

УДК 543.544.45

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПОЛИМЕТИЛЕННАФТАЛИНСУЛЬФОНАТАХ

© О. В. Замуруев, О. М. Петрович, А. И. Вовк, Л. А. Тюрина, Т. В. Дубяков¹*Статья поступила 17 апреля 2015 г.*

Описана методика определения формальдегида в полиметиленафталинсульфонатах (ПНС) методом газожидкостной хроматографии с использованием тригексилбората в качестве дериватизирующего реагента. Методика апробирована при анализе промышленных образцов ПНС, ее правильность подтверждена методом «введено – найдено». Предел определения формальдегида составляет 0,0005 % масс., погрешность результатов не превышает 10 %.

Ключевые слова: газожидкостная хроматография; полиметиленафталинсульфонаты; формальдегид; тригексилборат; дериватизация; экстракция.

Несмотря на разнообразие суперпластификаторов для цементных и гипсовых систем (лигносульфонаты, поликарбоксилаты, ацетонформальдегидные и полиметиленафталинформальдегидные сульфированные смолы) полиметиленафталинсульфонаты (ПНС) являются самыми распространенными и широко применяемыми. В основном ПНС выпускают в виде натриевых и кальциевых солей полиметиленафталинсульфокислот (ПНС-Na и ПНС-Ca). Потребителей привлекают их проверенная годами эффективность, стабильность качества, доступность и относительно невысокая стоимость.

При производстве ПНС используют формальдегид, который обладает токсическим и канцерогенным действием. В процессе синтеза формальдегид частично остается в готовом продукте. Общепринятая регламентная норма его остаточного содержания составляет не более 0,05 % масс. Однако некоторые производители, например, применяющие ПНС в составе материалов на основе гипсовых вяжущих для внутренней отделки жилых помещений, стремятся к созданию максимально безопасной продукции и выдвигают более высокие требования по содержанию остаточного формальдегида — не более 0,001 % масс.

Известна методика потенциометрического определения формальдегида [1], основанная на его взаимодействии с сульфитом натрия с выделением эквивалентного количества щелочи. Содержание формальдегида рассчитывают исходя из количества кислоты, необходимого для нейтрализации выделившейся щелочи. Существенным недостатком этой методики являются сильные мешающие влияния катионов металлов, образующих нерастворимые соединения с сульфитом, спиртов, гликолей и восстанавливающих реагентов), присутствие последних в анализируемой пробе приводит к получению недостоверных результатов.

Существует ряд методик [2, 3], основанных на взаимодействии 2,4-динитрофенилгидразина с формальдегидом с образованием 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида, включающих экстракцию полученного соединения и анализ экстракта методами газожидкостной (ГЖХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Однако применительно к пробам, содержащим ПНС, обнаруживаются существенные недостатки — это образование стойкой эмульсии при проведении экстракции, а также систематическое получение заниженных результатов.

В работе [4] описана методика определения альдегидов и кислот методом газовой хроматографии с предварительной дериватизацией пробы смесью бутанол/BF₃. Основными недостатками этого способа являются: нестабильность смеси бутанол/BF₃, что требует ежедневного ее приготовления; применение многократной экстракции и последующей обработки экстракта, что сопровождается значительными затратами времени; необходимость упаривания пробы досуха, что может приводить к потерям достаточно летучего целевого компонента; применение вредного и опасного соединения BF₃. В работе [5] предложена ГЖХ методика определения альдегидов и кислот в продуктах парового синтеза глиоксаля из этиленгликоля в виде производных соединений, полученных при проведении реакций с трибутилборатом. К несомненным достоинствам ГЖХ методики с дериватизацией пробы специально синтезированным соединением следует отнести ее относительную простоту, доступность и распространенность применяемого оборудования, высокую воспроизводимость и достоверность получаемых результатов для исследуемых авторами аналитов.

Целью работы является разработка методики определения формальдегида в ПНС на основе метода ГЖХ с предварительной дериватизацией пробы.

¹ Научно-технический центр ООО «Полипласт Новомосковск», г. Новомосковск, Россия; e-mail: ozdmuruev@mail.ru

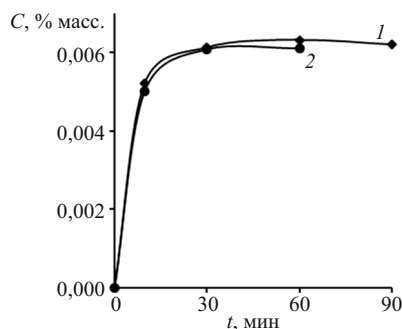


Рис. 1. Кинетическая кривая оценки полноты протекания реакции дериватизации формальдегида при использовании: 1 — ТГБ, 2 — ТББ

В качестве дериватизирующих реагентов применяли трибутил- (ТББ) и тригексилборат (ТГБ). Использование более высокомолекулярных эфиров борной кислоты нецелесообразно, так как может привести к неоправданному увеличению времени хроматографического анализа.

