

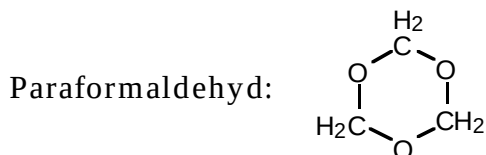
Nachweis von Formaldehyd

Einleitung

Formaldehyd, so der gängige Name für Methanal, ist ein farbloses, stechend riechendes Gas mit der Summenformel CH_2O .

Elektronenstrichformel von Formaldehyd:

Formaldehyd (FA) löst sich sehr gut in Wasser und ist als wässrige 35 - 40 % Lösung unter dem Namen Formalin erhältlich (Gewichtsprozente). Wird diese Lösung längere Zeit aufbewahrt, so fällt eine farblose Masse von Paraformaldehyd aus und trübt die Lösung. Aus diesem Grund enthalten FA-Lösungen 5 - 15 % Methanol als Stabilisator. FA kann allerdings aus Paraformaldehyd auch durch Erhitzen zurückgewonnen werden.



Wie entsteht Paraformaldehyd aus FA? Markieren Sie im Paraformaldehyd die Atome, die einem Formaldehydmolekül entsprechen.

Verwendung von Formaldehyd

Bis vor einigen Jahren war die Anwendung von FA als Konservierungsmittel von zoologischen Präparaten und Kosmetika sowie als Desinfektionsmittel weit verbreitet. Diese Anwendungen haben allerdings stark an Bedeutung verloren.

Grosse Mengen an FA werden dagegen in der Kunststoffindustrie zu Kunstharzen und Isolierschaumstoffen verarbeitet. FA reagiert nicht nur mit sich selbst, sondern leicht auch mit andern Stoffen zu einer Vielzahl von Produkten. Bei der Herstellung von Kunststoffen sind die Reaktionen mit Harnstoff oder Phenolen von besonderer Bedeutung. Die Harze werden vorwiegend als Leim in Sperrholz-, Faser- und Spanplatten eingesetzt.

Leime auf der Basis von Harnstoff und FA geben allmählich wieder FA ab.

Es handelt sich dabei um FA, das nicht reagiert hat und um FA, das durch Hydrolyse wieder aus dem Kunstharz freigesetzt wird. Die Menge des frei-

gesetzten FA hängt von der Spanplatte, bspw. von der Holzart und den Bedingungen bei der Herstellung, ab, und steigt mit der Oberfläche, der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur des Raumes.

Toxizität von Formaldehyd

FA weist auf Schleimhäute eine reizende Wirkung aus und kann bei längerer Exposition zu Dermatitis und Allergien führen.

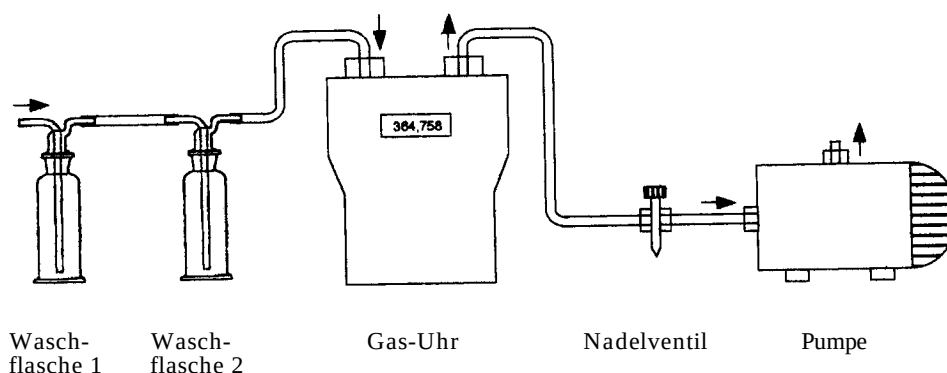
Seit einigen Jahren ist FA in den Verdacht geraten, kanzerogen zu wirken. Studien zeigten, dass Ratten früher starben, wenn sie Konzentrationen von 25 mg FA pro m³ Luft ausgesetzt wurden. Konzentrationen von 18 mg FA pro m³, die täglich während 6 Stunden, 5 Tage die Woche über 2 Jahre lang auf Ratten einwirkten, führten bei 44 % der Tiere zu Karzinomen der Nasenschleimhaut. Bei 7 mg FA/m³ waren noch 1 % der Tiere betroffen, während bei Expositionen gegenüber 2,5 mg/m³ keine derartigen Wucherungen festgestellt wurden.

