

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ФОРМАЛЬДЕГИДА

*В.Ф. Третьяков, зав.кафедрой, *Р.М. Талышинский, ведущий научный сотрудник, *А.М. Илолов, аспирант, **И.А. Голубева, профессор,*

***Н.И. Ковалева, аспирант, Н.А. Французова, ассистент,*

**М.С. Якимова, аспирант*

*кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

***Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина*

e-mail: tretjakov@ips.ac.ru

Обообщены литературные данные по методам анализа формальдегида. Рассмотрены хроматографические, колориметрический, титрометрический, полярографический, биохимический и спектральные методы. Предложено комплексное аналитическое решение материального баланса реакции сопряженного дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии перекиси водорода.

Ключевые слова: формальдегид, анализ, хроматографический, колориметрический, титрометрический, полярографический, биохимический и спектральный

Введение

Формальдегид – один из основных крупнотоннажных продуктов нефтехимической промышленности и, одновременно, одно из наиболее опасных загрязняющих окружающую среду веществ. Основным промышленным методом синтеза формальдегида является каталитическое окислительное дегидрирование метанола. В настоящее время ведутся интенсивные поиски возможности альтернативного неокислительного дегидрирования метанола или его сопряженного дегидрирования с применением химической индукции.

В последние годы 50-60% формальдегида расходуется на производство смол, клеящих веществ, применяемых для изготовления фанеры, а 40% – в качестве полупродукта химического синтеза. Из формальдегида получают мономеры, полимеры, различные полупродукты и готовые вещества. Области применения формальдегида постоянно расширяются.

Формальдегид реагирует со многими органическими веществами, за исключением насыщенных углеводородов и эфиров. Обладая простым строением и химическим составом молекулы, формальдегид отличается большим многообразием встречающихся на практике модификаций, имеющих одну и ту же брутто-формулу $(\text{CH}_2\text{O})_n$ и различающихся только значением n [1].

Чистый формальдегид, подобно другим летучим органическим веществам, может находиться в одном из трех состояний – твердом, жидком или газообразном – и присутствовать в

виде целого ряда модификаций, различающихся по физико-химическим свойствам. Например, твердому состоянию могут соответствовать и разнообразные модификации полимерного продукта – полиформальдегида, и циклические олигомеры (триоксан, тетраоксан) и мономерный формальдегид. При различных температурах все эти модификации могут находиться и в жидком состоянии. В парах формальдегид присутствует в основном в виде циклических олигомеров и мономера [1–4]. Большое число существующих модификаций формальдегида часто затрудняет понимание его поведения в химических и физических превращениях. Растворы формальдегида в воде и спиртах обладают специфическими свойствами.

Альдегиды, особенно формальдегид, являются токсическими соединениями, содержание которых в воздухе, почве, воде находится под постоянным наблюдением экологов. Так, например, ПДК формальдегида для водоемов хозяйственного назначения составляет 0.01 мг/л [5]. Санитарно-химический контроль состояния воздуха, воды, почвы и т.д. относится к сложным разделам аналитической химии, так как определяемые концентрации находятся на уровне 10^{-4} – $10^{-6}\%$, а зачастую и ниже. Кроме того анализируемые системы относятся, как правило, к сложным по составу многокомпонентным системам. Поэтому важно выбрать такие методы анализа, которые могли бы обеспечить определение концентрации формальдегида с необходимой точностью. Немаловажное

значение имеют простота методики, возможность ее использования в лабораториях на доступном оборудовании.

Данный обзор посвящен рассмотрению аналитических методов, позволяющих количественно определить содержание формальдегида в реакционных смесях, в атмосферном воздухе, воде и почве в присутствии других компонентов.

Классификация методов определения концентрации формальдегида весьма условна. Так в хроматографических методиках, помимо традиционных анализаторов, зачастую используются колориметрические, ИК- и масс-спектрометрические детекторы. Для контроля окраски раствора в титрометрических методах применяются колориметрические детекторы, а биохимические методы в большинстве используют электрохимические ячейки.

Газо-жидкостная хроматография

Для определения формальдегида методом ГЖХ применяются хроматографические колонки, заполненные разными сорбентами [6–11]. В качестве неподвижной фазы могут

использоваться пористые полимеры (Porapak N, T, Q) [6–11], Chromosorb [12], а также молекулярные сита (Tenax TA) [8]. По легкости приготовления и воспроизводимости пористые полимеры не превосходят молекулярные сита. Однако углеродные молекулярные сита более доступны, и их применение возможно без дополнительной модификации. Недостатком молекулярных сит является то, что они могут адсорбировать атмосферные газы и поэтому должны быть специально защищены от примесей [13–16]. Иногда определению формальдегида мешают примеси оксигенатов, в этом случае, как правило, используют другие методы. В настоящее время для разделения смесей, содержащих формальдегид, используются капиллярные колонки [17] и системы на их основе [18].

Формальдегид, метанол, вода часто анализируются вместе. В зависимости от выбранной фазы порядок выхода компонентов этой смеси может быть различным. Таблица 1 иллюстрирует возможный порядок, в котором эти соединения могут элюироваться из хроматографических колонок [19–21].

Таблица 1. Порядок выхода компонентов смеси формальдегид–метанол–вода в зависимости от газохроматографической системы (детектор по теплопроводности) [19–21].

