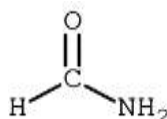


mgr inż. WIOLETTA MARKIEWICZ
dr JAN P. GROMIEC
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Formamid

– metoda oznaczania

Numer CAS: 75-12-7



Słowa kluczowe: formamid, analiza powietrza, stanowisko pracy, chromatografia gazowa.
Key words: formamide, air analysis, workplace, gas chromatography.

Metodę stosuje się do oznaczania stężeń formamidu w powietrzu na stanowiskach pracy. Metoda polega na adsorpcji formamidu na żelu krzemionkowym, desorpcji metanolem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 2,25 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Najważniejsze właściwości fizykochemiczne formamidu (amidu kwasu mrówkowego):

– wzór chemiczny	HCONH ₂
– masa cząsteczkowa	45,04
– temperatura wrzenia	200 ÷ 212 °C
– temperatura topnienia	2,55 °C
– gęstość właściwa w temp. 20 °C	1,13 g/cm ³
– prężność par w temp. 20 °C	2 Pa
– gęstość par (powietrze = 1)	1,55
– temperatura zapłonu	154 °C
– stężenie pary nasyconej w temp. 30 °C	0,24 g/m ³
– współczynniki przeliczeniowe	1 ppm = 1,84 mg/m ³ i 1 mg/m ³ = 0,543 ppm

– klasyfikacja i oznakowanie

T – substancja toksyczna i R61 – może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki.

Formamid jest bezbarwną, higroskopijną cieczą o małej lepkości i lotności. Charakteryzuje się słabym zapachem podobnym do zapachu amoniaku. Jest rozpuszczalny w alkoholu, acetonie i w wodzie, a trudno rozpuszczalny w eterze etylowym. Dobrze miesza się m.in. z fenolem, dioksanem, kwasem octowym, glikolem etylenowym oraz z chloroformem.

Formamid jest otrzymywany na skalę przemysłową z tlenku węgla i amoniaku w warunkach wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury. Inną metodą jego otrzymywania jest reakcja mrówczanu etylu z amoniakiem i oddestylowanie powstałego produktu. Formamid jest stosowany do produkcji związków heterocyklicznych, farmaceutyków, środków ochrony roślin (fungicydy i pestycydy), a także do produkcji papieru, klejów zwierzęcych, kwasu mrówkowego, kwasu cyjanowodorowego i cyjanowego oraz włókien akrylowych. Ponadto jest stosowany jako dodatek do smarów olejowych, cieczy hydraulicznych oraz w badaniach genetycznych i jako krioprotektant.

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN zaproponował dla formamidu wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) równą 23 mg/m^3 , natomiast nie ustalono jego wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh). Zalecono oznakowanie związku w wykazie NDS literami „Sk” (substancja wchłaniana przez skórę).

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres metody

Metodę stosuje się do oznaczania formamidu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie formamidu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w metodzie, wynosi $2,25 \text{ mg/m}^3$.

2. Norma powołana

PN-Z-04008-7:2002 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników (zm. PN-Z-04008-7:2002 /Az1:2004).

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji formamidu na żelu krzemionkowym, desorpcji substancji metanolem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy należy stosować odczynniki i substancje wzorcowe o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

4.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,0002g.

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Wszystkie czynności związane z odważaniem substancji wzorcowych powinny odbywać się z użyciem rękawic gumowych i odzieży ochronnej. Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się unieszkodliwianiem odpadów (lub neutralizacją).

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Metanol

Stosować metanol według punktu 4.

5.2. Formamid

Stosować formamid według punktu 4.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować azot, hel lub argon jako gaz nośny, a do detektora – wodór i powietrze.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy formamidu

Kolbę pomiarową o pojemności 10 ml zważyć, dodać 0,26 ml (około 0,3 g) formamidu i ponownie zważyć w celu określenia rzeczywistej ilości wzorca. Kolbę dopełnić do kreski metanolem i wymieszać. Obliczyć zawartość formamidu w 1 ml roztworu.

Roztwór wzorcowy podstawowy szczelnie zamknięty i przechowywany w chłodziarce zachowuje trwałość przez 4 dni.

5.5. Roztwór wzorcowy pośredni formamidu

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć taką objętość roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4., aby po dopełnieniu kolby do kreski metanolem otrzymać roztwór o zawartości 3 mg formamidu w 1 ml.

5.6. Roztwory wzorcowe robocze formamidu

Do ośmiu wialek wg punktu 6.5. odmierzyć w mikrolitrach następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.5.: 6; 15; 20; 30; 40; 60; 90 i 125, a następnie dopełnić metanolem do 1 ml i wymieszać. Zawartość formamidu w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi, w mikrogramach: 18; 30; 60; 90; 120; 180; 270 i 375.

Roztwory wzorcowe przygotowane wg punktu 5.5 i 5.6 należy przygotować przed wykonaniem analizy.

5.7. Żel krzemionkowy

Stosować żel krzemionkowy 35 ÷ 70 mesh. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających żel należy wygrzewać przez 2 h w temperaturze 200 °C. Używaną partię żelu zbadać chromatograficznie, czy nie zawiera substancji przeszkadzających w oznaczaniu oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji wg punktu 12.

5.8. Włókno szklane

Włókno szklane pocięte na kawałki o długości około 0,5 cm dwukrotnie przemyć metanolem i wysuszyć. Tak przygotowane włókno szklane przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym wyposażony w integrator elektroniczny lub komputer z programem sterowania i zbierania danych.

