

ANALYSE AV FORMALDEHYDAVSPALTENDE
BAKTERICIDER I SKJÆREVÆSKER

GRO STEENSGAARD, SYVERT THORUD

HD 831/80

AVDELING: AVDELING FOR ORGANISK KJEMI
ANSVARSHAVENDE: CAND.REAL, PER EINAR FJELDSTAD
STIKKORD: SKJÆREVÆSKER, BAKTERICIDER,
FORMALDEHYD, ANALYSE, HPLC
NTNF-NR.: B.0321.7032

YRKESHYGIENISK INSTITUTT

MAI 1980

ANALYSE AV FORMALDEHYDAVSPALTENDE
BAKTERICIDER I SKJÆREVÆSKER

GRO STEENSGAARD, SYVERT THORUD

HD 831/80

AVDELING: AVDELING FOR ORGANISK KJEMI
ANSVARSHAVENDE: CAND.REAL, PER EINAR FJELDSTAD
STIKKORD: SKJÆREVÆSKER, BAKTERICIDER,
FORMALDEHYD, ANALYSE, HPLC
NTNF-NR.: B.0321.7032

YRKESHYGIENISK INSTITUTT

MAI 1980

1. SAMMENDRAG

Rapporten omtaler utvikling av en væskrokromatografisk analysemetode for formaldehyd og andre flyktige aldehyder og ketoner. 2,4-dinitrofenylhydrazin benyttes som derivatiseringsreagens.

Metoden ble anvendt til bestemmelse av formaldehydavspaltende baktericider i skjærevæsker. I skjærevæskeskonsentrater ble det funnet 0 - 3,9 mg 1,3,5-tris (2-hydroksyetyl)-heksahydro-s-triazin pr. g skjærevæskeskonsentrat. I bruksløsninger ble det funnet 0.016 - 0.056 mg triazin pr. g bruksløsning.

2. INNLEDNING

Skjærevæsker, spesielt olje-emulsjoner, har vist seg å være god grobunn for en rekke typer bakterier, bl.a. stafylokokker, streptokokker og pseudomonas. Bakterieveksten forårsaker at oljen råtner, noe som medfører at oljens ønskede egenskaper blir borte og vond lukt vil lett oppstå. Bakterieveksten kan reduseres ved hjelp av varmebehandling og strålebehandling (Heinrichs & Rossmore 1971) foruten ved sentrifugering og filtrering. Enklest kan imidlertid bakterieveksten begrenses ved tilsetning av bakteriedrepende kjemikalier, såkalte baktericider.

En rekke forskjellige typer baktericider benyttes i skjærevæsker, bl.a.:

Formaldehydavspaltende stoffer.

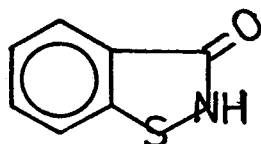
Fenoler, spesielt klorerte fenoler.

Kvartære ammoniumforbindelser.

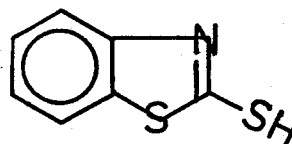
Heterocykliske forbindelser.

Til den siste gruppen hører bl.a.:

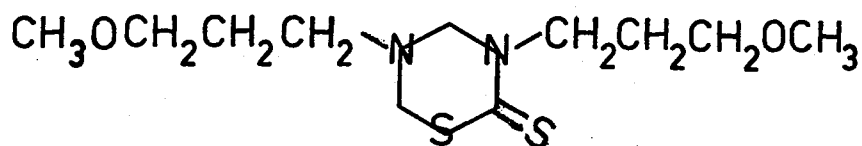
1,2-benzisotiazolin-3-on (I), 2-merkpto-1,3-benzotiazol (II) og 3,5-bis-(3¹-metoksypropyl)-tetrahydro-1,3,5-tiadiazin-2-tion (III) (Ippen 1979).



I

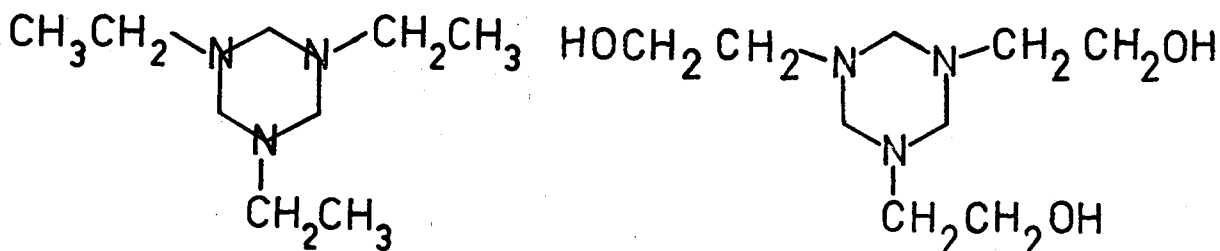


II



III

En type baktericider som anvendes i stor utstrekning er de såkalte formaldehydavspaltende baktericidene. Av disse er det spesielt to som brukes mye i skjærevæsker, 1,3,5-trietyl- og 1,3,5-tris (2-hydroksyetyl)-heksahydro-s-triazin (IV og V).



IV

V

Det er vist at tris-(2-hydroksyetyl)-forbindelsen (V) forårsaker kontaktallergi (Borelli & Döngemann 1964, Keczek & Brown 1976, Darrigrand et al 1977). Formaldehyd selv er jo også allergifremkallende. Siden heksahydrotriazin-baktericider av nevnte type kan forårsake allergi, er det av interesse at utvikle en metode for bestemmelse av slike forbindelser i skjærevæsker.

Denne rapporten omtaler arbeidet med utvikling av en analysemetode for bestemmelse av formaldehydavspaltende baktericider i skjærevæsker. Metoden benytter seg av at baktericidene spaltes kvantitativt til formaldehyd, derivatisering av frigjort formaldehyd med 2,4-dinitrofenylhydrazin og væskekromatografisk analyse av derivatet.