Фаза	Порядок выхода	Температура колонки, °С
Молекулярные сита	В-Ф-М	160
Chromosorb 105, Chromosorb 108, Porapak N	Ф-В-М	160
Porapak N, 100/200	Ф-В-М	100
Porapak T, Q 80/100	Ф-В-М	120
20% пентаэритриол тетраацетат на полихроме-1	Ф-М-В	94

Примечание: Ф-М-В – формальдегид–метанол–вода

Если основной компонент в смеси формальдегид, то фазу следует выбирать таким образом, чтобы CH_2O выходил последним, хорошо разделяющимся пиком. Это особенно важно, когда метанол и воду определяют количественно. Если другие компоненты смеси не важны или формальдегид не основной (второстепенный) компонент, то следует выбирать фазу, из которой CH_2O элюируется первым.

В газо-жидкостной хроматографии могут использоваться разные детекторы. Так, например, формальдегид определяют с использованием детектора по теплопроводности [22], несмотря на более применимый для этого пламенно-ионизационный детектор (ПИД). Однако, пламенно-ионизационный детектор не чувствителен к формальдегиду:

его применение приводит к получению заниженных результатов. Следует отметить, что ПИД более применим и эффективен для определения формальдегида, и его чувствительность к формальдегиду примерно в 10 раз выше, чем у катарометра. На колонке, заполненной фазой Porapak T, длиной 244 см, на пламенно-ионизационном детекторе предел определения составляет 4 мг формальдегида на 1 мл раствора. При более низкой концентрации хроматографические пики плохо разрешимы. При использовании такой же колонки на катарометре предел обнаружения составляет 6 мг на 1 мл раствора. Так как чувствительность пламенно-ионизационного детектора к формальдегиду относительно невелика, формальдегид перед анализом

можно переводить в ацетали, используя для этого реакцию со спиртами в кислой среде. Используя этанол в качестве реагента и растворителя для лекарственных препаратов, а в качестве катализатора муравьиную кислоту, формальдегид и *пара*-толуолсульфоновую кислоту, авторы [20] показали, что пределы определения на газовом хроматографе (колонок Phenomenex ZB-WAX, ПИД) соответствующих продуктов реакции составляют от 0.5 до 10000 ppm в пересчете на формальдегид. В настоящее время большое распространение получила обработка исследуемой смеси карбонильных соединений 2,4-динитрофенилгидразином. Образующиеся при этом соответствующие гидразоны можно легко разделить с помощью газовой хроматографии, а затем определить содержание формальдегида и других карбонильных соединений [23–25]. Также можно разделять продукты взаимодействия формальдегида с NaHSO_3 и цистамином, *о*-2,3,4,5,6-пентафторбензилгидроксиламином, гексаметилентетрамином, 3,5-бис(трифторметил)-фенилгидразином или пентафторфенилгидразином [1, 26].

При косвенном определении формальдегида чаще всего используются капиллярные колонки, а в качестве детекторов применяются масс-спектрометры, ПИД и фотоионизационные детекторы. Детектор электронного захвата обладает высокой чувствительностью, однако зависимость сигнала от концентрации не линейна. Диапазон температур при анализе смеси, содержащей формальдегид как основной продукт, колеблется от 110 до 140 °C. Детектор электронного захвата может применяться и в случае косвенных методов определения формальдегида. Недавно появившиеся детекторы импульсного разряда также применялись для анализа концентрации формальдегида в воздухе, причем предел определения формальдегида составил $4.2 \cdot 10^{-5}$ ppm [1].

Высокоэффективная жидкостная хроматография

Современная высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – один из наиболее информативных методов анализа и разделения сложных смесей. Основными достоинствами ВЭЖХ являются «мягкость» условий проведения анализа (почти все разделения можно проводить при температурах, близких к комнатной, при отсутствии контакта с воздухом); возможность препаративно выделить из сложной смеси в «мягких» условиях чистые вещества, которые

можно далее исследовать другими физико-химическими методами; чувствительность, в ряде случаев превосходящая чувствительность ГЖХ; использование высоко-селективных детекторов, позволяющих определять микроколичества веществ в сложных смесях. Все это делает ВЭЖХ, зачастую, единственным методом исследования.

Если формальдегид и сопутствующие ему химические вещества могут проходить через колонку для жидкостной хроматографии, то можно количественно определять все компоненты в одном анализе. Формальдегид может быть определен с помощью ультрафиолетового света или с помощью дифференциального рефрактометра.

Хорошие результаты по разделению смеси вода – метанол – формальдегид были получены на хроматографе Water ALS/GPC с двумя различными колонками [27]. Все три соединения являются полярными, поэтому для их разделения необходимо использовать полярную колонку и относительно неполярную неподвижную фазу, чтобы времени удерживания полярных компонентов хватило для их разделения. Главным преимуществом использования неполярного органического растворителя является то, что в таких растворителях формальдегид частично превращается в метиленгликоль. Тем не менее, разделяемая смесь должна полностью смешиваться с используемым растворителем.

При использовании в качестве подвижной фазы бинарной смеси 15% этанола в гексане, обеспечивающей полный переход воды в органическую фазу из разделяемой смеси, на колонке $\mu\text{CN-Bondapak}$ удалось добиться хорошего разделения всех трех компонентов [28]. Однако на дифференциальном рефрактометре сигнал от метанола оказался в отрицательной области, что не позволило достаточно точно определить диапазон перекрывания пиков. В данном случае необходим правильный подбор растворителя с индексом рефракции выше или ниже, чем у формальдегида и метанола, для того чтобы избежать перехода сигнала из положительной в отрицательную область. Использование более сложных систем неполярных растворителей обычно приводит к перекрыванию пиков исследуемых компонентов и фронта растворителя [29]. Неполярные колонки не отделяют формальдегид от полярной подвижной фазы, поэтому такие системы невозможно использовать для решения данной задачи.

