

Peroxid-teststrips måler upræcist

En række organiske solventer kan danne eksplosive peroxider ved opbevaring. Peroxiddannelsen kan overvåges ved hjælp af teststrips- eller titanoxysulfatmetoden. Ved laborantuddannelsen i Slagelse blev metoderne afprøvet med henblik på at afgøre, hvilken metode der gav de mest retvisende resultater. Det gjorde titanoxysulfatmetoden.

Af Claus Hansen, Zealand, Sjællands Erhvervsakademi

En række kemikalier kan over tid danne eksplosive, organiske peroxider, hvis de er i berøring med O_2 . Især ethere og sekundære alkoholer er kendte peroxiddannere. Når flasker er anbrudt, så kemikallet er kommet i berøring med luftens ilt, vil der potentielt ske peroxiddannelse.

I første omgang vil der dannes hydroperoxider ($R-OOH$), og derefter kan der gennem en kædereaktion evt. dannes peroxider, hvor begge oxygen er bundet til carbon ($R-OO-R$) [1]. Reaktionen kan forløbe videre til peroxidpolymerer [1,2].

Da peroxiddannelse i kemikalier har ført til eksplosioner og invaliderende skader, sørger alle besindige laboratorier for periodisk at måle peroxidniveauet i flaskerne, man har stående. Beredskabsstyrelsen anbefaler sådanne målinger én eller to gange årligt, afhængigt af typen af peroxiddanner.

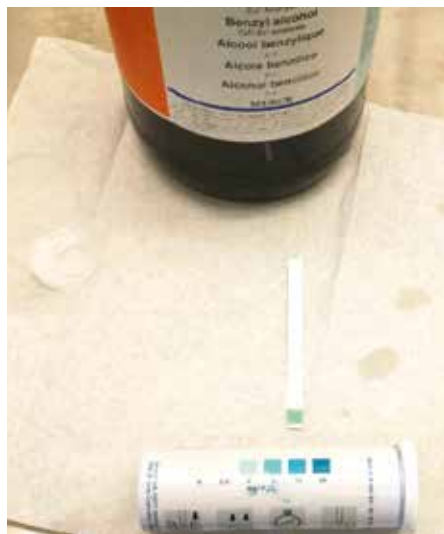
To metoder til bestemmelse af peroxidindhold

Der findes flere målemetoder til bestemmelse af peroxidindholdet i kemikalier. Formentlig er teststrips det absolut mest udbredte, da de er nemmest at anvende. Stripsene baserer sig på en enzymkatalyseret farveudvikling, som kan sammenlignes med en medfølgende referenceskala.

Proceduren for måling i flygtige ethere, at strippen dyppes kort i stoffet, som derefter får lov at dampe af i op til 30 sekunder. Derefter aktiveres farvereaktionen med en dråbe vand, hvorpå resultatet aflæses efter 15 sekunder. (Hvis de 15 sekunder overskrides væsentligt, vil farvereaktionen løbe videre og give for høje værdier. Kvalitativt set angives

al farveudvikling inden for tre minutter at kunne tolkes som positiv reaktion for tilstedeværelse af peroxid).

Stripsene er imidlertid dårlige til at detektere polymere peroxider, som vil give ingen eller i bedste tilfælde ufuldstændig reaktion, således at indholdet undervurderes [3,4,5].



Figur 1. Måling af benzylalkohol (flaske 2) med peroxid-teststrips. Indholdet aflæses på den medfølgende referenceskala. Strippen har antaget en grønlig tone, der ikke fuldstændig matcher skalaen. (Ved måling med titanoxysulfat-metoden blev peroxidindholdet i samme flaske bestemt til 5.000 ppm).

En anden metode er baseret på titanoxysulfat. Princippet er, at de organiske peroxider spaltes i sur væske, så der dannes hydrogenperoxid, som danner farvede komplekser med $Ti(+4)$.

