

mgr MAŁGORZATA POŚNIAK
Centralny Instytut Ochrony Pracy

Formaldehyd

– metoda oznaczania

H-CHO

Numer CAS: 50-00-0

Numer indeksowy: 605-001-00-5

Numer EWG (EINECS): 200-001-8

Formaldehyd w warunkach normalnych jest bezbarwnym gazem o charakterystycznym gryzącym zapachu, temperaturze wrzenia 19,5 °C, temperaturze topnienia – 92 °C, który miesza się we wszystkich stosunkach z wodą, etanolem, eterem dietylowym oraz węglowodorami i terpentyną. Bardzo łatwo polimeryzuje i tworzy paraformaldehyd. W praktyce jest najczęściej używany w postaci 40-procentowego roztworu wodnego zwanego formaliną. Jest otrzymywany na skalę przemysłową przez katalityczne utlenienie metanolu. Formaldehyd jest stosowany najczęściej jako surowiec do produkcji wielu barwników, żywic syntetycznych, w garbarstwie, fotografice, do konserwacji i utrwalania preparatów anatomicznych i histopatologicznych oraz jako środek dezynfekujący.

Formaldehyd został sklasyfikowany jako substancja toksyczna i zraça oraz rakotwórcza kategorii 3. Jest to substancja prawdopodobnie rakotwórcza dla ludzi wg rozporządzenia MZiOS z dnia 11 września 1996 r. oraz wg IARC (grupa 2A).

W stężeniach powyżej 25-procentowych działa toksycznie w przypadku narażenia drogą oddechową, kontaktu ze skórą i po spożyciu. Wywołuje oparzenia. Możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia. Może powodować uczulenia w przypadku kontaktu ze skórą.

Objawy zatrucia ostrego: w małych stężeniach, nieco przekraczających stężenia dopuszczalne, wywołuje łzawienie oczu, zaczerwienienie spojówek; w większych (ok. 15 g/ml) – kaszel, ból głowy, uczucie duszności, kołatanie serca. Może spowodować skurcz oskrzeli. W dużych stężeniach, przekraczających 60 mg/ml, może nastąpić skurcz głośni, obrzęk krtani lub obrzęk płuc. Następstwem może być zapalenie płuc. Skażenie skóry roztworem wodnym (formaliny) wywołuje ból, zaczerwienienie i oparzenie chemiczne. Skażenie oczu powoduje ostry stan zapalny spojówek z ryzykiem uszkodzenia rogówki. Drogą pokarmową, w postaci formaliny, wywołuje oparzenie błony śluzowej jamy ustnej i dalszych części przewodu pokarmowego, bóle brzucha z ryzykiem krwawień

i perforacji. Dawka śmiertelna formaldehydu wynosi $30 \div 60$ ml. Objawy zatrucia przewlekłego: może powodować zapalenie oskrzeli (u osób nadwrażliwych – astmę oskrzelową), świąd skóry i jej podrażnienie oraz wyprysk alergiczny.

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy wynoszą: NDS – $0,5 \text{ mg/m}^3$, NDSCh – 1 mg/m^3 .

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania formaldehydu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarno-higienicznych.

2. Oznaczalność metody

Najmniejsze stężenie formaldehydu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza wg pkt. 8 i wykonania oznaczania wg pkt. 11, wynosi $0,04 \text{ mg}$ w 1 m^3 powietrza.

3. Zasada metody

Metoda polega na chemisorpcji formaldehydu na żelu krzemionkowym pokrytym 2,4-dinitrofenylohydrazyną, desorpcji otrzymanego w wyniku reakcji 2,4-dinitrofenylohydrazonu formaldehydu acetonitrylem i analizie otrzymanego roztworu metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

4. Wytyczne ogólne

Podczas analizy, jeśli nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki cz.d.a. W analizie należy stosować dokładność ważenia do $0,2 \text{ mg}$.

5. Odczynniki i roztwory

Do wykonania oznaczania należy przygotować:

