

1466

Bestämning av organiska peroxider

Organiska peroxider, som används vid tillverkning av ett flertal produkter, t ex läkemedel och plast, förmodas inverka vid uppkomst av cancer och vid åldrandet. Detta har medfört att intresset har ökat för att kunna bestämma och kvantifiera peroxiderna.

I projektet bestämdes halter av peroxider i luftprover från arbetsplatser. Metoderna som användes var vätskekromatografi (HPLC) samt tunnskiktscromatografi (TLC) med efterföljande egenutvecklade scanning och bearbetning i dator.

BAKGRUND

Organiska peroxider används vid tillverkning av många olika produkter, t ex läkemedel och plaster. I Sverige förbrukas årligen flera hundra ton bensoylperoxid. Förutom denna peroxid förekommer ca 15 andra i olika produktionsprocesser. Samtliga är lättantändliga och explosionsbenägna.

Organiska peroxider förmodas inverka på biologiska system, bl a vid uppkomst av cancer och vid åldrandet. Dessa egenskaper har medfört ett ökat intresse för kvantifiering. Särskilt är bestämning av lipohydroperoxider, som förekommer i kroppen, av stort intresse för studier av hur allergier och eksem uppkommer. Fria radikaler som uppstår vid sönderfall av peroxider kan inverka toxiskt på biologisk vävnad.

Spektrofotometriska metoder för bestämning av organiska peroxider har tidigare publicerats. Organiska peroxider har även analyserats med gaskromatografi och med tunnskiktscromatografi (TLC). Ämnenas låga ångtryck och benägenhet att sönderfalla medför dock att högtrycksvätskekromatografi (HPLC) ofta används istället för gaskromatografi som bestämningsmetod.

BESKRIVNING AV PROJEKTARBETET OCH METODERNA

I detta projekt har vi vidareutvecklat i litteraturen beskrivna metoder. För att mäta peroxidhalter i luftprover från arbetsplatser har vi använt tunnskiktscromatografi och vätskekromatografi. De fem i Sverige mest använda peroxiderna har analyserats. Uppsamlingssteget var lika för de två metoderna,

liksom efterföljande extraktion av peroxiderna ur vattenfasen.

Använda kemikalier och material

Följande kemikalier och material har använts: bensoylperoxid, metyletylketonperoxid, di-tertiär-butylperoxid, dilauroylperoxid, dikumylperoxid, tunnskiktscromatografiska plattor 10 x 10 cm HPTLC med kiselgel 60, metanol, bensen, acetonitril LiChrosolv, etanolamin, kaliumjodid samt stärkelse.

Uppsamling av luftprover och provberedning

Med en pump pumpades arbetsplatsluft genom rör ned i en 30 milliliters tvättflaska som innehöll vatten. Peroxiderna extraherades därefter med bensen, och samlades i provrör. Höga halter kunde analyseras direkt med HPLC. Prover med lägre halter indunstades och löstes i metanol före analys med HPLC eller TLC.

Vätskekromatografi (HPLC)

Standardkurvor erhöles med kända halter peroxid lösta i metanol. Portioner därav liksom prover indunstades före injicering på en vätskekromatograf (Merck-Hitachi, kolonn LiChrospher). Elueringsmedlet innehöll acetonitril och en blandning av etanolamin i vatten. Ljusabsorbansen mättes. För di-tertiär-butylperoxid och dilaurylperoxid erhöles högre detektionsgränser än för övriga peroxider. De analyserades med TLC.

Tunnskiktscromatografi (TLC)

Metanolextrakt innehållande peroxider kromatografades på tunnskiktscromatografiska plattor i en vanna med kloro-

form och etanol. Kända mängder av varje peroxid extraherades på samma sätt som luftproverna och kromatograferades för att erhålla standarder. Efter lufttorkning sprayades plattorna först med en kaliumjodidlösning och sedan med stärkelselösning. Provfläckarnas färgintensitet jämfördes med standardfläckarna, varvid en visuell skattning av peroxidhalterna i proven kunde göras. Detta är en enkel och billig metod som kan användas för att uppskatta halter. Fläckar innehållande peroxider har identifierats med NMR-analys.