Es wird angenommen, dass die krebserzeugende Wirkung auf der massiven Reizung der Nasenschleimhaut beruhte, die zu einer starken Zunahme der Zellteilung führte. FA vermochte mit der DNS zu reagieren und die Gene zu verändern, sodass einige Zellen zu Krebszellen entarteten. Gene steuern bekanntlich alle Vorgänge in den Zellen. Werden Gene, die das Wachstum kontrollieren, verändert, so kann daraus eine Wucherung entstehen. Die Zellen verfügen allerdings über Mechanismen, die defekte Gene reparieren, sofern die Fehler nicht in einer Zellteilung fixiert werden. Bei niedriger Konzentration fehlten die Reizungen, und der FA reagierte fast vollständig mit dem Sekret der Nasenschleimhaut. Es wurden weder Tumoren noch veränderte DNS beobachtet, weil den Schutzmechanismen genügend Zeit zur Reparatur blieb.

Aufgrund dieser Befunde empfiehlt das Bundesamt für Gesundheitswesen, dass die FA-Konzentration in bewohnten Innenräumen 0,12 mg/m³ nicht übersteigen darf. Die allermeisten Personen zeigen bei dieser Konzentration keinerlei Beschwerden. Bei äusserst empfindlichen Individuen können allerdings leichte Augenreizungen, nicht jedoch die gefährlichen massiven Reizerscheinungen auftreten, weshalb das Risiko für eine Bildung von Tumoren auch bei ihnen sehr gering ist.

Experimenteller Teil

Formaldehyd in Raumluft



1. Bauen Sie die Messapparatur gemäss obenstehender Skizze zusammen. Dichten Sie die Aufsätze der Waschflaschen mit ein wenig Schliffett ab und fixieren Sie die beiden Waschflaschen mit Hilfe von zwei Stativen.
2. Geben Sie 15 ml Wasser in eine der Waschflaschen und regulieren Sie den Luftdurchfluss mit Hilfe des Nadelventils so, dass *kleine* Luftblasen aufsteigen.
3. Trocken Sie die vorher verwendete Waschflasche und geben Sie je 15 ml MBTH-Lösung in die Waschflaschen
4. Zügeln Sie die Apparatur in den Raum, in dem die FA-Konzentration gemessen werden soll und setzen Sie die Pumpe in Gang. Das durch die Waschflaschen gesaugte Luftvolumen soll genau gemessen werden und etwa 20 l betragen. Bei geringen Konzentrationen kann eine Erhöhung des Luftvolumens die Genauigkeit erhöhen.
5. Stellen Sie die Pumpe ab und kehren Sie ins Labor zurück
6. Entnehmen Sie den beiden Waschflaschen je 5 ml, pipettieren Sie die Lösungen in je ein Reagenzglas und beschriften Sie die Reagenzgläser mit WF 1 und WF 2. Ergänzen Sie die Lösungen mit je 1 ml Oxidationsreagens.
7. Geben Sie als Referenzlösung 5 ml frische MBTH-Lösung und 1 ml Oxidationsreagens in ein Reagenzglas.

