



УДК 543. 544

Создание динамическим методом в потоке азота градуировочных смесей метанола и формальдегида

Хабаров В.Б.

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Поступила в редакцию 21.11.2011 г.

Аннотация

Определение санитарно-химических характеристик композиционных строительных материалов является важной задачей для решения проблемы разработки и производства нетоксичных материалов. В данной работе представлены данные по получению динамическим методом с помощью фторопластовых ампул градуировочных смесей метанола и формальдегида в азоте без примесей органических веществ. Получение формальдегида основано на каталитическом превращении метанола в формальдегид в реакторе на катализаторе, содержащем в своем составе 20 % хрома и 80 % никеля при температуре 500-600 °С.

Ключевые слова: метод газовой хроматографии, газовый хроматограф, динамический метод, фторопластовые ампулы, градуировочные смеси, метанол, формальдегид, реактор с катализатором, композиционные строительные материалы.

The definition of the sanitary - chemical characteristics of composite building materials is the important problem for a solution of a problem of reatment and production of non-toxic materials. In the given articbe the data on obtaining by a dynamic method with the help of fluorinated plastic ampulas of calibration mixture of a methanol and formic aldehyde in azote uncontaminated of organic matters are shown. The obtaining of a formic aldehyde is based on catalytic transformation of a methanol in a formic aldehyde in the reactor on catalyst containing in the structure 20 % of a chromium and 80 % of a nickel at the temperature of 500-600 °С.

Keywords: a method of gas chromatography, gas chromatograph, dynamic method, fluorinated plastic of the ampula, calibration mixtures, methanol, formic aldehyde, reactor with catalyst, composite building materials

Введение

При определении санитарно-химических характеристик в моделируемых и натуральных условиях эксплуатации композиционных строительных материалов – фанеры, древесностружечных, древесноволокнистых плит и др. на основе карбамидо-, меламино-, крезоло- и фенолоформальдегидных смол (мг/м³, мг/100 г, мг/м²·ч) методом газовой хроматографии, необходимо проводить градуировку по формальдегиду и метанолу детектора газового хроматографа.

Трудности создания динамическим методом градуировочных смесей формальдегида связаны с его свойствами – высокой реакционной способностью,

летучестью, полимеризацией при температурах ниже 100 °С в присутствии следов воды и полимеризацией в водных растворах [1].

Водные растворы формальдегида представляют собой равновесную смесь моногидрата метиленагликоля $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ и ряда гидратированных низкомолекулярных полимеров или полиоксиметиленгликолей с общей формулой $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. Состояние равновесия зависит от температуры и концентрации формальдегида в растворе [1, с. 61].

При хранении водных растворов формальдегида с ними могут происходить следующие изменения – полимеризация и выпадение полимера; реакция Канницаро, состоящая в окислении одной молекулы формальдегида до муравьиной кислоты и восстановлении другой до метанола; образование метилаля: $\text{CH}_2\text{O} + 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$; окисление до муравьиной кислоты: $\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$; конденсация с образованием оксиальдегидов и сахаров [1, с. 91].

Впервые в [2] разработан динамический метод градуировки, основанный на диффузии газа через ампулу, изготовленную из фторированного сополимера этилена и пропилена (ФЭП-тефлон). Метод был разработан и использован для получения градуировочных смесей с известным содержанием диоксида серы, диоксида азота, пропана, бутана, пентана, диоксида углерода, некоторых фторуглеродов, пропилена, бутилена, бензола и других легких углеводородов. Внутренний диаметр диффузионных ампул составляет 1,5-4,5 мм, а толщина стенки – 0,37-0,75 мм. Скорость диффузии газа через ампулу пропорциональна длине ампулы и является логарифмической функцией температуры. Калибровку ампулы можно осуществлять путем определения потери ее массы в течение достаточно длительного периода работы. Для калибровки диффузионных ампул использовались также методы микросожжения и кулонометрического титрования.

Скорость диффузии из проницаемой ампулы описывается законом диффузии Фика. Следовательно растворимость газа в материале ампулы и коэффициент диффузии зависят от температуры; ампулу необходимо термостатировать в течение всего процесса калибровки с точностью $\pm 0,1$ °С, поскольку изменение температуры на 1 °С приводит к изменению скорости диффузии почти на 10 %.

