

UNIVERZITA PARDUBICE
Fakulta chemicko-technologická
Katedra analytické chemie

STANOVENÍ FORMALDEHYDU V AKRYLÁTOVÝCH PŘÍPRAVCÍCH

Radoslava Černilová

Bakalářská práce
2013

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Radoslava Černilová
Osobní číslo: C09650
Studijní program: B2802 Chemie a technická chemie
Studijní obor: Chemie a technická chemie
Název tématu: Stanovení formaldehydu v akrylátových přípravcích
Zadávající katedra: Katedra analytické chemie

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :


1. Proveďte literární rešerši na akrylátové přípravky.
2. V experimentální části proveďte stanovení celkového a volného formaldehydu.
3. Závěry kriticky zhodnoťte.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:
Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petra Bajerová, Ph.D.**
Katedra analytické chemie
Konzultant bakalářské práce: **prof. Ing. Karel Ventura, CSc.**
Katedra analytické chemie
Datum zadání bakalářské práce: **20. února 2013**
Termín odevzdání bakalářské práce: **19. července 2013**


prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.
děkan

L.S.


prof. Ing. Karel Ventura, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2013

PROHLÁŠENÍ

Tuto práci jsem vykonala samostatně, pod vedením vedoucího bakalářské práce paní Ing. Petry Bajerové, Ph.D. a s použitím uvedené literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/200 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 9.7.2013

Radoslava Černilová

PODĚKOVÁNÍ

Za účinnou pomoc, podporu a ochotu při vypracování bakalářské práce srdečně děkuji paní Ing. Petře Bajerové Ph.D. a také konzultantovi panu prof. Ing. Karlu Venturovi, CSc. Dále chci poděkovat svojí rodině za podporu při studiu a kamarádce Ing. Vlastě Kulišové.

ANOTACE

Tato práce je zaměřena na stanovení přesného množství volného a celkového formaldehydu v akrylátových přípravcích a jejich vstupních surovinách.

KLÍČOVÁ SLOVA

Akrylátový přípravek, formaldehyd, analýza

TITLE

Determination of formaldehyde in acrylic product

ANOTTATION

Acrylic product, formaldehyde, analysis

KEYWORDS

This work is focused on the determination of the exact amount of free and total formaldehyde in acrylic products and their raw material.

Obsah

1. Úvod.....	7
2. Teoretická část.....	8
2.1 Akrylátové přípravky	8
2.2 Legislativa.....	11
2.2.1 Biocidní ochrana akrylátových přípravků	11
2.2.2 Biocidy	15
2.2.3 Formaldehyd.....	17
2.3 Základní rozdělení metod	20
2.3.1 Přímé metody	20
2.3.2 Nepřímé metody.....	21
3. Experimentální část.....	25
3.1 Stanovení volného formaldehydu pararosanilinovou metodou.....	26
3.1.1 Princip	26
3.1.2 Přístroje, pomůcky, sklo.....	27
3.1.3 Chemikálie	27
3.1.4 Pracovní postup	30
3.1.5 Vyhodnocení.....	32
3.2 Stanovení celkového formaldehydu destilací vodní parou	32
3.2.1 Princip	34
3.2.2 Chemikálie	34
3.2.3 Přístroje, pomůcky, sklo.....	35
3.2.4 Pracovní postup	36
3.2.5 Vyhodnocení.....	38
3.3 Stanovení opakovatelnosti.....	39
3.4 Tabulky	40
4. Závěr.....	42
5. Seznam použité literatury.....	44

1. Úvod

Tato bakalářská práce se zabývá stanovením volného a celkového formaldehydu v akrylátových přípravcích.

První část je věnována teorii a vysvětlení, co to jsou vlastně akrylátové přípravky, disperze, monomery, polymery a jejich široké použití. S akrylátovými přípravky se můžeme setkat ve stavebním, textilním, papírenském, kožedělném, automobilovém a elektrotechnickém průmyslu. S disperzemi se můžeme také setkat v zemědělství, památkové péči a restaurování, domácnostech a dokonce i ve zdravotnictví.

Seznámíme se s biocidní ochranou, legislativou týkající se biocidních přípravků a jejich rozdělením do skupin podle Evropské směrnice. Dále je zde popsáno, kde se s nimi můžeme setkat a jaké je jejich využití. Jsou zde uvedeny základní typy biocidů a také informace, ze kterých biocidních přípravků se může uvolňovat formaldehyd.

Formaldehyd zabíjí většinu bakterií, proto se používá jako konzervační prostředek. Je to nejjednodušší aldehyd a v životním prostředí má hojný výskyt. Využívá se k výrobě polymerů a dalších chemikálií. Formaldehydové polymery se používají na výrobu hnojiv, papíru, dřevotřísky, překližky, močovino-formaldehydové pryskyřice (lepidla, tmely), mohou se z nich také vyrábět lisované produkty nebo pěnové izolace. Dále se používá ve fotografickém a textilním průmyslu (oděvy, lůžkoviny, matrace, koberce). Disperze se používají k výrobě barviv, povrchově aktivních látek a extrakčních činidel. Formaldehyd se přidává do dezinfekčních prostředků a mnoha spotřebních produktů

Formaldehyd také vzniká při nedokonalém spalování fosilních paliv (vaření, topení, hoření cigaret).

Vzhledem k jeho ne zcela neškodným vlastnostem, je důležité umět stanovit jeho množství i v akrylátových přípravcích, které jsou hojně zastoupeny kolem nás. Je popsána spousta metod pro stanovení formaldehydu ve vodách a ve vzduchu, ale jen málo toho je známo o stanovení např. v disperzích či disperzních barvách (tzv. stavební chemie).

Experimentální část popisuje odzkoušené metody stanovení volného formaldehydu pararosanilinovou metodou a stanovení celkového formaldehydu destilací vodní parou.

Stanovení volného formaldehydu pararosanilinovou metodou je založeno na reakci pararosanilinu, formaldehydu, siřičitanu a tetrachlorortuťnatanu. Při této reakci vzniká červenofialové zbarvení. Disperzní vzorek je sušen v proudu dusíku a uvolněný formaldehyd je zachycován v absorpčním roztoku, který se reakcí s pararosanilinem purpurově zbarvuje a poté je měřena jeho absorbance pomocí spektrofotometru při vlnové délce 575 nm.

Celkový formaldehyd se stanoví destilací vodní parou, kde reaguje ve vodném roztoku s acetylacetonem za tvorby diacetyldihydrolutidinu. Absorpční maximum lutidinového derivátu je při vlnové délce 412 nm, které měříme na spektrofotometru, nebo pomocí kapalinového chromatografu s DAD detektorem.

V závěrečné části byly vyhodnoceny a porovnány naměřené hodnoty volného a celkového formaldehydu u disperzí se zaměřením na stavební a textilní průmysl. Ve stavebním průmyslu pak hlavně na stavební nátěrové hmoty (omítky, dřevo), lepidla a tmely.

2. Teoretická část

2.1 Akrylátové přípravky

Akrylátové přípravky (např. barvy, tmely, lepidla) jsou produkty, které obsahují akrylátové disperze. V době kdy stále více vystupují do popředí naléhavé otázky související s ekologií, stávají se disperze polymerů velmi žádanou surovinou, která často může vyřešit technický problém zpracovatele při respektování požadavků na ochranu životního prostředí [1].

Monomer je výchozí látka používaná k výrobě makromolekulárních látek tzv. polymerů. Aby mohlo dojít k vytvoření makromolekuly, musí výchozí monomer obsahovat reaktivní skupiny a musí mít schopnost vytvořit se sousedními skupinami alespoň dvě chemické vazby [2].

Polymer je makromolekula skládající se z velkého počtu (> 1000) monomerních molekul spojených kovalentní vazbou.

Disperze je heterogenní systém kapalina - pevná látka. Pevné částice polymerů jsou rovnoměrně dispergovány (rozptýleny) v celém objemu kapaliny. Kapalinou v těchto systémech je voda a sedimentaci pevných částic brání micelární systém. Micelární systém je tvořen molekulami povrchově aktivních látek

(emulgátorů) obklopujících částice polymeru, které se vzájemně odpuzují [3].

Jsou to mléčně bílé kapaliny o různé viskozitě. Disperze obecně, kromě několika výjimek, nejsou odolné k mrazu a vysokým teplotám. Z tohoto důvodu se nesmí skladovat při teplotách pod + 5 °C a nad 28 °C. Jsou nehořlavé, netoxické a obecně nejsou klasifikovány jako nebezpečné chemické látky/směsi. Při přímém styku s kůží či sliznicí mohou způsobit u citlivých osob podráždění, proto při práci s nimi je třeba používat ochranné pomůcky (ochranný oděv, rukavice, brýle nebo štít) a dodržovat zásady osobní hygieny, tj. při práci s nimi nepít, nejíst, nekouřit. Po práci se umýt teplou vodou a mýdlem, eventuálně pokožku ošetřit vhodným reparačním krémem.

Akrylátové disperze našly uplatnění v různých průmyslových odvětvích [4]

- **Stavební průmysl:** disperze se především uplatňují ve formě omítkovin, nátěrových hmot, tmelů, vyrovnávacích hmot a modifikujících složek cementu a sádry.

- **Nátěrové hmoty:** na podklady, vnitřní a venkovní nátěrové hmoty, lesklé nátěrové hmoty, nátěrové hmoty na dřevo, antikoroziční nátěrové hmoty, nátěrové hmoty snižující hořlavost, nátěrové hmoty pro speciální aplikace.

- **Textilní průmysl:** disperze se používají k výrobě/zpracování textilií.
Při výrobě netkaných textilií se používají hlavně tři způsoby vnášení disperzí (pojiva) do vláknitého útvaru (impregnace, postřík a potisk). Netkané materiály se používají hlavně v průmyslu (jako filtry na nápoje, oleje, různá těsnění, potahy na sedadla v automobilech), zdravotnictví (ložní prádlo pro oddělení s rizikem infekce, prádlo pro operační sály, obličejové masky, povlaky pro obuv a pláště pro návštěvy v nemocnicích). Dále pro potiskový tisk, vložkový potisk, pro laminování textilií (spojování tkanin), rubová úprava koberců a potahových látek a povrchová úprava textilních materiálů (konečná úprava tkanin, které tím získávají vhodné vlastnosti, jako je nemačkovost, odolnost proti opotřebení a proti vytažení a zlepšení omaku a stálosti u tkanin ze syntetického vlákna).

- **Papírenský průmysl:** disperze mají v tomto odvětví dvojí upotřebení. Přírodní i syntetické latexy se používají při výrobě. Disperze jsou přidávány

buď přímo do papíroviny, nebo se papír ještě za mokra disperzí impregnuje a disperze sloužící jako pojivo pro nátěry na speciální druhy papíru (etikety, samolepky, izolepy).