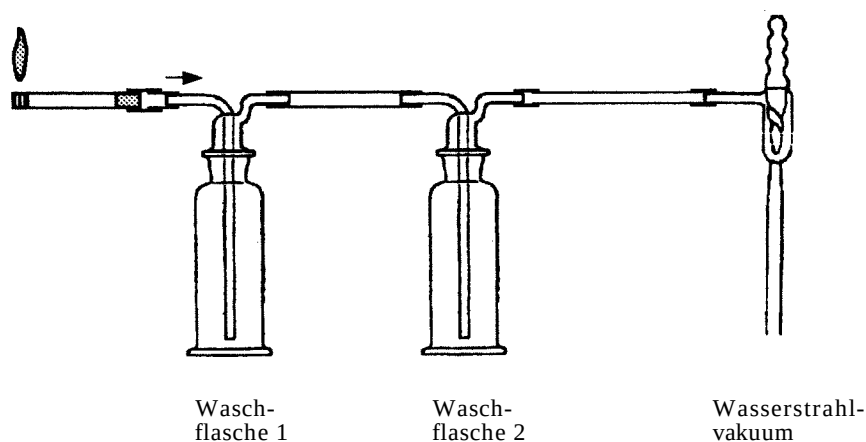
Schütteln Sie die drei Reagenzgläser gelegentlich, während sie im Dunkeln stehen. Dabei reagiert FA mit MBTH zu einem blauen Farbstoff, der bei 623 nm Licht absorbiert. Die Referenzlösung muss in der beschriebenen Weise angesetzt werden, da MBTH selbst bei 623 nm auch eine kleine Absorption aufweist.

8. *In der Zwischenzeit:* Reinigen Sie die Waschflaschen, indem Sie die restliche Lösungen in den Abguss leeren und die Waschflaschen mit Ionenaustauscherwasser spülen. Geben Sie die Apparatur möglichst schnell an die nächste Gruppe weiter.

Formaldehyd im Zigarettenrauch

Auch im Rauch von Raucherwaren wie z.B. Zigaretten entsteht FA, das z.T. von der Lunge aufgenommen wird, z.T. auch in die Umgebungsluft abgegeben wird. In einem Raum von 50 m³ lassen 6 Zigaretten, die innerhalb von 15 Minuten geraucht werden, eine FA-Konzentration von mehr als 0.13 mg/m³ entstehen.

Um die Menge FA zu bestimmen, die durch eine Zigarette entsteht, können wir eine vereinfachte Messapparatur verwenden:



1. Bauen Sie die Messapparatur gemäss obenstehender Skizze zusammen. Achten Sie darauf, jetzt 250 ml Waschflaschen zu verwenden. Dichten Sie die Aufsätze der Waschflaschen mit ein wenig Schliffett ab und fixieren Sie die beiden Waschflaschen mit Hilfe von zwei Stativen.
2. Geben Sie je 100 ml MBTH-Lösung in die Waschflaschen
3. Stecken Sie eine Zigarette der Marke Ihrer Wahl an die Apparatur und zünden Sie sie an. Stellen Sie den Luftstrom so ein, dass sie wie bei einem Raucher brennt.
4. Lassen Sie die Zigarette bis zum Filter brennen, hängen Sie die Wasserstrahlpumpe ab und drehen Sie erst dann den Wasserhahn zu.
5. Entnehmen Sie den beiden Waschflaschen vorerst lediglich je 0.1 ml, pipettieren Sie die Lösungen in je ein Reagenzglas und beschriften Sie die Reagenzgläser mit WF 1 und WF 2. Ergänzen Sie die Lösungen mit je 4.9 ml MBTH-Lösung und 1 ml Oxidationsreagens.