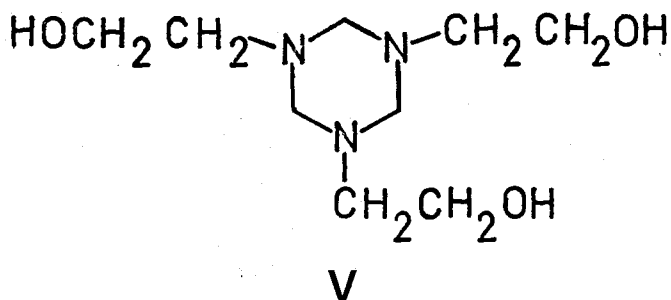
3. UTVIKLING AV ANALYSEMETODEN

3.1. Syntese av heksahydro-s-triaziner

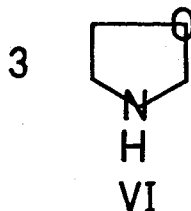
De to aktuelle heksahydro-s-triazinbaktericidene er vanskelig tilgjengelig kommersielt i ren tilstand. Forbindelsene ble derfor fremstilt syntetisk i laboratoriet.

1,3,5-trietyl-heksahydro-s-triazin ble fremstilt fra etylamin og formaldehyd (35%-ig løsning) ved romtemperatur (Einhorn & Prettnner 1904), og 1,3,5-tris (2-hydroksyetyl)-heksahydro-s-triazin ble analogt syntetisert fra etanolamin og 35%-ig formaldehyd-løsning (Paquin 1949).

Begge reaksjonsproduktene ble rensert ved hjelp av vakuumdestillasjon (trietyl $k_{p10} = 76^{\circ}\text{C}$ og tris (2-hydroksyetyl) $k_{p9} = 90-96^{\circ}\text{C}$). I litteraturen (Paquin 1949) er det angitt at det tungtflytende 1,3,5-tris (2-hydroksyetyl)-heksahydro-s-triazin (V) ved destillasjon i vakuum omdannes til det tyntflytende oxazolidin (VI), som ved vanlig trykk og temperatur igjen omleirer til triazin (V). Denne omleiringen var lett observerbar under og etter destillasjonen på grunn av varmeutvikling og forskjellig viskositet.



dest. i vak.
 \rightleftharpoons
spontan oml.



3.2. Analyse av formaldehyd. Innledning.

Innledende forsøk med direkte analyse av de to heksahydro-s-triazinbaktericidene syntes ikke særlig gunstig, og metoden ble raskt forlatt.

De to aktuelle baktericidene er i litteraturen angitt å spaltes kvantitativt til formaldehyd i surt miljø. Det var derfor nærliggende å gjennomføre en slik spalting i surt miljø og analysere løsningen på formaldehyd.

En meget anvendt metode for analyse av formaldehyd i løsning, er den såkalte kromotropsyremetoden (kromotropsyre = 1,8-dihydrokso-naftalen-3,6-disulfonsyre). (Altshuller et al 1961, Skare 1973).

Reaksjon mellom formaldehyd og kromotropsyre gir et farget produkt som bestemmes kolorimetrisk. Metoden er imidlertid svært arbeidskrevende og gir ikke en spesifikk påvisning av formaldehyd.

I de senere år har 2,4-dinitrofenylhydrazin blitt benyttet som derivatiseringsreagens ved analyse av formaldehyd og andre flyktige karbonylforbindelser. Formaldehyd 2,4-dinitrofenylhydrazonet analyseres kvantitativt ved hjelp av gasskromatografi (Kallio et al 1972, Papa & Turner 1972a, Hoshika & Takata 1976, Smith & Drummond 1979, Andersson et al 1979) eller høytrykksvæskekromatografi (Carey & Persinger 1972, Papa & Turner 1972b, Selim 1977, Demko 1979, Kuwata et al 1979).

Siden 2,4-dinitrofenylhydrazonet av formaldehyd er lite flyktig synes en væskekromatografisk analyse å være mest skånsom og best egnet. Den metoden vi har benyttet bygger på Kuwata's metode (Kuwata et al 1979).

3.3. Væskekromatografisk analyse av formaldehyd
2,4-dinitrofenylhydrazon. Valg av analysebetingelser.

Formaldehyd 2,4-dinitrofenylhydrazon (referansestoff) ble syntetisert på tradisjonell måte (Claret 1961, Shriner et al 1962). UV-spektret for denne forbindelsen viste absorpsjonsmaksimum ved ca. 352 nm, og denne bølgelengden ble benyttet ved analysene. Man oppnår derved god følsomhet og har få interferenser.

Analysene ble utført på en 10 cm Nucleosil 5-C₁₈ kolonne med acetonitril/vann som elueringsmiddel. Forsøk med acetonitril: vann i blandingsforholdet 70:30 ved 50⁰C og en flow på 1.5 ml/min ga ufullstendig separasjon av formaldehyd- og acetaldehyd 2,4-dinitrofenylhydrazon. Med acetonitril: vann i forholdet 60:40 og en flow på 0.8 - 0.9 ml/min. oppnådde man ved 40⁰C god separasjon av formaldehyd- og acetaldehydderivatene. Retensjonstiden for formaldehyd 2,4-dinitrofenylhydrazon under disse betingelser er ca. 4 min., og reagenstoppen er godt adskilt fra formaldehyd-derivatet (figur 1).