Для определения формальдегида и других

карбонильных соединений широко используется разделение динитрофенилгидразонов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [30]. Формальдегид реагирует с 2,4-динитрофенилгидразином, образующиеся при этом производные динитрофенилгидразона определяют с помощью ультрафиолетового света [27–30]. Для улавливания формальдегида из воздушной среды применяются картриджи, в которых 2,4-динитрофенилгидразин нанесен на поверхность силикагеля [31–33].

При наличии в исследуемой смеси других веществ, способных реагировать с 2,4-динитрофенилгидразином, таких как озон или диоксид азота, можно использовать другие реагенты. Так, для определения концентрации формальдегида в воздухе авторы [27] предложили сначала поглощать формальдегид при помощи подкисленного раствора N-метил-4-гидразино-7-нитробензофуразана с образованием соответствующего гидразона, а затем определять содержание продукта при помощи ВЭЖХ. В этом случае наличие в смеси других окислителей приводит к образованию N-метил-4-амино-7-нитробензофуразана, который не мешает детектированию формальдегида.

В качестве реагентов также используются этил-3-оксипутират, который в присутствии аммиака реагирует с формальдегидом, образуя диэтил 2,6-диметил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат [25], допамин [26], триазин-гидразинового соединения и 1,2-бензо-3,4-дигидрокарбазол-9-этоксикарбонилгидразин [28].

На практике производные формальдегида, которые возможно проанализировать методом жидкостной хроматографии, могут служить основой для данного метода анализа. Высокоэффективная жидкостная хроматография обеспечивает достаточную селективность по сравнению с газовой хроматографией и фотоколориметрией.

Колориметрия

Существуют различные спектрофотометрические методы определения формальдегида [34–39]. Колориметрический метод хорошо подходит для количественного определения формальдегида, так как он высокочувствителен к формальдегиду, прост технически и не требует дорогого оборудования.

Одним из количественных методов определения формальдегида является метод Дениже, в соответствии с которым фуксин-бисульфитный реактив Шиффа, предложенный в качестве универсального реактива на

альдегиды, в присутствии сильных кислот дает с формальдегидом характерную окраску. Этим методом определяют малые количества формальдегида [1]. Метод можно использовать и в непрерывном режиме для определения концентрации формальдегида в продуктах парфюмерии и фармацевтики.

Другим, наиболее широко используемым, особенно за рубежом, является вариант колориметрического метода, основанный на применении хромотроповой кислоты [26]. При взаимодействии аддукта бисульфита формальдегида с хромотроповой кислотой (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоновая кислота) в присутствии концентрированной серной кислоты образуется продукт, интенсивность окраски которого измеряется при 570–580 нм. Выделяющаяся теплота разбавления является достаточной для достижения максимума окраски, соответствующего концентрации от 0.05 до 2.0 мг/мл. Чувствительность метода может быть увеличена в десять раз, если пары формальдегида собраны в раствор хромотроповой кислоты в присутствии серной кислоты. Концентрированная серная кислота в данном методе может быть заменена на смесь HCl и H₂O₂ без значительной потери чувствительности метода. Хромотропно-кислотная аналитическая система также пригодна для анализа формальдегида в воздухе, и поэтому используется многими лабораториями. Эта система может быть неэффективной, если в ней, наряду с формальдегидом, присутствуют другие соединения: фенол, этанол, высокомолекулярные спирты, олефины, ароматические углеводороды, циклогексанон, акролеин, наличие которых приводит к снижению интенсивности пика СН₂O [40–42]. Интересной разновидностью является метод, в котором концентрация формальдегида в газе определяется при помощи падающих капель хромотроповой кислоты, непрерывно анализирующих колориметрическим сенсором. По сравнению с фуксинбисульфитным методом, хромотропный метод характеризуется иным набором веществ, которые мешают проведению анализа, поэтому выбор между этими двумя методами должен проводиться, исходя из состава анализируемой смеси [43–47].

Колориметрический тест на формальдегид, основанный на взаимодействии формальдегида с ацетилацетоном в присутствии солей аммония с образованием окрашенных производных 3,5-диацетил-1,4-дигидро-2,6-пиридина, максимум поглощения которого приходится на 412 нм, получил название

реакции Ганча (Hantzsch). Чувствительность этого метода составляет 1/3 от метода с применением хромотроповой кислоты. Интервал определения – от 0.005 до 0.4 мг формальдегида на 1 мл раствора [26], однако более распространена флюориметрическая модификация этого метода [28]. Недавно была показана возможность создания портативных анализаторов концентрации формальдегида в воздухе на основе реакции Ганча [17].

Методика спектрофотометрического определения формальдегида, основанная на восстановлении им бесцветного серебряно-желатинового комплекса с образованием желтого золя серебра в щелочной среде, обеспечивает эффективный молярный коэффициент экстинкции $\epsilon_{400} = 2.6 \cdot 10^4$, в отличие от $\epsilon_{535} = 1.65 \cdot 10^4$ продукта реакции формальдегида с 4-амино-5-гидразино-1,2,4-триазол-3-тиолом после окисления кислородом воздуха [30].