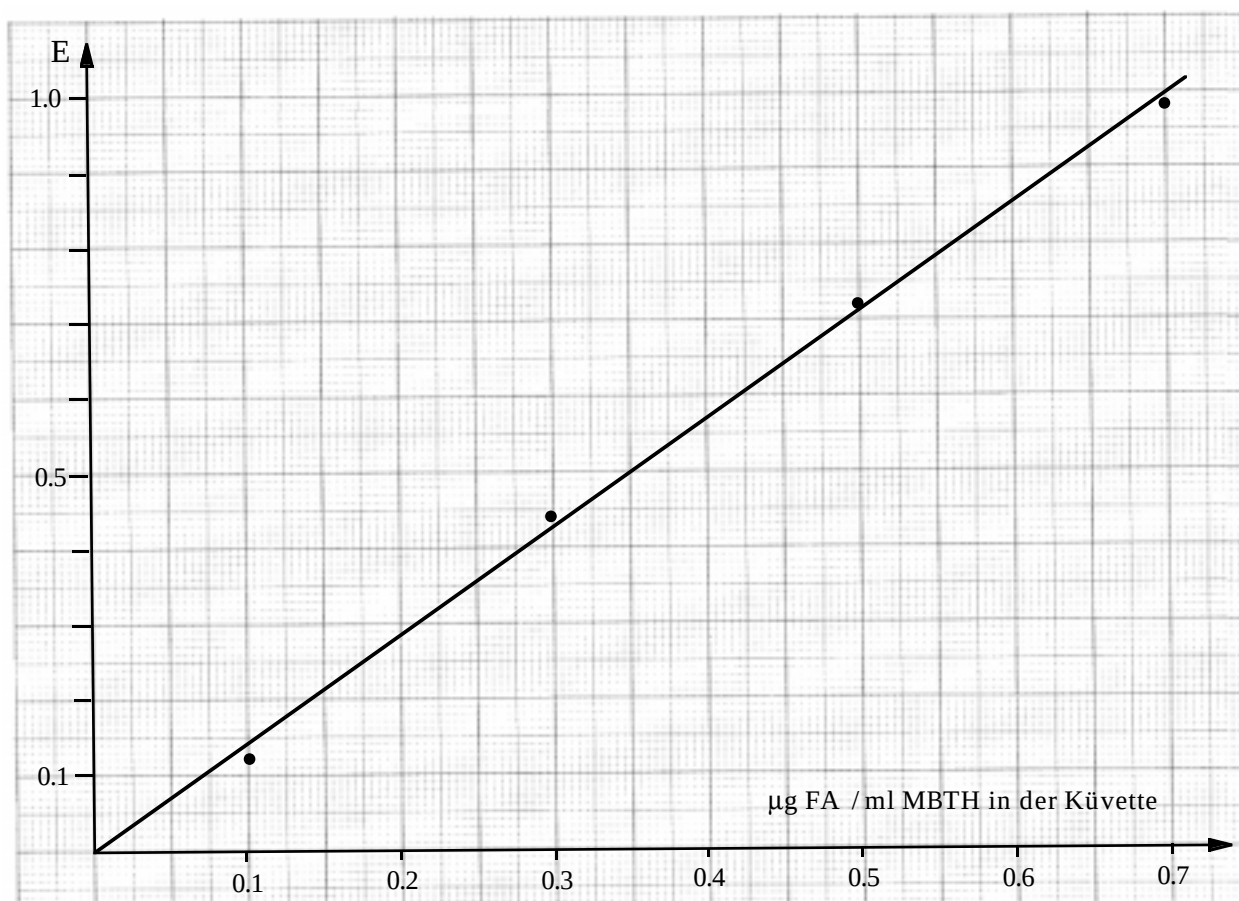
6. Schütteln Sie die drei Reagensgläser gelegentlich, während sie im Dunkeln stehen. Anschliessend wird die Analyse im Photometer durchgeführt.
7. Füllen Sie für eine allfällige weitere Messung 10 ml der Waschflaschen-Lösung in ein weiteres Reagensglas ab, das Sie beiseite stellen.
8. Reinigen Sie die Waschflaschen gründlich.

Photometrische Analyse

1. Füllen Sie die entwickelte Messlösungen in die Messzelle (Küvettenlänge 1 cm) und messen Sie die Absorption bei 623 nm gegen die Referenzlösung.

Da sich der Farbstoff nur unter Anwesenheit von FA bilden kann, ist die Extinktion des entstandenen Farbstoffs proportional zur Konzentration von FA in der ursprünglichen Messlösung.

2. Bestimmen Sie die FA-Konzentrationen der Küvetten mit folgender Eichkurve:



Auswertung

Raumluft

Die Werte der beiden Waschflaschen müssen jeweils addiert werden, um die richtigen Konzentrationen zu erhalten:

$$\mu\text{g FA / ml MBTH (tot)} = \dots\dots\dots \mu\text{g / ml} + \dots\dots\dots \mu\text{g / ml} = \dots\dots\dots$$
$$\mu\text{g / ml}$$

$$\text{FA-Konzentration in der Raumluft in mg / m}^3 = \frac{(\mu\text{g FA / ml MBTH}) \cdot 15 \text{ ml}}{\text{Luftvolumen in L}}$$