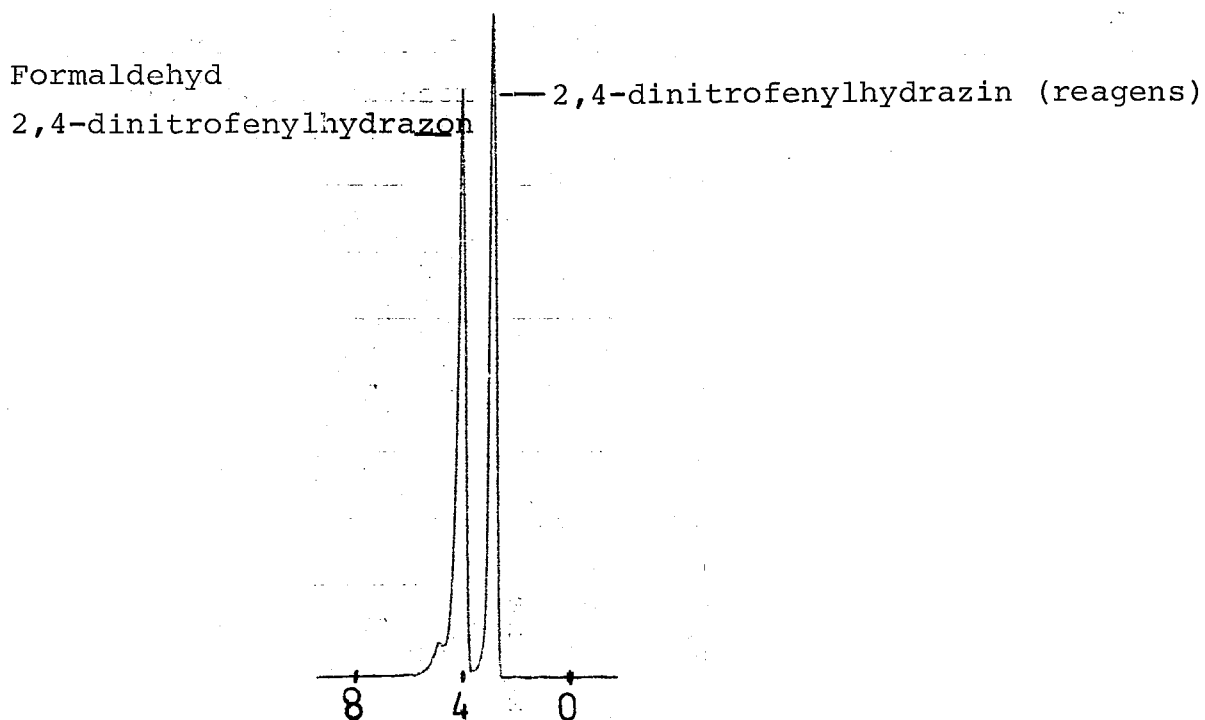


Fig. 1. Eks. på separasjon av reagens og formaldehyd 2,4-dinitrofenylhydrazon.

Forsøk med 2,4-dinitrofenylhydrazoner av andre flyktige karbonylforbindelser (propionaldehyd, akrolein, aceton, MEK) ga under de angitte analysebetingelser ingen overlapp med formaldehyd-derivatet og under de videre forsøk er derfor følgende betingelser benyttet:

Kromatograf: Perkin Elmer 604 væskechromatograf med loop injektor (50 μ l).

Detektor: Perkin Elmer LC 55 variabel UV-detektor.
Analytisk bølgelengde 352 nm.

Kolonne: 100 x 4,6 mm Nucleosil 5-C₁₈.

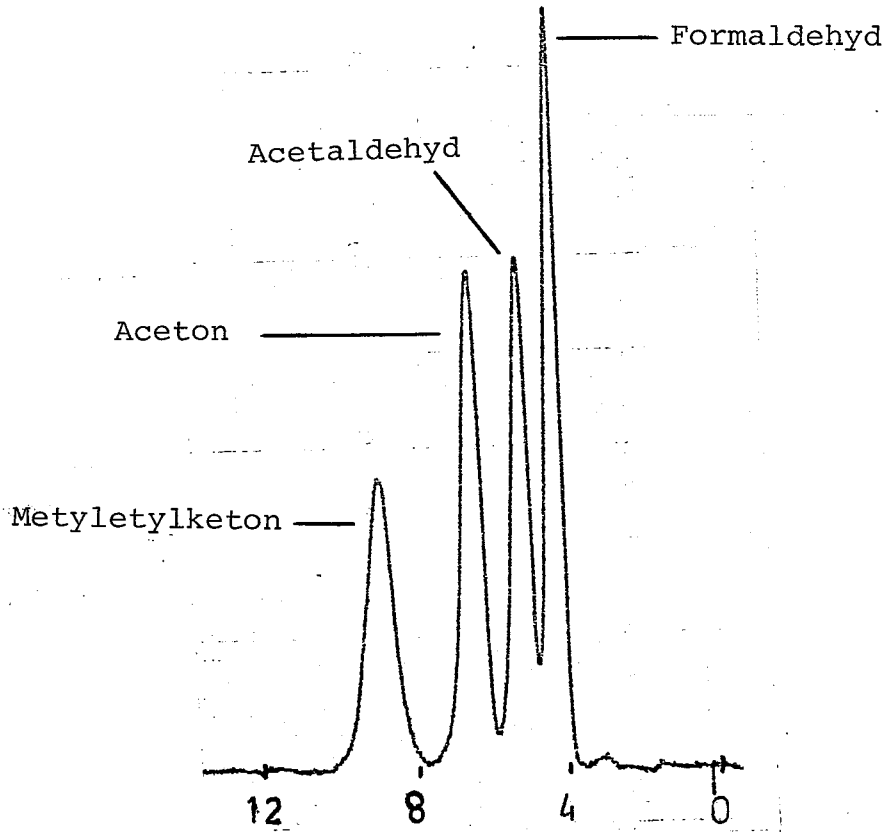
Elueringsmiddel: Acetonitril/vann = 60/40.

Flow: 0.85 ml/min.

Temperatur: 40°C.

