

Bepaling van formaldehyde in water

INHOUD

1	Toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Apparatuur en materiaal	3
4	Reagentia en standaarden	3
5	Monsterneming en -bewaring	4
6	Monsteropwerking	4
7	(U)HPLC-analyse	5
7.1	<i>Meting</i>	5
7.2	<i>Identificatie en integratie</i>	6
7.3	<i>Kalibratie</i>	6
7.4	<i>Gehalte formaldehyde in het watermonster</i>	6
8	Kwaliteitscontrole	7
9	Veiligheid	7
10	Referenties	7
BIJLAGE 1	Voorbeeld van een chromatogram van formaldehyde-DNPH in afvalwater (1 mg/L)	8

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft een methode voor de derivatisatie, extractie en meting van formaldehyde in oppervlakte-, grond- en afvalwater. De methode is toepasbaar vanaf een concentratie van 20 µg/l.

Opmerking:

- De methode kan uitgebreid worden met andere carbonylverbindingen (zie hiervoor EPA 8315A)
- De methode kan ook ingezet worden voor andere watertypes. Lagere bepalingsgrenzen kunnen bekomen worden in geval van hogere opconcentreringsfactoren en een goede blankobeheersing.

2 PRINCIPE

Een gekend volume water (bv. 25 mL) wordt gebufferd op pH 5 en dinitrofenylhydrazine (DNPH) wordt toegevoegd. De gederivatiseerde verbinding wordt geëxtraheerd met dichloormethaan. De extracten worden geanalyseerd met een vloeistofchromatograaf uitgerust met een UV-detector. De piek geregistreerd bij een golflengte van 360 nm en bij de specifieke retentietijd van het formaldehyde-DNPH, wordt geïntegreerd. De kwantificatie gebeurt met de externe standaardmethode.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- Gebruikelijk laboratoriumglaswerk en -materiaal
- Analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0.1 mg
- Bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0.01 g
- LC-UV systeem bestaande uit:
 - o een vloeistofchromatograaf (HPLC of UHPLC) met injectie-automaat, vloeistofpomp, gethermostatiseerde kolom en ontgassingseenheid
 - o een UV-detector (bv. photodiode array), instelbaar op de golflengte van 350-360 nm
 - o een datastation voor de instelling van de instrumentele settings, de data-acquisitie en de data-analyse
- LC-kolom: een reversed phase kolom, bv. *Waters Acquity UPLC BEH C18, 1.7 µm, 2.1 x 150 mm* voor UPLC-meting of gelijkwaardig

4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

- Acetonitrile (ACN): LC-kwaliteit
- Water: LC-kwaliteit
- Dichloormethaan (DCM): voor residu-analyse
- NaOH, 1N (40 g/L)
- Azijnzuur, 5M (300 g/L)

- Natriumacetaat oplossing, 5M (410 g/ L)
Opm.: Natriumacetaat gaat moeilijk in oplossing. Het poeder langzaam en al roerend toevoegen aan water, dan soniceren bij 60°C
- Acetaatbuffer pH 5,0 (5M)
Voeg aan 40 mL azijnzuur (5M) 60 mL natriumacetaat oplossing (5M) toe; pas indien nodig de pH aan met NaOH of HCl
- Acetaatbuffer, 25-voudige verdunning
Leng 10 mL acetaatbuffer aan tot 250 mL met ultrapuurwater
- Verzadigde NaCl oplossing (359 g/L)
- 2,4-dinitrofenylhydrazine (DNPH) oplossing, 3mg/mL
Los 30 mg DNPH op in 10 ml acetonitrile (ACN)
Opm.: DNPH is explosief (warmte- en schokgevoelig) en wordt daarom aangeboden bevochtigd met een hoeveelheid water (gewoonlijk ca 35%)
- Stockstandaardoplossing van formaldehyde-DNPH (bv. 1 mg/mL in acetonitrile); deze standaard is commercieel beschikbaar
- Kalibratie-oplossingen van formaldehyde-DNPH van 0.05 tot 50 mg/L in acetonitrile/water 1/1
- Stockstandaardoplossing van formaldehyde (bv. 1 g/L in water)