- a) formalinę,
- b) acetonitryl o czystości do HPLC,
- c) 2,4-dinitrofenylohydrazyna,
- d) 2,4-dinitrofenylohydrazon formaldehydu,
- e) fazę ruchomą do chromatografu cieczowego: mieszaninę acetonitrylu z wodą destylowaną w stosunku objętościowym 55:45. Fazę ruchomą przed użyciem należy odpowietrzyć,
- f) roztwór wzorcowy podstawowy 2,4-dinitrofenylohydrazonu formaldehydu: $87,5 \text{ mg}$ 2,4-dinitrofenylohydrazonu formaldehydu odważyć do kolby pomiarowej o pojemności 25 ml , uzupełnić acetonitrylem do kreski i wymieszać. 1 ml tak przygotowanego roztworu odpowiada zawartości $0,5 \text{ mg}$ formaldehydu,
- g) roztwór wzorcowy pośredni 2,4-dinitrofenylohydrazonu formaldehydu: do kolby pomiarowej o pojemności 25 ml odmierzyć $0,5 \text{ ml}$ roztworu podstawowego wg pkt. f), uzupełnić acetonitrylem do kreski i wymieszać. 1 ml tak przygotowanego roztworu odpowiada zawartości $0,01 \text{ mg}$ formaldehydu,
- h) roztwory wzorcowe robocze 2,4-dinitrofenylohydrazonu formaldehydu: do siedmiu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno po: $0,1$; $0,2$; $0,4$; $0,8$; $1,0$; $2,0$ i $3,0 \text{ ml}$ roztworu wzorcowego pośredniego wg pkt. g), dopełnić acetonitrylem do kreski i wymieszać. Roztwory wzorcowe wg pkt. f – h) przechowywane w chłodziarce w szczelnie zamkniętych kolbach nie zmieniają swego stężenia przez 10 dni,
- i) roztwór wzorcowy formaldehydu do wyznaczenia współczynnika odzysku: roztwór wzorcowy formaldehydu o stężeniu $0,5 \text{ mg/ml}$ w acetonitrylu sporządzony z formaliny po uprzednim oznaczeniu w niej zawartości formaldehydu.

6. Aparatura, przyrządy, materiały

Do wykonania oznaczania należy przygotować:

- a) chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym, pętlą dozowniczą o pojemności 50 µl i elektronicznym integratorem,
- b) kolumnę chromatograficzną, umożliwiającą rozdział 2,4-dinitrofenylohydrazonu formaldehydu od innych hydrazonów i 2,4-dinitrofenylohydrazyny, np. kolumnę stalową o długości 0,25 m i średnicy wewnętrznej 4,6 mm wypełnioną Spherisorbem 5 ODS o uziarnieniu 10 µm,
- c) mikrostrzawkę do cieczy o pojemności 5 i 100 µl,
- d) pompę ssącą z przepływomierzem, umożliwiającą pobranie powietrza ze stałym przepływem 5 l/h lub mniejszym,
- e) próbki stożkowe szklane o pojemności ok. 3 ml z uszczelkami z kauczuku silikonowego i zakrętkami,
- f) rurki szklane z przewężeniem o średnicy wewnętrznej 3 mm i długości ok. 100 mm, przygotowane wg pkt. 7 i zaopatrzone w zatyczki z poli(chloru winylu),
- g) wyparkę próżniową,
- h) żel krzemionkowy o zawartości 1% 2,4-dinitrofenylohydrazyny sporządzony w następujący sposób: żel krzemionkowy o uziarnieniu $0,59 \div 0,25$ mm przemyć kilkakrotnie wodą destylowaną, a następnie pięciokrotnie alkoholem etylowym i wygrzewać przez 2 h w suszarce. Do kolby okrągłodennej, zawierającej 200 ml acetonitrylu z 2 ml stężonego kwasu chlorowodorowego, dodać 0,5 g 2,4-dinitrofenylohydrazyny i 50 g oczyszczonego żelu. Rozpuszczalnik odparować pod zmniejszonym ciśnieniem w wyparce próżniowej. Każdą nowo sporządzoną partię żelu należy zbadać, ustalając współczynnik odzysku dla 2,4-dinitrofenylohydrazonu formaldehydu wg pkt. 13,
- i) włókno szklane, które należy przed użyciem pociąć na kawałki długości 0,5 cm, a następnie przemyć pięciokrotnie alkoholem etylowym w ciągu ok. 30 min i wygrzewać w temperaturze 200 °C przez 2 h. Tak przygotowane włókno szklane przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu w eksykatorze nad środkiem suszącym.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

Do rurki szklanej wg pkt. 6f) wsypać żel krzemionkowy z 2,4-dinitrofenylohydrazyną wg pkt. 6h), tak aby utworzyć dwie warstwy: krótszą (od strony przewężenia rurki), zawierającą 50 mg i dłuższą, zawierającą 100 mg żelu, rozdzielone i ograniczone przegródkami z włókna szklanego. Natychmiast po napełnieniu rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami i przechowywać w eksykatorze nad środkiem suszącym.