För att mäta halten peroxid avlästes fläckarna på plattorna i en scanner (Camag) samt även med ett speciellt instrument som mäter reflekterat ljus. Mätsignalerna samlades i en dator. Beräkningar av absorbansen för varje fläck utfördes med speciella datorprogram. Genom att i diagram avsätta absorbansen för varje fläck mot känd mängd peroxid erhöles standardkurvor. Härmed kunde peroxidhalterna mätas i luftproverna. För metyletylketonperoxid var detektionsgränsen 0.5 µg/prov. För att få tillräckligt låg detektionsgräns för vissa peroxider är det önskvärt att utprova speciella färgningsmetoder.

Direkt avläsbara teststickor

Vi gjorde även försök att uppskatta halten organiska peroxider i vattenlösningar med direkt avläsbara, speciella teststickor (Merck). Avläsningen gjordes med hjälp av en färgskala. Vi ville undersöka om man med enkla medel i direkt anslutning till en arbetsplats kan bilda sig en uppfattning om storleksordningen på peroxidhalten i luften, efter det att man har samlat peroxid i vatten i en tvättflaska. Testet visade sig vara mycket känsligt för vissa peroxider, men okänsligt för andra. Till dess mer erfarenhet erhållits bör man mäta halten peroxid med de metoder som beskrivits här tidigare.

DISKUSSION

Det är fördelaktigt att kunna mäta kemiska ämnen med åtminstone två oberoende analysmetoder. Härigenom kan man vid behov upptäcka eventuella

inflytanden av störningar och också kontrollera metodernas tillförlitlighet. Ger två metoder överensstämmande mätvärden ökar sannolikheten för att mätvärdena är tillförlitliga. Flera metoder för bestämning av varje ämne innebär att varje laboratorium kan välja den metod som passar bäst för dess personella och instrumentella förutsättningar.

SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER

Vi har utarbetat två olika metoder för att mäta organiska peroxider. Med HPLC och med TLC med efterföljande egenutvecklad scanning kan vi mäta koncentrationer av många olika peroxider. HPLC-metoden är snabb och har god precision. För vissa peroxider är detektionsgränsen dock relativt hög. Även om många peroxider kan analyseras med TLC är det önskvärt att utprova speciella färgningsmetoder för vissa peroxider. Om fläckarna skattas visuellt är TLC en enkel och billig metod. Men för exaktare mätning av peroxidfläckarna krävs avancerad utrustning och speciella datorprogram.

I Sverige finns nu hygieniskt gränsvärde för endast en organisk peroxid. Eftersom peroxider kan vara reaktiva i kroppen, vore det bra om man kunde införa gränsvärden för flera peroxider. Det är också önskvärt att göra flera mätningar på arbetsplatsluftprover och kartlägga halterna på arbetsplatser där olika peroxider används. Eftersom stora mängder av vissa peroxider används vid tillverkning av plaster, vore det önskvärt att mäta mer på sådana arbetsplatser. Sannolikt kommer hygieniska gränsvärden för flera peroxider att sättas lägre än nuvarande nivå. För vissa peroxider bör metoder med lägre detektionsgränser snarast utarbetas. Sådana metoder har flera fördelar, bl a fordras mindre luftvolym vid provtagning. Vi har utarbetat konkreta förslag på hur detta kan göras. Vi avser att driva arbetet vidare.

RAPPORTEN

Bestämning av organiska peroxider (7 sid) kan beställas från Olof Vesterberg, Arbetsmiljöinstitutet, 171 84 Solna, tel 08-730 91 00. Pris 50 kronor.

1466

För innehållet i sammanfattningen svarar

Olof Vesterberg,

Arbetsmiljöinstitutet, 171 84 Solna, tel 08-730 91 00.

Pnr 87-1277 Kemiska problemområden, övrigt (29) Oktober 1991

Arbetsmiljöfonden

BESÖKSADRESS Olof Palmes Gata 31 PLAN 3
POSTADRESS Box 1122 111 81 STOCKHOLM
TELEFON 08-791 03 00 TELEFAX 08-791 85 90