64
Bild 61: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 3-Chlor-2-methylanilin [87-60-5] und Injektion von 100 µL Probenvolumen [10].	64
Bild 62: Standardaddition von 4 x 100 µg/L 1,5-Naphthalendiamin [2243-62-1] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.	65
Bild 63: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 1,5-Naphthalendiamin [2243-62-1] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.	65
Bild 64: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4,4'-Oxydianilin [101-80-4] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.	66
Bild 65: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4,4'-Oxydianilin [101-80-4] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.	66
Bild 66: Standardaddition von 4 x 1 µg/L o-Tolidin [119-93-7] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.	67
Bild 67: Standardaddition von 4 x 1 µg/L o-Tolidin [119-93-7] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.	67
Bild 68: Standardaddition von 4 x 100 µg/L 4,4'-Diaminodiphenylsulfid [139-65-1] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.	68
Bild 69: Standardaddition von 4 x 100 µg/L 4,4-Methylen-bis-2-chloranilin [101-14-4] und Injektion von 1 µL Probenvolumen.	68
Bild 70: Standardaddition von 4 x 1 µg/L 4,4-Methylen-bis-2-chloranilin [101-14-4] und Injektion von 100 µL Probenvolumen.	69
Bild 71: Kalibriergeraden bei 1 µL Injektion für 4,4-Diaminodiphenylmethan [101-77-9], 2,4-Diaminotoluol [95-80-7], 2,6-Diaminotoluol [823-40-5], 1,5-Naphthalendiamin [2243-62-1] und Cyclohexylamin [108-91-8].	69
Bild 72: Kalibriergeraden bei 1 µL Injektion für 2,4-Diaminotoluol [95-80-7], 2,6-Diaminotoluol [823-40-5], 1,5-Naphthalendiamin [2243-62-1] und Cyclohexylamin [108-91-8] (vergrößert).	70

Bild 73: Kalibriergeraden bei 10 µL Injektion für 2,4-Diaminotoluol [95-80-7], 2,6-Diaminotoluol [823-40-5], 1,5-Naphthalendiamin [2243-62-1] und Cyclohexylamin [108-91-8].	70
Bild 74: Kalibriergeraden bei 1 µL Injektion für 4,4'-Diaminodiphenylsulfid [139-65-1], N,N-Dimethylanilin [121-69-7], 4,4'-Oxydianilin [101-80-4] und Anilin [62-53-3].	71
Bild 75: Kalibriergeraden bei 10 µL Injektion für N,N-Dimethylanilin [121-69-7], 4,4'-Oxydianilin [101-80-4] und Anilin [62-53-3].	71
Bild 76: Kalibriergeraden bei 100 µL Injektion für 4,4'-Diaminodiphenylsulfid [139-65-1], N,N-Dimethylanilin [121-69-7], 4,4'-Oxydianilin [101-80-4] und Anilin [62-53-3].	72
Bild 77: Kalibriergeraden bei 1 µL Injektion für 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7], 2,4-Dimethylanilin [95-68-1], 2,6-Dimethylanilin [87-62-7] und o-Tolidin [119-93-7].	72
Bild 78: Kalibriergeraden bei 10 µL Injektion für 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7], 2,4-Dimethylanilin [95-68-1], 2,6-Dimethylanilin [87-62-7] und o-Tolidin [119-93-7].	73
Bild 79: Kalibriergeraden bei 100 µL Injektion für 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7], 2,4-Dimethylanilin [95-68-1], 2,6-Dimethylanilin [87-62-7] und o-Tolidin [119-93-7].	73
Bild 80: Kalibriergeraden bei 1 µL Injektion für 4-Chloranillin [106-47-8], 4-Chlor-2-methylanilin [95-69-2] und 3-Chlor-2-methylanilin [87-60-5] (keine chromatografische Trennung), sowie 4,4'-Methylen-bis-2-chloranilin [101-14-4].	74
Bild 81: Kalibriergeraden bei 10 µL Injektion für 4-Chloranillin [106-47-8], 3-Chlor-2-methylanilin [87-60-5], sowie 4,4'-Methylen-bis-2-chloranilin [101-14-4].	74
Bild 82: Kalibriergeraden bei 100 µL Injektion für 4-Chloranillin [106-47-8], 4-Chlor-2-methylanilin [95-69-2] und 3-Chlor-2-methylanilin [87-60-5] (keine chromatografische Trennung), sowie 4,4'-Methylen-bis-2-chloranilin [101-14-4].	75

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Liste der für das Projekt ausgewählten Isocyanate (1-8) und Amine (1-17).	9
Tabelle 2: Laufzeiten der 17 untersuchten Amine auf einer Discovery® HS F5-3 Säule (15 cm x 2,1 mm, 3 µm) mit einem Acetonitril / Wasser-Gradienten (Bild 1 auf Seite 12), jeweils mit 0,02 Vol.-% Ameisensäure.	22
Tabelle 3: Massenübergänge der 17 untersuchten Amine.	23
Tabelle 4: Steigung m' [counts/pg] der Kalibriergeraden der untersuchten Amine in verdünnter Phosphorsäure bei pH2.	25
Tabelle 5: Nachweisgrenzen der 17 untersuchten Amine. (Konzentration, bei der das Signal-Rauschverhältnis größer 3 ist.)	26
Tabelle 6: Standardaddition in den 6 Elutionsmischfraktionen. Jeweils oben: Verhältnis der Steigung der Ausgleichsgeraden zur Steigung der Kalibriergeraden in Prozent für 4-Chloranilin und 2,4,5-Trimethylanilin. Jeweils unten: Korrekturfaktoren zur Abschätzung der tatsächlichen Konzentration in den Elutionsfraktionen.	28
Tabelle 7: Intensität der Matrixeffekte der 17 untersuchten Amine.	33