

## **6. STANOVENÍ ÚNIKU FORMALDEHYDU – STANOVENÍ LAHVOVOU METODOU**

### **6.1. OBECNÁ ČÁST**

Formaldehyd patří mezi nejrozšířenější chemické kontaminanty zejména vnitřního ovzduší. Formaldehyd se používá jako složka nejrůznějších pryskyřic, které jsou potřebné při výrobě překližky, dřevotřískových desek, barviv a textilních vláken. V domech potom dochází k uvolňování formaldehydu z nábytku, podlahových krytin apod. Zdroji formaldehydu jsou také různé kosmetické a dezinfekční přípravky.

Formaldehyd je bezbarvý plyn (b.v. – 19,5 °C, poměrná hustota 1,07), dobře rozpustný ve vodě a rozpustný v organických rozpouštědlech. Vyznačuje se štiplavým zápachem, je hořlavý a, toxický. Tvoří přibližně 50 % ze všech aldehydů přítomných v ovzduší. Nejmenší koncentrace formaldehydu ve vzduchu, kterou člověk může zjistit čichem se pohybuje v rozmezí 120 - 1 000 µg/ m<sup>3</sup>.

Formaldehyd patří mezi silně dráždivé látky, způsobuje ireverzibilní změny bílkovin. Vyšší koncentrace a delší expozice způsobují bolesti hlavy, závratě, kašel, dráždění očí. Dle nařízení vlády č. 178/2001 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci je stanoveno pro formaldehyd přípustný expoziční limit (PEL) 0,5 mg.m<sup>-3</sup> a nejvyšší přípustná koncentrace (NPK) 1 mg.m<sup>-3</sup>.

V České republice se při výrobě dřevotřískových desek (PLOMA a.s. Hodonín) používá močovino-formaldehydová pryskyřice. Následující úloha popisuje metodiku provozního stanovení úniku formaldehydu z desek dřevotřísky, popř. z jiných materiálů, vyrobených použitím látek uvolňujících formaldehyd.

Ke stanovení formaldehydu v pracovním prostředí je možno použít metodu fotometrickou, pro stanovení v troposféře je vhodná kapalinová chromatografie.

### **6.2. Stanovení úniku formaldehydu z dřevotřískových desek (Provozní lahvová metoda)**

#### **6.2.1 Princip**

Únik formaldehydu se stanoví zavěšením zkušebních těles o známé hmotnosti nad hladinu destilované vody v uzavřené nádobě při stálé teplotě. Formaldehyd uvolněný ze zkušebních těles během vymezeného časového úseku je absorbován vodou. Obsah formaldehydu ve vodě se stanoví fotometricky.

Stanovení je založeno na tzv. Hantscheho reakci, při které formaldehyd ve vodném roztoku reaguje za přítomnosti amoniových iontů s acetylacetonelem za vzniku diacetyldihydrolutidinu (DDL). DDL má absorpční maximum při 412 nm. Tato reakce je vysoce specifická na formaldehyd.