- **Kožedělný průmysl:** tato oblast je jedním z významných průmyslových odvětví na světě. Povrchová úprava usní je jedním z hlavních kritérií, podle nichž je posuzována jejich kvalita. Jedním z cílů úpravy je v některých případech i zakrytí přírodních vad usně, které umožní výhodnější zpracování. O širokém použití disperzí v kožedělném průmyslu svědčí rozvinutý sortiment těchto výrobků ve světě.
- **Lepidla:** jsou látky, které spojují povrchy přilnavostí, aniž se mění struktura slepovaných hmot.
- **Leštící prostředky:** některé druhy latexů se uplatňují při výrobě leštících prostředků a politur, určených především k ošetření podlah.
- **Zemědělství:** obaly používané v zahradnictví se vyrábějí z organického vláknenného materiálu lisováním substrátu impregnovaného disperzí. Jinou aplikací v zahradnictví je stříkání kořenů rostlin určených k přesazování v době, kdy jsou obaleny listím.
- **Elektrotechnický průmysl:** čisté akrylové disperze se používají k nanášení fotosenzitivní vrstvy na vnitřní povrch televizních obrazovek pro barevný příjem.
- **Památková péče a restaurátorství:** rozsáhlou oblastí aplikace disperzí v památkové péči je restaurátorská technologie. Památková péče byla jednou z prvních na světě, kde se v široké míře začaly aplikovat disperze namísto tradičních restaurátorských materiálů.
- **Automobilový průmysl:** interiéry, exteriéry.

2.2 Legislativa

2.2.1 Biocidní ochrana akrylátových přípravků

Při výrobě akrylátových disperzí se používají antimikrobiální látky, které chrání výrobek před znehodnocením při skladování i v průběhu aplikace. Například vzniklé filmy mají být odolné proti bakteriím a plísním. Mikroorganismy potřebují ke své existenci vlhkost, živiny a vhodnou teplotu. Za těchto podmínek se v nepřítomnosti inhibitorů množí a výsledkem je destrukce disperzí [4].

Evropská směrnice zabývající se biocidními přípravky, rozděluje biocidy do 23 skupin dle aplikace. Tyto skupiny jsou ještě dále děleny.

2.2.1.1 Hlavní skupina 1: Dezinfekční a obecné biocidní přípravky

Mezi tyto přípravky nepatří čisticí přípravky, u kterých se nepředpokládá biocidní účinek, včetně tekutých pracích prostředků, pracích prášků a podobných přípravků.

- **Typ přípravku 1:** Biocidní přípravky osobní hygieny. Přípravky této skupiny zahrnují biocidní přípravky používané pro účely osobní hygieny.

- **Typ přípravku 2:** Dezinfekční přípravky pro použití v soukromé oblasti a oblasti veřejného zdraví a jiné biocidní přípravky.
Přípravky používané pro dezinfekci ovzduší, povrchů, materiálů, zařízení a nábytku, které nejsou používány v přímém kontaktu s potravinami nebo krmivy v soukromé, veřejné a průmyslové oblasti včetně nemocnic, jakož i přípravky používané jako algicidy.
Oblasti použití zahrnují mimo jiné plovárny, akvária, vodu ke koupání a ostatní vody; klimatizační systémy; stěny a podlahy ve zdravotnických a jiných institucích; chemické záchody, odpadní vody, nemocniční odpad, půdní a jiné substráty (na hřištích).

- **Typ přípravku 3:** Biocidní přípravky pro veterinární hygienu.
Přípravky této skupiny jsou biocidní přípravky používané pro veterinárně-hygienické účely včetně přípravků používaných v prostorách, ve kterých se chovají, zdržují nebo přepravují zvířata.

- **Typ přípravku 4:** Dezinfekční přípravky pro oblast potravin a krmiv.
Přípravky používané pro dezinfekci zařízení, zásobníků, potřeb pro konzumaci, povrchů a potrubí souvisejících s výrobou, přepravou, skladováním nebo spotřebou potravin, krmiv nebo nápojů (včetně pitné vody) pro lidi a zvířata.
- **Typ přípravku 5:** Dezinfekční přípravky pro pitnou vodu.
Přípravky používané pro dezinfekci pitné vody (pro lidi a zvířata).

2.2.1.2 Hlavní skupina 2: Konzervační přípravky

- **Typ přípravku 6:** Konzervační prostředky pro výrobky v plechových obalech.
Přípravky používané pro konzervaci výrobků jiných než potraviny nebo krmiva, které potlačují mikrobiální kontaminaci a zabezpečují skladovatelnost.
- **Typ přípravku 7:** Konzervační přípravky pro povlaky.
Přípravky používané pro ochranu filmů nebo povlaků, které potlačováním mikrobiální kontaminace chrání původní vlastnosti povrchu materiálů nebo předmětů, jako jsou nátěry, plasty, těsnicí materiály, stěnová adheziva, vazače, papír, umělecká díla.
- **Typ přípravku 8:** Konzervační přípravky pro dřevo.
Přípravky používané pro konzervaci dřeva včetně řeziva nebo dřevěných výrobků před působením dřevokazných nebo dřevo znetvořujících organismů. Tento typ zahrnuje jak preventivní, tak ošetřující přípravky.
- **Typ přípravku 9:** Konzervační přípravky pro vlákna, kůži, pryž a polymerní materiály.
Přípravky používané pro konzervaci vláknitých nebo polymerních materiálů, jako je kůže, pryž, papír nebo textilní výrobky, které potlačují mikrobiální kontaminaci.

- **Typ přípravku 10:** Konzervační přípravky pro zdivo.
Přípravky používané pro konzervaci a sanaci zdiva nebo ostatních stavebních materiálů s výjimkou dřevěných, které potlačují působení mikroorganismů a řas.
- **Typ přípravku 11:** Konzervační přípravky pro chladírenské a zpracovatelské systémy používající kapaliny.
Přípravky používané pro konzervaci vody nebo jiných kapalin používaných v chladírenství nebo průmyslových procesech, které potlačují růst škodlivých organismů, jako jsou mikroorganismy, řasy a měkkýši.
Přípravky používané pro konzervaci pitné vody nejsou do tohoto typu přípravku zahrnuty.
- **Typ přípravku 12:** Konzervační přípravky proti tvorbě slizu.
Přípravky používané pro prevenci a potlačení růstu slizu na materiálech, zařízeních a konstrukcích používaných v průmyslových procesech, např. v papírnách a celulózkách, v porézních materiálech používaných při extrakci ropy.
- **Typ přípravku 13:** Konzervační přípravky pro kapaliny používané při obrábění kovů.
Přípravky používané pro konzervaci kapalin používaných při obrábění kovů, které potlačují mikrobiální kontaminaci.

2.2.1.3 Hlavní skupina 3: Přípravky pro regulaci živočišných škůdců

- **Typ přípravku 14:** Rodenticidy.
Přípravky používané pro regulaci myší, potkanů nebo jiných hlodavců.
- **Typ přípravku 15:** Avicidy.
Přípravky používané pro regulaci ptactva.
- **Typ přípravku 16:** Moluskocidy.
Přípravky používané pro regulaci měkkýšů.

- **Typ přípravku 17:** Pesticidy.
Přípravky používané pro regulaci ryb; tyto přípravky nezahrnují přípravky na léčení nemocí ryb.
- **Typ přípravku 18:** Insekticidy, akaricidy a přípravky k regulaci jiných členovců.
Přípravky používané pro regulaci členovců (např. hmyzu, pavouků a koryšů).
- **Typ přípravku 19:** Repelenty a atraktanty.
Přípravky používané pro regulaci škodlivých organismů (bezobratlí, jako jsou blechy, obratlovci, jako jsou ptáci), které je od sebe odpuzují nebo je k sobě přitahují, včetně přípravků, které se používají přímo nebo nepřímo pro humánní nebo veterinární hygienu.

2.2.1.4 Hlavní skupina 4: Ostatní biocidní přípravky

- **Typ přípravku 20:** Konzervační přípravky pro potraviny nebo krmiva.
Přípravky používané pro ochranu potravin nebo krmiv před škodlivými organismy.
- **Typ přípravku 21:** Protihnilobné přípravky.
Přípravky používané pro potlačování růstu a usazování škodlivých organismů (mikroorganismy a vyšší formy rostlinných nebo zvířecích druhů) na plavidlech, zařízeních pro vodní sporty nebo jiných konstrukcích používaných ve vodě.
- **Typ přípravku 22:** Balzamovací a taxidermické kapaliny.
Přípravky používané pro dezinfekci a konzervaci lidských a zvířecích mrtvol nebo jejich částí.

- **Typ přípravku 23:** Regulace ostatních obratlovců.
Přípravky používané pro regulaci ostatních nežádoucích obratlovců citace [5].

2.2.2 Biocidy

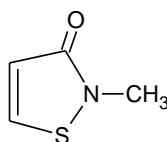
Biocid je chemická látka poskytující bezpečnou a účinnou ochranu proti mikrobiologickému znehodnocení/napadení. Jsou použity v široké škále výrobků, včetně barev, polymerních emulzí, lepidel, inkoustů, obráběcích kapalin, čisticích prostředků, kosmetických přípravků, při úpravě vody, dřeva, plastů a kůže.

Typickými zástupci účinných látek v biocidních přípravcích jsou:

- **2-methylisothiazolin-3-one** (THOR GmbH, Speyer, Německo)

Používaná zkratka : [MIT]

Funkční vzorec:



Teplota varu: cca 100 °C

Číslo CAS: 2682-20-4

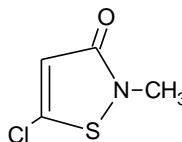
R-věta: 24-43

S-věta: 26-36/37/39-45-61

- **5-chlor-2-methylisothiazolin-3-one** (THOR GmbH, Speyer, Německo)

Používaná zkratka : [CIT]

Funkční vzorec:



Teplota varu: cca 100 °C

Číslo CAS: 26172-55-4

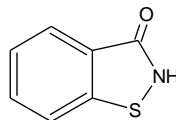
R-věta: 24-43

S-věta: 26-36/37/39-45-61

- **1,2-benzisothiazolin-3-one** (THOR GmbH, Speyer, Německo)

Používaná zkratka : [BIT]

Funkční vzorec:



Teplota tání: 156,6 °C

Číslo CAS: 2634-33-5

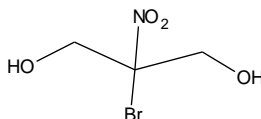
R-věta: 22-38-41-43-50

S-věta: 24-26-37/39-57-61

- **2-brom-2-nitropropan-1,3-diol** (Merck, Hohenbrunn, Německo)

Používaná zkratka : [Bronopol – BNP]

Funkční vzorec:



Teplota tání: 130 – 133 °C

Číslo CAS: 52-51-7

R-věta: 21/22-37/38-41-50

S-věta: 26-37/39-61

Bronopol je jedním ze zdrojů formaldehydu v akrylátových přípravcích. Tento biocid má široké spektrum antimikrobiální aktivity, v emulzních barvách se používá často v kombinaci s CIT/MIT kvůli jeho výborné účinnosti proti anaerobním sulfát redukujícím bakteriím (SRB). Bronopol je někdy uváděn jako formaldehydový donor (FAL-donor), což není správné. FAL donory mají „reversibilní“ kovalentní vazbu formaldehydu na vhodný akceptor. Tak může být formaldehyd vázán přes dusík (N-formaly), kyslík (O-formaly nebo přes uhlík C-formaly). Dle definice je mikrobiální účinnost FAL-donorů vysvětlena uvolněním formaldehydu. Tudíž biocidního efektu je dosaženo formaldehydem nikoli donorem samotným. Ačkoliv se ze struktury může bronopol jevit jako C-formal, nemůže být za něj považován. Spektrum antimikrobiální aktivity bronopolu je určeno elektrofilními vlastnostmi molekuly a je nezávislé

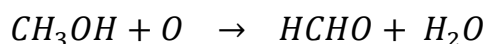
na jakémkoliv uvolnění formaldehydu, které může být někdy detekováno. Je popsáno mnoho případů, kdy bronopol uvolňuje formaldehyd, k tomu však dochází při jeho chemické degradaci. Teoreticky to může být max. $25 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ formaldehydu z $200 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ bronopolu. Nicméně dle rozhodnutí Evropské komise (CA-Feb08-Doc-8.4) byl bronopol ze seznamu látek uvolňujících formaldehyd vyřazen [6].

