

Додаток 9.А
(нормативний)
Аналітичні методи

9.А.1 Метод А (метод АГМТ)

9.А.1.1 Суть методу

АГМТ¹ реагує з альдегідами в сильно лужному водному середовищі з утворенням безбарвного проміжного продукту конденсації, який окиснюється атмосферним киснем з утворенням пурпурового похідного тетразину. Для цього окиснення через аліквоту розчину проби пропускають очищене повітря. Концентрацію отриманого барвника визначають за допомогою фотометра ($\lambda = 550$ нм).

9.А.1.2 Прилади, реактиви та розчини

9.А.1.2.1 Прилади

- Фотометр, придатний для вимірювань за 550 нм.
- Кювети з оптичною довжиною шляху, наприклад, 1 см або 2 см.
- Мірні колби об'ємом 25 мл, 50 мл, 100 мл, 1000 мл.
- Градуйовані піпетки.
- Піпетки з грушею.
- Аналітичні ваги з точністю щонайменше 1 мг.

9.А.1.2.2 Реактиви та розчини

Слід використовувати реактиви аналітичної чистоти, а розчини готувати на основі води.

- Дистильована або демінералізована вода.
- 4-Аміно-3-гіdraзино-5-меркапто-1,2,4-триазол (АГМТ).
- 2 М NaOH.
- Розчин реактиву (500 мг АГМТ в 100 мл 2 М NaOH).

ПРИМІТКА. Розчин є стабільним протягом приблизно чотирьох годин.

9.А.1.3 Методика

Після закінчення відбирання проб розчини з двох промивних колб об'єднують і доводять до визначеного об'єму.

Для визначення вмісту формальдегіду 15 мл розчину проби відбирають піпеткою в одну з промивних колб і додають 15 мл розчину реактиву. Щоб визначити значення холостої проби, у другу промивну колбу відбирають піпеткою 15 мл води та 15 мл розчину реактиву. Дві промивні колби з'єднують між собою, а третю промивну колбу, наповнену водою, під'єднують перед ними як повітряний фільтр. Для окиснення через систему промивних колб пропускають 50 л очищеного повітря (максимальна швидкість потоку - 2 л/хв). Відразу після реакції аліквоти розчину проби та основного розчину переносять у кювети та досліджують за допомогою фотометрії за довжини хвилі 550 нм без подальшої обробки. Еталонним розчином для фотометричного визначення є вода.

Якщо екстинкція проби перевищує лінійну ділянку калібрувальної функції, розчин проби можна розбавити водою і проаналізувати повторно. Під час обчислення концентрації проби слід враховувати коефіцієнт розбавлення.

9.А.1.4 Обчислення маси поглиненого формальдегіду в промивній колбі

Масу формальдегіду, поглиненого в першій і другій промивних колбах, обчислюють за формулою (9.А.1):

$$m_{\text{abs}} = (A_{\text{G}} - A_0) \cdot \frac{V_{\text{abs}}}{a}$$

¹ АГМТ – 4-аміно-3-гіdraзино-5-меркапто-1,2,4-триазол

$$m_{\text{abs}} = (A_G - A_0) \cdot \frac{V_{\text{abs}}}{a} \quad (9.A.1)$$

де	
m_{abs}	маса формальдегіду, поглиненого в розчині проби з однієї промивної колби, у мг;
A_G	екстинкція розчину проби з промивної колби;
A_0	екстинкція за наявності інтерференції (див. п. 9.10);
a	нахил калібрувальної функції, у мл/мг;
V_{abs}	об'єм розчину проби, у мл.

9.A.2 Метод В (метод парарозаніліну)

9.A.2.1 Суть методу

Формальдегід у пробі реагує з кислим парарозаніліном і сульфідом натрію з утворенням пурпурового хромофора. Інтенсивність пурпурового забарвлення вимірюють фотометрично ($\lambda = 570$ нм).

9.A.2.2 Прилади, реактиви та розчини

9.A.2.2.1 Прилади

- УФ-/Вид-спектрофотометр, придатний для вимірювань за довжини хвилі 570 нм.
- Кювети, сумісні зі спектрофотометром.
- Піпетки.
- Аналітичні ваги ($\pm 0,01$ мг).
- Мірні колби об'ємом 100 мл.
- Колби для проб.

9.A.2.2.2 Реактиви

Якщо не вказано інше, усі реактиви мають бути аналітичної чистоти.

- Концентрований розчин соляної кислоти.
- Дистильована або демінералізована вода.
- Безводний сульфід натрію.
- Парарозанілінова основа (вміст $> 95,0$ %).
- Розчин реактиву парарозаніліну (розчинити $0,1600 \text{ г} \pm 0,001 \text{ г}$ парарозанілінової основи у 20 мл демінералізованої води; додати $20,0 \text{ мл} \pm 0,5 \text{ мл}$ концентрованої соляної кислоти й помістити на магнітну мішалку приблизно на 4 години; довести об'єм до 100 мл дистильованою водою).

