

PRÍSPEVOK K STANOVENIU FORMALDEHYDU V POVRCHOVÝCH A ODPADOVÝCH VODÁCH

VLADIMÍR STANKOVIČ

Výskumný ústav vodohospodársky v Bratislave

Na stanovenie formaldehydu máme celý rad analytických metód, najmä kolorimetrických, z ktorých ako najvhodnejšia sa javí metóda navrhnutá M. Tanenbaumom a C. E. Brickerom [4].

Podľa tejto metódy sa formaldehyd stanoví pomocou fenylhydrazíniumchloridu v alkalickom prostredí. Spomínaní autori vychádzali z pôvodnej Schryverovej metódy, ktorú časom rozliční autori prepracovali a doplnili. Pri tejto metóde sa stanovenie robí v kyslom prostredí, vytvorenom kyselinou soľnou.

Tanenbaum a Bricker zistili, že pre oxydáciu fenylhydrazónu formaldehydu vzniknutého reakciou sa najlepšie hodí ferikyanid draselný. Ďalej ukázali, že pri metóde používajúcej alkalické prostredie je zafarbenie stálejšie a intenzívnejšie, čím metóda získala na citlivosti i na presnosti. Avšak aj pri tejto metóde intenzita zafarbenia sa priebehom času pomaly mení a klesá. Uvedená metóda dovoľuje stanoviť formaldehyd i za prítomnosti rozličných organických látok, ako je metanol, etanol, etylamóniumchlorid, fenol, kyselina mravčia a pentaerytritol. Ťažkosti spôsobené obmedzenou rozpustnosťou fenylhydrazíniumchloridu vo vode autori eliminovali prídavkom *izopropanolu*, ktorého koncentrácia nemá podľa nich prekročiť 40 % obj. Vyšší obsah *izopropanolu* ruší stanovenie. Avšak i pri tejto koncentrácii občas dochádza k ťažkostiam, pretože *izopropanol* sa vysoluje zo vzorky a zakaľuje ju.

Na základe našich pokusov sme zistili, že zmenou reakčných podmienok a pracovného postupu možno zvýšiť stálosť zafarbenia, citlivosť metódy, eliminovať rušivý vplyv *izopropanolu* a jeho vysolovanie využiť a extrahovať vzniknuté zafarbenie do *izopropanolu*. Metóda dovoľuje potom stanoviť formaldehyd i v zafarbených alebo zakalených vzorkách, ako je to obvyklé v prípade povrchovej alebo odpadovej vody.

Absorpčné charakteristiky zafarbených roztokov sú pri rozličných metódach podobné a maximum majú pri 545 m μ .

Experimentálna časť

Pri pokusoch sme použili chemikálie domácej výroby. Dodávaný fenylhydrazíniumchlorid sme prečistovali dekantovaním s 96 % etanolom. Po štvrtej dekantácii získaný fenylhydrazíniumchlorid sme sušili pri 30 °C.

Meralo sa na Pulfrichovom fotometri s kyvetou o hrúbke 1 cm.

Činidlá

1. *Roztok fenylylhydrazíniumchloridu.* 5 g prečisteného fenylylhydrazíniumchloridu rozpustíme v 100 ml horúcej destilovanej vody a po vychladnutí roztok prefiltrujeme.

2. *5 % vodný roztok ferikyanidu draselného.* Obidva roztoky si pripravujeme denne čerstvé.

3. *30 % lúh sodný.*

4. *Izopropanol p. a.*

5. *Základný roztok formaldehydu* sme pripravili z konzumného formaldehydu zriedením destilovanou vodou tak, aby 1 ml obsahoval 1 mg formaldehydu. Presný obsah formaldehydu v pripravenom roztoku stanovíme jodometricky.

