

ARBETSMILJÖ FONDENS SAMMANFATTNINGAR

1089

Utveckling av metod för bestämning av aldehyder i arbetsmiljön baserad på provtagning med fast adsorbent

För innehållet i sammanfattningen svarar Anders Cedergren och Knut Irgum, Avdelningen för analytisk kemi, Umeå universitet, 901 87 Umeå, tel 090-1651 51.

Pnr 84-0608 Kemiska problemområden, allmänt (10)

September 1987

Bakgrund

Under de senaste åren har stort intresse riktats mot utveckling av känsliga och specifika metoder för personburen provtagning och analys av låg-molekylära aldehyder. Dessa aldehyder är kända för sina irriterande och allergena effekter, och vissa undersökningar tyder på att de även kan vara cancerogena.

Formaldehyd är idag en mycket viktig industrikemikalie. Huvudsakliga användningsområden är desinfektion, konservering och råvara för kemiska processer. Man räknar med att 50 % av den formaldehyd som tillverkas används i tillverkningen av spånplattor och plywood (1). Formaldehyd har därför kommit att bli en mycket vanlig luftförorening i inomhusmiljö i industri, sjukvård och vanliga hushåll.

Den irritation som formaldehyd ger på

slemhinnor i näsa, svalg och ögon är känd sedan länge (2). Men också allergiska eksem, astma och illamående har rapporterats från personer som vistats i lokaler med formaldehyd (3). Den irriterande effekten kan uppträda vid så låga koncentrationer som 0.01 ppm (4). Intresset har därför varit stort under de senaste åren för utveckling av nya känsliga och selektiva metoder för provtagning och analys av formaldehyd i olika miljöer där människor vistas.

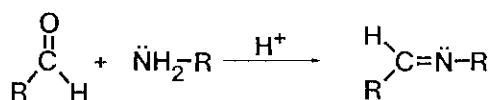
Målsättning

Målsättningen med detta projekt var att utveckla en ny princip för provtagning av aldehyder i inomhusmiljö. Genom att utnyttja ett reagens som selektivt reagerar med aldehyder, och som bildar en elektroaktiv grupp vid reaktionen med aldehyder, avsåg

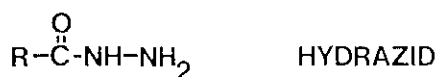
vi att uppnå hög selektivitet. Den grundläggande idén var att använda ett reagens, som genom en reaktion med aldehyder ger upphov till en detekterbar egenskap som reagenset själv saknade. På så sätt skulle all reagensbakgrund kunna elimineras. Det bildade derivatet skulle bestämmas elektrokemiskt, och metoden bli ett komplement till befintliga metoder. Som bärarmaterial för reagenset avsåg vi att använda svagt sura katjonbytare som fast buffrande katalysator för den stabiliserande reaktionen.

Stabiliserande reaktion

Ett flertal föreningstyper innehållande aminogruppen reagerar med aldehyder och bildar derivat innehållande en elektrokemiskt aktiv kol-kväve dubbelbindning. Reaktionen är en syrakatalyserad additions-eliminationsreaktion, och ser generellt ut som följande:



I första hand hade vi tänkt testa olika hydraziner och hydrazider som stabiliserande reagens. Dessa uppvisar alfa-effekt (ökad reaktionsbenägenhet pga en elektroaktiv atom med fritt elektronpar i alfa-ställning till aminkvävet). Hydraziner och hydrazider ser generellt ut på följande sätt:



Krav på stabiliserande reagens och bildat derivat

Undersökningen inleddes med en studie av olika stabiliserande reagens av hydrazin- och hydrazidtyp. De krav vi ställde på det stabiliserande reagenset var löslighet i vatten (för att undvika organiska lösningsmedel), bildande av stabilt derivat med formaldehyd samt att det skulle vara elektrokemiskt inaktivt vid arbetspotentialen. Kraven på det bildade derivatet var att elektrodreaktionen inte fick vara irrevers-

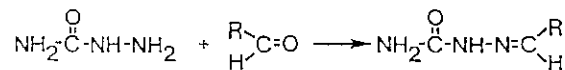
ibel, och att derivatet skulle vara lämpat för vätskekromatografi. Dessutom var det en fördel om reagenset fanns kommersiellt tillgängligt.

