

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

STANOVENÍ FORMALDEHYDU VE VZDUCHU REFLEXNÍ SPEKTROFOTOMETRIÍ

VLADIMÍR PITSCHMANN^a, ZBYNĚK KOBLIHA^b, EMIL HALÁMEK^b a IVANA TUŠAROVÁ^a

^a Oritest spol s r.o., Na Bělidle 21, 150 00 Praha 5,

^b Ústav ochrany proti zbráním hromadného ničení, Univerzita obrany, Brno, Víta Nejedlého 691, 682 01 Vyškov
pitschmann@oritest.cz, zbynek.kobliha@unob.cz

Došlo 16.1.06, přepracováno 12.5.06, přijato 31.8.06.

Klíčová slova: formaldehyd, kontrola ovzduší, indikační páska, 4-amino-3-hydrazino-5-sulfanyl-1,2,4-triazol, reflexní spektrofotometrie

Úvod

Formaldehyd (HCHO) je karcinogenní chemikálie široce používaná při organických syntézách. Patří mezi důležité průmyslové toxické inhalační látky. Nejvýznamnějšími zdroji znečištění ovzduší jsou spalovací procesy v dopravě, průmyslu a v energetice. Přípustný limit HCHO v ovzduší podle Světové zdravotnické organizace (WHO) činí 0,08 ppm (0,1 mg m⁻³), přípustný expoziční limit (PEL) v České republice je 0,5 mg m⁻³ a nejvyšší přípustná koncentrace v pracovním prostředí (NPK-P) je 1,0 mg m⁻³.

Stanovení těchto koncentrací vyžaduje vývoj a zavedení citlivých, spolehlivých a specifických analytických metod a technických prostředků. K dispozici je řada přímých i nepřímých fyzikálních, fyzikálně-chemických a chemických metod stanovení HCHO ve vzduchu, ale pouze některé z nich vyhovují uvedeným požadavkům¹. V souboru známých metod si dosud udržují významné postavení metody založené na kolorimetrickém a spektrofotometrickém vyhodnocení, které umožňují konstrukci relativně citlivých a selektivních plynových analyzátorů. Příkladem je kolorimetrický senzor HCHO založený na použití visící kapky kyseliny chromotropové, jejíž změna zbarvení je snímána fotodiodami². Byl vyvinut přenosný monitor ke sledování přítomnosti HCHO v ovzduší, který využívá detekční tablety impregnované chemickým činidlem na bázi 1-fenyl-1-aminopropan-2-onu (cit.³). Je znám také plynový senzor s filtrem ze skelných vláken, který je

před analýzou nasycen roztokem 4-amino-3-hydrazino-5-sulfanyl-1,2,4-triazolu a KOH (cit.⁴).

Jiným příkladem jsou prostředky založené na použití indikačních pásek, které jsou předem nebo v průběhu stanovení impregnovány vhodnými chromogenními činidly. Na indikační pásku, která se odvíjí ze zásobní cívky, je kontinuálně přiváděna atmosféra kontaminovaná HCHO, jenž poskytuje s chromogenními činidly charakteristické zbarvení. Toto zbarvení se vyhodnocuje s použitím techniky reflexní kolorimetrie nebo spektrofotometrie. V poslední době byla popsána monitorovací páska nasycená hydroxylamin sulfátem, který působením HCHO uvolňuje kyselinu sírovou, a acidobazickým indikátorem methylovou žlutí (pH 2,9–4,0, červená–žlutá)⁵.

Cílem této práce bylo ověřit možnosti spektrofotometrického stanovení HCHO ve vzduchu s použitím upravené bavlněné indikační pásky, na níž bylo dávkováno chromogenní činidlo na bázi 4-amino-3-hydrazino-5-sulfanyl-1,2,4-triazolu. Toto činidlo poskytuje s HCHO modrý produkt tetrazinového typu, který je v literatuře podrobně popsán⁶.