2.2.3 Formaldehyd

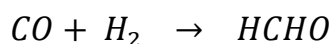
Formaldehyd [HCHO] je aldehyd kyseliny mravenčí a je nejjednodušším aldehydem v prostředí. Je to bezbarvý štiplavě páchnoucí, jedovatý plyn, který snadno podléhá polymeraci. Ve vodě je dobře rozpustný, jeho rozpouštěním vzniká 35 – 50 %-ní roztok. V této podobě je formaldehyd nejčastěji dodáván na trh. Při teplotě $150 \text{ }^\circ\text{C}$ se formaldehyd rozkládá na methanol a oxid uhelnatý.

Systematický název:	methanal
Triviální název:	formaldehyd
Funkční vzorec:	HCHO
Sumární vzorec:	CH_2O
Molární hmotnost:	$30,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Teplota tání:	$-117 \text{ }^\circ\text{C}$
Teplota varu:	$-19,3 \text{ }^\circ\text{C}$

Formaldehyd vzniká oxidací methanolu, při této reakci se používá atomární kyslík. Jako katalyzátor se používá Ag, nebo Fe – Mo, oxidace probíhá při teplotě okolo $500 - 620 \text{ }^\circ\text{C}$.



Může být připraven také ze syntézního plynu za přítomnosti katalyzátorů



Formaldehyd je nejhojněji zastoupenou karbonylovou sloučeninou v atmosféře. Vyskytuje se v nezanedbatelných koncentracích jak v interiéru, tak i v exteriéru. Ve venkovním prostředí se formaldehyd vyskytuje v koncentracích v rozmezí $10 - 100 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (znečištěný městský vzduch). Ve vnitřním prostředí bývají koncentrace formaldehydu zpravidla vyšší a mohou přesáhnout hodnoty až $370 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (např. domy s novým nábytkem).

Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 6/2003 Sb. Stanovení hygienických limitů chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů pro vnitřní prostředí pobytových místností některých staveb [7] pro formaldehyd stanovuje limitní hodinovou koncentraci chemických ukazatelů na hodnotě $60 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Nejvyšší přípustná koncentrace formaldehydu pro pracovní prostředí je $1 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ a určena nařízením vlády 361/2007 Sb. Stanovení podmínek ochrany zdraví při práci [8].

V polárních rozpouštědlech (např. ve vodě) je formaldehyd dobře rozpustný, v nepolárních rozpouštědlech (např. diethyletheru, toluenu) se rozpouští špatně.

Formaldehyd zabíjí velkou část bakterií, proto se využívá jako ochranný prostředek ve stavebním, kosmetickém, zemědělském i lékařském průmyslu.

Vodný roztok formaldehydu (cca 40 %) se nazývá formalín, používá se jako dezinfekční látka, fungicid, odpěňovač a konzervant. Vodný roztok se běžně používá pro konzervaci biologického materiálu a k balzamací lidských těl.

V potravinářství je jeho použití v České republice zakázáno.

Největšími antropogenními zdroji znečištění ovzduší formaldehydem jsou exhaláty dopravních prostředků (automobilová, lodní a letecká doprava) a průmyslové spalovací procesy (zpracování ropy, chemický a hutní průmysl). Dalšími zdroji znečištění ovzduší formaldehydem jsou spalovací procesy při vytápění budov, spalování odpadů a různé biochemické procesy v zemědělství. Tyto zdroje emitují formaldehyd přímo do ovzduší nebo mohou být zdroji methanu nebo jiných nižších uhlovodíků.

Stopové koncentrace karbonylových sloučenin se vyskytují v plynech vznikajících vulkanickou činností. Intenzivnější emise karbonylových sloučenin vznikají ze zvířecích exkrementů. Dalším přírodním zdrojem jsou lesní požáry.

Hlavními zdroji formaldehydu v prostředí jsou především produkty z dřevní hmoty, při jejich výrobě se používá močovino-formaldehydových pryskyřic (různé překližky, dřevotřískové desky), dále to jsou barvy, lepidla a textilie, které

formaldehyd obsahují. V interiéru se potom uvolňuje formaldehyd z nábytku, podlahových krytin apod. Značné množství formaldehydu obsahuje i cigaretový kouř. Nechtěně pak vzniká při nedokonalém spalování fosilních paliv (vaření, topení, hoření cigaret) [9].

2.2.3.1 Přítomnost v životním prostředí

V životním prostředí je methanal běžně přítomen. Velká množství vznikají v troposféře oxidací uhlovodíků (jen z methanu cca 4×10^{11} kg ročně - pro srovnání, celková roční průmyslová výroba činí cca $3,5 \times 10^9$ kg), v menší míře rozkladem rostlinných zbytků a transformací chemikálií uvolňovaných z listů. Působením slunečního záření se methanal rychle oxiduje na oxid uhličitý, reaguje také s hydroxylovými radikály. Poločas rozpadu v atmosféře je v řádu hodin. Z vodných roztoků se vypařuje pomaleji než voda. Ve vodném prostředí a v půdě je rychle odbouráván mikroorganismy [10].

2.2.3.2 Zdravotní rizika

Do těla methanal vstupuje všemi cestami, především vdechováním a požitím. V plicích a trávicím ústrojí se snadno vstřebává. Přes kůži se vstřebává jen slabě.

Formaldehyd má významné toxické vlastnosti. V koncentracích $0,1 - 1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ může způsobit podráždění očí a horních dýchacích cest. Při vyšších koncentracích se mohou dostavit dýchací potíže, kašel, bolesti hlavy nebo závratě. Je důvodně podezřelý z karcinogenních a mutagenních účinků, na zvířatech byla prokázána Karcinogenita formaldehydu.

U citlivých jedinců může formaldehyd vyvolávat astma a záněty kůže. Chronická expozice způsobuje zánět průdušek. Formaldehyd dráždí oči a vyvolává slzení. Vyšší koncentrace mohou vyvolat zákal rohovky nebo i ztrátu zraku. Částečně se vstřebává kůží a může způsobovat podráždění nebo alergické reakce. Poškození se může objevit až několik hodin po expozici.

Při požití může dojít k poleptání až proděravění sliznice. Toxický efekt zvyšuje přítomnost methanolu jako stabilizačního činidla. V těle se formaldehyd přeměňuje na kyselinu mravenčí, která zvyšuje kyselost krve a vede k dušnosti, snížení tělesné teploty, kómatu a v závažných případech až ke smrti. Kromě zvýšení kyselosti může formaldehyd poškozovat centrální nervovou soustavu.

Formaldehyd byl klasifikován jako karcinogen skupiny 1. Nicméně nebyl prokázán významný karcinogenní potenciál. Některé studie indikovaly v souvislosti s expozicí formaldehydu zvýšený výskyt pouze u nádorů nosu a nosohltanu. Nebyla prokázána teratogenita ani reprodukční toxicita [9].

2.3 Základní rozdělení metod

Nutno zmínit, že většina (uvedených/citovaných norem, metod, směrnic a doporučení) je pro stanovení obsahu formaldehydu ve vzduchu nebo ve vodě, ale ne pro disperzní systémy.

V disperzních systémech, se kterými se lze setkat u nás v laboratoři, nelze po naředění nechat formaldehyd absorbovat na absorbéry. Disperze nelze ani jednoduše odstředit. Polymerní frakce vzorku musí být nejprve vysrážena, například hlinitými solemi, a následně odstředěna. Nebo se musí vzorek disperze nechat sušit v proudu dusíku a uvolněný formaldehyd se jímá do absorpčního roztoku.

Metody pro stanovení karbonylových sloučenin je možné rozdělit na metody přímé a nepřímé. U přímých metod je vzorek stanovován přímo (např. ve vzduchu) a u nepřímých metod je nezbytný záchyt a zakoncentrování stanovované látky [10].

2.3.1 Přímé metody

K monitorování obsahu formaldehydu přímo v ovzduší lze použít čtyři spektroskopické techniky.

2.3.1.1 Diferenční optická absorpční spektroskopie

DOAS – Differential Optical Absorption Spectroscopy. V DOAS se jako zdroj záření používá xenonová lampa a absorpční spektra vzorku vzduchu jsou zaznamenávána v rozmezí 323 – 348 nm, mez detekce $HCHO$ $0,15 \mu g \cdot m^{-3}$ [10].

2.3.1.2 Infračervená spektroskopie

Infračervenou spektroskopii s využitím Fourierovy transformace (FTIR – Fourier Transform Infrared). Při FTIR spektroskopii prochází paprsek infračerveného

záření detekční celou se vzorkem analyzovaného vzduchu. Formaldehyd je detekován při 2779 a 2781,5 cm^{-1} , mez detekce je HCHO 0,5 $\mu g \cdot m^{-3}$ [10].

2.3.1.3 Laserem indukovaná fluorescenční spektroskopie

LIFS – Laser Induced Fluorescence Spectroscopy. LIFS používá k excitaci molekul formaldehydu laditelný laser (v rozmezí vlnových délek 320 – 45 nm). Mez detekce je HCHO 61,5 $\mu g \cdot m^{-3}$ [10].

2.3.1.4 Absorpční spektroskopii s laditelným diodovým laserem

TDLAS – Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy. Výhodou další laserové metody, TDLAS, je vysoká citlivost umožňující sledování formaldehydu ve venkovním ovzduší. Laserový paprsek mnohonásobně prochází Whiteovou celou (optická dráha 150 m), ve které dochází k absorpci záření molekulami formaldehydu při 1740 cm^{-1} . Mez detekce HCHO 0,3 $\mu g \cdot m^{-3}$ [10].