Resultat och slutsatser

Eftersom man kan förmoda att andra aldehyder reagerar på liknande sätt, testades reagensen endast mot formaldehyd.

Nio olika föreningar testades som stabiliserande reagens. För det slutliga reagenset utvecklades en HPLC-EC metod för att separera olika aldehydderivat från varandra och för slutbestämning av prover tagna i arbetsmiljö. Metoden är tänkt att användas vid den slutliga utvärderingen av lämplig kemosorbent.

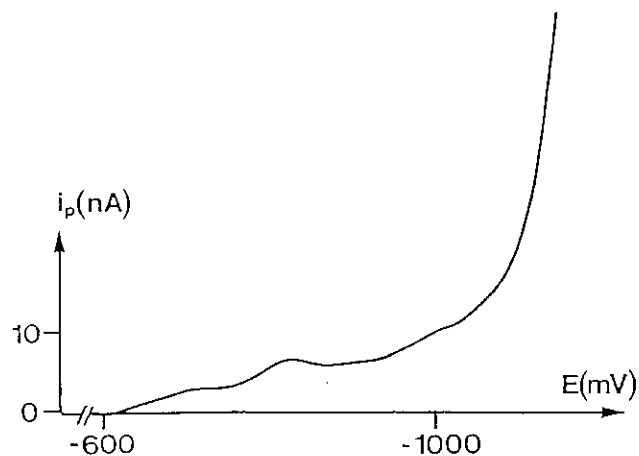
Som stabiliserande reagens för den fortsatta undersökningen valdes semicarbazid. Dess reaktion med aldehyder (Fig 1), finns beskriven i litteraturen (5).



SEMICARBAZID

Fig 1. Stabiliserande reaktion.

47 mM SEMICARBAZID



DIFFERENTIAL PULSE

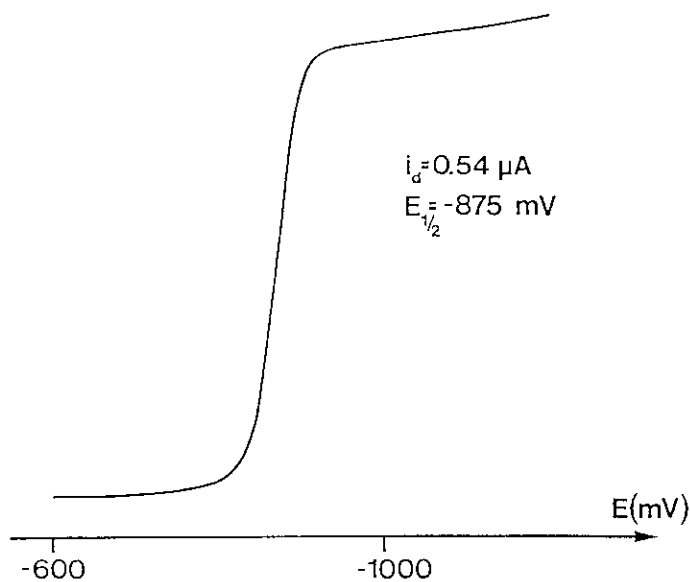
Fig 2. Voltammogram för semicarbazid.

Semicarbazid är elektrokemiskt inaktiv medan den bildade semicarbazonen av formaldehyd är elektrokemiskt aktiv, Fig 2, 3. Eftersom man på kemisorbenten kommer att ha ett stort reagensöverskott, är denna selektivitet en fördel vid slutbestämningen.

Elektroreaktionen vid kvicksilverelektroden har vid pH 3.0 en halvågspotential på -875 mV mot en mättad silver/silverkloridelektrod. Det bildade derivatet är stabilt i 40 dygn vid förvaring i kyl; se Fig 4.