Experimentální část

Chemikálie a zařízení

Chemikálie a indikační páska

Ke stanovení formaldehydu byly použity 4-amino-3-hydrazino-5-sulfanyl-1,2,4-triazol (AHST), kyselina chlorovodíková (37%), hydroxid sodný a chloristan sodný, vše Sigma-Aldrich, čistota p.a. Pro aplikaci na indikační pásece bylo připraveno dvousložkové chromogenní činidlo. První složka byla připravena rozpuštěním 1,0 g AHST ve 100 ml 5% HCl. Druhá složka obsahovala 15% NaOH nebo nasycený roztok NaClO₄ v 15% roztoku NaOH. Roztoky byly připravovány denně čerstvé.

Konstrukce pásky byla tvořena osnovou z bavlněných nití (šířka 15 mm, tloušťka 0,31–0,33 mm, hmotnost 2,8 g m⁻¹, podélná nasákavost minimálně 19 mm min⁻¹). Bavlněná páska byla upravena impregnací roztokem, který obsahoval 0,3 g tetraboritanu disodného dekahydrátu, 0,45 g kyseliny trihydrogenborité, 0,1 g chloridu sodného, 2,5 g silikagelu (frakce do 5 μm) a 3,0 g dextranu na 100 ml vody. Po impregnaci byla páska vysušena volně na vzduchu a potom dosušena v exsikátoru s tuhým KOH.

Zařízení

Měření na indikační pásece byla provedena s použitím přenosného reflexního spektrofotometru LMG 173 (Dr. Lange, Německo) s těmito charakteristikami – polychromatická wolframová lampa, světelný zdroj typ C, zorné pole 10° (C/10°), geometrie měření 45/0°, měřící

otvor 10 mm, spektrální rozsah 400–700 nm, rozlišení 10 nm, reprodukovatelnost měření barevné odchylky $\Delta E = 0,15$.

Další používané zařízení byla vývěva XDS-10C (BOC Edwards, Velká Británie) se zapojeným průtokoměrem, UV-VIS spektrofotometr Helios Alpha (Thermo Electron, Velká Británie) a termostatovaná hermetická zkušební komora o objemu 617 dm³ (Lamon, ČR).

Pracovní postupy

Ve zkušební komoře byly připraveny různé koncentrace formaldehydu zahříváním přesně odměřeného množství vodného roztoku HCHO (36–37% formalín) na topném tělese při teplotě 60 °C. Skutečná koncentrace HCHO byla kontrolována klasickou metodou s acetylacetonem⁷ upravenou pro spektrofotometrické vyhodnocení. Ve zkušební komoře byla udržována teplota vzduchu 24 ± 2 °C a relativní vlhkost vzduchu 60 ± 15 %.

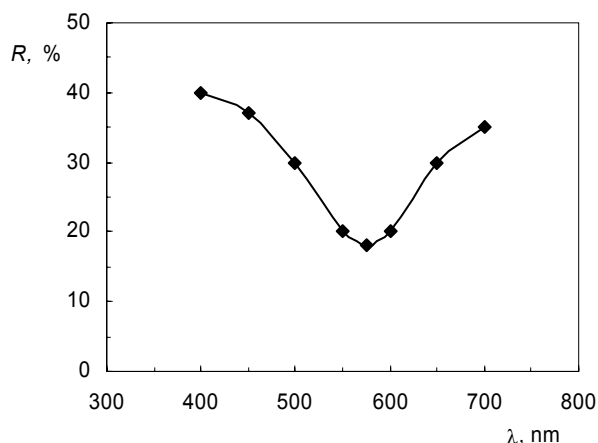
Při stanovení HCHO ve zkušební komoře bylo na indikační pásku postupně přidáno 30 µl první složky chromogenního činidla (AHST) a 30 µl druhé složky chromogenního činidla (15% NaOH). Takto impregnovanou indikační páskou byl vzorek plynného formaldehydu prosáván po dobu 1 minuty pomocí vývěvy nastavené na rychlost průtoku 1 dm³ min⁻¹. Pro uchycení indikační pásky byl sestaven adaptér, který umožňoval vytvoření barevné skvrny o průměru 13 mm. Vzniklé zbarvení bylo vyhodnoceno 2 minuty po odběru vzorku.