Учитывая, что скорость диффузии калибруемых веществ через стенки полимерных ампул остается постоянной в течение всего времени работы диффузионных ампул, этот метод является наилучшим из всех разработанных до сих пор динамических способов приготовления градуировочных смесей органических и неорганических веществ.

Для создания градуировочных смесей органических и неорганических веществ динамическим методом с применением фторопластовых ампул Ф-4МБ в России был разработан генератор газовых смесей "Микрогаз" [3-5].

Метод диффузии использован также при создании градуировочных смесей паров формальдегида из триоксана [6, 7]. Пары триоксана по выходе из диффузионной ячейки пропускались через слой катализатора – карборунда, зернением 40 меш, покрытого до насыщения 85 % фосфорной кислотой. На катализаторе при температуре 160 °С проходит конверсия триоксана в формальдегид. Далее пары формальдегида разбавлялись очищенным воздухом во избежание повторной полимеризации. Масс-спектрометрический анализ полученных градуировочных смесей паров формальдегида показал, что количество триоксана и некоторых других соединений в генерируемых градуировочных смесях не превышало 2 % от общего количества формальдегида в пробе.

Создание градуировочных смесей паров формальдегида динамическим методом с использованием ампул проводилось в работах [8, 9]. В тефлоновые ампулы вносили α -полиоксиметилен или параформальдегид. Ампулы помещались в ячейки, через которые пропускали газ-носитель. В результате деполимеризации α -полиоксиметилена при температуре 98 °С или параформальдегида при температуре 79 °С генерировался формальдегид, который диффундировал через стенки ампул в газовый поток.

Создание градуировочных смесей паров формальдегида динамическим методом с использованием полупроницаемых или диффузионных ампул с параформальдегидом и α -полиоксиметиленом проводилось также в работе [10] и с использованием перфорированной трубки с параформальдегидом – в работах [11, 12-14].

В [7] отмечается, что при получении градуировочных смесей паров формальдегида из параформальдегида помимо формальдегида могут образовываться и другие соединения – пары воды, метилформиат, муравьиная кислота. В [15] установлено, что при получении градуировочных смесей паров формальдегида из α -полиоксиметилена выход формальдегида составляет менее 100% и колеблется с температурой. Выход формальдегида при температуре термостатирования диффузионной ячейки при 100 °С и 130 °С составляет 50 % и 95 % соответственно.

В [15] описан метод, использующий химическую реакцию при приготовлении градуировочных смесей паров формальдегида. Метод включает создание градуировочных смесей в потоке гелия (30 см³/мин) исходного "родительского" соединения – непредельного спирта 3-метил-3-бутен-1-ол с последующим пиролизом при температуре 600 °С в трубчатом реакторе из золота. Пиролиз протекает в соответствии с уравнением



Конверсия спирта была практически полной (более 97%). Однако, помимо формальдегида образуется побочное органическое вещество – бутулен, что является существенным недостатком метода.

Цель настоящего исследования – создание динамическим методом в потоке азота градуировочных смесей метанола и формальдегида без побочных органических соединений для градуировки детектора газового хроматографа.

Эксперимент

В работе использовали:

1. Газовый хроматограф серии "3700", исполнение 01 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и катарометром, с кран-дозатором и петлёй объёмом 2 см³ (Россия).

2. Для нагревания каталитической ячейки с никелем Ренея на газовом хроматографе "3700", исполнение 01 использовали электрическую печь, обеспечивающую диапазон температуры от 50 до 400 °С с погрешностью поддержания температуры $\pm 1,5$ °С, из латуни марки ЛС-59-1-Т, изготовленная НИОКТ "Биоэкомониторинг".

3. Каталитическую ячейку из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т (длиной 60 мм, внутренним диаметром 2 мм), заполненную катализатором – никелем Ренея (0,01 г), закрепленным с двух сторон стекловатой.

4. Для термостатирования стеклянной ячейки, содержащей фторопластовую ампулы с метанолом, использовали баню марки ТБ-110, обеспечивающую диапазон

температуры от 20 до 90 °С, с погрешностью поддержания температуры $\pm 0,1$ °С (Россия).