HPLC-EC systemet består av en Spheri-

51 μ M FORMALDEHYD SEMICARBAZON



SAMPLED DC

Fig 3. Voltammogram för formaldehydsemicarbazon.

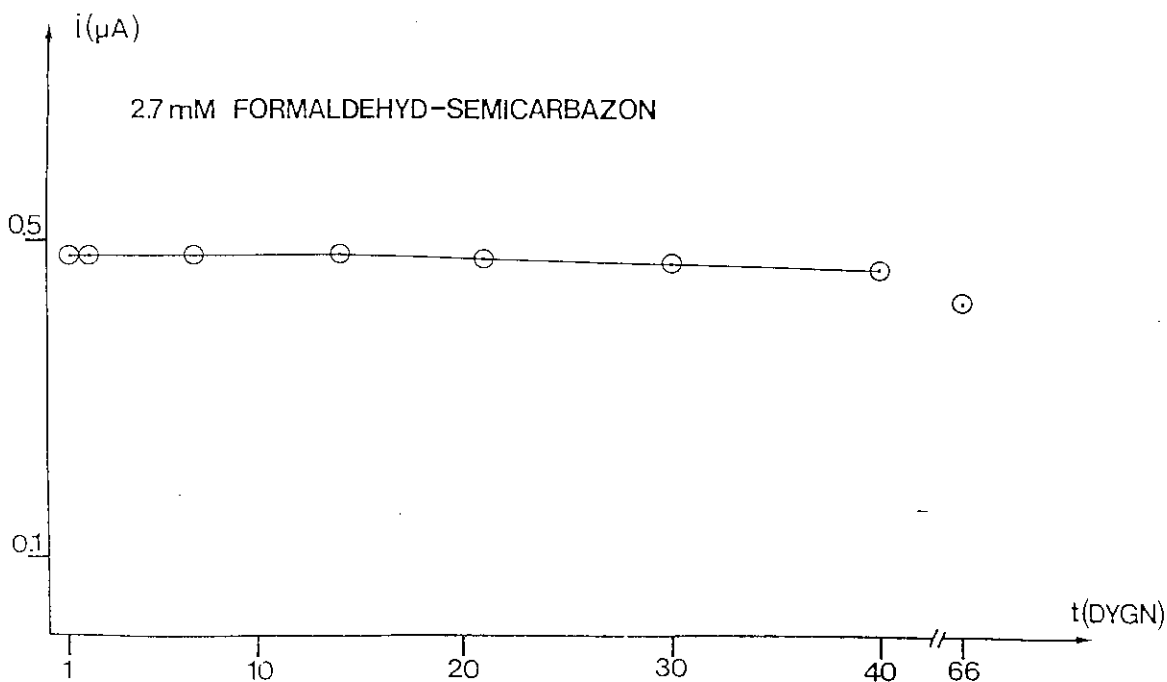


Fig 4. Derivatets stabilitet vid förvaring i kyl.

sorb ODS-2 C-18 kolonn (5 μ m, 100 * 4.6 mm), 50 μ l prov, 20 mM fosfatbuffert, justerad med natriumhydroxid till pH 3.0, som eluent och en PAR 174 A polarograf kopplad till en SMDE 310 elektrod (Princeton Applied Research, Princeton, NJ, USA), som detektor. Detektionspotentialen är -1100 mV mot en mättad silver/silverkloridelektrod. Med detta system är det möjligt att separera formaldehyd- och acetaldehydderivat från varandra; se Fig 5. Eftersom dessa aldehyder ofta förekommer tillsammans i yrkeshygieniskt intressanta miljöer är denna separation nödvändig.

Den kvantitativa bestämningen uppfyller de högsta krav man ställer på känslighet vid yrkeshygienisk provtagning. Provtagning vid takgränsvärdet och 2 ml elueringsvolym ger en koncentration av derivat på 60 μ M. Som framgår av kalibreringskurvan är det inga problem att bestämma halter under 1/10 av detta gränsvärde; se Fig 6. På grund av den elektroniska slutbestämningsmetodens massflödesberoende, kan man ytterligare öka känsligheten genom att öka flödet i HPLC-EC systemet, Fig 7. För närvarande används ett flöde på 2 ml/min. Med ett flöde på 3 ml/min skulle man öka känsligheten till 1.5 gånger den nuvarande.