$$= \dots\dots\dots \text{mg / m}^3$$

Zigarette

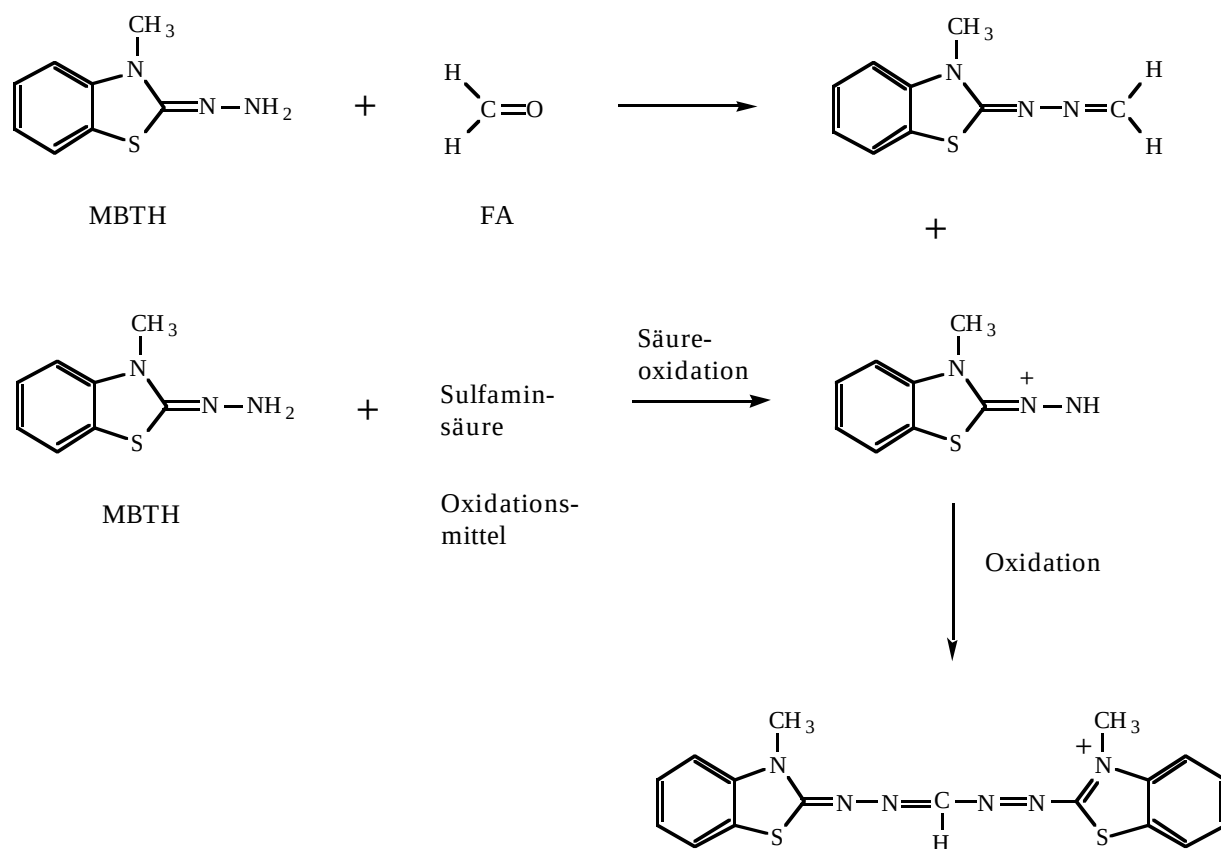
Auch hier müssen die Werte der beiden Waschflaschen addiert werden, um die richtigen Konzentrationen zu erhalten:

$$\mu\text{g FA / ml MBTH (tot)} = \dots\dots\dots \mu\text{g / ml} + \dots\dots\dots \mu\text{g / ml} = \dots\dots\dots$$
$$\mu\text{g / ml}$$

$$\text{FA-Menge in der Zigarette in } \mu\text{g} = \mu\text{g FA / ml MBTH} \cdot \frac{5}{0.1} \cdot 100 \text{ ml}$$

$$= \dots\dots\dots \mu\text{g}$$

Bildung des Farbstoffes



Das Produkt absorbiert im sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung, d.h. es weist eine blaue Farbe auf. Der Grund dafür liegt darin, dass es ein grösseres konjugiertes System aufweist.