## 6.2.2 Přístroje, chemikálie a pomůcky

- a) Analytické váhy s přesností na 0,001 g
- b) Sušárna s regulací teploty ( $60 \pm 2$ ) °C
- c) Sušárna s regulací teploty ( $103 \pm 2$ ) °C
- d) Spektrofotometr pro měření extinkce při vlnové délce 412 nm, kyveta 10 mm
- e) Termostat na udržování teploty ( $40 \pm 1$ ) °C
- f) Aparatura na odběr formaldehydu - polyetylenová láhev objemu 1 000 ml, vzduchotěsně uzavřená se závěsným zařízením - 6 ks
- g) Odměrná baňka, objem 500 ml
- h) Odměrné baňky, objem 250 ml - 5 ks
- i) Odměrné baňky, objem 100 ml - 6 ks
- j) Zkumavky se zátkou, objem 25 ml - 20 ks
- k) Pipety nedělené 5 ml, 10 ml, 15 ml, 20 ml, 25 ml, 30 ml (kalibrováno při 20 °C)
- l) Pipeta dělená 5 ml
- m) koncentrovaný roztok formaldehydu obsahující přibližně 370 g/l HCHO
- n) základní roztok formaldehydu  
obsahující 3 ml konc. roztoku HCHO p.a. se zředí vodou do 500 ml. Roztok obsahuje asi 2 mg HCHO v 1 ml, přesný obsah se stanoví titračně jodometrickou metodou (viz 6.2.5)
- o) pomocný roztok formaldehydu - vypočtený objem základního roztoku. Objem V obsahujícího 10 mg HCHO se zředí vodou do 200 ml. 1 ml obsahuje 50 µg HCHO
- p) V (ml základního roztoku (HCHO)) 
$$V = \frac{10}{c_{HCHO}}$$

Takto připravený roztok se použije k přípravě standardních roztoků

### p) Roztok octanu amonného

200 g octanu amonného se rozpustí v destilované vodě a doplní v odměrné baňce na 1000 ml po rysku

### q) Roztok acetylacetonu

4 ml acetylacetonu se odpipetují do odměrné baňky na 1000 ml a doplní po rysku destilovanou vodou

## 6.2.3. Pracovní postup

### 6.2.3.1 Stanovení vlhkosti ve zkoumaném vzorku

Zkušební těleso o hmotnosti 20 - 30 g se odváží s přesností na 0,01g. Suší se v sušárně při teplotě ( $103 \pm 2$ ) °C do dosažení konstantní hmotnosti. Vzorky se váží po ochlazení v exsikátoru na teplotu místnosti. Provádí se ze 3 zkušebních těles.

### 6.2.3. 2 Stanovení úniku formaldehydu

Zkušební tělesa dřevotřísky o rozměrech cca 24 mm x 90 mm x 18 mm opatřená otvorem na zavěšení se zváží s přesností na 0,001 g.

Do 1 litrové nádoby z PE se napipetuje 50 ml destilované vody a zkušební tělesa se umístí vhodným způsobem nad hladinu. Je třeba dbát, aby tělíska nemohla přijít do kontaktu s napipetovanou vodou. Nádoba se těsně uzavře a umístí do sušárny vyhřáté na  $(60 \pm 2)$  °C. Tato teplota se musí udržovat po celou dobu zkoušky. Po 3 hodinách se vyjmou láhve ze sušárny a umístí na 0,5 hod. do chladu (lednice). Po této době se z lahví vyjmou zkušební tělesa, uzavřenou lahví se zakrouží, aby se opláchly orosené stěny a ve vodném roztoku se stanoví koncentrace formaldehydu fotometricky.

### 6.2.3. 3 Příprava kalibračního grafu

Do 5 odměrných baněk na 250 ml se odměří 5 ml, 10 ml, 20 ml, 25 ml, 30 ml, 40 ml pomocného roztoku HCHO dle 3.o a doplní po rysku vodou.

Koncentrace takto připravených roztoků je 1 µg HCHO/ml, 2 µg HCHO/ml, 4 µg HCHO/ml, 5 µg HCHO/ml a 6 µg HCHO/ml 8 µg HCHO/ml. Kalibrační roztoky se zpracují dle 6. 2. 4. Vzhledem k lineárnímu průběhu kalibrační křivky je možné připravit a zpracovat pouze jeden kalibrační roztok (5 µg HCHO/ml) 3x vedle sebe.

### 6.2.4. Pracovní postup

Do zkumavek se zátkou (objem 25 ml) se pipetuje 5 ml vzorku nebo 5 ml kalibračního roztoku popř. 5 ml destilované vody (slepý pokus) a přidá se 5 ml acetylacetonového činidla a 5 ml octanu amonného

Zkumavky se uzavřou a obsah se důkladně promíchá, vloží se do termostatu udržujícího teplotu na  $(40 \pm 1)$  °C na dobu 15 minut. Po uplynutí této doby se vyjmou z termostatu a ochladí na teplotu místnosti po dobu 30 minut.