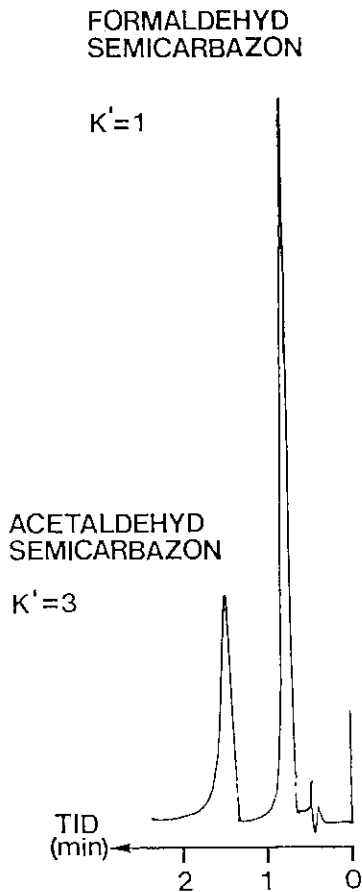


Fig 5. Kromatogram för formaldehyd- och acetaldehydsemicarbazon. Kolonn: Spherisorb ODS-2 C-18. Eluent: 20 mM fosfatbuffert, pH 3.0. Flöde: 2.0 ml/min.

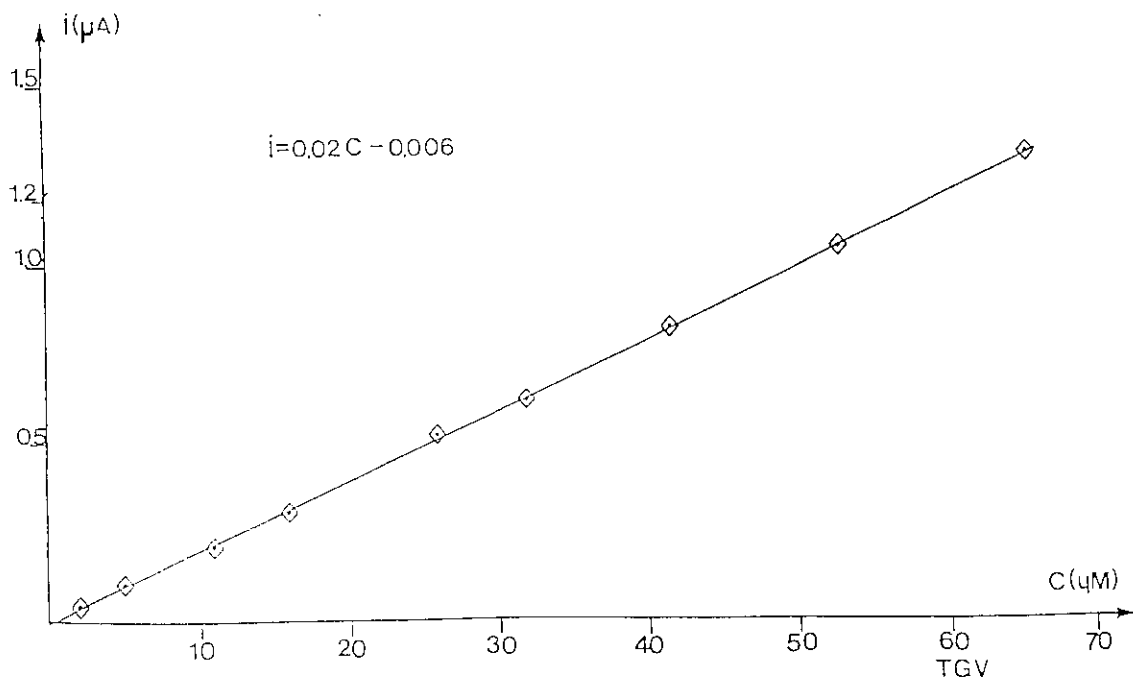


Fig 6. Kalibreringskurva för formaldehyd semicarbazon.