In einem konjugierten System wechseln sich mehrere Doppelbindungen mit Einfachbindungen ab.

Markieren Sie im Produkt alle Atome, die von Formaldehyd stammen!

Bemerkungen zum Versuch

- $1 \text{ ppm FA} = 1,248 \text{ mg FA} / \text{m}^3 \text{ Luft} = 1 \text{ FA} / 10^6 \text{ Luftmoleküle}$ (20°C , 760 Torr)
- Sulfaminsäure: $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ auch: Amidosulfonsäure, Amidoschwefelsäure, Sulfamidsäure.
- Für Messwerte, die in irgendeiner Weise publiziert werden, sollte die Eichkurve vor jeder Messreihe neu erstellt werden. Dies geschieht unter Verwendung von Formalin, dessen genaue Konzentration durch iodometrische Titration bestimmt wird. Eine genaue Anleitung findet sich in (APHA 1977).

Für Praktikumsversuche genügt erfahrungsgemäss die angegebene Eichkurve, die nur gering von drei Eichkurven abweicht, die gemäss beim Test der Methode von drei verschiedenen Labors erstellt wurden (APHA 1997). Die Eichgerade entspricht der mathematischen Gleichung: $y = x/0.7$, wobei x = Absorption, y = $\mu\text{g FA} / \text{ml MBTH}$ in der Küvette (Küvettenlänge 1 cm)
- Die Konzentration von FA in der Küvette wird nur auf die MBTH-Lösung bezogen, da nur diese Konzentration weiter verrechnet wird. Die Zugabe des Oxidationsreagenses wird also absichtlich verschwiegen.
- In den Küvetten entstehen in kurzer Zeit kleine Bläschen, die die Absorption um bis zu 0,005 verfälschen. Deshalb sofort nach dem Einfüllen messen. In Glasküvetten entstehen die Bläschen langsamer als in Plastikkuvetten. Die Referenzküvette sollte öfters ins Reagenzglas zurückgeleert werden.
- Die Nachweisgrenze von Dräger-Röhrchen liegt gemäss Werkangaben mit 20 Hüben bei 1 ppm. Wenn 100 Hübe angesaugt und ein Kompensationsröhrchen gegen die Feuchtigkeit eingesetzt wird, können FA-Konzentrationen $> 0,2 \text{ ppm}$ erfasst werden.

Messwerte aus der Literatur:

- 1 m² Spanplatte pro m³ Raumvolumen erzeugt bei 23 °C, 45 % Luftfeuchtigkeit und 1 Lufwechsel pro Stunde erzeugt FA-Konzentrationen von 0,1 ppm (Norm CH 10 Norm), 0,2 ppm (Norm CH 20) und bis 1,4 ppm bei andern Platten (Wanner 1985). Die mit alkalisch härtenden Phenol-FA-Harzen gebundenen Spanplatten geben keine nennenswerten FA-Mengen ab (Roffael 1982).
- Die Formaldehydemission eines Rauchers hängt stark von seinem Rauchverhalten ab, weil die Temperatur für die FA- Bildung entscheidend ist. Dementsprechend finden sich in der Literatur die verschiedensten Angaben. Mit 1 Zigarette entstehen total ca. 1,5 mg FA, davon 2% oder 30 mg im Inhalationsrauch und 98 % (1470 ug) im Nebenstrom für den Passivraucher (Anon. 1984, S. 66 f).

Grenzwerte

MAK-Wert 1 ppm

MIK-Wert 0,02 ppm für Dauerexposition (VDI Richtlinie 2306)
MIK steht für Maximale Immissionskonzentration, bei deren Einhaltung keine Schäden auftreten. Bis heute sind diese Grenzwerte noch ohne rechtliche Bedeutung (Roffael 1982, S. 7).

BAG Bern: In Innenräumen sollte die FA-Konzentration kleiner als 0,1 ppm sein.