Man kan købe brugsklart reagens med titan(+4)sulfat i svovlsyre, men man må selv fremstille en referenceskala ud fra en standardrække af fortyndinger af hy-

drogenperoxid. Bortset fra dét er testen simpel; lige voluminer kemikalie og reagens blandes (whirlmixes), og efter to minutter aflæses farven. Farverne fremtræder stabile, så aflæsningen er ustresset. Enkelte stoffer har dog en tendens til at danne emulsion med reagenset, hvilket gør det sværere at erkende lave niveauer af peroxid.

Begge målemetoder er semikvantitative, idet der skønnes en værdi visuelt i forhold til en referenceskala. Springene på referenceskalaen er typisk en faktor 2,5/3,3/4 - så de skønnede værdier bliver ikke meget mere præcise end dette.

Beredskabsstyrelsen anbefaler på hjemmesiden www.peroxider.dk, at kemikalier kasseres, hvis peroxidindholdet overstiger, hvad der svarer til 1.000 mg H_2O_2 per liter (1.000 ppm). Som metode anbefaler hjemmesiden titanoxysulfatmetoden, hvis der ikke "foreligger viden om, at enzymbaserede teststrimler giver korrekt resultat". Samtidig har Beredskabsstyrelsen dog i interview anbefalet årlig kontrol med strips [6], og det er formentlig den mest udbredte metode.

Baggrund for undersøgelsen

Ved laborantuddannelsen i Slagelse ved Zealand bemærkede vi påfaldende inkonsistente resultater ved måling med strips. Derfor har vi gennem forskellige forsøg prøvet at belyse pålideligheden af strip-metoden og sammenlignet med resultater fra titanoxysulfatmetoden.

De 2.-semesterstuderende udfører den periodiske kontrol af vore peroxiddannende kemikalier - derved lærer de om forsvarlig drift af kemikalielagre, og alle vore peroxiddannere testes to gange årligt. Kontrollen udføres med sticks fra Merck (MQuant 0,5-25 mg H_2O_2/L). Hvis et kemikalie ryger ud af

Stof	Flaske Nr.	03-2015	02-2017	10-2017 #1	10-2017 #2	03-2018 #1	03-2018 #2	03-2018 #3	10-2018	02-2019 #1	02-2019 #2	10-2019 #1	10-2019 #2	02-2020	09-2020	Titanoxysulfat 08-2020
acetaldehyd		70	5	5	10	100	10	100	0,5	10	2	70	-	0,5	5	8 [†]
benzylalkohol	1	-	2	0	50	175	100	-	0,5	10	20	5	1250	5	250	2000 [†]
	2	-	2	0	3,5	175	250	-	0,5	10	15	2	2500	5	100	5000 [†]
	3	-	5	0	1000	175	250	-	0,5	10	25	2	2500	5	250	2900 [†]
cumen		0	-	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	5 [†]
cyclohexanol		0	2	0	-	0	0	5	-	10	-	25	0	10	250	200 [†]
dibutylether		7	0	0,25	-	0	-	-	-	25	10	-	10	10	-	200 [†]
diethylether	1	-	-	-	-	0,25	0	-	-	0	0	Tømt				
	2	-	-	-	-	0,25	0	-	-	0	-	0	0,5	Tømt		
	3	-	0	-	-	0,25	0,5	-	-	0	-	0,5	0,5	0	-	0 ^{**}
2-hexanol		100	0	0	-	30	-	0	40	50	Tømt					
isoamylalkohol	1	5	0	0,25	0,25	0	0	-	5	2	2	5	-	2	-	5 [†]
	2	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0,5	-	0	-	0 ^{**}
methyl- isobutylketon	1	-	0	0,5	-	-	0	-	2	-	0,5	-	2	2	2	6 [†]
	2	-	0	5	2	0	-	0,5	5	2	5	-	5	5	5	10 [†]
2-methyl- cyclohexanol		0,5	0	0	-	1,5	0,5	2	-	0,5	-	0,5	-	1,25	2	0 ^{**}
2-propanol	1	-	0,25	0,5	0	0,5	0,5	-	-	-	-	Tømt				
	2	Endnu ikke anvendt							0	0,5	-	-	0	0	-	0 [*]
	3	Do.							0,25	0,5	-	-	0	-	-	0 [*]
Tetrahydrofuran [‡]		Do.	0	10	-	2	2	100	50	5	10	10	25	100	20	70