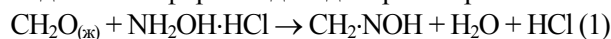
Разновидностью фотометрического метода определения формальдегида является кинетический метод, в котором катализатором реакции окисления *пара*-фенилендиамина (ПФДА) пероксидом водорода является формальдегид, а продукт реакции – окрашенное соединение. В работе [31] было исследовано влияние формальдегида, наряду с другими альдегидами, на эту реакцию. Скорость реакции характеризовали значением оптической плотности растворов через 15 минут после ее начала. В оптимальных условиях определения предел обнаружения формальдегида составил 0.05 мкг/мл. При комнатной температуре формальдегид является очень активным катализатором реакции взаимодействия барбитуровой и диазотированной сульфаниловой кислот, которые медленно вступают в реакцию в кислой среде (рН 1) с образованием красителя желтого цвета. Действие формальдегида прямо пропорционально содержанию вещества в растворе. Данный метод применяется для определения формальдегида в воздухе. На точность анализа не влияют другие альдегиды в количествах, превышающих содержание формальдегида в 10 и более раз, а также оксиды азота, ацетон, спирты, кислоты. Чувствительность определения формальдегида составляет 0.02 мкг, что в 25 раз выше, чем у хромотропового метода, время определения 20–25 мин [1]. Другой реакцией, катализируемой малыми количествами формальдегида, является окисление красителя сульфон-азо III (4,5-дигидрокси-3,6-бис[(2-сульфофенил)азо]-2,7-нафталинсульфоновой кислоты) брома-

тами в кислой среде, при этом предел детектирования формальдегида колориметрическим методом (566 нм) составляет 0.005–2.8 мкг/мл [4].

Титриметрия и гравиметрия

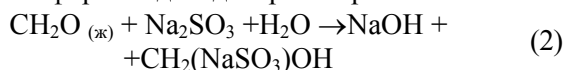
Сравнивая определение формальдегида методом газо-жидкостной хроматографии с классическим методом титрования, авторами [26] был сделан вывод о том, что титриметрический метод наиболее применим для разбавленных растворов формальдегида (содержание формальдегида менее 1%).

Уокер [1] подробно описал основные титриметрические методы для анализа формальдегида в присутствии других компонентов смеси. Для определения содержания формальдегида в качестве титранта может быть использован гидрохлорид гидроксилamina. В результате реакции с формальдегидом выделяется один моль соляной кислоты на один моль формальдегида в растворе:



Выделившаяся соляная кислота титруется стандартным раствором NaOH (метод обратного титрования), таким образом, моль добавленной щелочи эквивалентен молю формальдегида в растворе. В качестве альтернативы титрованию предлагается использовать калибровочную кривую для определения изменений рН в зависимости от количества формальдегида, добавленного к стандартному раствору гидрохлорида гидроксилamina.

Другой разновидностью титриметрического метода, особенно используемой за рубежом, является применение в качестве титранта сульфита натрия. Как и в случае применения гидрохлорида гидроксилamina, в данном методе моль NaOH приходится на моль формальдегида в растворе.



Выделившийся NaOH титруется стандартным кислотным раствором, с окрашенным индикатором или рН-метром. Этот метод обычно используется для определения концентраций формальдегида в исходных растворах, а также подходит для количественного определения формальдегида в формальдегидных смолах при температуре 0°C.

В воздухе формальдегид может быть обнаружен при использовании водного раствора бисульфита натрия (NaHSO_3), кислого водного раствора 2,4-динитрофенилгидразина. В водном растворе бисульфита натрия формальдегид остается стабильным в течение 1–4 недель [1].

Электрохимическое титрование с применением соединенных массивов микроэлектродов, полученных методом литографии, также применялось для определения содержания формальдегида. Прямое титрование формальдегида в данном методе возможно при помощи гидроксилamina или гипобромита, получающегося прямо в ячейке прибора.

Для анализа формальдегида в системах с высокоактивными фенолами предпочтительнее использовать титрометрический метод с гидрохлоридом гидроксилamina в кислой среде при температуре окружающей среды, для того чтобы замедлить метилирование. При высоких значениях pH (щелочная среда) применяется метод с сульфитом натрия. Титрометрические методы отличаются малой трудоемкостью, простотой аппаратного оформления и довольно высокой точностью.

Содержание формальдегида можно определить гравиметрически по реакции с диметилциклогександиолом [26, 35]. Методом прямой гравиметрии устанавливают массу определяемого компонента или продукта его химического превращения, при обратной – изменение массы вещества в результате химической реакции или физического процесса с участием определяемого компонента. В первом случае определяемый компонент обычно выделяют из раствора в виде элемента или в виде трудно-растворимого соединения, которые превращают в весовую форму – устойчивое соединение определенного состава, массу которого измеряют. С диметилциклогександиолом формальдегид реагирует с образованием димерного производного двух диметилциклогександиолов, соединенных метиленовой группой. В холодном водном растворе димерное производное выпадает в виде кристаллического осадка, который можно взвесить. Однако при низких концентрациях формальдегида взвешивание осадка затруднительно, поэтому гравиметрический метод стараются заменить титрометрическим.

Полярография

Многие органические вещества могут быть количественно охарактеризованы с помощью полярографии, основанной на определении зависимости между силой тока в цепи электролитической ячейки и напряжением поляризации при электролизе раствора или расплава изучаемого вещества.

На основании изучения кривых сила тока–напряжение, полученных при использовании капельного ртутного электрода в качестве

индикаторного микроэлектрода, можно определить формальдегид в небольших концентрациях с высокой степенью точности. Данные по кинетике реакций формальдегида протекающих на ртутном электроде в различных средах обобщены в работах [13, 15, 16].