Under disse betingelsene er det mulig å bestemme 5 ng formaldehyd 2,4-dinitrofenylhydrazon pr. injeksjon (= 0.1 ng/ μ l), noe som tilsvarer ca. 0.7 ng formaldehyd pr. injeksjon (0.014 ng/ μ l).

Et eksempel på separasjon av noen 2,4-dinitrofenylhydrazoner er vist i figur 2 nedenfor.



Figur 2. Eksempel på separasjon av 2,4-dinitrofenylhydrazoner.

4. DERIVATISERING OG PRØVEBEHANDLING

4.1. Tillaging av derivatiseringsreagens.

Derivatiseringsreagenset ble laget ved å løse 0.5 g 2,4-dinitrofenylhydrazin i 500 ml 2N saltsyre. Løsningen ble vasket 2 ganger med 10 ml kloroform.

4.2. Derivatiserings- og prøveopparbeidings-prosedyre.

$\frac{1}{2}$ ml av prøveløsningen tilsettes 6 ml derivatiseringsreagens. For rene aldehyder oppbevares reaksjonsblandingen 1 time ved romtemperatur og for triaziner varmes $\frac{1}{2}$ - 1 time ved 90°C. Reaksjonsløsningen ekstraheres etter avkjøling 2 ganger med 3 ml kloroform. Kloroformløsningen vaskes med 5 ml 2N saltsyre og deretter 2 ganger med 5 ml destillert vann, og dampes til slutt inn til tørrhet på varmeblokk ved 40°C under N₂-strøm. Residuet løses i 2 ml elueringsmiddel (acetonitril: vann=60:40), og 50 µl av denne løsningen injiseres i kromatografen.

4.3. Valg av ekstraksjonsmiddel. Ekstraksjonseffektivitet.

Etter derivatisering (med eller uten oppvarming avhengig av prøven) ekstraheres det dannede formaldehyd 2,4-dinitrofenylhydrazon over i et organisk løsningsmiddel. Både isooktan og kloroform ble forsøkt. Isooktan ga renere prøver fordi mindre mengder reagens ble ekstrahert over, men undersøkelser viste at ekstraksjonen av hydrazonet også var ufullstendig.

Kloroform viste seg å være et effektivt ekstraksjonsmiddel for derivatet, men ekstraherte også over betydelige mengder av reagenset (2,4-dinitrofenylhydrazin). Ved arbeid med små mengder derivater kan dette medføre problemer under selve analysen.

Undersøkelse av ekstraksjonseffektiviteten ble foretatt ved tilsetning av kjente mengder formaldehyd 2,4-dinitrofenylhydrazon til reagenset. Ekstraksjon ble gjennomført med kloroform, både med og uten oppvarming av reagensløsningen. Resultatene er vist i tabell 4.1 og 4.2.

Tilsatt mengde derivat	Oppvarmings-tid	Mengde derivat funnet µg pr. inj.	Mengde derivat beregnet µg pr. inj.	Ekstraksjons-effektivitet (%)
50 µl 2 mg/ml	30 min.	2.22	2.50	88.8
"	"	2.20	"	88.0
100 µl 2 mg/ml	"	4.29	5.00	85.8
"	"	4.10	"	82.0
150 µl 2 mg/ml	"	5.91	7.50	78.8
"	"	6.18	"	82.4
200 µl 2 mg/ml	"	8.36	10.00	83.6
"	"	8.60	"	86.0

Tabell 4.1. Utbytte ved kloroform-ekstraksjon etter oppvarming av reagensløsning tilsatt kjente mengder formaldehyd 2,4-dinitrofenylhydrazon.

Ekstraksjon med kloroform etter oppvarming gir et ekstraksjonsutbytte på ca. 79 - 89% med en middelvei på 84.4% (S.D ± 3.4%) (tabell 4.1.).

Uten oppvarming fant man et ekstraksjonsutbytte på 89 - 98%. Gjennomsnittlig utbytte var 92.5% (SD ± 3.1%) (tabell 4.2.). Resultatene tyder på noe høyere ekstraksjonseffektivitet uten oppvarming.

Tilsatt mengde derivat	Mengde derivat funnet µg pr. inj.	Mengde derivat beregnet µg pr. inj.	Ekstraksjons- effektivitet (%)
50 µl 2 mg/ml	2.23	2.50	89.2
"	2.31	"	92.4
100 µl 2 mg/ml	4.88	5.00	97.6
"	4.77	"	95.4
150 µl 2 mg/ml	6.73	7.50	89.7
"	7.03	"	93.7
200 µl 2 mg/ml	9.31	10.00	93.1
"	8.89	"	88.9

Tabell 4.2. Ekstraksjonsutbytte med kloroform uten oppvarming (standardtilsetning av formaldehyd 2,4-dinitrofenylhydrazon).

Ekstraksjon av reagensløsning (uten tilsatt formaldehyd 2,4-dinitrofenylhydrazon og videre behandling og analyse som for prøvene gir en blindverdi for formaldehyd. For hver prøveserie er det derfor nødvendig å benytte blindprøver, som behandles under identiske betingelser, for å bestemme blindverdien. Resultatene av prøvene korrigeres med denne blindverdien. Årsaken til blindverdien synes delvis å være forurensninger i selve reagenset. Forurensningen anrikes noe under oppvarming av reaksjonsblandingen.

4.4. Derivatisering av formaldehyd-løsninger.

Direkte derivatisering av kjente formaldehyd-løsninger (laget fra 35%-ig formaldehyd) ble utført både med og uten oppvarming. Oppvarming ved ca. 90°C i ½ time og påfølgende avkjøling i ½ time før ekstraksjon syntes å gi omtrent samme resultat som 1 time ved værelsestemperatur (se tabell 4.3.).

