



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37538 (13) A

(51) 7 G01N21/78

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ФОРМАЛЬДЕГІДУ

(21) 99084685

(22) 17.08.1999

(24) 15.05.2001

(33) UA

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Беляєва Лариса Степанівна, Бойко Наталія
Миколаївна, Орлікова Вікторія Петрівна, Жадан
Ольга Олександрівна, Колчина Ганна Олексіївна(73) Науково-дослідний інститут гірничо-рятуваль-
ної справи науково-виробничого об'єднання "РЕ-
СПІРАТОР"(57) Спосіб кількісного визначення формальдегіду
шляхом обробки аналізованої проби розчином

динатрієвої солі хромотропової кислоти у концент-
рованій сірчаній кислоті та подальшого фотомет-
рування отриманого розчину, що відрізняється
тим, що в аналізованій пробі попередньо визнача-
ють масу фенолу, а масу формальдегіду розрахо-
вують за рівнянням:

$$x = (K y_{\text{ф}} - b_0) / b,$$

де x - маса формальдегіду, мкг; K - поправковий
коефіцієнт, який враховує вплив фенолу:
 $K = 1,025 + 0,146 X_{\text{ф}}$; $X_{\text{ф}}$ - маса фенолу в аналізова-
ній пробі, мкг; $y_{\text{ф}}$ - оптична густина аналізованого
розчину; b_0 та b - коефіцієнти основного рівняння
градувальної характеристики.

Винахід відноситься до області аналітичної хі-
мії, а саме - до способів кількісного визначення
формальдегіду в різних об'єктах навколишнього
середовища, і може бути використаний при аналізі
повітря, води, ґрунту.

Відомий спосіб кількісного визначення форма-
льдегіду в повітрі шляхом пропускання проби че-
рез поглинальний розчин, обробки отриманого
розчину хромотроповою та сірчаною кислотами.
Отриману суміш нагрівають на киплячій водяній
бані та фотометрують при довжині хвилі 570 нм.
Поглиналим розчином служить 0,05-0,005 н. во-
дний розчин сірчаної кислоти (див.: Ас. СССР №
1242776, кл. G01N21/78, 1986).

Результати визначення формальдегіду при
наявності в аналізованій пробі фенолу отримують
з великою похибкою за рахунок впливу фенолу,
який реагує з формальдегідом в кислому середо-
вищі.

Найближчим за технічною суттю та отриманим
результатом є спосіб кількісного визначення фор-
мальдегіду в різних об'єктах навколишнього сере-
довища шляхом обробки аналізованої проби роз-
чином динатрієвої солі хромотропової кислоти і
концентрованою сірчаною кислотою при нагріванні
на киплячій водяній бані (див.: Ас. СССР №
1427260, кл. G01N21/78, 1988). Попередньо до
аналізованої проби додають солянокислий гідра-
зин в кількості 20-28 мкг/см³ проби.

У випадку наявності фенолу, який часто при-
сутній у повітряному середовищі промислових під-
приємств поряд з формальдегідом, результати
визначення кількості формальдегіду за відомим

способом будуть недостатньо точними. Вплив до-
мішок фенолу, який не компенсується введенням
солянокислого гідрозину і проявляється у суттєво-
му зниженні оптичної густини розчину форма-
льдегіду, обумовлюється реакцією поліконден-
сації фенолу та формальдегіду в кислому середо-
вищі і фактичним зменшенням концентрації фор-
мальдегіду в аналізованому розчині. Доцільно до-
пустити, що зниження оптичної густини має бути
пропорційним концентрації домішок фенолу. Без
попереднього визначення маси фенолу та враху-
вання його впливу, масу формальдегіду визнача-
ють з великою похибкою.

В основу винаходу поставлено задачу ство-
рення способу кількісного визначення формальде-
гіду шляхом введення нової операції попереднього
визначення фенолу та компенсації його впливу,
щоб забезпечити високу селективність і знизити
похибку вимірювання.

Поставлену задачу розв'язують за рахунок то-
го, що в способі, який включає обробку аналізова-
ної проби розчином динатрієвої солі хромотропо-
вої кислоти у концентрованій сірчаній кислоті і фо-
тометрування отриманого розчину, згідно з вина-
ходом, попередньо визначають масу фенолу в
аналізованій пробі, а масу формальдегіду розра-
ховують за формулою:

$$x = (K y_{\text{ф}} - b_0) / b,$$

де x - маса формальдегіду, мкг, K - поправочний
коефіцієнт, який враховує вплив фенолу:
 $K = 1,025 + 0,146 X_{\text{ф}}$; $X_{\text{ф}}$ - маса фенолу в аналізова-
ній пробі, мкг; $y_{\text{ф}}$ - оптична густина аналізованого

розчину; b_0 та b - коефіцієнти градувальної характеристики.