Согласно этим работам, наилучшие результаты можно получить при смешении 3 мл испытуемого раствора, содержащего формальдегид, с 1 мл раствора, концентрация которого равна 0.4 н. по KCl и 0.2 н. по KOH. Через раствор в течение 15 мин пропускают азот, после чего снимают полярограмму в интервале от –1.4 до –1.8 В. Полувольтная ступени, соответствующей формальдегиду, наблюдается при –1.63 В. Во время эксперимента необходимо поддерживать температуру раствора постоянной с точностью до 0.1 °C, так как известно, что изменение температуры даже на 1 °C приводит к искажению результатов. Данный метод позволяет определять до 0.15 мг/л формальдегида. Для определения более низких концентраций (до 5 мкг/л) можно использовать гидразиновый метод, в котором потенциометрически определяется концентрация не формальдегида, а продукта его реакции с гидразином – гидразона [34]. В настоящий момент по сходной методике можно определять и более низкие концентрации формальдегида – до 150 нг/л. Также полярографически можно определять традиционное производное формальдегида – 2,4-динитрофенилгидразон [13, 15] или производное с реактивом Жирара.

Присутствие в смеси уксусного альдегида и высших альдегидов алифатического ряда не мешает определению формальдегида. Это обусловлено тем, что данные соединения восстанавливаются при более высоком значении потенциала, чем формальдегид. На определение формальдегида не влияют также метиловый и этиловый спирты, ацетон и бензальдегид.

Полярографический метод находит широкое применение для анализа формальдегида в растворах, не содержащих веществ, для которых потенциалы полувольтны лежат в областях от –1.4 до –1.8 В. Данный метод применяется также и для определения производных формальдегида. Селективность метода может быть увеличена за счет добавления комплексного агента.

Масс-спектрометрия и ЯМР

Масс-спектрометрия – метод исследо-

вания и анализа веществ, основанный на ионизации атомов и молекул, входящих в состав пробы, и регистрации спектра масс образовавшихся ионов [36]. Проба подвергается ионизации в источнике ионов. Пучок образовавшихся ионов разделяют в масс-анализаторе под действием постоянного магнитного или переменного электромагнитного поля. Этим методом чаще всего определяют элементный состав сложных веществ – полимеров и низкомолекулярных органических соединений.

В работе [37] описано применение метода масс-спектрометрии в процессе окисления метанола в формальдегид. Состав газовой фазы в процессе превращения контролировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра. За скоростью реакции селективного окисления метанола в формальдегид следили по изменению интенсивности масс-спектрометрического сигнала с m/z 30. Одновременно записывались и другие сигналы (m/z): H_2 (2), H_2O (18), CO (28), CH_3OH (31), O_2 (32), CO_2 (44). Идентификация продуктов основывалась на масс-спектрах и времени выхода продуктов по стандартным количествам.

С помощью ЯМР-спектроскопии можно определить содержание различных полимерных форм формальдегида в достаточно концентрированных растворах. В частности, с использованием этого метода были проведены исследования кинетики полимеризации формальдегида в водном растворе, и воднометанольных смесях [38].

Инфракрасная спектроскопия

Метод инфракрасной спектроскопии широко применяется для качественного и количественного анализа веществ во всех агрегатных состояниях. Качественный анализ возможен благодаря высокой индивидуальности ИК-спектров и существованию характеристических колебаний. Мерой концентрации вещества служит интенсивность линий ИК-спектра [38].

В работе [39] описано определение формальдегида методом ИК-спектроскопии. Для проведения анализа реактор соединяли с камерой объемом 1 м^3 . Газообразные продукты фотодеградации диффундировали из реактора в камеру, где затем они могли быть проанализированы благодаря наличию мультиотражающей ИК-системы (прибор марки Bomem OA8-ME; оптический путь 12-620 м, интервал $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, разрешающая способность $64\text{--}0.013\text{ см}^{-1}$). Перед проведением эксперимента в камере создавали

вакуум. В это же время стенки камеры нагревали до 310 К для того, чтобы десорбция адсорбированных молекул протекала легче. Облучение проводили в атмосфере гелия. Идентификацию и определение концентрации продуктов смеси проводили на основе калибровок, полученных в тех же условиях. После облучения полиоксиметилена был получен спектр газовой фазы, соответствующий длине волны 96 или 288 нм с разрешением 0.5 см^{-1} . В ИК-спектре, полученном после облучения молекулы полиоксиметилена при 122 нм , присутствуют полосы поглощения формальдегида, CO , CO_2 и др. Облучение полиоксиметилена при 193 нм приводит к образованию незначительных количеств CH_2O . Непрерывное определение сверхмалых концентраций (до 0.002 ppm) формальдегида в воздухе возможно с применением многоходовых резонансных кювет с усилением поглощения. В таких кюветах оптический путь может составлять несколько километров.

Ультрафиолетовая спектроскопия

Группа методов электронной УФ-спектроскопии охватывает оптические спектры не только в ультрафиолетовой (УФ), но и в видимой и самой ближней ИК-областях, связанные с переходами между различными электронными состояниями атомов и молекул. Излучение, возникающее при переходах возбужденных атомов в основное электронное состояние, дает линейчатый спектр, используемый для качественного и количественного анализа.

Хотя по сравнению с некоторыми другими спектрами, например, ИК, КР или ЯМР, электронные спектры поглощения менее специфичны, УФ-спектроскопия в сочетании с этими методами, а также с масс-спектрометрией, продолжает использоваться для идентификации и определения структуры химических соединений [29].

Молекула формальдегида в основном состоянии имеет плоское строение, и двенадцать валентных электронов распределяются по следующим шести орбитам [40]:

- а) симметричная и антисимметричная связывающие σ -орбиты группы $C-H$;
- б) связывающая σ -орбита группы $C=O$;
- в) связывающая π -орбита группы $C=O$;
- г) разрыхляющие орбиты неподеленных пар атомов кислорода.

Наиболее длинноволновая полоса поглощения, наблюдающаяся в спектре формальдегида при $\lambda_{\text{макс}} 295\text{ нм}$ ($\epsilon_{\text{макс}} 10$),

принадлежит переходу с несвязывающей р-орбиты на разрыхляющую π^* -орбиту, так называемый $n \rightarrow \pi^*$ -переход. Интенсивность соответствующей полосы мала вследствие того, что переход запрещен локальной симметрией.