6.2. Kolby

Stosować kolby pomiarowe o pojemności 10 ml.

6.3. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną zapewniającą rozdział formamidu od metanolu, np. kolumnę kapilarną HP-50+ o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,53 mm i grubości filmu 0,5 µm.

6.4. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki szklane do cieczy o pojemności, w mikrolitrach: 10; 100 i 1000.

6.5. Naczynka (wialki)

Stosować naczynka o pojemności około 2 ml, kapslowane lub zakręcane nakrętkami z uszczelkami.

6.6. Pompa

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 6 l/h wg punktu 8.

6.7. Rurki pochłaniające szklane

Stosować rurki pochłaniające o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości 70 mm, z przewężeniem w jednym końcu, wyposażone w kapturki z polichloroku winylu, przygotowane wg punktu 7. lub inne równoważne rurki dostępne w handlu.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

W rurce szklanej wg punktu 6.7. umieścić od strony przewężenia przegródkę z włókna szklanego wg punktu 5.8., wsypać żel krzemionkowy wg punktu 5.7. w taki sposób, aby powstały dwie warstwy: krótsza z 75 mg żelu krzemionkowego i dłuższa z 150 mg żelu krzemionkowego, rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym. Rurkę natychmiast po napełnieniu zamknąć kapturkami.

8. Pobieranie próbek powietrza

Podczas pobieraniu próbek powietrza należy stosować się do wymagań zawartych w normie PN-Z-04008-7:2002 (zm. PN-Z-04008-7:2002 /Az1:2004).

W miejscu pobierania próbek z rurki pochłaniającej wg punktu 6.7. zdjąć kapturki, umocować rurkę w pozycji pionowej i połączyć z pompą ssącą wg punktu 6.6. od strony krótszej warstwy żelu. Przez rurkę przepuścić 8 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości do 6 l/h. Przechowywane w chłodziarce pobrane próbki zachowują trwałość przez 4 dni.

9. Warunki pracy chromatografu

Należy dobrać takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział formamidu od metanolu i substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny kapilarnej HP 50+ oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- temperatura kolumny programowana:
 początkowa 60 °C (1,3 min) – przyrost 120 °C/min – końcowa 220 °C (1,5 min)
- temperatura dozownika 220 °C
- temperatura detektora 280 °C
- strumień objętości gazu nośnego przez kolumnę 9 ml/min
- strumień objętości gazu uzupełniającego 21 ml/min
- strumień objętości wodoru 30 ml/min
- strumień objętości powietrza 300 ml/min.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wprowadzić mikrostrzykawką do chromatografu po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.6. i badać chromatograficznie wg punktu 9. Wykonać co najmniej dwukrotnie oznaczanie każdego roztworu wzorcowego, odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną dla każdego roztworu. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości formamidu wyrażone w mikrogramach w 1 ml roztworu wzorcowego, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania i generacji raportów integratorów lub komputerowych stacji akwizycji danych.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę żelu z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 6.5., dodać po 1 ml metanolu, naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 60 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartością. Następnie pobrać 1 µl roztworu znad dłuższej warstwy żelu i wykonać analizę chromatograficzną w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg punktu 10. Pomiar wykonać co najmniej dwukrotnie. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora lub raportów komputerowych i obliczyć średnią arytmetyczną. Zawartość formamidu w próbce odczytać z wykresu krzywej wzorcowej.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do sześciu naczynek wg punktu 6.5. wsypać żel krzemionkowy wg punktu 5.7. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej i dodać mikrostrzykawką po 5 µl roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia w chłodziarce. Następnie do naczynek dodać po 1 ml metanolu i postępować jak z próbkami badanymi wg punktu 11. Jednocześnie wykonać oznaczanie co najmniej z trzech roztworów porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie 5 µl roztworu wzorcowego wg punktu 5.4. do naczynek zawierających po 1 ml metanolu oraz próbki kontrolnej zawierającej 150 mg żelu krzemionkowego i 1 ml metanolu.

Współczynnik desorpcji dla formamidu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$d = \frac{P_f - P_k}{P_p},$$

w którym:

- P_f – średnia powierzchnia pików formamidu z chromatogramów roztworu po desorpcji z żelu
- P_k – średnia powierzchnia pików o czasie retencji formamidu z chromatogramów roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia pików formamidu z chromatogramów roztworu porównawczego.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika desorpcji formamidu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d). Współczynnik desorpcji należy wyznaczyć dla każdej nowej partii żelu krzemionkowego.

13. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie formamidu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{m_1 + m_2}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

- m_1 – masa formamidu w roztworze z dłuższej warstwy żelu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- m_2 – masa formamidu w roztworze z krótszej warstwy żelu odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach
- V – objętość przepuszczonego powietrza, w litrach
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczona wg punktu 12.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard model 6890 wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID).

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań otrzymano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: $18 \div 375 \mu\text{g/ml}$
- granica wykrywalności: $1,78 \mu\text{g/ml}$
- granica oznaczenia ilościowego: $5,93 \mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej, r : 0,9995
- całkowita precyzja badania, V_C : 7,23%
- niepewność całkowita metody: 19,88%.

WIOLETTA MARKIEWICZ, JAN P. GROMIEC

Formamide – determination method

Abstract

This method is based on the adsorption of formamide vapours on silica gel, desorption with methanol and gas chromatographic (GC-FID) analysis of the resulting solution.

The determination limit of this method is 2.25 mg/m³.