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-89/Z-04008/07. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą przepuścić 5,0 l badanego powietrza przy stałym przepływie nie większym niż 5,0 l/h. Rurki z pobranymi próbkami przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 10 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu cieczowego należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział 2,4-dinitrofenylohydrazonu formaldehydu od 2,4-dinitrofenylohydrazyny. W razie używania kolumny podanej jako przykład wg pkt. 6b) i fazy ruchomej wg pkt. 5e) oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- | | |
|----------------------------------|-----------------------|
| – przepływ fazy ruchomej | 2,0 ml/min |
| – temperatura kolumny | temperatura otoczenia |
| – długość fali analitycznej | |
| detektora spektrofotometrycznego | 360 nm. |

10. Sporządzanie krzywych wzorcowych

Do chromatografu cieczowego wg pkt. 6a) wprowadzić za pomocą pętli dozowniczej po 50 µl roztworów wzorcowych roboczych wg pkt. 5h). Przed pobraniem próbki do wstrzyknięcia do pętli dozowniczej, mikrostrzykawkę o pojemności 100 µl wg pkt. 6c) należy wielokrotnie przepłukać odmierzonym roztworem. Czułość układu detekcyjnego chromatografu oraz integratora powinny być takie, aby 50 µl roztworu wzorcowego o najmniejszym stężeniu dało na chromatogramie pik o wysokości ok. 10 mm. Z każdego roztworu wzorcowego wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami oznaczeń nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie formaldehydu odpowiadające stężeniu 2,4-dinitrofenylohydrazonu formaldehydu w roztworach wzorcowych w µg/ml, a na osi rzędnych powierzchnie pików wg wskazań integratora.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać z rurki pochłaniającej oddzielnie każdą warstwę żelu do probówek wg pkt. 6e). Następnie dodać po 2 ml acetonitrylu, szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartość. Wykonać oznaczanie formaldehydu w roztworach po desorpcji z żelu wg pkt. 6h). Pobrać ponad 50 µl roztworu z nadłuższej warstwy żelu i wprowadzić do chromatografu w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg pkt. 9. Z każdego roztworu należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Odczytać stężenie formaldehydu z krzywej wzorcowej. W ten sam sposób wykonać oznaczanie z nadkrótszej warstwy żelu. Masa formaldehydu w krótszej warstwie żelu nie powinna przekraczać 10% masy oznaczanej w dłuższej warstwie.

12. Wyznaczanie współczynnika odzysku formaldehydu

Do pięciu probówek wg pkt. 6e) odważyć po ok. 100 mg żelu krzemionkowego z 2,4-dinitrofenylohydrazyną wg p. 6h) i dodać po 4 µl roztworu formaldehydu do desorpcji wg pkt. 5i). Przygotować dwie próbki kontrolne, zawierające po 100 mg żelu. Probówki szczelnie zamknąć i pozostawić na 2 h. Po tym czasie do probówek dodać po 2 ml acetonitrylu i pozostawić na 30 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartość. Następnie postępować tak jak z próbkami badanymi wg pkt. 11. Odczytać z krzywej wzorcowej zawartość formaldehydu w roztworach z nadżelu i obliczyć współczynnik odzysku (k) wg wzoru:

$$k = \frac{m - m_o}{m_p}$$

w którym:

m – masa formaldehydu w roztworach po desorpcji z żelu, w µg,

m_o – masa formaldehydu w próbce kontrolnej, w µg,

m_p – masa formaldehydu wprowadzona na żel, w µg.

Następnie obliczyć średnie wartości współczynników odzysku dla formaldehydu (\bar{k}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (k).

13. Obliczanie wyników oznaczania

Stężenie formaldehydu (X) w badanym powietrzu obliczyć w mg/m³ wg wzoru:

$$X = \frac{2 \cdot (c_1 + c_2)}{V \cdot \bar{k}}$$

w którym:

c_1 – stężenie formaldehydu w roztworze znad dłuższej warstwy żelu, w $\mu\text{g/ml}$,

c_2 – stężenie formaldehydu w roztworze znad krótszej warstwy żelu, w $\mu\text{g/ml}$,

V – objętość przepuszczonego powietrza, w l,

\bar{k} – średnia wartość współczynnika odzysku wyznaczonego wg p. 12.

MAŁGORZATA POŚNIAK

Formaldehyde – determination method

S u m m a r y

The method is based on the chemisorption of formaldehyde on the silica gel coated with 2,4- dinitrophenylhydrazine, desorption of created 2,4-dinitrophenylhydrazone of formaldehyde with acetonitrile and its determination in the obtained solution by high performance liquid chromatography. The determination limit of the method is $0,04 \text{ mg/m}^3$