Popsané techniky umožňují specifické a nedestruktivní stanovení formaldehydu ve vzduchu. Na druhou stranu vyžadují dlouhou optickou dráhu k dosažení dostatečné citlivosti. Kromě toho jsou instrumentálně náročné a drahé. Tyto skutečnosti brání tomu, aby byly častěji používány v běžné praxi [10].

2.3.2 Nepřímé metody

Nepřímé metody vyžadují převod plynného formaldehydu a dalších karbonylových sloučenin do roztoku, kde je zachycený formaldehyd (či jiné karbonylové sloučeniny) detekován, nebo zakoncentrování karbonylových sloučenin na tuhém sorbentu s následnou desorpcí a analytickým stanovením [10].

2.3.2.1 Spektrofotometrické metody

Nejznámější spektrofotometrická metoda využívá reakci formaldehydu s kyselinou chromotropovou (4,5-dihydroxynaftalen-2,7-disulfonovou) ve vodném prostředí v přítomnosti kyseliny sírové. Reakcí vzniká charakteristická fialově zbarvená látka. Intenzita zbarvení je měřena při vlnové délce 580 nm. Tato metoda

byla testována v naší laboratoři, ale vzhledem k povaze vzorků (disperzní systémy) není vhodná.

Další používanou spektrofotometrickou technikou je modifikovaná pararosanilinová metoda. Je založena na reakci pararosanilinu, formaldehydu a siřičitanu. Reakcí vzniká purpurově zbarvená látka, která silně absorbuje světlo při vlnové délce 570 nm. Bylo zjištěno, že nízkomolekulární aldehydy (acetaldehyd, propionaldehyd) pozitivně interferují. Negativní interference vykazují siřičitany, oxid siřičitý a kyanidy. Vliv těchto látek se dá eliminovat použitím klasické pararosanilinové metody, kdy tyto látky reagují s rtuťnatými ionty, nebo přidáním hydroxidu sodného. Mez detekce této metody je $31 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Tato metoda byla modifikována firmou (SYNPO, akciová společnost, Pardubice, Česká republika) pro použití na disperzní systémy. Malé množství disperzního vzorku je sušeno v proudu vzduchu a uvolněný formaldehyd je jímán do absorpčního roztoku, ten poté reakcí s pararosanilinem poskytuje purpurově zbarvený derivát, který je následně spektrofotometricky detekován při 575 nm.

Obecně lze říci, že spektrofotometrické metody používané ke stanovení formaldehydu (karbonylových sloučenin) nejsou příliš citlivé [10].

Další nevýhodou jsou interference látek, které se běžně vyskytují ve vzorku [10].

2.3.2.2 Fluorimetrické metody

Fluorimetrické stanovení formaldehydu je založeno na Hantzschově reakci, kdy se cyklizuje β -diketon a formaldehyd v přítomnosti amonných iontů a vzniká derivát dihydropyridinu. Nejčastěji používaný β -diketon je acetylaceton (pentan-2,4-dion), který reaguje s formaldehydem a amonnými ionty za vzniku 3,5-diacetyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridinu (DDL). Vzniklé molekuly DDL jsou pak excitovány zářením o vlnové délce 410 nm nebo 254 nm, přičemž použitím excitačního záření o vlnové délce 254 nm se čtyřikrát zvýší citlivost [10].

2.3.2.3 Chemiluminiscenční metody

Chemiluminiscenční stanovení formaldehydu je založeno na Trautz-Schoriginově reakci, při které reaguje formaldehyd a kyselina gallová (3,4,5-trihydroxybenzoová kyselina) s peroxidem vodíku v silně alkalickém prostředí.

Tato reakce produkuje chemiluminiscenční záření s hlavními emisními pásy 643 nm, 702 nm a 762 nm [10].

2.3.2.4 Chromatografické metody

Byla vyvinuta řada chromatografických metod pro stanovení formaldehydu a dalších karbonylových sloučenin. Výhodou chromatografických postupů je možnost stanovení více karbonylových sloučenin najednou v jednom chromatografickém kroku.

Plynová chromatografie

Vzhledem k nízké citlivosti detektorů pro přímou detekci karbonylových sloučenin při přímém dávkování vzduchu do chromatografu je nezbytné nejdříve karbonylové sloučeniny zakoncentrovat adsorpcí na vhodném sorbentu.

Ke stanovení nízkomolekulárních karbonylových sloučenin (C1–C5) může být také použit kryogenní záchyt a následné stanovení dvourozměrnou plynovou chromatografií s MS detekcí.

Plynová chromatografie s chemickou derivatizací

Aplikace chemické derivatizace v plynové chromatografii při detekci formaldehydu a karbonylových sloučenin není tak častá jako u kapalinové chromatografie. Přesto bylo vyvinuto několik metod. Jedna z nich využívá reakce O-alkylhydroxylaminů s karbonylovou sloučeninou za vzniku příslušného O-alkyloximu. Bylo popsáno použití hydroxylaminu a O-alkylhydroxylaminů s těmito alkyly: methyl, benzyl, *p*-nitrobenzyl a pentafluorobenzyl. Protože v molekulách oximů je vázán atom dusíku, je výhodné použít dusík-fosforového detektoru (NPD), který umožňuje citlivější a selektivnější detekci O-alkyloximů než klasický plamenový ionizační detektor. Obdobně je výhodné použít detektor elektronového záchytu k detekci derivátů O-(pentafluorobenzyl)oximu.

Derivatizace s 2,4-dinitrofenylhydrazinem lze použít i v plynové chromatografii, ale nedosáhla velkého rozšíření. Hlavními důvody jsou nízká těkavost hydrazonů, malá citlivost běžně používaných plamenových ionizačních detektorů a vznik dvojitych píků konformačních isomerů některých derivátů, které mohou ztížit identifikaci a kvantifikaci v komplexních vzorcích.

Vysokoúčinná kapalinová chromatografie s chemickou derivatizací

Častějšího uplatnění než u plynové chromatografie nachází chemická derivatizace ve vysokoúčinné kapalinové chromatografii (HPLC). Nejznámější derivatizační metodou pro karbonylové sloučeniny je derivatizace 2,4-dinitrofenylhydrazinem (DNPH). DNPH v kyselém prostředí reaguje s karbonylovými sloučeninami a vznikají příslušné hydrazony, které jsou po separaci na chromatografické koloně spektrofotometricky detekovány. Tato metoda byla modifikována (SYNPO, akciová společnost, Pardubice, Česká republika) pro použití na disperzní systémy. Malé množství disperzního vzorku je sušeno v proudu vzduchu a uvolněný formaldehyd je jímán do absorpčního roztoku obsahujícího nasycený roztok 2,4-dinitrofenylhydrazinu ve 2 M kyselině chlorovodíkové, poté protřepán s chloroformem a organická část byla analyzována na HPLC/UV při 360 nm. Během desorpce, ale docházelo po krátké době k tuhnutí a po skončení desorpce vzorek bohužel zcela zpolymeroval. Také použití chloroformu bylo složité. Chloroform naleptával těsnění a docházelo k časté poruše stroje.

Protože se absorpční maxima jednotlivých hydrazonů od sebe neliší, musí být použita vlnová délka při současném stanovení více karbonylových sloučenin vedle sebe kompromisem mezi vlnovými délkami absorpčních maxim jednotlivých derivátů (většinou v rozmezí 360 – 375 nm). Absorpční spektrum hydrazonu formaldehydu vykazuje dvě maxima, nižší při 250 nm a vyšší při 345 nm. Použitím vlnové délky 345 nm se lze vyhnout možným interferencím DNPH-hydrochloridu, který má absorpční maximum při vlnové délce 254 nm.

Separace hydrazonů vzniklých derivatizací probíhá nejčastěji v systému s obrácenými fázemi s použitím chromatografické kolony se silikagelem modifikovaným C18. Většinou je používána mobilní fáze acetonitril-voda v různých poměrech. Základním problémem separace je koeluce a malé rozlišení hydrazonů podobných karbonylových sloučenin (akrolein, aceton, propionaldehyd, furfural). Dobrého rozlišení lze dosáhnout použitím gradientové eluce vodou, methanolem a acetonitrilem.

Nevýhodou této metody je její relativně malá citlivost, která vede k dlouhým vzorkovacím časům. České hygienické stanice používají ke stanovení celkového formaldehydu spektrofotometrickou pararosanilinovou metodu [10].

3. Experimentální část

Pro uvádění obsahu formaldehydu v akrylátových přípravcích se rozlišuje několik termínů, jako jsou formaldehyd volný, formaldehyd vázaný, formaldehyd celkový, dále existuje anglofonní terminologie v podobě „in can“ a „in-film“.

Termín „in can“ znamená obsah ve výrobku jako takovém, disperzi. Termín „in-film“ znamená obsah formaldehydu uvolněného z připraveného filmu (např. film se nastříhá do baňky/tubusu a pak se destiluje jako disperze).

In-can formaldehyd tedy může obsahovat jak volný tak vázaný formaldehyd. Volný se měří v tekutém stavu (disperzi, barva, ...) a vázaný odpovídá formaldehydu kovalentně vázanému nebo silně asociovanému/spojenému s částicemi latexu nebo zakomplexovanému s dalšími látkami v latexu či formulaci (latex – disperze, formulace je pak třeba barva). Část vázaného formaldehydu může být také měřena jako volný formaldehyd, záleží na podmínkách stanovení (např. při destilaci jsou drastičtější podmínky). Celkový formaldehyd lze stanovit například dle VdL-RL 03 [16]. Vázaný formaldehyd je rozdíl množství celkového a volného formaldehydu.

Další část vázaného formaldehydu se bude ale uvolňovat až během aplikace, kdy je např. film sušen za standardních podmínek. Po aplikaci je ve filmu ještě nějaké množství formaldehydu (pokud jej tedy obsahuje), které se pomalu uvolňuje do ovzduší a měří se jako formaldehyd emitovaný z filmu.

Jako první metoda pro stanovení obsahu formaldehyd byla vyzkoušena metoda s kyselinou chromotropovou [10, 11]. Tato metoda je vhodná pouze pro čiré vodné roztoky, ale ne pro disperzní systémy.

Poté byla firmou (SYNPO, akciová společnost, Pardubice, Česká republika) Pardubice nastavena jiná metoda, pod označením SYNPO, a.s., Ev. č. 99 036 [10, 12]. Principem této metody je sušení části vzorku při 80 °C proudem dusíku a absorpcí formaldehydu do absorpčního roztoku. Absorbovaný formaldehyd poté reaguje s pararosanilinem za vzniku červenofialově zbarveného produktu. Touto metodou byla proměřena celá škála akrylátových disperzí, barev i surovin.