* For titanoxysulfat-metoden er målinger $\leq 3,3$ ppm angivet som 0. † Danner tofasesystem med titanoxo-reagenset. ‡ Indeholder inhibitor (259 ppm BHT)

Tabel 1. Resultater opnået over tid for et udvalg af laboratoriets peroxiddannere. Målingerne er udført med strips, undtaget målingerne fra august 2020. Måleværdierne er semi-quantitative, dvs. de er skønnet ud fra testens farve i forhold til en standard-farveskala.

skalaen, fortyndes det med diethylether (eller vand, hvis det er blandbart) og den ufortyndede peroxidkoncentration kan dermed bestemmes ved at gange testresultatet op med fortyndingsfaktoren.

Ved at opsamle måleresultater over tid for hver enkelt beholder, har vi fået data, der dels illustrerer udviklingen i peroxid-niveau, men i høj grad også fortæller om usikkerhed ved testmetoden (forstået som lav præcision).

Problematiske afvigelser med strips-metoden

Den semikvantitative metode indebærer, at man må forvente afvigelser på en faktor 2 og eventuelt en faktor 4 mellem gentagne målinger. Imidlertid ses der afvigelser på >faktor 100 og endog >faktor 1.000 imellem hinanden følgende målinger. Stigning i måleværdier kan selvfølgelig tilskrives en tilsvarende stigning i peroxidniveau i flasken, men oftest er værdierne hoppende snarere end stigende.

Benzylalkohol gav meget variable - og til dels meget høje - måleværdier sammenlignet med de øvrige kemika-

lier. Det er tidligere beskrevet, at dette stof danner peroxider hurtigt sammenlignet med andre peroxiddannere [7]. På grund af de undertiden høje måleværdier, blev der udført yderligere forsøg med stoffet. Vi indførte nogle prøver bestående af benzylalkohol fortyndet med diethylether, som de studerende skulle måle som kontroller sammen med de øvrige prøver. De studerende kendte ikke kontrollernes sammensætning. Resultaterne fremgår af tabel 2. Hvis testmetoden var retvisende, skulle man finde forholds-

mæssigt mindre peroxid i kontrollerne sammenlignet med den ufortyndede benzylalkohol. Det var imidlertid ikke, hvad der faktisk blev målt.

Det har været anbefalet, at ikke-flygtige kemikalier fortyndes $\times 4$ med diethylether for at få retvisende måleværdier med strips [7]. Tabel 2 illustrerer, at dette ikke afhjælper problemerne med præcision. Det ses, at samme fortynding stadig måles med værdier, der afviger med op til en faktor 50 - eller op til en faktor 250, hvis man ser på tværs af fortyndingerne.

Måling (ppm)	#1	#2	#3	#4
Fortyndet $\times 21$	1 (21)	10 (210)	50 (1050)	50 (1050)
Fortyndet $\times 10,5$	60 (630)	100 (1050)	200 (2100)	250 (2625)
Ufortyndet	5	5	-	-

Tabel 2. Som intern kontrol af målingerne på benzylalkohol blev stoffet både målt rent og i forskellige fortyndinger med diethylether af forskellige grupper studerende (sammensætningen var ikke kendt af de studerende). Resultaterne udstiller inkonsistens i måleværdierne - fortyndingerne måles til mere peroxidholdige end det rene stof. Værdierne i parentes er det angivelige peroxidniveau i den rene benzylalkohol under hensyntagen til fortyndingsfaktoren - op til 525 gange højere, end hvad der målttes på det rene stof.



Figur 2. Standardrække med titanoxysulfat-reagens ud fra H_2O_2 (fra 3333 til 3,3 ppm - laveste standard kan dog næppe skelnes fra 0).

Under samme målinger blev den rene benzylalkohol målt til blot at indeholde 5 ppm peroxid - dermed er der en afvigelse på over faktor 500 mellem målingerne på det rene stof og målinger ud fra fortyndinger af stoffet.