Pracovný postup

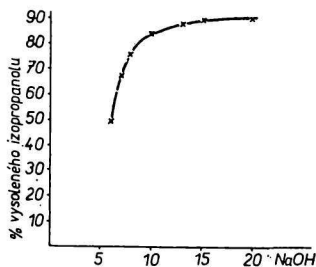
Do 100 ml oddeľovacieho lievika dáme 2 ml roztoku fenylylhydrazíniumchloridu, pridáme 8 ml vzorky a po premiešaní necháme 10 minút stáť. Potom pridáme 1 ml roztoku ferikyanidu draselného, roztok premiešame a znova necháme 5 minút stáť. Po tomto čase pridáme za sebou 10 ml lúhu sodného a 10 ml izopropanolu. Roztok dobre pretrepeme a necháme ustáť, aby sa vrstvy oddelili. Hornú alkoholickú vrstvu použijeme na meranie extinkcie voči slepému pokusu. Meráme za použitia filtra S 53 s maximálnou priepustnosťou pri 533 m μ v kyvete o hrúbke 1 cm.

Ak obsah formaldehydu vo vzorke je vyšší než 1 mg/l, vzorku pred stanovením zriedime vodou v potrebnom pomere.

Výsledky vyhodnotíme pomocou kalibračného grafu, ktorý si zostrojíme s roztokmi o známom obsahu formaldehydu v rozsahu 0—1 mg/l. Potrebné roztoky pripravíme zriedením základného roztoku formaldehydu.

Overenie navrhovaného postupu

Vysolovanie izopropanolu z roztoku závisí od koncentrácie lúhu sodného v roztoku. Priebeh vysolovania je zrejmy z obr. 1. Krivka sa zhotovila tak, že sa zmiešali vždy



Obr. 1. Priebeh vysolovania izopropanolu lúhom sodným.

rovnaké objemy izopropanolu a lúhu sodného o rôznej koncentrácii. Zistoval sa objem hornej alkoholickej vrstvy a do grafu sa vynesla nameraná hodnota v percentách z pridaného množstva izopropanolu. Pri koncentráciách lúhu sodného nad 13 % sa množstvo vysoleného izopropanolu mení už veľmi málo. Ak sa zmení koncentrácia lúhu sodného o ± 1 % pri základnej koncentrácii lúhu sodného 15 %, zmena v objeme izopropanolu je $\pm 0,6$ % z celkového objemu. Obsah solí v roztoku pri tejto koncentrácii lúhu sodného

vplýva na vysolenie minimálne, a to tiež len pri veľmi vysokých koncentráciách (pozri tab. 1). Vplyv sa prejavuje až pri obsahu soli nad 5000 mg/l. Možno preto predpokladať, že obsah solí v povrchových vodách nebude vôbec vplývať na vysolovanie izopropanolu a i v prípade odpadových vôd také vysoké obsahy solí prídu do úvahy len vo výnimočných prípadoch.

Tabuľka 1

Obsah solí mg NaCl/10 ml	% vysoleného izopropanolu
0	89
50	89
100	90
500	91
1000	91

Parciálne reakcie, ktoré prebiehajú pri vyvolávaní zafarbenia, vyžadujú určitý čas. Pomalšie prebieha prvá reakcia — vznik fenylhydrazónu formaldehydu. Priebeh druhej reakcie — oxydácia fenylhydrazónu — je rýchlejšia. Z tab. 2 vidíme, že optimálnym časom pre tvorbu fenylhydrazónu je 10 minút a na jeho oxydáciu 5 minút. Preto ferikyanid draselný pridávame do vzorky až 10 minút po pridaní fenylhydrazíniumchloridu a lúh sodný pridáme 5 minút po prídavku ferikyanidu draselného. I v prípade, že odpo-

Tabuľka 2

Čas po pridaní fenylhydrazí- niumchloridu (min.)	Čas po pridaní ferikyanidu draselného (min.)	Meraná extink- cia	Čas po pridaní fenylhydrazí- niumchloridu (min.)	Čas po pridaní ferikyanidu draselného (min.)	Meraná extink- cia
5	1	0,49	5	1	0,49
5	3	0,50	10	1	0,54
5	5	0,52	15	1	0,50
5	10	0,54	5	3	0,50
10	1	0,54	10	3	0,54
10	3	0,54	15	3	0,54
10	5	0,55	5	5	0,52
10	10	0,54	10	5	0,55
15	1	0,50	15	5	0,53
15	3	0,54	5	10	0,54
15	5	0,53	10	10	0,54
15	10	0,54	15	10	0,54

rúčané časy presne nedodržíme, vo výsledku nezapríčiníme podstatnejšiu chybu. K väčšej chybe dochádza, ak skrátime predpísané časové intervaly.