В более коротковолновой области формальдегид имеет еще две интенсивные полосы поглощения, находящиеся в вакуумном ультрафиолете: первая при 185 нм, вторая при 155 нм, которые относятся к разрешенным переходам $n_p \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$, соответственно.

Так, например, известно, что люминесценция продукта, полученного при взаимодействии формальдегида с галловой кислотой в присутствии водно-щелочной перекиси водорода, наблюдается в интервале 560-860 нм.

Биохимические методы

Биохимические методы определения формальдегида основаны на применении ферментов, выделяемых из бактерий [32]. Определение формальдегида ведется в присутствии кофактора – окисленной формы никотинамидадениндинуклеотида НАД⁺. При этом НАД⁺ переходит в восстановленную форму – НАДН. Концентрацию НАДН можно измерять при помощи флуориметра, при этом предел обнаружения составляет $0.2 \cdot 10^{-3}$ ppm.

Высокая селективность к формальдегиду делает данную реакцию весьма привлекательной для создания на ее основе портативных детекторов и биосенсоров, позволяющих определять концентрацию формальдегида в воздухе. Для реокисления НАДН чаще всего используют хиноны, в частности 1,2-нафтохинон-4-сульфоновую кислоту, которая может затем окисляться на аноде электрохимической ячейки.

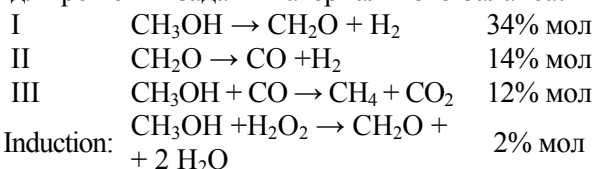
Биохимические методы определения формальдегида, несмотря на высокую чувствительность и селективность, пока еще не нашли широкого применения, так как время жизни ферментов относительно невелико, а стоимость их выделения из соответствующих культур достаточно высока.

Анализ продуктов реакции дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии перекиси водорода

В реальных процессах при исследовании реакций получения формальдегида имеет место проскок его, в силу летучести, в газовую фазу. В этой связи необходимо создать комплексную методику с учетом материального баланса продукта в жидкой и

газовой фазе. Ниже нами, на примере реакции сопряженного дегидрирования метанола в формальдегид, продемонстрирован подобного рода подход к разработке комплексного определения концентрации формальдегида в реакционной зоне.

В ходе процесса дегидрирования метанола в присутствии гидроперекиси протекает ряд реакций с образованием формальдегида и побочных продуктов. Поэтому важным моментом является выбор ключевых веществ для решения задачи материального баланса:



Матрица стехиометрических коэффициентов итоговых уравнений запишется следующим образом (табл. 2). Связь мольных количеств веществ – участников реакции с превращениями их в указанных маршрутах запишется как:

$$\begin{aligned}(\text{CH}_3\text{OH}) &= -\text{I} - \text{III} - \text{In} \\(\text{CH}_2\text{O}) &= \text{I} - \text{II} + \text{In} \\(\text{CH}_4) &= (\text{CO}_2) = \text{III} \\(\text{CO}) &= \text{II} - \text{III} \\(\text{H}_2\text{O}) &= 2\text{In} \\(\text{H}_2) &= \text{I} + \text{II} \\(\text{H}_2\text{O}_2) &= -\text{In}\end{aligned}$$

Таблица 2. Матрица стехиометрических коэффициентов базиса итоговых уравнений для решения материального баланса.

Вещества	Маршруты			
	I	II	III	In
CH_3OH	-1	0	-1	-1
CH_2O	1	-1	0	1
CH_4	0	0	1	0
CO_2	0	0	1	0
CO	0	1	-1	0
H_2O	0	0	0	2
H_2	1	1	0	0
H_2O_2	0	0	0	-1

В соответствии с правилом стехиометрических фаз Гиббса число ключевых веществ, достаточных для решения аналитической задачи, равно $7 - 3 = 4$. Несмотря на то, что общее число участников реакции равно 8, но метан и CO_2 получаются в эквивалентных количествах в соответствии с написанной схемой превращений, основанной на анализе мольного соотношения этих продуктов в опытах. Поэтому достаточно знать количества всего 4-х веществ в реакционной системе, чтобы определить концентрации остальных по

стехиометрическим соотношениям. Сумму концентраций метана и диоксида углерода можно рассматривать как количество группового компонента. Тогда по выходу водорода определяется конверсия метанола, и количество метанола становится наблюдаемым. К определению количества формальдегида можно подойти двумя путями, один из которых заключается в прямом аналитическом определении его в жидкой фазе и газе с последующим суммированием общего количества. С другой стороны, его можно определить по количеству воды, СО и СО₂. Таким образом, через концентрации водорода, воды, СО и СО₂ решается весь материальный баланс. Если значения, полученные автономными путями, различаются, то объективную причину расхождения следует искать в различии структуры формальдегида. Этот продукт может получаться как в виде мономера, так и в виде димера. Ниже приводится пример расчета показателей процесса дегидрирования в соответствии с предложенной аналитической методикой расчета концентрации формальдегида.

Процедура расчета по данным хроматографии в итоге сводится к вычислению конверсии, выходов продуктов и их селективностей.