На основі проведених досліджень по джерелах патентної та науково-технічної літератури можна зробити висновок, що сукупність суттєвих ознак є новою та дозволяє забезпечити селективне визначення формальдегіду в присутності фенолу.

Для визначення загального рівняння встановлюють математичну залежність оптичної густини розчину формальдегіду від маси домішок фенолу, вводять поправочний коефіцієнт для компенсації впливу фенолу та знаходять рівняння залежності величини коефіцієнту від маси домішок фенолу.

Для встановлення математичної залежності досліджують вплив фенолу у кількості від 2,5 до 30 мкг в об'ємі розчину, що аналізують. Визначену масу фенолу, наприклад 2,5 мкг, додають в серію градувальних розчинів, які охоплюють діапазон маси формальдегіду від 0,5 до 5,0 мкг. До отриманих розчинів додають розчин динатрієвої солі хромотропової кислоти у сірчаній кислоті; вимірюють оптичну густину розчинів, що мають у своєму складі фенол, та встановлюють градувальну характеристику. Аналогічно цьому, визначають градувальні характеристики, які враховують вплив фенолу у кількості до 30 мкг. Встановлено, що всі градувальні характеристики, які враховують вплив фенолу, так як і основне рівняння градувальної характеристики для формальдегіду, підпорядковуються лінійній залежності та описуються рівняннями виду:

$$Y = b_0 + b \cdot x \quad (1)$$

$$Y_{\text{ф}} = b_{0\text{ф}} + b_{\text{ф}} \cdot x \quad (2)$$

де x - маса формальдегіду, мкг; y - оптична густина градуального розчину; $Y_{\text{ф}}$ - оптична густина градувальних розчинів в присутності фенолу, b_0 , b , $b_{0\text{ф}}$ та $b_{\text{ф}}$ - коефіцієнти градувальних характеристик.

Із рівняння градувальної характеристики в присутності фенолу (2) виражають (x):

$$X = (Y_{\text{ф}} - b_{0\text{ф}}) / b_{\text{ф}} \quad (3)$$

після підстановки якого в основне рівняння градувальної характеристики (1) та позначення співвідношення:

$$b / b_{\text{ф}} = K \quad (4)$$

шляхом математичних перетворень отримують рівняння виду:

$$y = K_0 + K y_{\text{ф}}, \quad (5)$$

де $K_0 = b_0 - b \cdot b_{0\text{ф}} / b_{\text{ф}}$.

Для зниження систематичної похибки методики виконання вимірювань відкидають величину K_0 і подальші розрахунки проводять за рівнянням (6):

$$Y = K y_{\text{ф}}, \quad (6)$$

де K - поправочний коефіцієнт, який враховує вплив фенолу.

Приклади експериментальних даних, які дозволяють визначити поправочний коефіцієнт для маси домішок фенолу ($x_{\text{ф}}$) 5 та 20 мкг, наведені в табл. 1.

Наведені дані у та $y_{\text{ф}}$ отримані як середнє арифметичне з шести паралельних вимірювань.

У відсутності фенолу, використовуючи значення x та y (табл. 1), отримують основне рівняння градувальної характеристики (1) для діапазону маси формальдегіду від 0,5 до 5,0 мкг:

$$y = -0,01 + 0,11x \quad (7)$$

Підставляючи значення у та $y_{\text{ф}}$ в рівняння (6), одержуємо величини $K=1,681$ та $K=4,166$ для кількості домішок фенолу 5 та 20 мкг, відповідно.

Встановлено, що коефіцієнт K не є постійною величиною і залежить від маси домішок фенолу. Значення поправочних коефіцієнтів (K) залежно від маси фенолу в градуальному розчині наведені в табл. 2.

Обробкою експериментальних даних (табл. 2) за допомогою програми STATISTICA 6.0 методом лінійної регресії здобута залежність поправочного коефіцієнту від маси внесеного фенолу, яка описується рівнянням:

$$K = 1,025 + 0,146 X_{\text{ф}} \quad (8)$$

де $X_{\text{ф}}$ - маса фенолу, мкг. Коефіцієнт кореляції $r=0,9934$.

Спосіб кількісного визначення формальдегіду в присутності фенолу здійснюють таким чином. Відбирають пробу з будь-якого об'єкту навколишнього середовища; по одному з відомих методів знаходять масу фенолу ($X_{\text{ф}}$) в пробі, що аналізується, та розраховують значення поправочного коефіцієнту (K) за рівнянням (8).