Získané hodnoty jsou aritmetickým průměrem ze 3 měření v třídímním barevném systému CIE-L*a*b*, s neutrální osou jasů (L*), chromatickou zeleno-červenou osou (a*) a chromatickou modro-žlutou osou (b*). Barevná odchylka ΔE (totální barevná diference) je definovaná na základě rozdílů mezi jednotlivými souřadnicemi srovnávacích objektů podle rovnice $\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$, jak uvádí monografie⁸.

Výsledky a diskuse

Při studiu indikačních pásek byly ověřeny textilní materiály vyrobené z bělené bavlny, celulosy a ze skleněných vláken. Nejlepší výsledky byly dosaženy s použitím bavlněného materiálu upraveného silikagelem. Při kontaktu HCHO s chromogenním činidlem na této indikační pásce vzniká prakticky okamžitě modré až purpurové zbarvení, které je stabilní v rozmezí 2 až minimálně 20 minut. Závislost odrazu světla na vlnové délce (reflexní faktor) je vyjádřena reflexní křivkou na obr. 1. Závislost vývoje zbarvení na čase je patrna z naměřených hodnot uvedených v tabulce I. Použití nasyceného roztoku NaClO₄ v 15% NaOH je výhodnější, protože zajišťuje menší barevné pozadí chromogenního činidla při měření.

Typickou závislost analytického signálu (ΔE) na koncentraci HCHO vyjadřuje kalibrační závislost na obr. 2. Pro sestavení kalibrační závislosti bylo použito diferenční



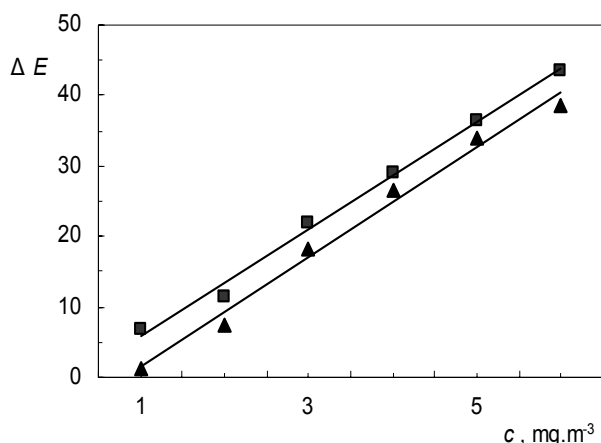
Obr. 1. Závislost reflexního faktoru (R) na vlnové délce (λ) pro 2,1 µg HCHO

Tabulka I

Vývoj zbarvení indikační pásky v závislosti na čase (po přidání nasyceného roztoku NaClO₄ v 15% NaOH, hodnoty platí pro 2,1 µg HCHO)

Čas [min]	L*	a*	b*
ihned	67,25	0,43	-3,77
1	62,90	1,83	-10,75
2	61,57	2,10	-12,83
3	61,29	2,19	-13,29
5	61,23	2,32	-13,39
10	61,05	2,76	-13,38
15	61,02	3,12	-13,14
20	61,08	3,38	-13,09

měření. Rovnice regresních přímků jsou $y = 7,578x - 1,698$ ($R^2 = 0,9941$) pro případ postupu s NaClO₄/NaOH a $y = 7,8266x - 6,3847$ ($R^2 = 0,9889$) pro případ použití NaOH, kde y je barevná odchylka ΔE , x je koncentrace HCHO v mg m⁻³. Ze směrnice regresních přímků vyplývá, že oba postupy stanovení jsou přibližně stejně citlivé. Při optimálních podmínkách analýzy činí mez detekce HCHO v ovzduší 0,07 mg m⁻³, která odpovídá barevnému rozdílu měření od slepého pokusu $\Delta E = 1,0$. Mez stanovení, vypočítaná z regresní přímky, činí 1 mg m⁻³. Tabulka II ukazuje, že navržený způsob stanovení HCHO je srovnatelný s ostatními kolorimetrickými a spektrofotometrickými metodami. V porovnání s použitím známé monitorovací pásky s acidobazickým indikátorem⁵ je dosažená detekční mez nižší i při 30násobně kratší době odběru vzorku kontaminovaného vzduchu.