Koncentrácia fenyldrazíniumchloridu vo vzorke nemá podstatný vplyv na výsledok. Ako vidieť v tab. 3, treba mať v roztoku dostatok činidla na priebeh reakcie. Obdobne je to i v prípade oxydačného činidla ferikyanidu draselného. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tab. 4.

Tabuľka 3

ml fenyldrazíniumchloridu	ml ferikyanidu draselného	Extinkcia
0,50	1	0,530
1,00	1	0,526
1,25	1	0,550
1,50	1	0,560
1,75	1	0,550
2,00	1	0,558

Tabuľka 4

ml fenyldrazíniumchloridu	ml ferikyanidu draselného	Extinkcia
2	0,25	0,382
2	0,50	0,556
2	0,75	0,516
2	1,00	0,516
2	1,50	0,514

Zafarbenie, ktoré dostávame pri navrhovanom pracovnom postupe, je veľmi stále a prakticky sa nemení v priebehu 120 minút. Toto je výhodné najmä pri väčšom počte stanovení, keďže merania môžeme urobiť naraz po vyvolaní zafarbenia všetkých vzoriek. Získané výsledky sú v tab. 5.

Tabuľka 5

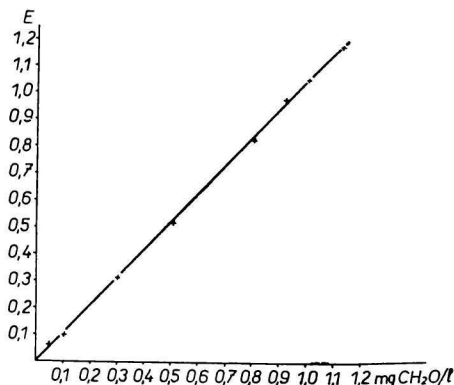
Čas (min.)	1	5	10	20	40	60	90	120
Extinkcia	0,832	0,830	0,830	0,833	0,832	0,823	0,830	0,823

Reakcia, na ktorej je stanovenie založené, prebieha v kyslom, ako aj v zásaditom prostredí. Výsledok stanovenia v rozmedzí pH 3—9 pri vzorke sa zmenou pH nezmení. Pri pH nižšom než 3 zistená koncentrácia formaldehydu je nižšia než skutočná. Ešte výraznejší je vplyv alkalického prostredia. Výsledky sú uvedené v tab. 6.

Tabuľka 6

pH	1,5	3,0	4,5	7,0	9,0	11,5
Extinkcia	0,4	0,5	0,5	0,49	0,5	0,15

Navrhovanou metódou možno stanoviť formaldehyd v rozmedzí 0,02—1 mg/l ($1,6 \cdot 10^{-7}$ až $8 \cdot 10^{-6}$ g v analyzovanom množstve). V tomto rozmedzí platí Lambert—Beerov zákon. Priebeh vidieť na obr. 2. Vzhľadom na lineárny priebeh možno obsah formalde-



Obr. 2. Závislosť extinkcie od koncentrácie formaldehydu.

hydu zisťovať i výpočtom. Pri zachovaní uvedeného pracovného postupu a pri práci na Pulfrichovom fotometri platí vzťah

$$\text{mg CH}_2\text{O/l} = 0,9589 A,$$

kde A je nameraná extinkcia.

Formaldehyd možno stanoviť za prítomnosti rozličných organických a anorganických látok. Prípustné koncentrácie skúmaných látok uvádzame v tab. 7. Stanovenie ruší acetaldehyd, ktorý je chemicky príbuzný formaldehydu. Jeho vplyv je však pomerne malý, napríklad pri koncentrácii acetaldehydu 50 mg/l sa „obsah“ formaldehydu zvýši len o 0,6 mg/l. Stanovenie ďalej ruší dvojmocný kation železa, pravdepodobne preto, že časť oxydačného činidla sa spotrebuje na jeho oxydáciu. Obdobne to bude i v prítomnosti siričitanov. Tu treba počítat aj s tým, že formaldehyd so siričitanmi reaguje.

Odporúčanú metódu sme použili na stanovenie formaldehydu v umele pripravených odpadových vodách. Ich zloženie bolo podobné, aké bude pri bežných odpadových vodách. Presné zloženie uvádzame v tab. 8.