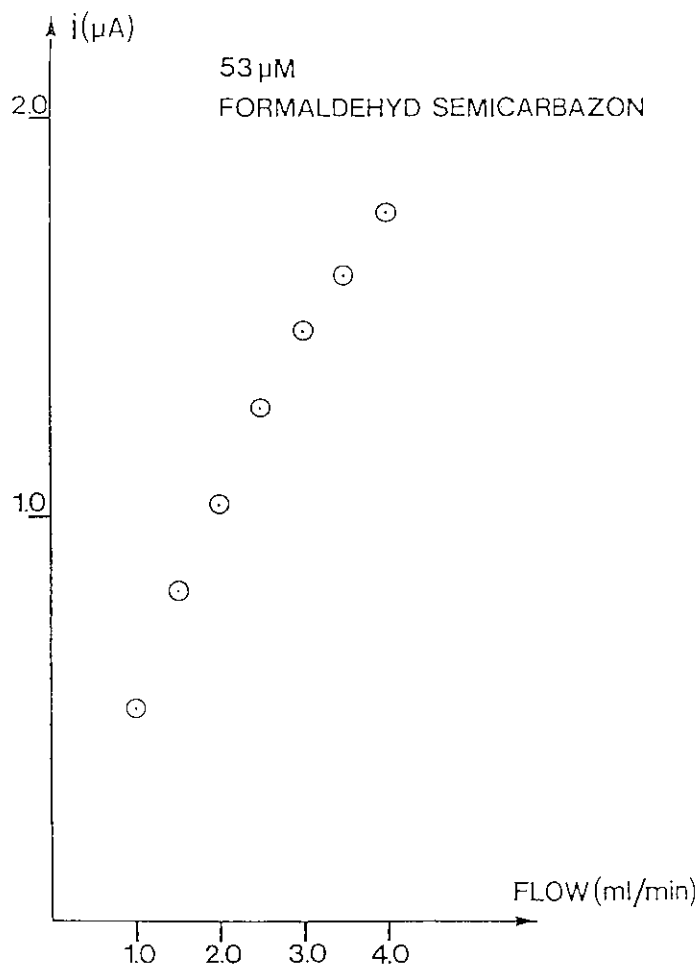


Fig 7. Elektrokemins
massflödesberoende.

Vidare undersökningar på avdelningen kommer att riktas mot utveckling av en lämplig kemosorbent, vilken tillsammans med den framtagna analysmetoden kommer att ge en helt ny metod för provtagning och slutbestämning av yrkeshygieniskt intressanta aldehyder i arbetsmiljö. Resultaten från denna undersökning kommer att skickas i form av en rapport till Arbetsmiljöfonden.

En känslig och specifik analysmetod för bestämning av formaldehyd har utarbetats. Metoden är enkel och snabb och bygger på vätskekromatografisk separation med elektrokemisk slutbestämning. HPLC-EC system är vanligt förekommande på de flesta analyslaboratorier och kräver ingen särskild utbildning för att användas. Metoden har potential för analys av andra aldehyder än formaldehyd.

Rapporten

Sammanfattningen utgör slutrapporten.

Referenser

1. Levin, J-O; Andersson, K; Lindahl, R; Nilsson, C-A; *Anal Chem* 57 (1985) 1032-1035.
2. Loomis, T A; *Arch Pathol Lab Med* 103 (1979) 321-324.
3. Olsen J H; Dössing M; *Am Ind Hyg Assoc J.* 43 (1982) 366-370
4. Dally, K A; Hanrahan, L P; Woodbury, M A; Kanarek, M S; *Arch Environ Health.* 36(6) (1981) 277-283.
5. Ebersson, L; "Organisk kemi" Almqvist & Wiksell, Stockholm (1969) pp 353-354.

Arbetsmiljööfonden

Box 1122, 111 81 Stockholm
Tel 08-796 47 00 (vx)