Obr. 2. Závislost ΔE na koncentraci HCHO v ovzduší po přidání nasyceného roztoku NaClO₄ v 15% NaOH (■) a po přidání 15% NaOH (▲); doba odběru vzduchu 1 minuta, rychlost průtoku 1 dm³ min⁻¹, teplota v komoře 25 °C, relativní vlhkost vzduchu 45 %

Tabulka II

Porovnání kolorimetrických a spektrofotometrických metod stanovení HCHO ve vzduchu

Metoda	Detekční limit [mg m ⁻³]	Doba odběru vzorku [min]	Lit.
Detekční trubička	0,1	3	9
Monitorovací páska	0,1	30	5
Senzor	0,05	3	4
Navržený způsob	0,07	1	–

Efektivnost záchytu HCHO na indikační pásce, zjištěná porovnáním s výsledky dosaženými metodou nanášení definovaného vodného roztoku HCHO, činí 95 %. Provedený test reprodukovatelnosti prokázal, že relativní standardní odchylka odezvy je 7,5 % pro 0,07 mg m⁻³ HCHO v ovzduší. Metoda s použitím AHST je vysoce selektivní, vliv různých látek v ovzduší je v literatuře podrobně popsán⁴.

Suchá indikační páska je dostatečně stabilní. Při skladování a uchovávání v hermeticky uzavřeném obalu neztrácí své vlastnosti ani po dobu několika let. Připravený roztok AHST je použitelný ke stanovení HCHO na indikační pásce po dobu nejméně 24 hodin, roztoky s obsahem NaOH lze používat i po dobu několika měsíců.

Navržená indikační páska má univerzální použití a v kombinaci s chromogenním činidlem na bázi AHST je vhodná ke stanovení HCHO v ovzduší. Metoda je rychlá, citlivá a selektivní. Tato technologie může být uplatněna v spektrofotometrických plynových analyzátoch, které pracují na principu monitorovací pásky se zařízením pro kontinuální dávkování činidel. Může být využita také pro běžnou praxi v analytických laboratořích.

LITERATURA

1. Motyka K., Mikuška P.: Chem. Listy 99, 13 (2005).
2. Pretto A., Milani M. R., Cardoso A. A.: J. Environ. Monit. 2, 566 (2000).
3. Terauchi Y., Kawabe T., Nakano N., Suzuki Y., Suzuki K.: Bunseki Kagaku 54, 65 (2005).
4. Kawamura K., Kerman K., Fujihara M., Nagatani N., Hashiba T., Tamiya E.: Sens. Actuators, B 105, 495 (2005).
5. Nakano N., Nagashima K.: J. Environ. Monit. 1, 255 (1999).
6. Dickinson R. G., Jacobsen N. W.: Chem. Commun. 1970, 1719.
7. Nash T.: Biochem. J. 55, 416 (1953).
8. Berns R. S.: *Billmeyer and Salzman's Principles of Color Technology*. Wiley, New York 2000.
9. http://www.msa-tubes.com/english/e_pdf/508681e.pdf, staženo 13. prosince 2005.

V. Pitschmann^a, Z. Kobliha^b, E. Halánek^b, and I. Tušarová^a (^aOritest Ltd., Prague, ^bUniversity of Defence, Brno – NBC Defence Institute, Vyškov): **Determination of Formaldehyde in Air Using Reflectance Spectrophotometry**

A method for determination of formaldehyde in air using 4-amino-3-hydrazino-5-sulfanyl-1,2,4-triazole as chromogenic reagent has been described. The blue coloration formed on an indicator strip was evaluated using reflectance spectrophotometry. The detection limit is at least 0.07 mg m⁻³ of HCHO (the WHO limit is 0.1 mg m⁻³) after taking an air sample for 1 min at the flow rate 1 dm³ min⁻¹.