Tabuľka 7

Látka	Prípustná koncentrácia mg/l	Charakter rušivého vplyvu
metanol	> 100	0
etanol	> 1000	0
fenol	> 500	0
p-krezol	> 500	0
pentaerytritol	500	—
kyselina mravčia	> 1000	0
kyselina šťaveľová	> 1000	0
acetaldehyd	2	+
akrylonitril	100	—
hexametylétetramín	0	+
amoniak NH_4^+	> 100	0
mangán Mn^{2+}	100	—
železo Fe^{2+}	2	—
dusitany NO_2^-	100	—
jodidy I^-	> 1000	0
siričitany SO_3^{2-}	0,2	—
peroxyd vodíka	1000	0

Tabuľka 8

Pridaná látka	Obsah mg/l
chlorid vápenatý	54,21
hydroxyd sodný	11,12
dusičnan amónny	0,55
benzoan sodný	15,40
octan sodný	25,54
síran sodný	78,63
chlorid sodný	16,75
fosforečnan sodný terc.	18,34
metanol	57,62
hydroxyd amónny	2,45
chemton	?
polyamíny	≈ 3,83
pentaerytritol	≈ 102,00
kyselina dusičná	1,73
kyselina soľná	4,83

Výsledky, ktoré sme získali, sú zhrnuté v tab. 9. Ako vidieť, zistené koncentrácie formaldehydu sú vo veľmi dobrej zhode s teoretickým obsahom. Hoci vzorky bolo treba riediť, rozdiel medzi pridaným a stanoveným množstvom formaldehydu neprekročil $\pm 2,5\%$.

Tabuľka 9

mg CH ₂ O/l		Rozdiel	
teoreticky	zistené	mg/l	%
120	117,05	-2,95	-2,45
120	118,00	-2,00	-1,66
120	118,00	-2,00	-1,66
120	118,00	-2,00	-1,66
119,6*	122,60	+3,00	+2,50
119,6*	120,60	+1,00	+0,83
119,6*	121,60	+2,00	+1,66
120	119,15	-0,85	-0,71
120	119,05	-0,95	-0,79
120	120,86	+0,86	+0,72
80	79,05	-0,95	-1,19
80	78,0	-2,00	-2,50

* V odpadovej vode bolo i 125,1 mg akrylonitrilu/l.

Diskusia

Pri podmienkach navrhnutých pre stanovenie formaldehydu fenylylhydrazíniumchloridom v alkalickej prostredí dochádza k vysoleniu *izopropanolu* a k extrakcii vzniknutej farebnej zlúčeniny do alkoholickéj vrstvy. Metóda dovoľuje stanoviť formaldehyd v rozmedzí 0,02—1 mg/l. Je citlivejšia než pôvodná metóda, ktorú navrhli M. Tanenbaum a C. E. Bricker [4]. V tomto smere predstihuje aj metódu so Schiffovým činidlom [5], s kyselinou chromotropovou [5], stanovenie s fenylylhydrazíniumchloridom v kyslom prostredí [2, 3], ako aj metódu floroglucínovú [1]. Tieto metódy dovoľujú stanoviť 0,3 mg/l i viac. Metóda je popritom presná. Stanovenie možno robiť za prítomnosti celého radu organických i anorganických látok, ako aj v zafarbených a zakalených roztokoch. Jedno stanovenie trvá približne 25 minút. Vzhľadom na to, že vyvolané zafarbenie je veľmi stále, navrhnutá metóda je vhodná i na stanovenie formaldehydu v sérii vzoriek súčasne, pričom čas potrebný na jednu vzorku sa podstatne skrúti.