90 - 98% av beregnet mengde formaldehyd finnes igjen i prøvene. Ved direkte derivatisering av formaldehyd er derfor reaksjon ved romtemperatur å foretrekke. Forsøk med acetaldehyd viste tilsvarende resultat.

Reaksjons- betingelser	Mengde CH ₂ O derivatisert	Mengde derivat funnet µg pr. inj.	Mengde derivat beregnet µg pr. inj.	% gjenfunnet
30min oppv.	0.5ml $6.16 \cdot 10^{-2}$ mg/ml	5.26	5.39	97.6
"	"	5.05	"	93.7
"	"	4.90	"	90.9
"	"	5.20	"	96.5
1t v/romtemp.	"	4.98	"	92.4
"	"	5.23	"	97.0

Tabell 4.3. % gjenfunnet ved derivatisering av formaldehyd under forskjellige betingelser.

4.5. Spalting av triazin og derivatisering av frigjort formaldehyd.

4.5.1. 1,3,5-tris(2-hydroksyetyl)-heksahydro-s-triazin.

Spalting av triazin og derivatisering av dannet formaldehyd ble utført samtidig ved oppvarming av triazinet med 2,4-dinitro-fenylhydrazin-reagens. Forsøk viste at for 1,3,5-tris(2-hydroksyetyl)-heksahydro-s-triazin var ca. ½ times oppvarming ved 90°C nødvendig for en fullstendig spalting og derivatisering. Resultatene er vist i tabell 4.4.

Mengde derivatisert	Oppvarmings-tid	Mengde derivat funnet µg pr. inj.	Mengde derivat beregnet µg pr. inj.	% gjenfunnet
0.5 ml 0.987 mg/ml*	5	4.75	8.87	53.6
"	10	5.87	"	66.2
"	20	8.61	"	97.1
"	30	9.17	"	103.4
0.5 ml 0.24675 mg/ml	"	8.38	"	94.5
"	"	8.05	"	90.1
"	40	7.34	"	82.8
"	"	7.94	"	89.5
"	45	7.95	"	89.6
"	"	7.55	"	85.1

Tabell 4.4. % gjenfunnet ved derivatisering av 1,3,5-tris(2-hydrok-syetyl)-heksahydro-s-triazin under forskjellige betingelser.

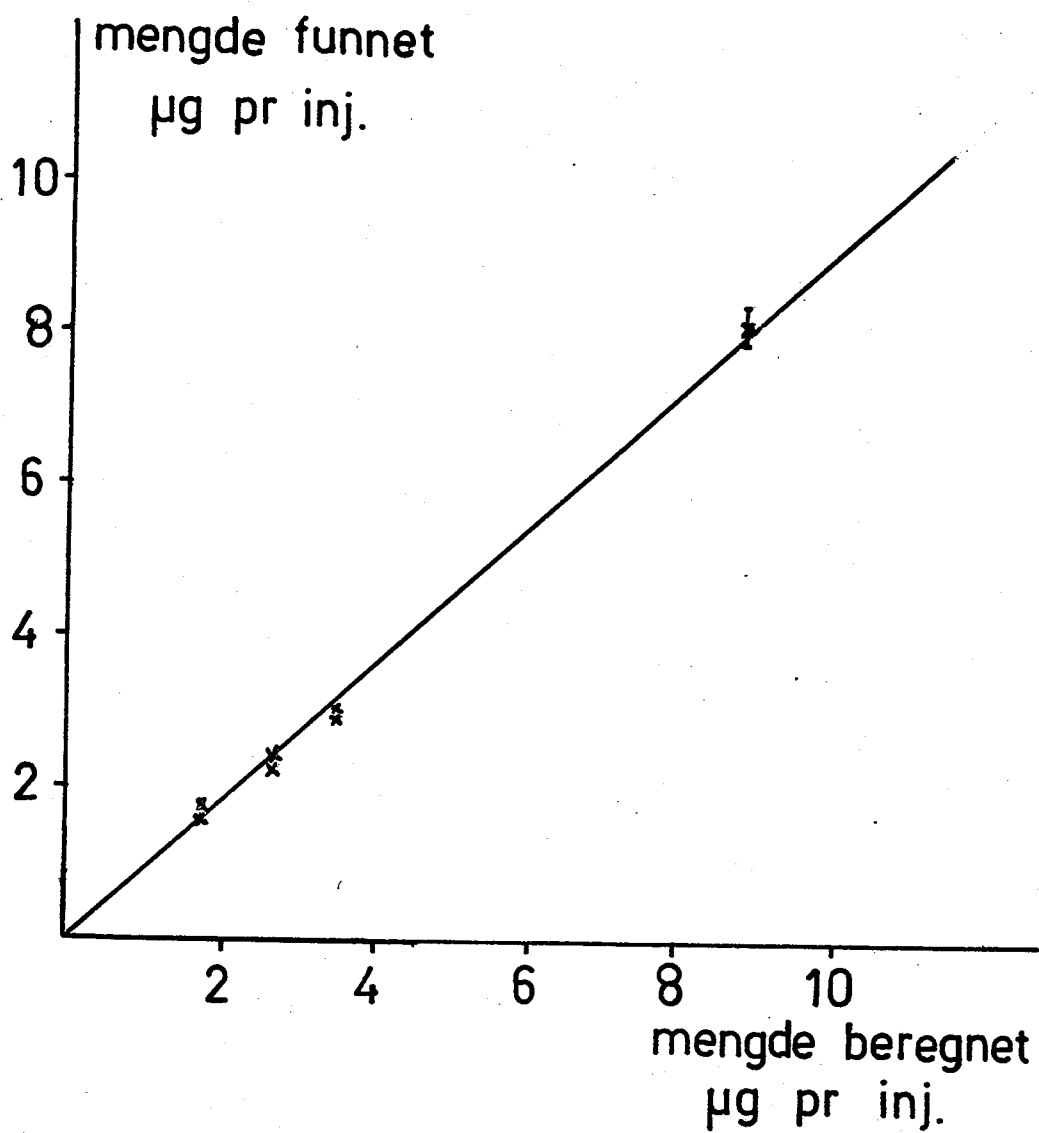
*) Fortynnet 1 : 3 før analyse.