Конверсия складывается из всех превращений метанола

$$34 + 12 + 2 = 48\%$$

Отметим, что численно эта величина совпадает здесь с мольным выходом водорода в контактном газе

$$34 + 14 = 48\% \text{ мол.}$$

Выход мольный по сумме метан + СО₂ складывается из

$$12 + 12 = 24\% \text{ мол.}$$

Мольный выход метанола

$$34 - 14 + 2 = 22\% \text{ мол.}$$

Выход СО на пропущенный метанол (его мольное количество на входе принято за 100%)

$$14 - 12 = 2\% \text{ мол.}$$

Сумма выходов продуктов равна

конверсии

$$24 + 22 + 2 = 48\%.$$

Селективности вычисляются по отношению выхода к конверсии.

Селективность

по формальдегиду – 45.8%

по монооксиду углерода (СО) – 4.2%

по сумме метан + СО₂ – 50%.

Сумма селективностей равна 100%.

При наличии иных форм формальдегида, в частности, полимерных, следует воспользоваться вышеперечисленными в обзоре методами.

Заключение

Выбор конкретного метода анализа формальдегида определяется, в первую очередь, агрегатным состоянием пробы и диапазоном измеряемых концентраций. Самыми доступными являются колориметрический и титриметрический методы, но их применение ограничивается обнаружением малых концентраций формальдегида. Гравиметрический и полярографический методы применяются реже и, по возможности, их стараются заменить другими методами. Для качественного определения формальдегида наиболее применимы спектральные методы (ИК- и УФ-спектроскопия). Хроматографические методы по своей эффективности превосходят все остальные вышеописанные, причем чаще всего чувствительность ВЭЖХ превышает чувствительность ГЖХ. Биохимические методы обеспечивают высокий уровень селективности, но, к сожалению, они еще находятся на стадии разработки и пока достаточно дороги. На практике нередко можно столкнуться со сложностями при анализе системы, содержащей формальдегид, поэтому многие из перечисленных методов используются в комплексе. Правильно подобранный комплекс аналитических методов обладает более высокой эффективностью, чем единственный метод, что позволяет идентифицировать и количественно определить формальдегид.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Уокер, Дж. Ф. Формальдегид / Дж. Ф. Уокер. – М. : Геохимиздат, 1957. – 608 с.
2. Огородников, С. К. Формальдегид / С. К. Огородников. – Л. : Химия, 1984. – 280 с.
3. Огородников, С. К. Концентрирование водно-метанольных растворов формальдегида / С. К. Огородников, Ю. М. Блажин : Обз. инф. Сер. Нефтехимия. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – 60 с.
4. Ениколопан, Н. С. Химия и технология полиформальдегида / Н. С. Ениколопан, С. А. Вольфсон. – М. : Химия, 1968. – 279 с.

5. Беспамятнов, Г. П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде : Справочник / Г. П. Беспамятнов, Ю. А. Кротов – Л. : Химия, 1985. – 528 с.
6. Kellogg, D. W. Analysis of rumen fluid volatile fatty acids by chromatography with Porapak QS¹ / D. W. Kellogg // J. Dairy Science. – 1973. – Vol. 52, № 10. – P. 1690–1692.
7. Сакодынский, К. И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии / К. И. Сакодынский, Л. И. Панина. – М. : Наука, 1977. – 166 с.
8. Вяхирев, Д. А. Руководство по газовой хроматографии / Д. А. Вяхирев, А. Ф. Шушунова – М. : Высшая школа, 1996. – 302 с.
9. Сериков, А. В. Диагностика материалов. / А. В. Сериков, В. Г. Березкин, И. В. Гогоман // Заводская лаборатория. – 2002. – Т. 68. – С. 9–15.
10. Стыскин, Д. Я. Высокоэффективная жидкостная хроматография / Д. Я. Стыскин, Е. Я. Брауде. – М. : Химия, 1986. – 288 с.
11. Далина, Е. И. Определение формальдегида по его каталитическому воздействию на окисление N,N-диметил-пара-фенилендиамина / Е. И. Далина, С. Н. Вежбицкая // Химия и хим. технология. Изв. Челябинского научного центра. – 2002. – Т. 16, вып. 3. – С. 21–29.
12. Дюльдина, Э. В. Поверхностные явления и дисперсные системы : Учебное пособие / Э. В. Дюльдина, С. П. Клочковский, М. В. Шубина. – Магнитогорск : МГТУ, 2007. – 119 с.
13. Майрановский, С. Г. Полярография в органической химии / С. Г. Майрановский, Я. П. Страдынь, В. Д. Безуглый. – Л. : Химия, 1975. – 352 с.
14. Скубневская, Г. И. Загрязнение атмосферы формальдегидом / Г. И. Скубневская, Г. Г. Дульцева. – Новосибирск : Ин-т хим. кинетики и горения, 1994. – 70 с.
15. Жанталай, Б. П. Полярографическое определение формальдегида в сточных и природных водах / Б. П. Жанталай, А. С. Сергеева, Л. Р. Куличук // Методы определения загрязняющих веществ в поверхностных водах. – Л. : Гидрометеиздат, 1976. – 140 с.
16. Турьян, Я. И. Химические реакции в полярографии / Я. И. Турьян. – М. : Химия, 1980. – 336 с.
17. Yue, X.-F. An air-driving FI device with merging zones technique for the determination of formaldehyde in beers / X.-F. Yue, Y.-N. Zhang, Z.-Q. Zhang // Food Chemistry. – 2007. – Vol. 102, № 1. – P. 90–94.
18. Yue, X.-F. Simultaneous determination of formaldehyde and methanol by flow injection catalytic spectrometry / X.-F. Yue, Z.-Q. Zhang // J. Analyt. Chem. – 2007. – Vol. 62, № 10. – P. 992–996.
19. Lavoue, J. Formaldehyde exposure in U.S. industries from OSHA air sampling data / J. Lavoue, R. Vincent, M. Gerin // J. Occupational and Environmental Hygiene. – 2004. – Vol. 5. – P. 575–587.
20. Chan, W. H. Definition of formaldehyde in methanol / W. H. Chan, W. C. Chung, P. X. Cai // Analyst. – 1995. – Vol. 120, № 8. – P. 2233–2238.
21. Метанол и его переработка : Сб. науч. тр. / Госнииметанолпроект. – М.: НИИТЭХИМ, 1985. – 128 с.
22. Пентин, Ю. А. В. Физические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. – М. : Мир, 2003. – 683 с.
23. Селективный синтез эритроулозы и 3-пентулозы из формальдегида и дигидроксиацетона, катализируемый фосфатами в нейтральной водной среде / А. Н. Симонов [и др.] // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 4. – С. 586–592.
24. Rodgers, S. D. Deuterium in comets – and AGB stars? / S. D. Rodgers, S. B. Charnley // Planetary and Space Science. – 2002. – Vol. 50, № 12–13. – P. 1215–1219.
25. Direct *in situ* determination of the polarization dependence of physisorption on ferroelectric surfaces / Li Dongbo [et al.] // Nature Materials. – 2008. – Vol. 7. – P. 473–477.
26. High accuracy measurements on the ground state rotational spectrum of formaldehyde (H₂CO) up to 2 THz / S. Brunken [et al.] // Phys. Chem. – 2002. – Vol. 5, № 8. – P. 1515–1518.
27. Ott, M. Distillation of formaldehyde containing mixtures: laboratory experiments, equilibrium stage modeling and simulation / M. Ott, H. Schoenmakers, H. Hasse // Chem. Engineering and Processing. – 2005. – Vol. 44, № 6. – P. 687–694.
28. Kinetics of oligomerization reactions in formaldehyde solutions: NMR experiments up to 373 K and thermodynamically consistent model / M. Ott [et al.] // Chem. Engineering and Processing. – 2005. – Vol. 44, № 6. – P. 653–660.