Súhrn

Autor odporúča používať na stanovenie formaldehydu v odpadových vodách a v znečistených povrchových vodách metódu s fenylylhydrazíniumchloridom v alkalickej prostredí. Pri tejto metóde sa dosiahlo zmenou reakčných

podmienok, že dochádza k vysolovaniu *izopropanolu* z reakčného roztoku. Farebná zlúčenina, ktorá vzniká pri reakcii, extrahuje sa zároveň do alkoholickéj vrstvy a túto používame na stanovenie. Navrhovaným pracovným postupom sa podstatne zvýšila citlivosť stanovenia formaldehydu. Metóda dovoľuje stanoviť 0,02—1,0 mg $\text{CH}_2\text{O}/\text{l}$. Stanovenie možno vykonať za prítomnosti rozličných anorganických a organických látok, ktorých prítomnosť sa predpokladala v odpadovej vode. Stanovovať možno aj v zafarbených a zakalených vodách. Pri navrhovanom postupe sa zvýšila i stálosť extrahovanej farebnej zlúčeniny, čím sa metóda stáva vhodnou aj pre sériové analýzy. Jedno stanovenie formaldehydu trvá približne 25 minút.

ЗАМЕТКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ВЕРХНИХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

ВЛАДИМИР СТАНКОВИЧ

Исследовательский воднохозяйственный институт в Братиславе

Для определения формальдегида в сточных и загрязненных верхних водах рекомендует автор применить фенилгидразингидрохлорид в щелочной среде. Изменением условий реакции у этого метода было достигнуто того, что наступает высаливание *изopropanola* из раствора, в котором проходит реакция. Цветное соединение, которое получается при реакции, экстрагируется, переходит одновременно в спиртовый слой и применяется к определению. Применение предложенного способа значительно увеличивает чувствительность определения формальдегида. Метод позволяет определять 0,02—1,0 мг $\text{CH}_2\text{O}/\text{l}$. Определение можно проводить и в присутствии различных неорганических и органических веществ, присутствие которых предполагается в сточных водах. Определение можно также провести и в окрашенных и мутных водах. При предлагаемом способе увеличивается и устойчивость экстрагируемого окрашенного вещества, что позволяет применить этот метод и при серийных анализах. Одно определение продолжается приблизительно 25 минут.

Поступило в редакцию 26. 5. 1961 г.

BEITRAG ZUR BESTIMMUNG VON FORMALDEHYD IN OBERFLÄCHEN- UND ABWÄSSERN

VLADIMÍR STANKOVIČ

Forschungsinstitut für Wasserwirtschaft in Bratislava

In der vorliegenden Arbeit empfiehlt der Autor für die Bestimmung von Formaldehyd in Abwässern und in verunreinigten Oberflächenwässern die Methode mit Phenylhydrazinhydrochlorid in alkalischem Medium. Bei dieser Methode erzielt man durch eine Änderung der Reaktionsbedingungen, dass es zu einer Aussalzung von *Isopropanol* aus der Reaktionslösung kommt. Die farbige Verbindung, die bei dieser Reaktion entsteht, wird gleichzeitig in die alkoholische Schicht extrahiert, und diese wird für die

Bestimmung benutzt. Durch dieses vorgeschlagene Arbeitsverfahren wird die Empfindlichkeit der Formaldehydbestimmung wesentlich erhöht. Diese Methode erlaubt die Bestimmung von 0,02—1,0 mg $\text{CH}_2\text{O/l}$. Auch bei Vorhandensein verschiedener anorganischer und organischer Stoffe, deren Anwesenheit im Abwasser angenommen wurde, kann man diese Bestimmung vornehmen. Diese Bestimmung kann man auch in gefärbten und getrübbten Wässern durchführen. Bei dem vorgeschlagenen Verfahren erhöht sich auch die Beständigkeit der extrahierten farbigen Verbindung, wodurch diese Methode auch für Serienanalysen geeignet erscheint. Eine Formaldehydbestimmung beansprucht annähernd 25 Minuten.

In die Redaktion eingelangt den 26. 5. 1961

LITERATÚRA

1. Almássy Gy., Zichy E., Magyar Kém. Folyóirat 62, 106 (1956). — 2. Lapp H., Reimmer H., Z. anal. Chem. 128, 290 (1948). — 3. Owens B. K., Sewage 27, 939 (1955). — 4. Tanenbaum M., Bricker C. E., Anal. Chem. 23, 354 (1951). — 5. Wolker F. J., *Formaldehyde*. Ruský preklad, Moskva 1957.

Do redakcie došlo 26. 5. 1961

Adresa autora:

Inž. Vladimír Stankovič, Bratislava, Karloveská cesta 9, Výskumný ústav vodohospodársky.