Derivatisering av forskjellige mengder 1,3,5-tris(2-hydroksyetyl)-heksahydro-s-triazin er vist i tabell 4.5. (reaksjonsbetingelser: 30 min. ved 90°C).

Mengde triazin derivatisert	Oppvarmings-tid	Mengde derivat funnet µg pr. inj.	Mengde derivat beregnet µg pr. inj.	% gjenfunnet
0.5 ml 49.35 µg/ml	30 min.	1.57	1.77	88.7
"	"	1.73	"	97.7
0.5 ml 74.03 µg/ml	"	2.37	2.66	89.1
"	"	2.21	"	83.1
0.5 ml 98.7 µg/ml	"	3.01	3.55	84.8
"	"	2.88	"	81.1
0.5 ml 246.75 µg/ml	"	7.74	8.87	87.2
"	"	8.00	"	90.1
"	"	8.59	"	96.8
"	"	8.21	"	92.6
"	"	7.97	"	89.9
"	"	8.13	"	91.7
"	"	8.12	"	91.5
"	"	8.18	"	92.2

Tabell 4.5. % gjenfunnet ved derivatisering av forskjellige mengder 1,3,5-tris(2-hydroksyetyl)-heksahydro-s-triazin.

Mengde gjenfunnet (i %) blir omtrent den samme, uavhengig av tilsatt mengde triazin. Vi får altså en tilnærmet lineær sammenheng mellom mengde derivatisert og mengde gjenfunnet (se figur 3). Gjennomsnittlig gjenvinning er 89.9% (SD ± 4.7%). Skjærevæskeprøvene i kap. 5 er korrigert på grunnlag av denne faktoren.



Figur 3. Gjenfunnet mengde derivat som funksjon av beregnet mengde ved derivatisering av 1,3,5-tris(2-hydroksyetyl)-heksahydro-s-triazin.

4.5.2. 1,3,5-trietyl-heksahydro-s-triazin

Spalting og derivatisering av 1,3,5-trietylheksahydro-s-triazin i ½ time ved 90°C viste seg å gi relativ dårlig utbytte (45 - 60%, tabell 4.6).

Mengde triazin derivatisering	Oppvarmings-tid	Mengde derivat funnet µg pr. inj.	Mengde derivat beregnet µg pr. inj.	% gjenfunnet
0.5 ml $4.99 \cdot 10^{-2}$ mg/ml	30 min.	1.31	2.30	57.0
"	"	1.27	"	55.2
0.5 ml $9.98 \cdot 10^{-2}$ mg/ml	"	2.79	4.60	60.7
"	"	2.52	"	54.8
0.5 ml 0.1497 mg/ml	"	3.06	6.89	44.4
"	"	3.43	"	49.8
0.5 ml 0.2495 mg/ml	"	6.38	11.49	55.5
"	"	6.36	"	55.4

Tabell 4.6. % utbytte ved derivatisering av 1,3,5-trietyl-heksahydro-s-triazin i ½ time ved 90°C.

Forsøk med lengre oppvarmingstid synes å bekrefte at 1 times oppvarming var nødvendig for dette triazinnet (tabell 4.7). Oppvarming utover 1 time medførte ikke ytterligere økning av utbyttet.

Mengde triazin derivatisert	Oppvarmings-tid	Funnet mengde derivat µg pr. inj.	Beregnet mengde derivat µg pr. inj.	% gjenfunnet
0.5 ml 0.2495 mg/ml	30	5.98	11.49	52.0
"	45	6.99	"	60.8
"	60	8.44	"	73.5
"	75	8.30	"	72.2
"	90	6.79	"	59.1
"	120	8.54	"	74.3

Tabell 4.7. Derivatisering av 1,3,5-trietyl-heksahydro-s-triazin ved forskjellig oppvarmingstid.

Derivatisering av forskjellige triazinmengder i 1 time ved 90° C gir et utbytte på ca. 70 - 90% (tabell 4.8.). Gjennomsnittlig utbytte var 80.0% (SD ± 6.5%), dvs. noe lavere enn for 1,3,5-tris(2-hydroksyetyl)-heksahydro-s-triazin.

Mengde triazin derivatisert	Oppvarmings-tid	Funnet mengde derivat µg pr. inj.	Beregnet mengde derivat µg pr. inj.	% gjenfunnet
0.5 ml $4.99 \cdot 10^{-2}$ mg/ml	60	1.90	2.30	82.6
"	"	1.94	"	84.3
0.5 ml $9.98 \cdot 10^{-2}$ mg/ml	"	3.42	4.60	74.3
"	"	3.30	"	71.7
0.5 ml $1.497 \cdot 10^{-1}$ mg/ml	"	5.66	6.89	82.1
"	"	5.03	"	73.0
0.5 ml $2.495 \cdot 10^{-1}$ mg/ml	"	10.4	11.49	90.5
"	"	9.40	"	81.8

Tabell 4.8. Utbytte (%) ved derivatisering av forskjellige mengder 1,3,5-trietyl-heksahydro-s-triazin.

5. ANALYSE AV SKJÆREVÆSKEPRØVER

Mengden av heksahydro-s-triazinbaktericidene ble bestemt i en del skjærevæsker som er i bruk i norsk industri. Følgende skjærevæsker ble analysert på innhold av formaldehyd-avspaltende baktericider:

BP Cutora M2

BP Fedaro M

Cool Tip

Eisele Superkühlmittel-Konzentrat

Hocut 75

Hocut 237

Texaco Soluble Oil D

Vandige løsninger av skjærevæskene ble behandlet på samme måte som de rene triazin-forbindelsene (kap. 4). Oppvarmingstiden var avhengig av typen triazin. I følge produsentene/leverandørene inneholder Texaco Soluble Oil D 1,3,5-trietylheksahydro-s-triazin og de øvrige, unntatt Hocut 75, er tilsett 1,3,5-tris(2-hydroksyetyl)-heksahydro-s-triazin. Hocut 75 inneholder ikke triazinbaktericider i det hele tatt.