5. Регуляторы расхода газа-носителя из газового хроматографа "3700" для создания заданного потока азота через диффузионную ячейку с метанолом.

6. Ампулы из фторопласта Ф-4МБ длиной 13 см, диаметром 1,5 см (ТУ 301-05-89-90 Россия).

7. Стеклоячейку из борсиликатного стекла марки "молибден" для термостатирования фторопластовых ампул с метанолом (для хроматографии).

8. Колонку из борсиликатного стекла марки "молибден" (2 м x 3 мм), заполненную сорбентом – 20 % неподвижной жидкой фазы диэтаноламида стеариновой кислоты на полихроме-1, фр. 0,25-0,50 мм.

Предложенный способ создания динамическим методом в потоке азота градуировочных смесей формальдегида без примесей органических веществ, основан на каталитическом превращении метанола в формальдегид (98 % \pm 2 %) в реакторе на катализаторе, содержащем 20 % хрома и 80 % никеля при температуре 500-600 °С [16].

На рис. 1 схематически изображен реактор для конверсии метанола в формальдегид. Реактор содержит трубку из кварцевого стекла с впаянным катализатором, изготовленным в виде спирали из нихромовой проволоки марки Х20Н80.

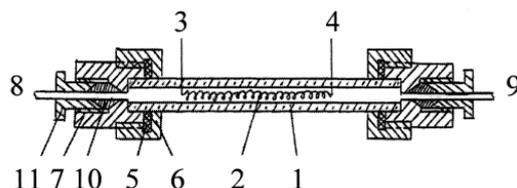


Рис. 1. Реактор для конверсии метанола в формальдегид.

1 – трубка из кварцевого стекла (100 x 3,5 мм); 2 – катализатор в виде спирали (длиной 6 см, диаметром 3 мм) из нихромовой проволоки марки Х20Н80 (длиной 118 см, диаметром 0,15 мм); 3 и 4 – выходы катализатора;

5 – фторопластовая прокладка; 6 – гайка из латуни; 7 – штуцер из нержавеющей стали; 8 и 9 – трубка из нержавеющей стали; 10 – бочонки из нержавеющей стали; 11 – упорная гайка из нержавеющей стали.

Трубка из кварцевого стекла 1 герметизируется с помощью фторопластовой прокладки 5, гайки 6, штуцера 7. Соединение реактора с диффузионной ячейкой и дозирующей петлей крана-дозатора обеспечивается с помощью трубок 8, 9, бочонков 10 и упорных гаек 11. Катализатор в виде спирали впаян в стеклянную трубку таким образом, чтобы спираль не соприкасалась со стенками трубки, а концы спирали впаяны на входе и на выходе трубки на расстоянии 2 см от концов.

Получение динамическим методом в потоке азота градуировочных смесей метанола и формальдегида реализовано на газовом хроматографе с краном-дозатором, установленного в термостате колонок хроматографа (рис. 2).

На первом этапе создают динамическим методом в потоке азота градуировочную смесь абсолютного метанола с помощью ампулы из фторопласта Ф-4МБ 1 (13 x 1,5 см). В ампулу 1 вводят 4 мл абсолютного метанола, её запаивают и помещают в стеклянную ячейку 2 при температуре $67 \pm 0,1$ °С и через неё подают от регулятора расхода 3 поток газа-носителя азота, который перед входом в ячейку подогревается в трубке 4 (3 м x 2 мм), установленной в термостате ячейки с метанолом.

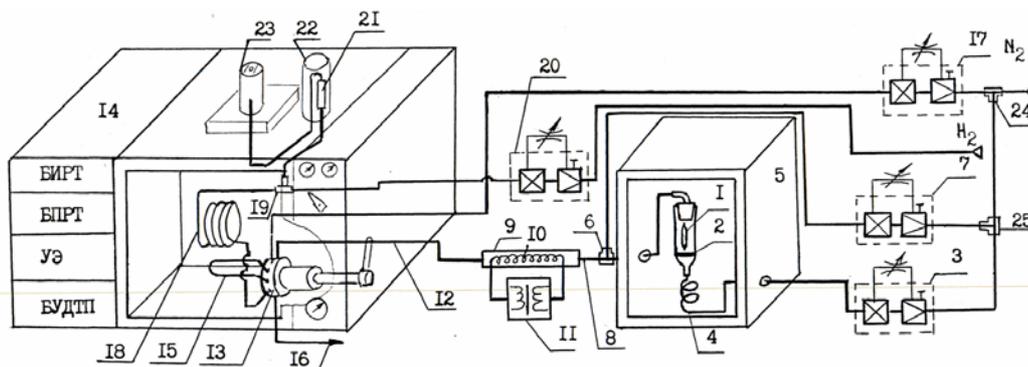


Рис. 2. Динамический способ создания в потоке азота градуировочных смесей метанола и формальдегида.