Absorbance roztoků se zjistí spektrofotometrickým měřením při vlnové délce 412 nm v kyvetách 10 mm proti slepému pokusu.

### Vyjádření výsledků

1. Vypočtete koncentraci formaldehydu v absorpčním roztoku
2. Vypočtete množství uvolněného formaldehydu v mg/1kg suchého vzorku

### Použité zdroje:

ČSN EN 717-3 Desky ze dřeva- Stanovení úniku formaldehydu. Část 3: Únik formaldehydu lahvovou metodou

## 6.2. 5 Stanovení obsahu formaldehydu v základním roztoku metodu jodometrickou

### 6.2.5.1. Chemikálie

*Roztok 0.05 M I<sub>2</sub>* - 12.692 g I<sub>2</sub> do 1000 ml od. baňky. Navážené množství jodu se rozetře v třecí misce s 25 g KI p.a. a doplní na objem 1000 ml

*Thiosíran sodný 0.1 M* - 24.8 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O se rozpustí v 900 ml destilované vody přidá se 0,2 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> p.a. a po rozpuštění se doplní destilovanou vodou na 1 000 ml. Na konzervaci přidáme 1 ml chloroformu . Titr se stanoví na roztok dichromanu draselného.

*Škrobový maz* - 2 g škrobu se rozmíchá na kaši v 100 ml destilované vody, přidá se 0,01 g HgCl<sub>2</sub> ( konzervace). Kaše se přilévá za stálého míchání do vroucí vody o objemu 900 ml. Nevaříme.

*Kyselina chlorovodíková 1 M* - 44 ml kyseliny chlorovodíkové vlijeme do asi 400 ml destilované vody a doplníme na objem 500 ml.

*Hydroxid sodný 1 M roztok* - 21,25 g NaOH se rozpustí ve 400 ml destilované vody a doplní na objem 500 ml.

*Dvojchroman draselný p.a.*

*Kyselina chlorovodíková 1 : 5* - 1 díl HCl se vlije do 5 dílů destilované vody a promíchá

### 6.2.5.2 Postup

Do Erlenmayerových baněk se zabroušenou zátkou se v uvedeném pořadí odměří 10 ml základního roztoku formaldehydu, 25 ml standardního roztoku jodu 0,05 mol/ l a 8 ml roztoku hydroxidu sodného 1 mol/l. Baňky se uzavřou zátkami, obsah se promíchá a baňky se uloží ve tmě. Po 10 minutách se zátka rychle opláchně vodou, roztok se okyslí 10 ml 1 mol/l kyseliny chlorovodíkové a titruje se 0,1 mol/l standardním roztokem thiosíranu sodného na škrob do odbarvení.

1 ml 0,05 mol/l jodu odpovídá 1,5 mg formaldehydu. Obsah formaldehydu v mg/l se vypočítá podle vzorce

$$c_{\text{(HCHO)}} [\text{mg/ml}] = [50 \cdot c_{\text{J}_2} \cdot f_{\text{J}_2} - V_{\text{t}} \cdot c_{\text{t}} \cdot f_{\text{t}}] \cdot 1,5$$

$c_{\text{J}_2}$  koncentrace roztoku jodu v mol/l

$f_{\text{J}_2}$  faktor roztoku jodu

$V_{\text{t}}$  spotřeba roztoku thiosíranu v ml

$c_{\text{t}}$  konc. roztoku thiosíranu v mol/l

$f_{\text{t}}$  faktor roztoku thiosíranu

### Použité zdroje:

1. ČSN EN 717-3 49 0163 Desky ze dřeva – Stanovení úniku formaldehydu- Část 3: Únik formaldehydu lahvovou metodou