Resultatene er vist i tabell 5.1.

Skjærevæske	Type heksahydrotriazin ifølge produsent	Mengde triazin funnet
BP Cutora M2	-konsentrat	3.9 mg/g
BP Fedaro M	-konsentrat	*
Cool Tip	-konsentrat	*
"	-bruksløsning	0.016 mg/ml
Eisele Superkühlmittel-konsentrat	"	0.71 mg/g
Hocut 75	-konsentrat	inneholder ikke triazin
Hocut 237	-konsentrat	0.80 mg/g
"	-bruksløsning	0.056 mg/g
Texaco Soluble Oil D	-konsentrat	trietyl

Tabell 5.1. Heksahydrotriazin-mengder i kommersielle skjærevæsker. (* Reproduserbare resultater ble ikke oppnådd. Verdiene forøvrig er korrigert på grunnlag av gjenvinningsprosenten (90%) bestemt under pkt. 4.5.1.).

Størst mengder av formaldehydavspaltende baktericider ble funnet i Cutora M2. Denne inneholdt 3.9 mg 1,3,5-tris(2-hydroksyetyl)-heksahydro-s-triazin pr. g skjærevæskeskonsentrat, dvs. 0.39%.

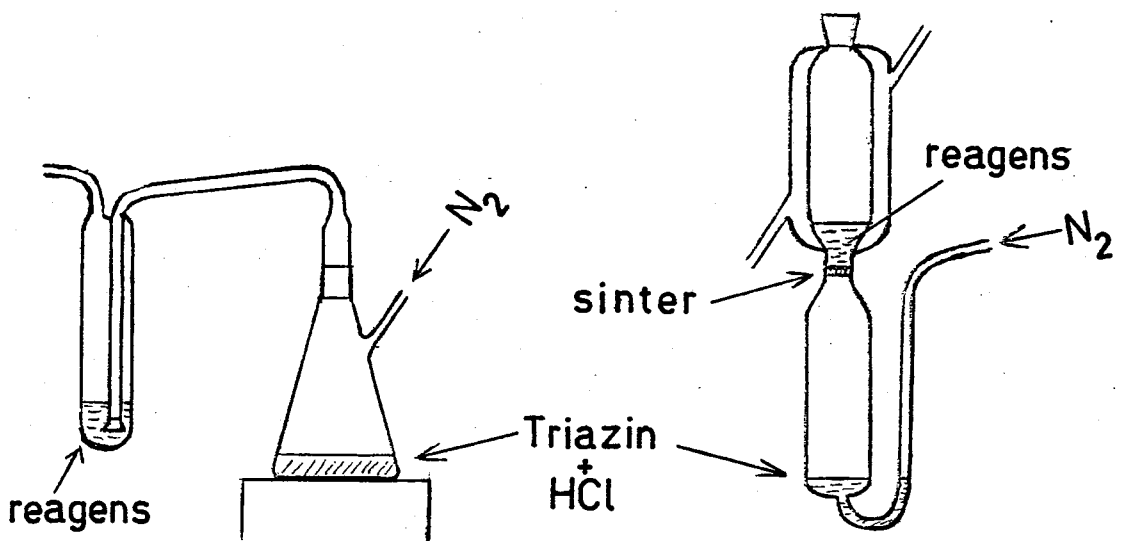
I Eisele Superkühlmittel-Konzentrat ble det funnet 0.71 mg triazin pr. g skjærevæskeskonsentrat, mens Hocut 237 inneholdt 0.80 mg triazin pr. g konsentrat. I bruksløsning av Hocut 237 ble det funnet 0.056 mg triazin pr. g. Vanlig konsentrasjon av bruksløsningen er 5%.

I Hocut 75 (konsentratet) ble det ikke funnet formaldehydavspaltende forbindelser, noe som er i overensstemmelse med leverandørens opplysninger.

Analyse av Cool Tip (konsentrat) ga ikke reproduerbare resultater. Det ble funnet verdier i området 0 - 0.14 mg/g skjærevæske. I bruksløsningen ble det funnet en triazin-konsentrasjon på 0.016 mg pr. ml.

Forsøk med de emulgerbare skjærevæskene Fedaro M og Soluble Oil D ga praktiske problemer ved ekstraksjonen, antakelig på grunn av skjærevæskenes emulgatortilsetninger, og det var ikke mulig å få reproduerbare resultater med den direkte derivatiseringsmetoden. Selv ved standardtilsetning av formaldehyd 2,4-dinitrofenylhydrazon ble lite eller intet funnet igjen.

På grunn av disse problemene ble det forsøkt å utføre spalting av triazinet og derivatisering av det dannede formaldehyd hver for seg. Dette ble gjennomført ved å spalte triazinet med 6N saltsyre under oppvarming, og ved hjelp av nitrogengjennomstrømming og oppvarming ble frigjort formaldehyd forsøkt drevet over og ned i reagensløsningen. To forskjellige utstyrsoppsett ble forsøkt (se figur 4 og 5).



Figur 4

Figur 5

Begge oppsettene ble forsøkt ved derivatisering av formaldehyd-løsninger, triazinløsninger og løsninger av de to skjærevæskene (Fedaro Mog Soluble Oil D), men det lyktes ikke å oppnå reproducerbare resultater med noen av de to oppsettene. Forsøkene tydet imidlertid på at Soluble Oil D inneholder noe formaldehydavspaltende stoffer (1,3,5-trietylheksahydro-s-triazin ifølge produsenten).