Postupem času vzhledem k měnícím se legislativním požadavkům bylo potřeba rozlišit stanovení volného a celkového formaldehydu [13 - 15] a proto bylo nutno se zaměřit na další techniky stanovení. Jednou z možných metod stanovení celkového formaldehydu je postup uvedený v normě „Spolku německého, lakového

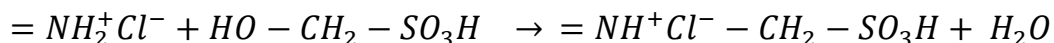
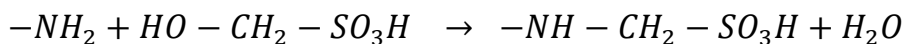
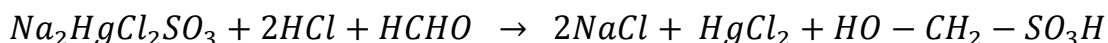
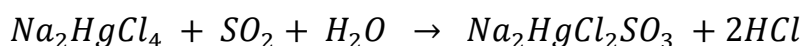
průmyslu“ (Verband der Lackindustrie) [16]. Tento postup využívá účinku silně kyselého prostředí kyseliny sírové společně s principem destilace vodní parou.

3.1 Stanovení volného formaldehydu pararosanilinovou metodou

3.1.1 Princip

Analyzovaný vzorek se suší při teplotě 80 °C v proudu inertního plynu (dusíku) a uvolněný formaldehyd je jímán do absorpčního roztoku disířičitanu sodného a tetrachlorortuťnatu sodného. Přídavkem pararosanilinu vzniká červenofialově zbarvený reakční produkt. Po 90 minutách stání/reagování se měří absorbance při vlnové délce maxima 575 nm proti slepému pokusu.

Reakce probíhá podle následujícího schématu:



Experimentálně byla potvrzena linearita závislosti v rozsahu 0 – 40 µg formaldehydu v analyzovaném vzorku. Z tohoto lze odvodit doporučené naředění vzorku 1 : 2 (3 g vzorku + 6 g destilované vody), a následnou navážku naředěného vzorku do Erlenmayerovy baňky (tabulka č.1):

Tabulka č. 1: Navážky vzorku vztažené na koncentraci

<i>Přibližná koncentrace [µg·g⁻¹]</i>	<i>Navážka naředěného vzorku [g]</i>
<i>0 – 50</i>	0,25
<i>50 – 200</i>	0,2
<i>200 – 700</i>	0,05

3.1.2 Přístroje, pomůcky, sklo

- Spektrometr UNICAM UV 330 [21], (ThermoSpectronic, Velká Británie),
- termostat,
- průtokoměr,
- ultrazvuková vana,
- čistý dusík, prostý formaldehydu,
- kyvety; 10 mm,
- analytické váhy s přesností 0,1 mg,
- kalibrované odměrné sklo,
- kádinky; 25 ml,
- zábrusové Erlenmayerovy baňky se zátkami; 25, 150 ml,
- promývačka s fritou; 250 ml,
- vialka s víčkem; 10 ml,
- polyethylenová stříkačka; 5 ml,
- odměrný válec; 250 ml,
- tmavá zásobní láhev; 100, 1000 ml,
- zásobní láhev; 1000 ml.

3.1.3 Chemikálie

- formaldehyd [$HCOH$], 38 % roztok, p.a., (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo),
- **Stanovení koncentrace formaldehydu:** obsah formaldehydu se stanoví nepřímo, titrací uvolněného množství hydroxidu sodného (po přidání nadbytku siřičitanu sodného) kyselinou sírovou.

Do kuželové baňky se zábrusem se naváží 3 až 3,5 g formaldehydu s přesností 0,0001 g. Do druhé baňky se napipetuje 100 ml roztoku siřičitanu sodného (do 1000 ml odměrné baňky se naváží 252,0 g [$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$] nebo 126,0 g [Na_2SO_3] bezvodého a doplní destilovanou vodou po rysku) se 3 – 4 kapkami thymolftaleinu a zneutralizuje se 1M roztokem kyseliny sírové do odbarvení. Do naváženého vzorku formaldehydu se pipetou přidá 100 ml takto upraveného roztoku siřičitanu sodného a reakcí vzniklý hydroxid sodný se titruje odměrným roztokem kyseliny sírové $c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 1 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ [17 - 20].

Výpočet obsahu formaldehydu FAL [% hm.] se vypočítá (viz rovnice č.1):

$$FAL = \frac{(a - b) \times f \times 0,03 \times 100}{n} \quad (1)$$

- kde
- a spotřeba odměrného roztoku $c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ při titraci vzorku (ml),
 - b spotřeba odměrného roztoku $c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ při titraci siřičitanu sodného (ml),
 - f faktor odměrného roztoku $c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$,
 - 0,03 množství formaldehydu odpovídající 1 ml roztoku o koncentraci přesně $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$,
 - n hmotnost navážky formaldehydu (g),

- chlorid sodný [NaCl], p.a., (Lach:ner, Neratovice, Česká republika),
- chlorid rtuťnatý [HgCl₂], p.a., (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo),
- disiřičitan sodný [Na₂S₂O₅], p.a., (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo),
- kyselina chlorovodíková [HCl], koncentrovaná, p.a., (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo),
- chelaton III. [C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂·2H₂O], p.a., (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo),
- pararosanilin chlorid [C₁₉H₁₈ClN₃], p.a., (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo),
- destilovaná voda.

Složky absorpčního roztoku

- Disiřičitan sodný [Na₂S₂O₅], p.a.,

Příprava: Do odměrné baňky o objemu 100 ml se naváží přesně 0,3350 g disiřičitanu sodného, obsah se doplní po značku převařenou destilovanou vodou a promíchá se. Roztok se používá vždy čerstvě připravený.

- Tetrachlorortuťnatán sodný (chlorid sodný [NaCl], p.a., chlorid rtuťnatý [HgCl₂], p.a., chelaton III [C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂ · 2H₂O], p.a.)

Příprava: Do odměrné baňky o objemu 1000 ml se naváží 12,50 g chloridu sodného, 29,0 g chloridu rtuťnatého, 0,11 g chelatonu III a přidá se 500 ml destilované vody. Po rozpuštění se roztok přefiltruje, obsah se doplní po značku destilovanou vodou a promíchá se. Roztok lze uchovávat v zásobní láhvi po dobu max. 1 měsíce za obvyklých laboratorních podmínek.

Příprava absorpčního roztoku: Do odměrné baňky o objemu 1000 ml se odpipetuje 15,0 ml roztoku disiřičitanu sodného a 250 ml roztoku tetrachlorortuťnatanu sodného, obsah se doplní po značku destilovanou vodou a promíchá se. Roztok lze uchovávat v tmavé zásobní láhvi v lednici po dobu max. 1 týdne.

Standardní roztok formaldehydu cca 2,2 mg · ml⁻¹

Příprava: Do odměrné baňky o objemu 500 ml se naváží přesně 3,0 ml roztoku formaldehydu, obsah se doplní po značku destilovanou vodou a promíchá se.

Pomocný roztok formaldehydu

Příprava: Do odměrné baňky o objemu 100 ml se odpipetuje 2,3 ml standardního roztoku formaldehydu, obsah se doplní po značku absorpčním roztokem a promíchá se.

Standardní zředěný roztok formaldehydu.

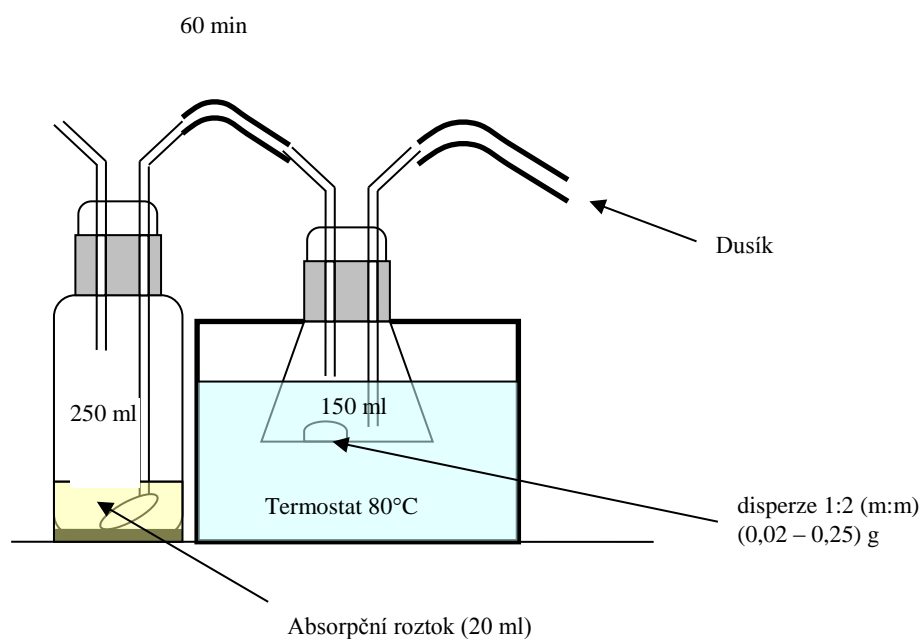
Příprava: Do odměrné baňky o objemu 100 ml se odpipetuje 5,0 ml pomocného roztoku formaldehydu, obsah se doplní po značku absorpčním roztokem a promíchá se. Standardní zředěný roztok obsahuje cca 2,5 μg · ml⁻¹ formaldehydu (uvedené množství je nutno korigovat na přesnou koncentraci výchozího roztoku formaldehydu, kterou jsme stanovili (viz rovnice č. 1).

3.1.4 Pracovní postup

3.1.4.1 Kalibrační křivka pro disperzní vzorky

Naváží se řada kalibračních roztoků cca 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 a 0,3 g standardního zředěného roztoku formaldehydu (což odpovídá cca 2,7; 5,4; 8,2; 13,7; 19,2; 27,4; 41,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) do 150 ml zábrusové Erlenmayerovy baňky. Baňka se uzavře stříčkovým nástavcem, k trubičce vedoucí ke dnu se připojí přívod dusíku a druhý konec se připojí co nejkratší trubičkou k fritě promývačky, ve které je napipetováno 20 ml absorpčního roztoku.

Spoje je nutno izolovat buničitou vatou k zamezení nežádoucí kondenzace vody s formaldehydem. Baňka se ponoří do termostatu vyhřátého na 80 °C a současně se otevře přívod dusíku. Průtok dusíku se udržuje pomocí průtokoměru na hodnotě 0,3 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. Absorpce se ukončí po 60 minutách (viz obrázek č. 1).