Sammenlignende målinger

Der blev dernæst udført sammenlignende målinger med titanoxysulfat-metoden (målingerne blev udført af denne artikels forfatter). Målingerne for benzylalkohol gav et endnu højere niveau for peroxider end strips-metoden (tabel 1, sidste kolonne, se tabellen på side 9).

Stripsene virker som nævnt ikke ved polymere peroxider - og det kan forklare, hvorfor man finder højere peroxidniveauer med titanoxysulfat- end med strips-metoden. De meget variable målinger med stripsene forklares derimod ikke med dette ræsonnement.

Forfatteren målte selv benzylalkohol og tetrahydrofuran med strips lige inden målingerne med titanoxysulfat. For benzylalkohol-flaskerne oversteg de peroxidværdier, jeg anslået ud fra stripsenes farve ikke 25 ppm - men resultatet virkede noget upræcist, da farven stadig udviklede sig (man kunne anslå højere værdier ved at aflæse senere end de foreskrevne 15 sekunder - og man overvejer, om reaktionen kunne være så langsom for stoffet, at 15 sekunder var for kort tid). Desuden var testzonen ikke helt ensfarvet og i nogle tilfælde lidt mere grønlig end referenceskalaen, hvilket heller ikke giver følelsen af at arbejde helt præcist.

Titanoxysulfatmetoden

Dataene målt med strips udstiller problemer ved denne metode - men er titanoxysulfatmetoden så bedre? Ved gentagelse af målingerne er repeterbarheden¹ umiddelbart rimelig god, inden for den margin, at en prøve for eksempel første gang målt til 120 ppm og anden gang til 200 ppm - dvs. der kan være en usikkerhed i, hvor mellem standarderne 100 og 333 ppm prøven befinder sig; men det er konsekvent imellem, hvilke standarder den ligger.

Vi undersøgte, om spektrofotometriske målinger kunne erstatte visuelle; men det er øjensynligt ikke de samme komplekser, der dannes ved høje koncentrationer som ved lave, idet absorbansspektret ændrer facon. Dvs. der ikke kan laves en kalibreringskurve ud over for de laveste standarder (≤ 100 ppm).

For at vurdere nøjagtigheden, blev der fremstillet kontroller af H_2O_2 på 33 og 333 ppm - begge både med vand, ethanol og ethylacetat som fortyndingsmedium. Fortyndingen i ethylacetat skulle simulere peroxiddannere, der danner et to-fasesystem med reagenset. Den ethanoliske fortynding skulle omvendt simulere, om peroxiddannere er blandbare med titanoxysulfat-



Figur 3. Test af standarder på 33 hhv. 333 ppm H_2O_2 fortyndet i hhv. vand, ethanol og ethylacetat. Ved den lave af koncentrationerne er farveintensiteten lavere med ethanol som solvent, men ikke udpræget ved den høje. Ethylacetat giver et to-fasesystem, hvorved farveintensiteten af vandfasen bliver højere end den tilsvarende vandige standard.

reagenset - farvereaktionen kunne tænkes påvirket af, om mediet er vandigt eller kun halvt vandigt, figur 3.

De vandige kontroller passede med standardrækken. Den lave koncentration af de ethanoliske kontroller udviklede mindre farve end den tilsvarende vandige og ved den høje koncentration var der meget lidt forskel.

Kontrollerne i ethylacetat derimod, gav en noget større farveintensitet end de tilsvarende vandige, hvilket må tilskrives, at det farvede kompleks kun fordeles til vandfasen. Da det fordeles i et halvt så stort volumen, er det forventeligt, at det har dobbelt så høj koncentration. Derfor forventes måleresultater for stoffer, der ikke er blandbare med titanoxysulfatreagens at være en faktor to for høje.

Sammenfatning

Både teststrips- og titanoxysulfat-metoden skal betragtes som semikvantitative metoder og resultaterne fortolkes med dette forbehold. Målingerne med strips fører i flere tilfælde til meget variable målinger, hvoraf de laveste muligvis undervurderer peroxidindholdet.