Slik metoden er benyttet på disse skjærevæskeprøvene bestemmer man den totale mengden av formaldehyd i løsningen og man får ikke informasjon om hvilket triazin-baktericid som foreligger. Mengden av eventuell fri formaldehyd i skjærevæsken før spalting av baktericidet er heller ikke bestemt separat.

6. METODENS ANVENDELSESMULIGHETER

Derivatisering av formaldehyd med 2,4-dinitrofenylhydrazin og påfølgende væskechromatografisk analyse av det dannede hydrazon synes velegnet for bestemmelse av formaldehyd i løsning. Metoden synes også anvendbar for andre flyktige aldehyder og ketoner. Metoden vil altså etter all sannsynlighet kunne benyttes som en generell metode for bestemmelse av aldehyder i luft. Arbeidet vil bli fortsatt for å finne egnede oppsamlingsmetoder og tilpasse metoden til dette formål. Aktuelle oppsamlingsmetoder er impinger med 2,4-dinitrofenylhydrazin-løsning eller adsorpsjonsrør hvor adsorbenten er belagt med 2,4-dinitrofenylhydrazin.

For å kunne anvende metoden for bestemmelse av små mengder aldehyder i luft er det nødvendig med en omfattende rensing av reagens og andre benyttede kjemikalier for å redusere (fjerne) blindverdien for formaldehyd.

7. LITTERATURHENVISNINGER

- Altshuller, A.P., Miller, D.L. & Sleva, S.F.: Determination of formaldehyde in gas mixtures by the chromotropic acid method.
Anal. Chem. 33(1961), 621-625.
- Andersson, G., Andersson, K., Nilsson, C.A. & Levin, J.O.: Chemosorption of formaldehyd on Amerlite XAD-2 coated with 2,4-dinitrophenylhydrazine.
Chemosphere (1979 no. 10), 823-827.
- Borelli, S. & Döngemann, H.: Aktuelle Kontaktekzem-Ursachen in der Metallindustrie.
Berufsdermatosen 12(1964), 1-36.
- Carey, M.A. & Persinger, H.E.: Liquid chromatographic determination of traces of aliphatic carbonyl compounds and glycols as derivatives that contain the dinitrophenylgroup.
J. Chromatogr. Sci. 10(1972), 537-543.
- Claret, P.A.: Experimental Chemistry Part III. Qualitative organic analysis.
Pitman (London) 1961, s.51.
- Darrigrand, M.C., Poitou, M.P., Coirier, A. & Cavalier,: Un désinfectant pour fluides d'usinage. Efficacité antibactérienne et pouvoir allergisant.
Cahiers de notes documentaires - Sécurité et hygiène du travail, Paris, France.
Note no. 1046-86-77 1. quart. 1977 no. 86, 33-39.
- Demko, P.R.: Rapid separation and quantification of aliphatic carbonyl compounds by high-performance liquid chromatography using solvent programming.
J. Chromatogr. 179(1979), 361-364.

- Einhorn, A. & Prettner, A.: Über anormale Salzbildung bei den Trialkyltrimethylentriaminen.
Ann. 334(1904), 217.
- Heinrichs, T.F. & Rossmore, H.W.: Effects of heat, chemicals and radiation on cutting fluid flora.
In E.D. Murray (ed): Developments in industrial microbiology, Symposium 12 (1971), 341-345.
- Hoshika, Y. & Takata, Y.: Gas chromatographic separation of carbonyl compounds as their 2,4-dinitrophenylhydrazones using glass capillary columns.
J. Chromatogr. 120 (1976), 379-389.
- Ippen, H.: Allergische Hautschäden bei der Metallbearbeitung.
Dermatosen 27 (1979), 71-74.
- Kallio, H., Linko, R.R. & Kaitaranta, J.: Gas-liquid chromatographic analysis of 2,4-dinitrophenylhydrazones of carbonyl compounds.
J. Chromatogr. 65 (1972), 355-360.
- Keczkes, K & Brown, P.M.: Hexahydro-1,3,5-tris(2-hydroxyethyl) triazine, a new bactericidal agent as a cause of allergic contact dermatitis.
Contact Dermatitis 2 (1976), 92-98.
- Kuwata, K., Uebori, M. & Yamasaki, Y.: Determination of aliphatic and aromatic aldehydes in polluted airs as their 2,4-dinitrophenylhydrazones by high performance liquid chromatography.
J. Chromatogr. Sci. 17 (1979), 264-268.
- Papa, L.J. & Turner, L.P. (1972a): Chromatographic determination of carbonyl compounds as their 2,4-dinitrophenylhydrazones. I. Gas chromatography.
J. Chromatogr. Sci. 10 (1972), 744-747.

- Papa, L.J. & Turner, L.P. (1972b): Chromatographic determination of carbonyl compounds as their 2,4-dinitrophenylhydrazones. II. High pressure liquid chromatography.
- Paquin, A.M.: Über die Umsetzung von primären Aminen mit aliphatischen Aldehyden.
Chem. Ber. 92 (1949), 316-328.
- Selim, S.: Separation and quantitative determination of traces of carbonyl compounds as their 2,4-dinitrophenylhydrazones by high-pressure liquid chromatography.
J. Chromatogr. 136 (1977), 271-277.
- Shriner, R.L., Fuson, R.C. & Curtin, D.Y.: The systematic identification of organic compounds, 4.ed.
John Wiley & Sons, New York 1962, s. 219.
- Skare, I.: Formaldehyd.
Metodrapport T 107/73.
Arbetarskyddsstyrelsen 1973.
- Smith, R.A. & Drummond, J.: Trace determination of carbonyl compounds in air by gas chromatography of their 2,4-dinitrophenylhydrazones.
Analyst 104 (1979), 875-877.