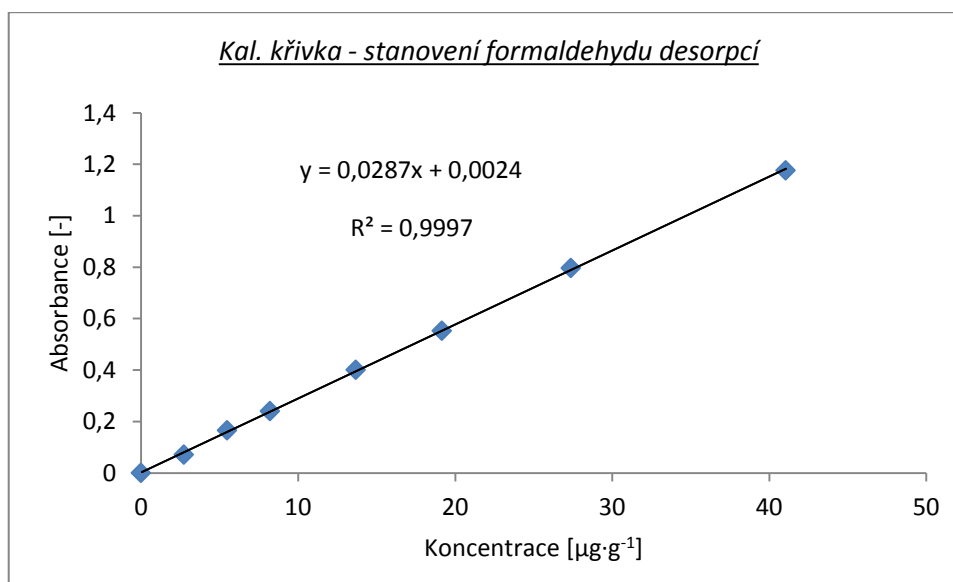


Obrázek 1: Schéma aparatury pro úpravy desorpce (SYNPO, a. s. Pardubice, Česká republika)

Obsah promývačky se převede do 25 ml odměrné baňky, promývačka se vypláchne 5 ml absorpčního roztoku, který nadávkuje do baňky, obsah se doplní destilovanou vodou po značku a promíchá. Do 25 ml zábrusové Erlenmayerovy baňky se odpipetuje 9 ml vzorku z 25 ml odměrné baňky, přidá se 1 ml roztoku

pararosanilin chloridu a promíchá se. Po 90 minutách stání/reagování se změří hodnota absorbance při 575 nm v 10 mm kyvetě proti slepému pokusu.

Z naměřených hodnot se sestrojí kalibrační křivka (viz obrázek č. 2).



Obrázek 2: Kalibrační křivka – stanovení volného formaldehydu desorpcí

3.1.4.2 Příprava analytického vzorku

Do vialky se naváží cca 3,0 g vzorku a 6,0 g destilované vody, vialka se hermeticky uzavře a směs se promíchá cca 10 minut v ultrazvukové lázni. Poté se z vialky odváží 0,05 – 0,25 g do 150 ml zábrusové Erlenmayerovy baňky. Baňka se uzavře stříčkovým nástavcem, k trubičce vedoucí ke dnu se připojí přívod dusíku a druhý konec se připojí co nejkratší trubičkou k fritě promývačky, ve které je napipetováno 20 ml absorpčního roztoku.

Spoje je nutno izolovat buničitou vatou k zamezení nežádoucí kondenzace vody s formaldehydem. Baňka se ponoří do termostatu vyhřátého na 80 °C a současně se pustí přívod dusíku. Průtok dusíku se udržuje pomocí průtokoměru na hodnotě $0,3 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Absorpce se ukončí po 60 minutách.

Obsah promývačky se převede do 25 ml odměrné baňky, promývačka se vypláchne 5 ml absorpčního roztoku, který přilijeme do baňky, obsah se doplní destilovanou vodou po značku a promíchá se. Do 25 ml zábrusové Erlenmayerovy

baňky se odpipetuje 9 ml vzorku z 25 ml odměrné baňky, přidá se 1 ml roztoku pararosanilin chloridu a promíchá se. Po 90 minutách stání/reagování se změří hodnota absorbance při 575 nm v 10 mm kyvetě proti slepému pokusu.

3.1.5 Vyhodnocení

Výpočet rozředěné navážky analyzovaného vzorku n [g] se vypočítá (viz rovnice č.2):

$$n = \frac{m}{m + m_0} \times m_n \quad (2)$$

kde m navážka koncentrovaného vzorku (g),
 m_0 navážka destilované vody (g),
 m_n navážka rozředěného vzorku (g).

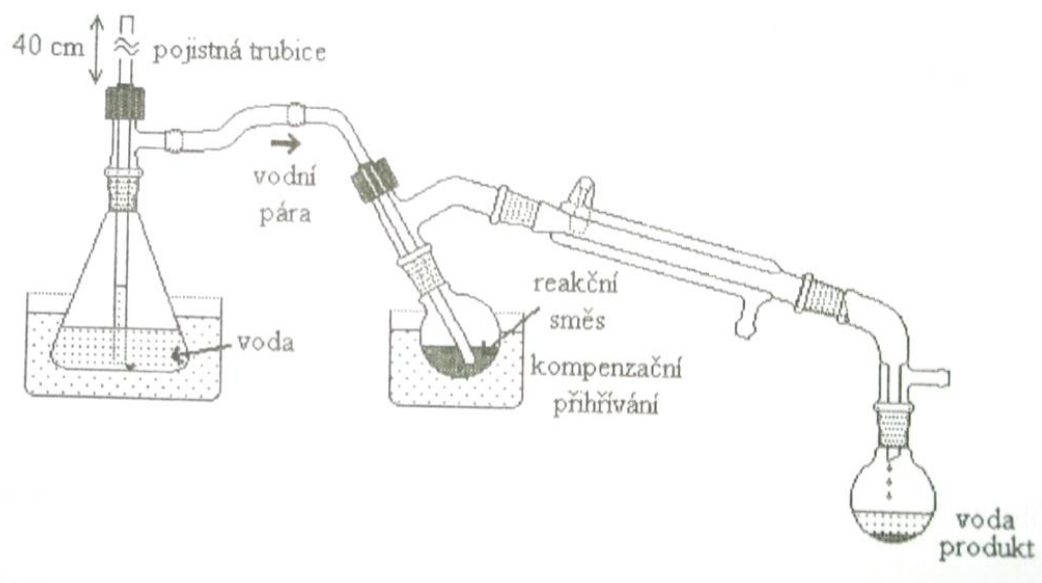
Obsah formaldehydu FAL [ppm] se vypočte (viz rovnice č.3):

$$FAL = \frac{a}{n} \quad (3)$$

kde a koncentrace odečtená z kalibrační křivky ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),
 n navážka rozředěného vzorku (g).

3.2 Stanovení celkového formaldehydu destilací vodní parou

Ve smyslu požadavku normy [16] byla sestavena laboratorní aparatura (viz obrázek č. 3), jejíž funkčnost byla ověřena sérií vzorků (analýz). Na základě těchto výsledků byl vytipován přístroj, který se zakoupil a na kterém je standardně prováděno měření (viz obrázek č. 4). Dalším krokem bylo porovnání naměřených hodnot destilací vodní parou na sestavené laboratorní aparatuře a zakoupeném destilačním přístroji.



Obrázek 3: Schéma destilace vodní parou (laboratorní sestava)



Obrázek 4: Příklad přístroje Vapodest 20s (Gerhart, Německo)

3.2.1 Princip

Celkový formaldehyd reaguje ve vodném roztoku s acetylacetonem za tvorby diacetyldihydrolutidinu (Hantzschova reakce). Absorpční maximum lutidinového derivátu je při vlnové délce 412 nm.

Pro stanovení se použije spektrofotometr UNICAM UV 330 [22] (doporučeno dle VdL-RL03) [16] nebo/i kapalinový chromatograf s DAD detektorem a vhodnou chromatografickou kolonou (reverzní fáze C18) pro separaci lutidinového derivátu (modifikace v Momentive, Specialty Chemicals, Sokolov, Česká republika pro separaci a identifikaci aldehydů).

3.2.2 Chemikálie

- formaldehyd [$HCOH$], 38 % roztok, p.a., (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo),
- octan amonný [NH_3COONH_4], p.a., (Lach:ner, Neratovice, Česká republika),
- acetylaceton (2,4-pentandion) [$CH_3COCH_2COCH_3$], > 99%, (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo),
- kyselina octová ledová [CH_3COOH], > 99%, (Lach:ner, Neratovice, Česká republika),
- acetonitril [CH_3CN], (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo),
- kyseliny sírové [H_2SO_4], 96 % roztok, (Lach:ner, Neratovice, Česká republika),
- odpěňovač, BYK-025, (Chemie, GmH, Německo).

Příprava Nashova činidla (acetylacetonové činidlo) – roztok je stabilní, pokud zůstane max. 14 dní v tmavé lahvi v lednici:

Příprava: Do tmavé zásobní láhve o objemu 1000 ml se naváží 75 g octanu amonného a rozpustí se v 500 ml destilované vody, přidá se 1,0 ml acetylacetonu a 1,5 ml koncentrované kyseliny octové, roztok se důkladně promíchá.

Příprava 25 %-ního roztoku kyseliny sírové:

Příprava: Do kádinky o objemu 1000 ml se předloží 420 ml destilované vody a za stálého míchání a chlazení se přidá 83 ml kyseliny sírové (96 %).

Standardní roztok formaldehydu cca 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

Příprava: Do odměrné baňky o objemu 50 ml se naváží přesně 0,3 ml roztoku formaldehydu, obsah se doplní po značku destilovanou vodou a promíchá se.

3.2.3 Přístroje, pomůcky, sklo

- spektrofotometr UNICAM UV 330 [21], (ThermoSpectronic, Velká Británie),
- kapalinový chromatograf Agilent 1100 Series (odplyňovací zařízení - deggaser, kvarterní pumpa, automatický dávkovač - autosampler, kolonový termostat, DAD detektor) [23], (Agilent, Německo),

Kolona: ZORBAX SB-C18 (250 x 4,6 mm, 5 μm)

Teplota: 25 °C

Mobilní fáze: acetonotril/voda 90/10 (v/v)

Dávkování: 0,8 ml/min

- destilační přístroj, Vapodest 20s [22], (Gerhardt, Německo),
- odměrné baňky, 25 ml, 100 ml, 250 ml,
- analytické váhy, s přesností 1 mg, (Mettler, Švýcarsko),
- předvážky, s přesností 0,01 g, (Mettler, Švýcarsko),
- pipety, 1 ml, 2 ml, 10 ml,
- odměrný válec, 500 ml,
- zásobní láhev tmavá, 1000 ml,
- zásobní láhev, 500 ml,
- filtr na stříkačku, Nylon, 0,45 μm ,
- destilační tuba, 250, 400 příp. 800 ml,
- baňka se zábrusem, 2 000 ml,
- kádinky.