5 MONSTERNEMING EN -BEWARING

Voor de monsterneming en –bewaring wordt verwezen naar WAC/I/A/010

- Aan monsters die actieve chloor bevatten wordt bij de monsterneming 0.5 g/L ammoniumsulfaat of ammoniumchloride toegevoegd; ammonium reageert met chloor tot monochloramine en voorkomt de vorming van additionele carbonylverbindingen
Opm.: de additie van andere chloor reducerende agentia zoals natriumthiosulfaat of ascorbinezuur is niet effectief gebleken.
- De monsterflessen worden volledig gevuld (formaldehyde is vluchtig)
- De monsters worden koel en in het donker bewaard; de houdbaarheid bedraagt 4 dagen.

6 MONSTEROPWERKING

Het watermonster wordt gehomogeniseerd door opschudden en hiervan wordt een representatief deelmonster genomen van bv. 25 mL. Indien nodig wordt het watermonster gefiltreerd over een glasvezelfilter of gecentrifugeerd voorafgaand aan de derivatisatie.

- Voeg aan 25mL watermonster 1 mL acetaatbuffer (pH 5) toe
- Voeg hieraan 1,5 mL DNPH reagens toe
- Schud het mengsel gedurende een uur bij 40°C
- Extraheer het mengsel 3 maal met 5 ml dichloormethaan
- Droog de gecombineerde dichloormethaanextracten met Na₂SO₄
- Centrifugeer
- Neem de bovenstaande vloeistof en damp in met stikstof tot 2.5 ml met solventwissel naar acetonitrile
- Voeg 2.5 mL ultrapuur water toe

De houdbaarheid van preparaten, bij bewaring in de koelkast, bedraagt 3 dagen.

Interferenties

Formaldehyde is een veelvuldig gebruikt reagens en is aanwezig in de laboratoriumlucht, solventen, reagentia (incl. water), glaswerk en ander laboratoriummateriaal; andere verbindingen aanwezig in reagentia, solventen en materialen kunnen de chromatografie verstoren. Glaswerk dient gereinigd te worden met warm water en detergent en vervolgens met acetonitrile (methanol en aceton kunnen formaldehyde bevatten en dienen vermeden te worden) of door verwarmen in een oven.

7 (U)HPLC-ANALYSE**7.1 METING**

Typische toestelinstellingen voor de bepaling van formaldehyde-DNPH zijn hieronder gegeven (UPLC-meting):

Injectie volume : 10 µL
 Kolom : Acquity UPLC BEH C18, 2.1 x 50 mm, 1.7 µm
 Kolomtemperatuur: 40°C
 Loopvloeistof : A = WATER, B = ACN
 Elutie (isocratisch):

Tijd	A	B	Debiet
min	%	%	ml / min
0,00	70	30	0,40
5,00	70	30	0,40

Detectie: UV, 360 nm

Een voorbeeld van een chromatogram van een effluent opgenomen met de bovenstaande condities is gegeven in bijlage A.

Opm.:

- Afhankelijk van het gebruikte toestel kan het absorptiemaximum bij iets lagere of hogere golflengte gelegen zijn
- Voor vuile afvalwaters is een gradiëntanalyse aangewezen; (bv. A = water met 10% THF, B = acetonitrile; gradiënt 70% A → 100% B)
- Indien men tegelijk andere aldehydes wenst te bepalen is een gradiëntanalyse noodzakelijk.
- De bepaling van formaldehyde-DNPH met LC-UV op de specifieke golflengte van de verbinding is selectief. Desalniettemin is verstoring van het signaal mogelijk door coëluerende verbindingen die licht absorberen in hetzelfde golflengtegebied. In geval van niet-gekende afvalwaters of bij twijfel dient overgegaan te worden op een LC-MS –analyse, met verificatie van de geregistreerde massa's. Formaldehyde-DNPH wordt in negatieve electrospray modus gedetecteerd bij m/z 209 (LC-MS) ofwel bij de MRM transitities 209>163 en 209>133 (LC-MS/MS).