ПРИМІТКА. Термін придатності розчину реактиву за кімнатної температури становить приблизно 6 місяців.

9.A.2.3 Методика

Готують 0,1 % розчин сульфід натрію, розчиняючи $0,100 \text{ г} \pm 0,01 \text{ г}$ безводного сульфід натрію в 80 мл дистильованої води. Після повного розчинення доводять об'єм до 100 мл дистильованою водою. Цей розчин слід готувати щодня.

Набирають піпеткою 10 мл проби, що підлягає вимірюванню, у колбу. Додають 1 мл розчину реактиву парарозаніліну, накривають колбу кришкою і ретельно перемішують. Потім додають 1 мл 0,1 % розчину сульфід натрію, накривають кришкою, струшують і залишають на 1 годину. Проводять фотометричний аналіз за довжини хвилі 570 нм не пізніше ніж через 2 год після додавання розчину сульфід натрію.

Кювету слід промити деіонізованою водою і один раз розчином проби між кожним вимірюванням.

Якщо реакція на пробу перевищує діапазон калібрувальної функції, розчин проби можна розбавити водою і проаналізувати повторно. Під час обчислення концентрації проби слід враховувати коефіцієнт розбавлення.

9.А.2.4 Обчислення маси поглиненого формальдегіду в промивній колбі

Див. 9.А.1.4.

9.А.3 Метод С (метод ацетилацетону)

9.А.3.1 Суть методу

Формальдегід у водній пробі вступає в реакцію з ацетилацетоном і ацетатом амонію, утворюючи 2,6-диметил-3,5-діацетилдигідролутидин. Концентрацію утвореного жовто-зеленого барвника визначають фотометрично за довжини хвилі 412 нм.

9.А.3.2 Прилади, реактиви та розчини

9.А.3.2.1 Прилади

- Фотометр, придатний для вимірювань за довжини хвилі 412 нм; з відповідними кюветами, довжина оптичного шляху 1 см.

- Термостат або термостатична водяна баня.

- Точні ваги.

- Бюретка або піпетка з регульованим об'ємом до 10 мл.

- Мірні колби.

- Піпетки.

9.А.3.2.2 Реактиви та розчини

Усі використовувані реактиви мають бути аналітичної чистоти.

- Ацетилацетон (2,4-пентандион).

- Ацетат амонію.

- Дистильована або демінералізована вода. Розчини реактивів:

1) 4 мл розчину ацетилацетону додають у мірну колбу об'ємом 1000 мл і доводять до мітки дистильованою водою.

2) 200 г розчину ацетату амонію розчиняють у дистильованій воді в мірній колбі об'ємом 1000 мл і доводять до мітки.

9.А.3.3 Методика

Розчини проб можна тримати в газонепроникних герметичних промивних колбах або перелити в герметичні поліетиленові пляшки.

Сюди слід включати будь-який конденсат, що утворився під час перенесення в промивні колби. Приклад виконання аналізу:

Кожен розчин проби переносять у мірні колби об'ємом 100 мл і доводять до мітки водою. Набирають піпеткою по 10 мл кожного розчину проби в колбу, додають по 10 мл кожного розчину реактиву, герметично закривають усі суміші й нагрівають їх протягом 10 хвилин за 60 °С. Потім, витримавши приблизно 60 хвилин (захищаючи від прямих сонячних променів), охолоджують до кімнатної температури. Час витримки має бути однаковим. Після охолодження вимірюють екстинкцію розчинів за допомогою фотометра. Розчином порівняння для фотометрії є вода. Якщо межі вимірювання перевищено, використовують менший об'єм розчину проби й доводять його до 10 мл водою. Отриманий забарвлений розчин не розбавляють.

9.А.3.4 Обчислення маси формальдегіду, поглиненого в промивних колбах

Див. 9.А.1.4.

9.А.4 Метод D (метод ДНФГ)

9.А.4.1 Суть методу

ДНФГ кількісно реагує з карбонільними сполуками (альдегідами та кетонами) з утворенням відповідних 2,4-динітрофенілгідрозонів, які потім визначають методом ВЕРХ і УФ-детекцією.

9.А.4.2 Прилади, реактиви та розчини

9.А.4.2.1 Прилади

- Високоєфективний рідинний хроматограф, оснащений діодним матричним детектором або УФ-детектором (придатним для вимірювання за довжини хвилі 365 нм) і колонкою для зворотного фазового розділення.