Для аналізу у колориметричну пробірку відбирають 1 см³ проби і потім додають 4 см³ розчину динатрієвої солі хромотропової кислоти у сірчаній кислоті (0,25 г динатрієвої солі хромотропової кислоти розчиняють в 5 см³ води та додають 125 см³ сірчаної кислоти). Розчин розігрівается. Після охолодження до кімнатної температури вимірюють оптичну густину ($y_{\text{ф}}$) відносно нульового розчину. За рівнянням (6) визначають оптичну густину об'єкту проби, що аналізується (y). Потім розраховують кількість формальдегіду (x) за рівнянням основної градувальної характеристики (7).

Або ці ж розрахунки проводять за загальним рівнянням:

$$x = (K y_{\text{ф}} - b_0) / b \quad (9)$$

Приклад 1. Визначення маси формальдегіду в пробі в присутності фенолу

Моделний розчин формальдегіду з домішкою фенолу, що аналізується, готують таким чином. В мірний посуд вносять 3 см³ стандартного розчину формальдегіду концентрацією 10 мкг/см³ і 2,5 см³ розчину фенолу концентрацією 40 мкг/см³ та додають 4,5 см³ дистильованої води. Розчин перемішують. Для аналізу у колориметричну пробірку відбирають 1 см³ проби і потім додають 4 см³ розчину динатрієвої солі хромотропової кислоти у концентрованій сірчаній кислоті. Розчин розігрівается. Після його самодовільного охолодження до кімнатної температури вимірюють оптичну густину ($y_{\text{ф}}$) забарвленого розчину проби відносно нульового розчину. Для нульового розчину замість проби вносять 1 см³ дистильованої води. Вимірювання проводять при довжині хвилі 590 нм в кюветі з відстанню між гранями 10 мм. Аналізований об'єм проби містить 3 мкг формальдегіду (x) та 10 мкг фенолу ($x_{\text{ф}}$). За відомою масою фенолу розраховують значення поправочного коефіцієнту (K) за рівнянням (8) $K=2,485$. За рівнянням (6) визначають оптичну густину об'єкту проби, що аналізується (y). Потім розраховують масу формальдегіду (x) за рівнянням основної градувальної характеристики (7). Знайдено формальдегіду 3,14 мкг, відносна похибка 4,7%. За прототипом знайдено формальдегіду 1,41 мкг, відносна похибка 53%.

Загальне рівняння для даного прикладу має вигляд:

$$x = [(1,025 + 0,146X_{\text{ф}})u_{\text{ф}} + 0,01] / 0,11 = 3,14$$

Приклади 2-10 аналогічні прикладу 1, в модельних розчинах змінювали масу формальдегіду і фенолу. Дані наведені в табл. 3.

Із прикладів видно, що технічним результатом запропонованого способу є зниження відносної похибки визначення формальдегіду в пробі в присутності фенолу на 16-73%. Таким чином, можна зробити висновок про можливість проведення аналізу запропонованим способом з високою селективністю.

Таблиця 1

Перемінні основного рівняння градувальної характеристики (1)		Оптична густина градувальних розчинів у присутності фенолу	
x, мкг	y	У _ф при X _ф =5 мкг	У _ф при X=20 мкг
0,5	0,043	0,025	0,010
1,0	0,101	0,060	0,025
1,5	0,155	0,080	0,042
2,0	0,211	0,110	0,055
2,5	0,265	0,155	0,067
3,0	0,320	0,180	0,080
3,5	0,377	0,220	0,091
4,0	0,432	0,260	0,102
4,5	0,485	0,300	0,115
5,0	0,542	0,330	0,125

Таблиця 2

Номер серії градуіровочного розчину в присутності фенолу	Маса фенолу в градуіровочному розчині, X _ф , мкг	Експериментальне значення поправочного коефіцієнту, K	Розрахункове значення поправочного коефіцієнту, K	Відносна похибка, δ, %
1	2,5	1,379	1,389	0,75
2	5,0	1,681	1,754	4,35
3	7,5	2,113	2,119	0,28
4	10,0	2,345	2,484	5,91
5	12,5	2,785	2,848	2,28
6	15,0	3,452	3,213	6,92
7	20,0	4,168	3,943	5,36
8	25,0	4,736	4,672	1,34
9	30,0	5,168	5,402	4,53

Таблиця 3

Приклад	Введено		Відомий спосіб		Заявлений спосіб	
	формальдегіду, мкг	фенолу, мкг	Знайдено формальдегіду, мкг	Відносна похибка, %	Знайдено формальдегіду, мкг	Відносна похибка, %
2	1	2,5	0,815	18,5	0,977	2,28
3	1	7,5	0,730	27,0	1,010	0,76
4	1	12,5	0,582	41,8	0,999	0,12
5	3	7,5	1,525	49,2	2,939	2,04
6	3	20	0,986	67,1	2,955	1,50
7	3	30	0,748	75,1	3,033	1,10
8	5	5,0	3,100	38,0	5,028	0,56
9	5	15	1,850	63,0	4,902	1,96
10	5	30	1,348	73,0	4,99	0,16

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