Оптимальное время проведения реакции дериватизации устанавливали с применением модельных водных растворов, содержащих 0,0064 % масс. формальдегида (рис. 1). При времени проведения реакции, равном 30 мин, выход дигексоксиметана и дибутоксиметана составляет не менее 95 %. Показано, что скорости реакций взаимодействия формальдегида с ТГБ и ТББ близки. Однако при использовании ТГБ по сравнению с ТББ на хроматограмме наблюдается более ярко выраженный аналитический отклик, что позволяет снизить предел обнаружения и нижнюю границу определяемых содержаний формальдегида более чем в 1,5 раза до уровня 0,00003 и 0,0005 % масс. соответственно. Поэтому дальнейшие исследования проводили с применением ТГБ.

Объекты анализа и реагенты. В качестве объектов анализа выбраны промышленные образцы ПНС-На и ПНС-Са производства ООО «Полипласт Новомосковск» в форме 35 %-ных водных растворов и порошка.

В работе использовали раствор формальдегида в воде ГСО 8639–2004 (1 мг/дм³); *n*-октан, *n*-декан, серную кислоту квалификации хч; ацетонитрил (чда); ТГБ и ТББ с содержанием основного вещества не менее 98 % масс.; гидрокарбонат натрия (первый сорт по ГОСТ 2156–76).

Оборудование и условия хроматографирования. Для хроматографического анализа применяли газовый хроматограф «КристаллЛюкс-4000М» (ООО НПФ «Мета-хром», Россия) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярную колонку 15 м × 0,32 мм × 0,45 мм с неподвижной фазой CP-Volamine (США, Agilent). Условия проведения анализа: начальная температура колонки — 120 °С (выдержка 10 мин), нагрев со скоростью 5 °С/мин, конечная температура колонки — 200 °С, температура детектора — 200 °С, температура испарителя — 240 °С. Время удержива-

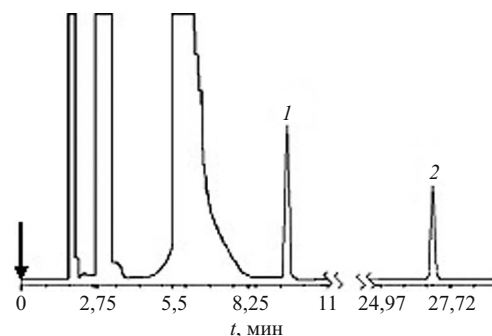


Рис. 2. Хроматограмма экстракта, полученного при проведении анализа на содержание формальдегида в ПНС: 1 — *n*-декан; 2 — дигексоксиметан

ния определяемых компонентов, мин: *n*-декан (внутренний стандарт) — 9,62, дигексоксиметан — 27,00. Объем хроматографируемой пробы составлял 5 мкл.

Методика определения. 0,3000 – 0,4000 г анализируемого вещества в форме порошка или 1,0000 – 1,5000 г в форме водного раствора помещали в вialу с закручивающейся крышкой объемом 15 см³, добавляли 1,0 см³ дистиллированной воды (для растворения порошкообразной пробы), 1,0 см³ ТГБ, 0,1 см³ концентрированной серной кислоты, закрывали и встряхивали 5 – 6 раз. Полученную смесь выдерживали на водяной бане при температуре 95 – 100 °С в течение 30 мин до количественного образования дигексоксиметана, затем охлаждали до комнатной температуры, добавляли 2 см³ раствора *n*-декана (внутренний стандарт) в *n*-октане с концентрацией 0,5 мг/см³, приливали 0,5 см³ ацетонитрила и 10 см³ насыщенного раствора гидрокарбоната натрия и экстрагировали в течение 2 мин. После разделения фаз анализировали октановый слой с помощью ГЖХ.

Полученная хроматограмма представлена на рис. 2.

Содержание формальдегида определяли методом внутреннего стандарта по *n*-декану. Для установления градуировочного коэффициента готовили серию искусственных водных растворов, содержащих от 0,0005 до 1,0000 % масс. формальдегида. Отклик ПИД хроматографа имеет линейный характер в исследуемом концентрационном интервале.

Правильность методики проверяли методом «введено – найдено» на промышленных образцах ПНС: в водные растворы суперпластификаторов, содержащих остаточный формальдегид, дополнительно вводили известное количество определяемого компонента. Результаты анализа представлены в табл. 1, получена удовлетворительная сходимость.

Результаты определения формальдегида в различных промышленных образцах ПНС представлены в табл. 2.

Таким образом, предложенная методика позволяет определять формальдегид в ПНС, выпускаемых в форме порошка и водных растворов. Предел опре-

деления формальдегида составляет 0,0005 % масс., погрешность результатов не превышает 10 %. Полное время анализа составляет порядка 60 мин. Методика внедрена в практику аналитического контроля ОАО ГК «Полипласт».