- Мірні колби об'ємом, наприклад, 25 мл.
- Піпетки з однією міткою об'ємом, наприклад, 1 мл, 5 мл.
- Мікролітрові шприци об'ємом, наприклад, 10 мкл, 100 мкл.
- Аналітичні ваги, точність 0,1 мг.
- Ємності для проб (10–25 мл, наприклад, центрифужні пробірки).

9.А.4.2.2 Реактиви та розчини

- 2,4-динітрофенілгідразин, аналітичної чистоти.

ДНФГ слід зберігати в щільно закритій ємності. Щоб вилучити ДНФГ, ємність слід відкривати лише на короткий час, оскільки ДНФГ швидко зв'язує карбонільні сполуки з повітря.

- 0,5 М сірчана кислота, аналітичної чистоти.

Розчин для дериватизації: 400 мг 2,4-динітрофенілгідразину (ДНФГ) розчиняють у 4,0 мл 0,5 М сірчаної кислоти і доводять об'єм до 1 л ацетонітрилом. Ємність із розчином має бути щільно закрыта (щоб уникнути забруднення, зокрема ацетоном); ємність зберігають у прохолодному місці (4–10 °С). Максимальний термін зберігання - 6 місяців.

- Ацетонітрил, якість для ВЕРХ.

- Вода, якість для ВЕРХ.

- Основний розчин: розчин, що містить реактиви, які використовуються для приготування розчину для поглинання.

9.А.4.3 Методика

Після відбирання проб до аліквоти проби додають розчин для дериватизації. Формальдегід і ДНФГ реагують, утворюючи стабільний гідразон. ДНФГ потрібно додавати в надлишку, щоб пік реактиву був видимий на хроматограмі, інакше етап дериватизації доведеться повторити.

Дериватизацію проб слід проводити протягом 24 годин після відбирання проб (на місці або в лабораторії).

Вимірюють і документують загальну кількість проби (розчину для поглинання та промивного розчину).

5,0 мл розчину проби переносять у ємність для проби об'ємом 10–25 мл за допомогою піпетки на 5 мл. Додають 5,0 мл розчину для дериватизації. Ємність щільно закривають і маркують. Проби аналізують після витримки не менше ніж 2 год. Проби можна зберігати не більше ніж 14 днів.

Розчин для абсорбції вводять безпосередньо в петлю для ВЕРХ.

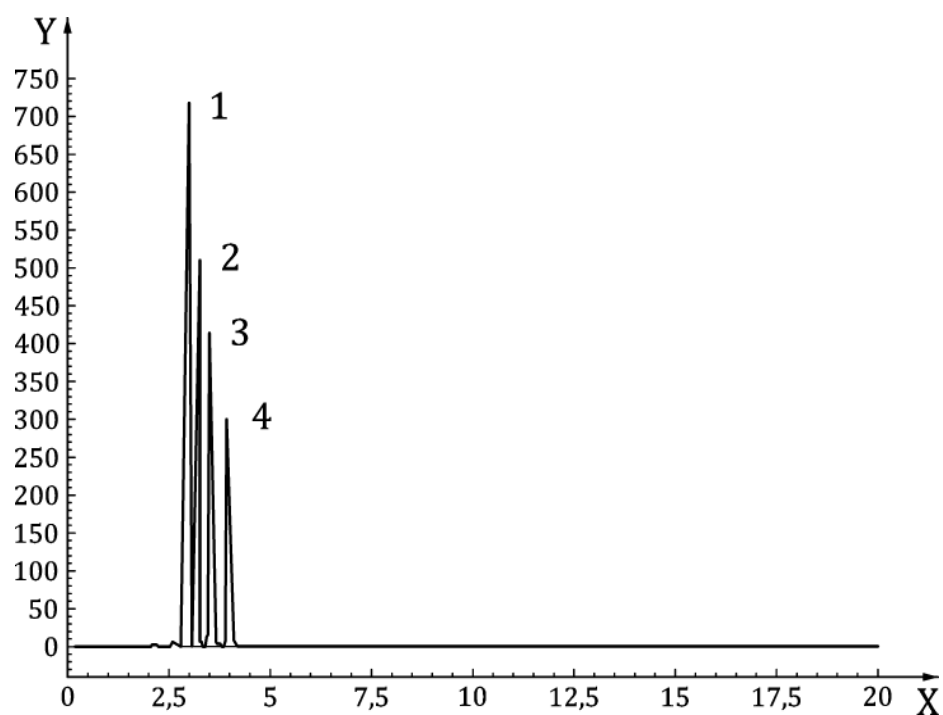
Приклад відповідних перевірених умов для ВЕРХ з УФ-детекцією, які були випробувані, наприклад:

- Колонка: С-18 (внутрішній діаметр 4,6 мм × 25 см або еквівалентна)
- Рухома фаза: 60 % ацетонітрил / 40 % вода (об'єм), ізократично
- Температура колонки: 35 °С
- УФ-детектор: 365 нм
- Об'ємний витрата: 1 мл/хв
- Час утримання формальдегіду: 3 хв
- Об'єм введення проби: 25 мкл

На рисунках 9.А.1–9.А.3 показано типові хроматограми, отримані за таких умов.