3.2.4 Pracovní postup

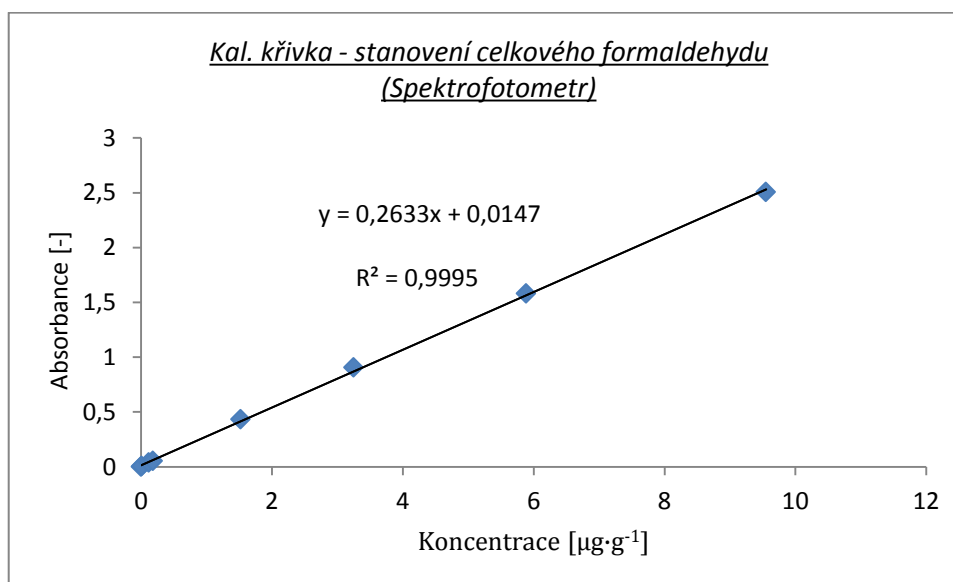
3.2.4.1 Kalibrační křivka pro disperzní vzorky destilací vodní parou

Naváží se sada kalibračních roztoků 1,5; 1,0; 0,5; 0,25; 0,06; 0,02; 0,002 g standardního roztoku formaldehydu o koncentraci cca 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ do sady 25 ml odměrných baněk a doplní se po rysku destilovanou vodou (což odpovídá koncentraci cca 110,0; 75,0; 38,0; 19,0; 4,5; 1,5; 0,15 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$).

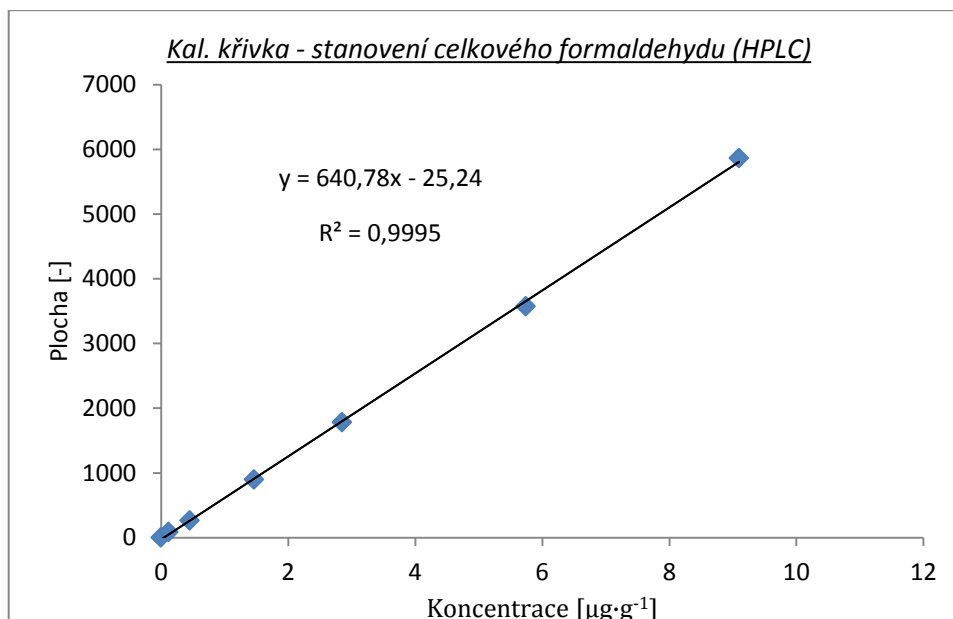
Tato řada kalibračních roztoků se dále rozředí. Do sady 25 ml odměrných baněk se odváží cca 2,5 g jednotlivých kalibračních roztoků (což odpovídá koncentraci cca 11,0; 7,5; 3,8; 1,9; 0,4; 0,1; 0,01 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$), přidá se 10 ml Nashova činidla, obsah se doplní po rysku destilovanou vodou a roztok se promíchá. Roztoky se nechají stát na tmavém místě při laboratorní teplotě po dobu 2 hodin. Poté se roztoky promíchají a změří na spektrometru při vlnové délce 412 nm, nebo se nadávkují na kolonu kapalinového chromatografu.

Současně se provede slepé stanovení – do 25 ml odměrné baňky se odváží 10 ml Nashova činidla a obsah se doplní destilovanou vodou po rysku.

Z naměřených hodnot se sestrojí kalibrační křivka (viz obrázek č. 5, 6,).



Obrázek 5: Kal. křivka stanovení celkového formaldehydu na spektrometru Unicam UV 330



Obrázek 6: Kal. křivka stanovení celkového formaldehydu na HPLC

3.2.4.2 Příprava analytického vzorku

Do destilační tuby se naváží cca 10 g vzorku, naředí se 30 – 50 ml destilované vody, přidá se 20 ml 25 % roztoku kyseliny sírové (pozor může pěnit!) a přidají se cca 2 ml vhodného odpěňovače (např. BYK 025^{*)}). Směs se destiluje vodní parou, destilát se jímá do 250 ml odměrné baňky a destilace se ukončí při nadestilování cca 245 ml destilátu (podmínky destilace je nutno nastavit dle aktuální pěnivosti vzorku, např. snížení intenzity páry).

Provedou se vždy minimálně 2 destilace/stanovení jednoho vzorku. Destilát se doplní destilovanou vodou po rysku. Do 25 ml odměrné baňky se odváží 2,5 g destilátu, přidá se 10 ml Nashova činidla a obsah se doplní po rysku destilovanou vodou a roztok se promíchá.

Roztoky se nechají stát na tmavém místě při laboratorní teplotě po dobu 2 hodin. Poté se roztoky promíchají a změří na spektrofotometru při 412 nm, nebo se nadávkují na kolonu kapalinového chromatografu.

Současně se provede slepé stanovení – do 25 ml odměrné baňky se odváží 10 ml Nashova činidla a doplní destilovanou vodou po rysku.

^{*)} BYK 025 – i u tohoto odpěňovače je třeba provést stanovení celkového formaldehydu, abychom měli jistotu, že nezanášíme chybu.

3.2.5 Vyhodnocení

Výpočet zředovacího faktoru analyzovaného vzorku (viz rovnice č. 4):

$$\text{zřed'. faktor} = \frac{\sum w \times 250}{nav_{dest} \times nav_{vz}} \quad (4)$$

kde	$\sum w$	součet navážek (nadestilovaného vzorku, Nashova činidla, destilované vody (g),
	250	objem odměrné baňky (ml),
	nav_{dest}	navážka nadestilovaného vzorku (g),
	nav_{vz}	navážka koncentrovaného vzorku do tuby destilačního stroje (g).

3.2.5.1 Vyhodnocení na UV spektrometru

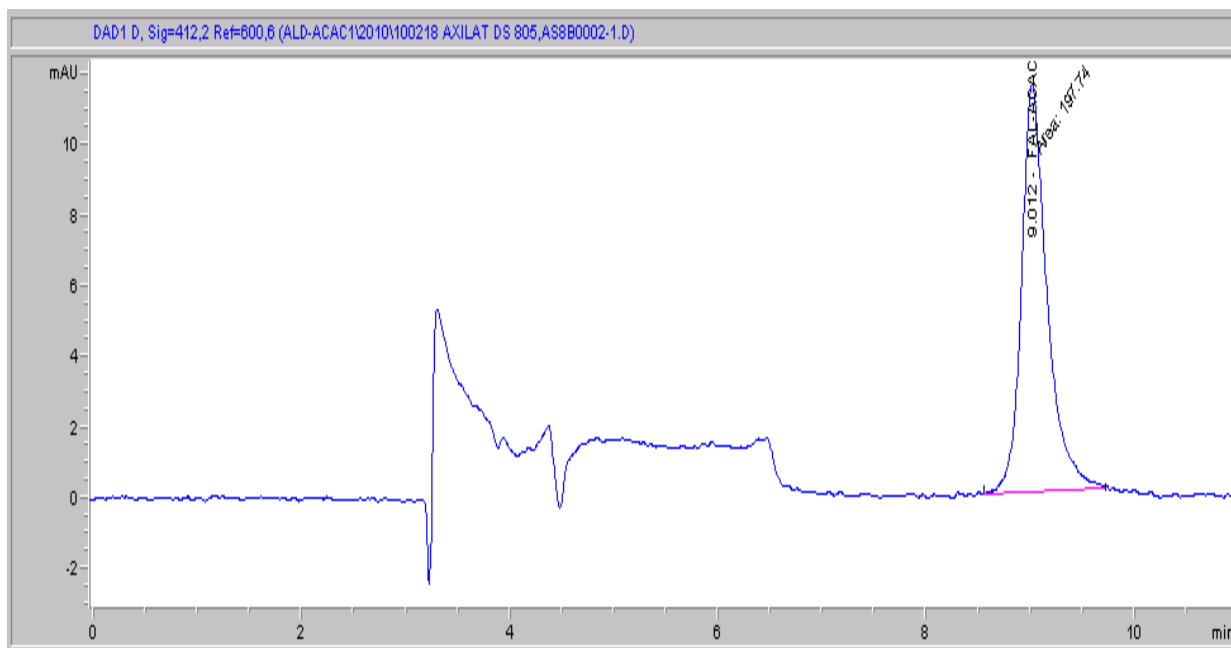
Obsah formaldehydu FAL [ppm] se vypočte (viz rovnice č. 5):

$$FAL = \frac{a}{\text{zředovací faktor}} \quad (5)$$

kde	a	koncentrace odečtená z kalibrační křivky ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),
	zředovací faktor	rozředěného vzorku (g).

3.2.5.2 Vyhodnocení na kapalinovém chromatografu

Vzorek se po analýze vyhodnotí: zkontroluje se obsah formaldehydu při vlnové délce 412 nm, retenční čas 9,01 minut, popř. se upraví integrace píku, v okně „Calibration settings“ se zadá navážka vzorku a zředovací faktor (dilution). Koncentraci formaldehydu vypočte vyhodnocovací software (ChemStation) pomocí zředovacího faktoru.