ЛИТЕРАТУРА

1. Рекомендации по физико-химическому контролю состава качества суперпластификатора С-3. — М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1984. — 56 с.
2. **Онищенко Г. Г.** Контроль содержания химических соединений и элементов в биологических средах: руководство / Г. Г. Онищенко, Н. В. Зайцева, Т. С. Уланова; под ред. Г. Г. Онищенко. — Пермь: Книжный формат, 2011. — 520 с.
3. МУК 4.1.653–96. Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Методические указания по реакционно-хроматографическому определению формальдегида в воде. — М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997. — 6 с.
4. **Yun Chun Li, Jian Zhen Yu.** Simultaneous determination of mono- and dicarboxylic acids, ω -oxo-carboxylic acids, mid chain to carboxylic acids, and aldehydes in atmospheric aerosol samples / Environ. Sci. Technol. 2005. Vol. 39. N 9. P. 7616–7624.
5. Пат. 2393469 Российская Федерация, МПК G 01 N 30/00, G 01 N 31/00. Способ одновременного качественного и количественного определения карбоновых кислот и альдегидов методом газожидкостной хроматографии / Первова М. Г., Чижов Д. Л., Кириченко В. Е., Хохлов С. Л.; заявитель и патентообладатель Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения Российской Академии Наук. — № 2009109475/04; заявл. 16.03.09; опубл. 27.06.10, бюл. № 18.

REFERENCES

1. Rekomendatsii po fiziko-khimicheskomu kontrolyu sostava kachestva superplastifikatora S-3 [Recommendations for physical and chemical control of the quality of the composition of the superplasticizer S-3]. — Moscow: Izd. NIIZhB Gosstroya SSSR, 1984. — 56 p. [in Russian].
2. **Onischenko G. G.** Kontrol' soderzhaniya khimicheskikh soedinenii i élementov v biologicheskikh sredakh: rukovodstvo [Control of chemical compounds and elements in biological media: Manual]. — Perm: Knizhnyy format, 2011. — 520 p. [in Russian].
3. МУК 4.1.653–96. Metodicheskie ukazaniya po opredeleniyu kontsentratsii khimicheskikh veshchestv v vode tsentralizovannogo khozyaistvenno-pit'evogo vodosnabzheniya. Metodicheskie ukazaniya po reaktsionno-khromatograficheskomu opredeleniyu formal'degida v vode [Guidelines for determining the concentrations of chemicals in the water of centralized drinking water supply. Guidelines for reactive chromatographic determination of formaldehyde in water]. — Moscow: Izd. Informatsionno-izdatelskiy tsentr Minzdrava Rossii, 1997. — 6 p. [in Russian].

Таблица 1. Результаты определения формальдегида в ПНС методом «введено – найдено» ($n = 5$; $P = 0,95$)

Объект исследования	Найдено формальдегида в исходной пробе, %	Введено формальдегида дополнительно, %	Найдено суммарно, %	s_r
ПНС-Na	0,0100	0,0025	$0,0123 \pm 0,0002$	0,032
		0,8000	$0,8139 \pm 0,0010$	0,008
		0,0500	$0,0615 \pm 0,0004$	0,010
ПНС-Ca	0,0035	0,0012	$0,0049 \pm 0,0003$	0,078
		0,5000	$0,5064 \pm 0,0005$	0,006
		0,0100	$0,0140 \pm 0,0003$	0,027

Таблица 2. Результаты определения формальдегида в товарных формах ПНС ($n = 5$; $P = 0,95$)

ПНС-Na, %	s_r	ПНС-Ca, %	s_r
$0,0093 \pm 0,0005$	0,062	$0,0034 \pm 0,0002$	0,079
$0,0134 \pm 0,0003$	0,033	$0,0064 \pm 0,0003$	0,055
$0,0046 \pm 0,0001$	0,040	$0,0012 \pm 0,0001$	0,098

nogo khozyaistvenno-pit'evogo vodosnabzheniya. Metodicheskie ukazaniya po reaktsionno-khromatograficheskomu opredeleniyu formal'degida v vode [Guidelines for determining the concentrations of chemicals in the water of centralized drinking water supply. Guidelines for reactive chromatographic determination of formaldehyde in water]. — Moscow: Izd. Informatsionno-izdatelskiy tsentr Minzdrava Rossii, 1997. — 6 p. [in Russian].

4. **Yun Chun Li, Jian Zhen Yu.** Simultaneous determination of mono- and dicarboxylic acids, ω -oxo-carboxylic acids, mid chain to carboxylic acids, and aldehydes in atmospheric aerosol samples / Environ. Sci. Technol. 2005. Vol. 39. N 9. P. 7616–7624.
5. RF Pat. 2393469, МПК G 01 N 30/00, G 01 N 31/00. Способ одновременного качественного и количественного определения карбоновых кислот и альдегидов методом газожидкостной хроматографии [The simultaneous qualitative and quantitative determination of carboxylic acids and aldehydes by gas-liquid chromatography] / Pervova M. G., Chizhov D. L., Kirichenko V. E., Khokhlov S. L.; I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences — No. 2009109475/04; appl. 16.03.09; publ. 27. 06.10, Byul. No. 18 [in Russian].