Literatur

- Altshuller, A., Leng L. (1963): Application of the 3-Methyl-2-benzothiazolone hydrazone method for atmospheric analysis of aliphatic aldehydes, *Anal. Chem.*, **35** (10), 1541-42
- Anon. (1984): Formaldehyd, Schriftenreihe des Bundesministers für Jugend, Familie & Gesundheit, Band 148, Verlag Kohlhammer, Stuttgart.
- APHA (1977): Tentative method of analysis for formaldehyde content of the atmosphere (MBTH-colorimetric method-applications to other aldehyds), in: *Methods of air sampling and analysis*, 2nd ed., American Public Health Association APHA, 308-313
- Wanner H.U. et al. (1985): Formaldehyd in Innenräumen, Empfehlungen für den Nachweis und für Sanierungen, Bundesamt für Gesundheitswesen, Abt. Gifte.
- Hauser T., Cummins R. (1964): Increasing sensitivity of 3-Methyl-2-benzothiazolone hydrazone test for analysis of aliphatic aldehydes in air, *Anal. Chem.*, **36** (3): 679-81.
- Otson R., Fellin P. (1988): A review of techniques for measurements of airborne aldehydes, *Scie. Total Environ.* **77**, 95-131
- Roffael E. (1982): Die Formaldehyd-Abgabe von Spanplatten und anderen Werkstoffen, DRW-Verlag, Stuttgart.
- Sawicki E. et al. (1961): The 3-Methyl-2-benzothiazolone Hydrazone Test, *Anal. Chem.*, **33**, (1), 93-96
- Sawicki E., Sawicki C. (1975): 3-Methyl-2-benzothiazolone hydrazone, in: *Aldehydes-photometric analysis*, Vol. 1, in: Belcher R., Anderson D. (1975): *The analysis of organic materials. an international series of monographs*, Academic Press.

Materialliste

Allgemeines:

- 1 Zweistrahlphotometer
- 2 Glasküvetten
- 1 Gasuhr (Abb. 1) zu beziehen bei Wohlgroth AG, Eschenstr. 8, 8603 Schwerzenbach; Tel. 01/825 50 60. Eine revidierter Gasometer kostet ca. Fr. 240.-. Bei der Bestellung die kleinstmögliche Olive für die Schlauchverbindungen wählen.
- 1 Membranpumpe, bspw. Typ L11 der Firma Charles Austen Pumps Ltd., erhältlich bei U. Zysset, Postfach 258, 8049 Zürich; Tel. 01/ 341 43 50, ca. Fr. 110.-.
- Schläuche mit verschiedenen Durchmessern und passende Briden.

Damit alle Schlauchverbindungen passen, empfiehlt es sich, die benötigten Apparaturen gemäss Abbildung 1 und 2 vor der Stunde aufzubauen.

- 1 L MBTH-Lösung: 500 mg MBTH (3-Methyl-2-benzothiazolinon-hydrochlorid, Fluka) werden in 1000 ml Ionentauscherwasser gelöst.
- 1 L Oxidationsreagens: 1,6 g Sulfaminsäure und 1,0 g Eisen-III-chlorid werden in 100 ml Wasser gelöst.

Oxidationsreagens und MBTH-Lösung für jede Gruppe abfüllen um einer Kontamination vorzubeugen.

Messung von Formaldehyd in der Raumluft

- 1 Uebergangsstück für unterschiedlich dicke Schläuche (Abb. 1)
- 2 kleine Waschflaschen für 15 ml Lösung
- 1 15 ml Vollpipette
- 1 5 ml Stabpipetten
- 2 1 ml Stabpipette
- 1 Propipette
- 3 Gummistopfen für Reagenzgläser

Messung von Formaldehyd im Zigarettenrauch

- Zigaretten
- 2 250 ml Waschflaschen (Abb. 2)
- 2 250 ml Waschflaschen (Abb. 2)
- 2 Schliffklammern passend zu 250 ml Waschflaschen (Abb. 2)

- 1 Nadelventil (Abb. 2)
- 1 kurzes Schlauchstück für Zigarette (Abb. 2)
- 1 100 ml Messzylinder (zu Abb. 2)
- 1 5 ml Stabpipette
- 1 1 ml Stabpipette
- 1 Mikropipette zur Abmessung von 0.2 ml
- 1 Propipette
- 3 Gummistopfen für Reagenzgläser
- 1 Schere
- Schliffett