Умовні позначення

X час у хв



Y інтенсивність сигналу

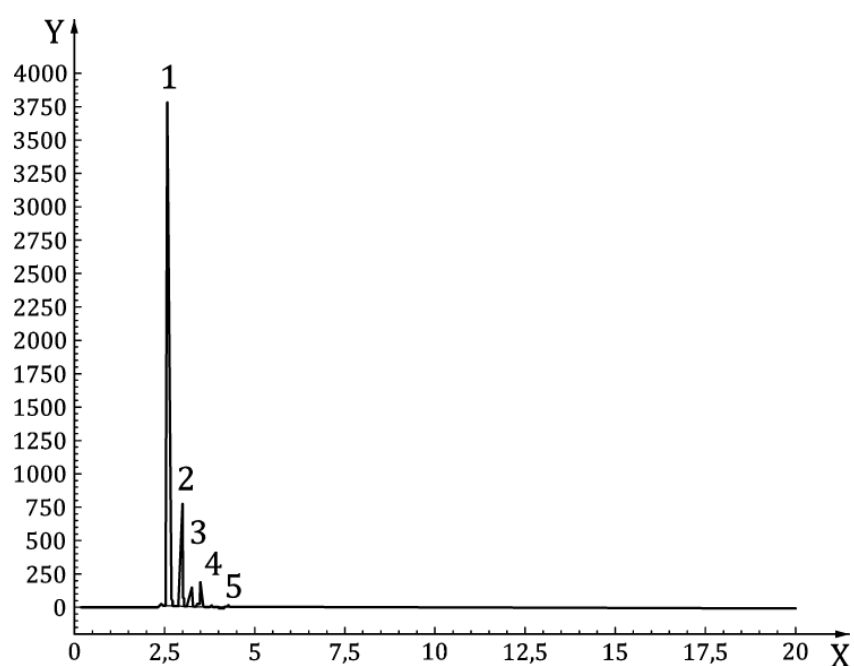
1 формальдегід

2 ацетальдегід

3 пропіональдегід

4 бутиральдегід

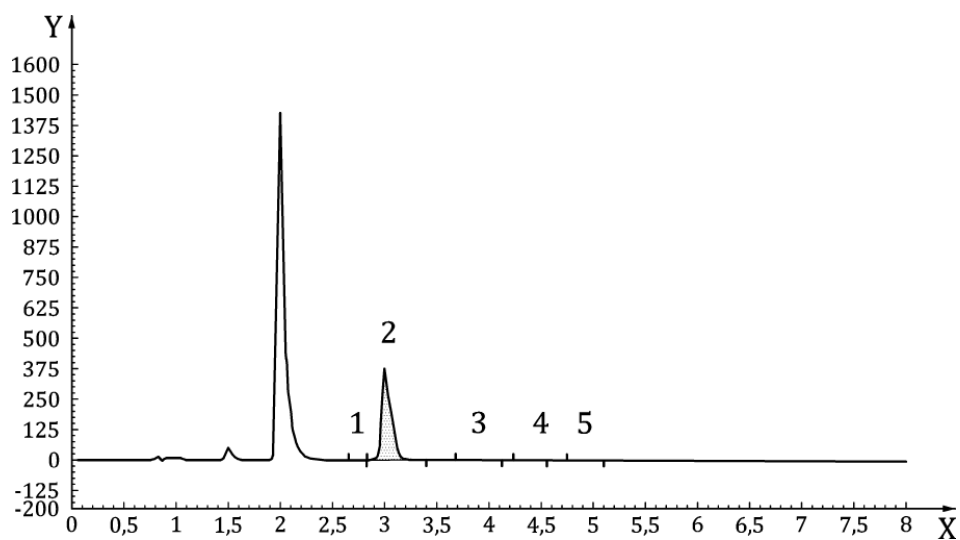
Рисунок 9.А.1 Приклад хроматограми (стандартні розчини)



Умовні позначення

- X час у хв
 Y інтенсивність сигналу
 1 ДНФГ
 2 формальдегід
 3 ацетальдегід
 4 пропіональдегід
 5 бутиральдегід

Рисунок 9.А.2 Приклад хроматограми (реальна проба)



Умовні позначення

- X час у хв
 Y інтенсивність сигналу
 1 нерелевантний пік
 2 формальдегід
 3 нерелевантний пік
 4 нерелевантний пік
 5 нерелевантний пік

Рисунок 9.А.3 Приклад хроматограми (реальна проба), інше обладнання