Variabiliteten i vores data bliver givetvis større af, at målingerne er udført af mange forskellige operatører, som endnu ikke er færdiguddannede laboranter. Fordelingen af testopgaver mellem de studerende medfører, at én gruppe studerende typisk har testet for eksempel alle tre flasker benzylalkohol samtidig, hvilket kan forklare, at høje såvel som lave målinger typisk

kommer ”i sæt” - det kunne tyde på, at variation i udførelse af målingerne påvirker resultatet. Man kan påstå, at studerende er et ”worst-case-scenario” med hensyn til operatør. Omvendt kan testmetoden dårligt betegnes som robust (i øvrigt vil ingen operatør være rutineret i en analyse, der foretages én gang årligt).

Det må anbefales at registrere data over tid, da variable data giver et fingerpeg om, at et kemikalium har opbygget højere peroxidniveauer. Laboratoriet bør i forvejen have en liste over, hvilke stoffer der skal testes periodisk, så det vil være nemt at tilknytte en tabel, hvor data opsamles.

Da testmetoderne baserer sig på skønnede aflæsninger, er det vigtigt, at operatøren ikke på forhånd kender seneste målinger - da det kan have en tendens til at påvirke ens skøn. Hvis resultaterne opnået med strips-metoden er inkonsistente, er det nærliggende at tjekke resultaterne med titanoxysulfatmetoden.

Under alle omstændigheder skal man holde fokus på, hvilke peroxidniveauer

der er vigtige at skelne. Hvis peroxid-danneren påtænkes destilleret (eller afdampet), er det kritisk at kende til selv meget lave niveauer af peroxid.

I andre sammenhænge kan det være tilstrækkeligt at vide, om grænseniveauet nærmes. Beredskabsstyrelsens anbefalede kassationsgrænse er på 1.000 ppm. Dertil kommer 3.000-ppm-grænsen i ADR-reglerne, der skal overholdes, hvis stoffet skal transporteres lovligt på offentlig vej [8].

Benzylalkoholen i flaske to viste foruroligende peroxidniveauer i forhold til sidstnævnte grænse.

Opsummering

Data fra peroxidmålinger bør opsamles over tid. Hvis målingerne med strips udviser særlige variationer, bør man genmåle med titanoxysulfat-metoden.

De laborantstuderende på hold L56 til L63 takkes for deres medvirken i studiet.

E-mail:

Claus Hansen: clha@zealand.dk

Referencer

1. Beredskabsstyrelsen: www.peroxider.dk (siden besøgt 2020.10.14).
2. Lewis, RJ: *Sax's dangerous properties of industrial materials*, 9. udg., Van Nostrand Reinhold, New York, 1996.
3. Indigo Instruments: https://www.indigo-instruments.com/test_strips/disinfectants_sanitizers/hydrogen_peroxide/hydrogen-peroxide-test-strips-100ppm-33815.html#details (siden besøgt 2020.08.18).
4. Machenerey-Nagel: QUANTOFIX Peroxide 25 instruction. Düren, 2014.
5. Merck KGaA: MQuant™ Peroxide Test - Instructions for use. Darmstadt, 2018.
6. Lawætz, K: Kemikaliedestruktion: Hjælp - etiketten er faldet af! *Laboranten* **61** (7), 2017, 12-15.
7. Mirafzal, GA; Baumgarten, HE: Control of peroxidizable compounds: An addendum. *Journal of Chemical Education* **65** (9), 1988, A226-A229.
8. Færdselsstyrelsen: *Europæisk konvention om international transport af farligt gods ad vej (ADR)* (afsnit 2.2.3.2.1). 2019.



ATEX - Din arbejdssikkerhed

ATEX-certificeret køle- og fryseskabe til miljøer hvor eksplosive gasser kan forekomme



Gram Commercial, filial af Hoshizaki Europe BV, Holland | Aage Grams Vej 1 | DK-6500 Vojens | Tlf. 7320 1300
info@gram-bioline.com | www.gram-bioline.com