7.2 IDENTIFICATIE EN INTEGRATIE

Formaldehyde wordt geïdentificeerd op basis van de criteria voor retentietijden zoals vermeld in WAC/VI/A/003.

De geïdentificeerde piek wordt geïntegreerd met de software van het apparaat en manueel geverifieerd.

7.3 KALIBRATIE

Voor de kalibratie wordt verwezen naar WAC/VI/A/003. De kalibratie omvat de injectie van minstens 4 standaardoplossingen van formaldehyde-DNPH of alternatief maakt men gebruik van formaldehydestandaarden die de volledige procedure doorlopen. De kalibratievergelijking heeft een lineair verloop:

$$A = aC + b$$

met

A	=	de gemeten piekoppervlakte voor formaldehyde-DNPH in de resp. standaardoplossing
C	=	de concentratie van formaldehyde-DNPH in de resp. standaardoplossing in mg/L
a, b	=	de coëfficiënten van de kalibratievergelijking voor formaldehyde-DNPH

7.4 GEHALTE FORMALDEHYDE IN HET WATERMONSTER

De concentratie in het monster wordt berekend als volgt:

$$C = \left(\frac{A - b}{a} \right) \times \frac{V_e}{V} \times f$$

met

C	=	de concentratie van formaldehyde in het monster in mg/L
A	=	de gemeten piekoppervlakte voor formaldehyde-DNPH in het monsterextract
V_e	=	het volume van het eindextract in mL
V	=	het ingenomen volume van het monster in mL
a en b	=	de coëfficiënten van de kalibratievergelijking
f	=	de omrekeningsfactor van formaldehyde-DNPH naar formaldehyde (f = 0.14)

Opmerkingen:

- Het eindextract bedraagt typisch 5 ml, het monstervolume 25 ml
- Bij overschrijding van de bovenste grens van het werkgebied dient het extract verdund te worden met acetonitrile/water 1/1 en opnieuw gemeten.
- Voor monsters die mogelijk hoge concentraties bevatten van formaldehyde en andere carbonylverbindingen, die ook reageren met DNPH, dient nagegaan te worden of de omzetting van formaldehyde naar formaldehyde-DNPH volledig is (m.a.w. of de overmaat DNPH niet opgebruikt is). De DNPH piek dient nog zichtbaar te zijn in het chromatogram. In geval van twijfel

dient formaldehyde geaddeerd te worden aan het monster en de terugvinding bepaald te worden.

8 KWALITEITSCONTROLE

Voor de uitvoering van de kwaliteitscontroles wordt verwezen naar WAC/VI/A/003.

De volgende kwaliteitsparameters zijn van toepassing:

- Controle van de toestelgevoeligheid
- Controle van de responslineariteit en bepaling van het werkgebied
- Controle van de juistheid van de kalibratie-oplossingen (onafhankelijke controlestandaard)
- Bepaling van de blancobijdrage (procedureblanco)
- Bepaling van de terugvinding (controlemonster en/of matrixadditie)
- Bepaling van de afwijking bij duplobepaling

9 VEILIGHEID

De scheikundige producten die bij deze analysemethode gebruikt worden, zijn ondergebracht bij de potentieel giftige en kankerverwekkende stoffen. Dit maakt het noodzakelijk de voorziene maatregelen in het laboratorium toe te passen om blootstelling aan of contact met deze producten tot een minimum te herleiden.

10 REFERENTIES

US EPA method 8315A (1996) – Determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC)

BIJLAGE 1 VOORBEELD VAN EEN CHROMATOGRAM VAN FORMALDEHYDE-DNPH IN AFVALWATER (1 mg/L)

Formaldehyde 160905a20 Smooth(Mn,1x2)
Formaldehyde 160905a20 Staal 1 - 1microg/ml

Diode Array,
360
2.002e+005