29. Казицина, Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – М. : Высшая школа, 1971. – 95 с.
30. Bi-enzyme biosensor based on NAD⁺- and glutathione-dependent recombinant formaldehyde dehydrogenase and diaphorase for formaldehyde assay / Y. Herschkovitz [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2000. – Vol. 491, № 1-2. – P. 182–208.
31. Vastarella, W. Protein-based biosensors using nanomaterials? / W. Vastarella, R. Talanta Nicastri // Phys. Chem. – 2005. – Vol. 66, № 3. – P. 627–632.
32. Bi-enzyme biosensor based on NAD⁺- and glutathione-dependent recombinant formaldehyde dehydrogenase and diaphorase for formaldehyde assay / Y. I. Korpan [et al.] // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 1997. – Vol. 68. – P. 209–213.
33. Biosensors based on enzyme field-effect of some substrates and inhibitors / S. V. Dzyadevich [et al.] // Analyt. Bioanal. Chem. – 2003. – Vol. 377. – P. 496–506.
34. Дедов, А. Г. Разработка метода оперативного автоматического контроля метанола и диэтиленгликоля в сточных водах предприятий газового комплекса / А. Г. Дедов, Р. К. Зайцев, А. В. Павлюк // Рос. хим. журнал (Журнал рос. хим. общества им. Д. И. Менделеева). – 2002. – Т. 46, № 4. – С. 28–33.
35. Эшворт, М. Р. Ф. Титрометрические методы анализа органических соединений. Ч. II. / М. Р. Ф. Эшворт. – М. : Химия, 1972. – 496 с.
36. Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А. Т. Лебедев. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
37. Идентификация примесей в техническом этаноле / А. М. Муратшин [и др.] // Башкирский хим. журнал. – 1998. – Т. 5, № 4. – С. 51–53.
38. Казицына, Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1979. – С. 29–38.
39. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. – М. : Мир, 1977. – 590 с.
40. Минкин, В. И. Теория строения молекул / В. И. Минкин. – М. : Высшая школа, 1979. – 408 с.
41. <http://masters.donntu.edu.ua/2007/feht/ageyeva/links/zvit.htm>
42. Пурыгин, П. П. Основы химической токсикологии / П. П. Пурыгин, З. П. Белоусова. – Самара : Изд-во Самарского ун-та, 2003. – 51 с.
43. Computer-aided identifications of thin-layer chromatographic patterns in broad-spectrum drug screening // T. J. Siek [et al.] // Clinical Chem. – 1997. – Vol. 43. – P. 619–626.
44. Formate in serum and urine after controlled methanol exposure at the threshold limit value / A. d'Alessandro [et al.] // Environmental Health Persp. – 1994. – Vol. 102, №2. – P. 1–5.
45. Feige, K. Determination of formaldehyde by capillary electrophoresis in the presence of a dihydroxyacetone matrix / K. Feige, T. Ried, K. Bächmann // J. Chromatography. A. – 1996. – Vol. 730, № 1-2. – P. 333–336.
46. Formaldehyde exposure at various workplaces / G. Triebig [et al.] // Science of the Total Environment. – 1989. – Vol. 79, № 2. – P. 191–195.
47. Exposure to gaseous formaldehyde induces IgE-mediated sensitization to formaldehyde in school-children / F. Wantke [et al.] // Clinical and Experimental Allergy. – 1996. – Vol. 26. – P. 276–280.
48. Study of a solution of formaldehyde in ethanol by gas chromatography / S. P. Lebedeva [et al.] // Pharm. Chem. J. – 1979. – Vol. 13, № 6. – P. 664–666.