Obrázek 7: Typický HPLC chromatogram a UV/VIS spektrum lutidinového derivátu – stanovení formaldehydu, vlnová délka 412 nm, retenční čas 9,2 min)

3.3 Stanovení opakovatelnosti

Podmínky opakovatelnosti jsou podmínky, kdy nezávislé podmínky měření získává stejný operátor, stejnou metodou, stejným měřícím prostředkem, ve stejném místě měření a v co nejkradším časovém rozmezí [24].

Vzorek byl dle čl. 3.2.4.2. během 12 hodin připraven, destilován na laboratorní aparatuře a destilačním přístroji. Poté byl proměřen na spektrofotometru UNICAM UV 330 a hodnoty byly vyhodnoceny (tabulka č. 2).

Tabulka 2: Opakovatelnost při destilaci vodní parou (VdL-RL03) na laboratorní aparatuře a na Vapodestu 20s

AXILAT DS 2100	VdL-RL03	
	Laboratorní aparatura [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Destilační přístroj [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
1. měření	8,15	9,38
2. měření	9,06	9,92
3. měření	8,60	9,45
4. měření	11,14	8,33
5. měření	6,18	8,48
6. měření	9,85	8,52
7. měření	11,75	8,75
8. měření	7,80	10,14
9. měření	10,46	10,17
10. měření	11,46	10,74
Průměr [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	9,45	9,49
Směrodatná odchylka [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	1,809	0,759
RSD [%]	19,152	7,996

3.4 Tabulky

Bylo proměřeno velké množství disperzních vzorků s různým uplatněním v průmyslovém odvětví – stavební a nátěrové hmoty, natírání dřeva, lepidla a tmely a textilní průmysl. Získané hodnoty volného a celkového formaldehydu jsou shrnuty v Tabulkách č. 3 – 6.

Tabulka 3: Naměřené hodnoty formaldehydu u disperzí zaměřených na natírání dřeva.

Obchodní označení	Volný formaldehyd max. [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Celkový formaldehyd max. [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	
		Laboratorní aparatura	Destilační přístroj
AXILAT 2469	7	12	10
AXILAT 6192	5	15	9
AXILAT 6474	4	5	< 5
AXILAT 6492	7	20	15
AXILAT 6493	5	11	8
AXILAT 6494	27	28	28
AXILAT 6604AF	10	27	22
AXILAT D 2500	6	12	12
AXILAT UF LS 5000	2	8	6
AXILAT UG 5500	9	19	12

Tabulka 4: Naměřené hodnoty formaldehydu u disperzí zaměřených na stavební nátěrové hmoty..

Obchodní označení	Volný formaldehyd max. [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Celkový formaldehyd max. [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	
		Laboratorní aparatura	Destilační přístroj
AXILAT 2403	< 2	9	7
AXILAT 2435	10	45	34
AXILAT 2802A	8	16	9
AXILAT 2802NA	9	11	10
AXILAT 2804	40	120	40
AXILAT 6402	5	11	9
AXILAT 6802	< 2	6	5
AXILAT 8202	6	10	8
AXILAT D 2040	4	12	12
AXILAT D 2600	< 2	8	6
AXILAT DS 910	< 2	10	10
AXILAT DS 2025	< 2	3	3
AXILAT DS 2100	8	11	11
AXILAT L 3801	3	8	10
AXILAT UF 4210	10	11	11
AXILAT UF DS 2800	5	13	8

Tabulka 5: Naměřené hodnoty formaldehydu u disperzí zaměřených na lepidla a tmely.

Obchodní označení	Volný formaldehyd max. [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Celkový formaldehyd max. [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	
		Laboratorní aparatura	Destilační přístroj
AXILAT 32A	180	280	200
AXILAT 32S	7	8	8
AXILAT 412	5	7	7
AXILAT 412AF	7	7	7
AXILAT 1025	40	100	45
AXILAT 1688	7	12	9
AXILAT 1819	7	10	10

Tabulka 6: Naměřené hodnoty formaldehydu u disperzí zaměřených na textilní průmysl.

<i>Obchodní označení</i>	<i>Volný formaldehyd max. [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]</i>	<i>Celkový formaldehyd max. [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]</i>	
		<i>Laboratorní aparatura</i>	<i>Destilační přístroj</i>
<i>AXILAT 44</i>	< 2	30	22
<i>AXILAT 1691</i>	440	2240	1950
<i>AXILAT 1845</i>	80	120	95
<i>AXILAT 1906</i>	670	890	820
<i>AXILAT 4924AF</i>	55	1370	990
<i>AXILAT 942</i>	60	1090	790

4. Závěr

Cílem mé bakalářské práce bylo provést rešerši zaměřenou na stanovení volného a celkového formaldehydu v akrylátových přípravcích. Zaměřila jsem se na disperze vyráběné v podniku, ve kterém pracuji Momentive, Specialty Chemicals, Sokolov, Česká republika (i další divize v zahraničí).

Analýza vzorků je vždy prováděna podle norem (ASTM, ČSN, ISO, DIN), nebo vnitropodnikových instrukcí (zkušební postupy). Zkušební postupy jsou vypracovány na základě norem, ale byly přizpůsobeny našim podmínkám. Stanovení volného a celkového formaldehydu v disperzních vzorcích se stanovuje spektrofotometricky, ale s různou úpravou vzorku.

U volného formaldehydu je disperzní vzorek sušen v proudu dusíku a uvolněný formaldehyd je zachycován v absorpčním roztoku, který se reakcí s pararosanilinem purpurově zabarvuje a poté je měřena jeho absorbance pomocí spektrofotometru při vlnové délce 575 nm.

U celkového formaldehydu se vzorek stanoví destilací vodní parou, kde reaguje ve vodním roztoku s acetylacetonem a absorpční maximum měříme na spektrofotometru při vlnové délce 412 nm, nebo pomocí kapalinového chromatografu. Rozdíl mezi destilací vodní parou na sestavené laboratorní aparatuře a destilačním přístrojem Vapodest 20s je vidět na naměřených hodnotách, kdy směrodatná odchylka na laboratorní aparatuře byla vyšší než na destilačním přístroji Vapodest 20s. Opakovatelnost byla stanovena na disperzi AXILAT DS 2100 (tabulka č. 2, čl. 3.3).

Důležitým hlediskem při výběru přístroje pro stanovení celkového formaldehydu dle VdL-RL03 byla také bezpečnost práce při manipulaci se vzorkem. U sestavené laboratorní aparatury občas docházelo k popálení vodní parou a pořezání sklem. Zakoupený destilační přístroj splňuje podmínky bezpečnosti; destilační aparatura je zakryta dvířky z plastu, a jakmile se dvířka otevřou, destilace se automaticky vypne.

Všechny analýzy, které byly provedeny na zadaném vzorku (tuzemském nebo zahraničním), musí být zaznamenány v laboratorních denících (které jsou evidovány) a elektronické databázi. Pro vzorky (analýzy), které byly zadány externě, musí být vyhotoven technický report v českém nebo anglickém jazyce (s uvedením normy/předpisu podle, které se analýza prováděla) a report musí být odsouhlasen vedoucím úseku (výzkumu).

5. Seznam použité literatury

- [1] J. Mleziva, J.Šňupárek: *Polymery-výroba, struktura, vlastnosti a použití.* (Praha 2000)
- [2] Prof. Ing. Jaromír Šňupárek, DrSc: *Makromolekulární chemie - Úvod do chemie a technologie polymerů* (Pardubice 2009).
- [3] M. Schwartz, R. Baumstark: *PWaterbased Acrylates for Decorative Coatings.* (Hanover 2001)
- [4] J. Šňupárek ml. – L. Formánek: *Makromolekulární látky. Vodné disperze.* (Praha 1979)
- [5] SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 98/8/ES ze dne 16. února 1998 o uvádění biocidních přípravků na trh.
- [6] Technical information Bulletin TIB/02/01 (THOR) – *Formaldehyde Release From Bronopol.*
- [7] 6/2003 Sb. *Stanovení hygienických limitů chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů pro vnitřní prostředí obytných místností některých staveb.*
- [8] 361/2007 Sb. *Stanovení podmínek ochrany zdraví při práci.*
- [9] Ing. MUDr. Josef Marhold, CSc.: *Přehled průmyslové toxikologie. Organické látky. Svazek1* (Praha 1986).
- [10] Kamil Motyka a Pavel Mikuška: Chemické listy 99,13 – 20 (2005). *Přehled stanovení formaldehydu a dalších karbonylových sloučenin a ovzduší. Chem. Listy 99,13 – 20 (2005).*
- [11] Merckoquant 1.14678.0001 HCHO - *Test pro stanovení formaldehydu MERCK*
- [12] SYNPO, a.s., Ev. č. 99 036 Zpráva: *Stanovení formaldehydu v akrylátových disperzích*, SYNPO, akciová společnost, Pardubice, Česká republika)
- [13] ISO 15373 (ASTM D 5910-05) – *Plasty – Polymerní disperze – Fotometrické stanovení volného formaldehydu přímo nebo o HPLC-separaci (Plastics - Polymer dispersions - Photometric determination of free formaldehyde directly or after HPLC-separation).*
- [14] ISO 9397 – *Plasty – Fenolové pryskyřice – Stanovení obsahu volného formaldehydu – Hydroxylamin hydrochloridová metoda (Plastics – Phenolic*

- resins – Determination of free-formaldehyde content – Hydroxylamine hydrochloride Method).*
- [15] ISO 15373 *Plastics – Polymer dispersions – Photometric determination of free formaldehyde directly or after HPLC-separation / Plasty – Polymerní disperze – Fotometrické stanovení volného formaldehydu přímo nebo po HPLC-separaci.*
- [16] VdL-RL03 *Richtlinie zur Bestimmung der Formaldehyd Konzentration in Wasser verdünn Baren Dispersionsfarben und verwandten Produkten / Směrnice pro stanovení obsahu formaldehyde ve vodou ředitelných disperzních barvách a podobných produktech. Verband der Lackindustrie e.V. Karlstraße 21 60329 Frankfurt am Main*
- [17] ASTM D2194 - 02(2012) *Standard Test Method for Concentration of Formaldehyde Solutions.*
- [18] ČSN 68 4062 *Chemické indikátory, příprava roztoků indikátorů.*
- [19] ČSN 68 4064 *Příprava tlumivých roztoků.*
- [20] ČSN 68 4065 *Čisté chemikálie. Příprava odměrných roztoků pro acidobazické titrace.*
- [21] Instrukční manuál – UV/VIS 330, www.thermospectronic.com – staženo dne 23.6.2013.
- [22] Instrukční manuál – Vapodest 20s, Gerhardt, www.gerhardt.de – staženo dne 23.6.2013.
- [23] Instrukční manuál – Kapalinový chromatograf Agilent 1100 Series, www.hpst.cz – staženo dne 23.6.2013.
- [24] www.elearn.vsb.cz/archivcd/FMMI/.../Animace%2013%20-%20MSA.pp.- staženo dne 8.7.2013