- 1 – фторопластовая ампула с метанолом; 2 – стеклянная ячейка;
 3, 7, 17 и 20 – регуляторы расхода; 4, 8, 12 и 16 – линия газа-носителя азота;
 5 – термостат; 6, 19, 24 и 25 – тройник; 9 – реактор из стекла; 10 – катализатор - спираль из нихрома; 11 – лабораторный трансформатор; 13 – кран-дозатор;
 14 – газовый хроматограф "3700"; 15 – дозирующая петля; 18 – аналитическая колонка; 21 – ячейка с никелем Ренея; 22 – электрическая печь; 23 – ПИД.

На втором этапе поток азота, содержащий метанол 2, от регулятора расхода 3 смешивается через тройник 6 с азотом от регулятора расхода 7 и по линии 8 поступает в реактор 9, в котором при нагревании от лабораторного трансформатора 11 катализатора 10 при температуре 500-600 °С происходит количественная конверсия метанола в формальдегид (98 % ± 2) без образования побочных органических соединений. Реактор 9 герметично соединяют трубками 8 и 12 со стеклянной ячейкой 2 и краном-дозатором 13 газового хроматографа 14.

При положении крана-дозатора 13 "отбор пробы" парогазовый поток из реактора 9 проходит через дозирующую петлю 15 по линии 16 в атмосферу. При положении крана-дозатора "анализ" парогазовый поток из дозирующей петли 15 вымывается газом-носителем азотом от регулятора расхода 17 в аналитическую колонку 18, в которой происходит разделение формальдегида и метанола. По окончании газохроматографического анализа кран-дозатор ставят в положение "отбор пробы".

При газохроматографическом анализе формальдегида возникла проблема повышения чувствительности его определения в связи с экспериментально подтвержденным фактом низкой чувствительности к формальдегиду ПИД детектора газового хроматографа, что находится в соответствии с современными представлениями о механизме образования ионизационного тока в последнем [17].

В связи с этим представляется весьма перспективным метод определения окисленных углеводородов (CO, CO₂) и формальдегида, предполагающий гидрирование названных соединений на рутениевом или никель-ториевом катализаторах с последующим детектированием полученных алканов ПИД [18]. Такой же подход при определении низких концентраций формальдегида предлагается в работе [19].

Этот подход использовали при создании динамическим методом в потоке азота градуировочных смесей метанола и формальдегида [16] и при санитарно-химической оценке композиционных строительных материалов [20-27], формальдегид и метанол после разделения на аналитической колонке конвертировали в метан на никеле Ренея и детектировали ПИД.

Для конверсии формальдегида и метанола в метан, поток азота, содержащий разделенные вещества, из аналитической колонки 18 смешивается через тройник 19 с потоком водорода от регулятора расхода 20 и поступает в каталитическую ячейку с никелем Ренея 2, установленную в электрической печи 22 газового хроматографа 14, в которой происходит конверсия формальдегида и метанола в метан и детектируются ПИД. На хроматограмме регистрировали два пика метана – один соответствовал формальдегиду, а другой метанолу (по временам удерживания).

Условия проведения анализа: колонка из стекла (2 м x 3 мм) с 20 % диэтаноломида стеариновой кислоты на полихrome-1, фр. 0,25-0,50 мм [28]; температура: колонки 100 °С, никеля Ренея 240 °С; расход азота через колонку (от регулятора расхода 17) 30 см³/мин, водорода через ячейку с катализатором 21 (от регулятора расхода 20) 30 см³/мин, воздуха 300 см³/мин; шкала измерения на электрометре 2×10^{-11} - 2×10^{-10} А.

Для оптимизации выбора температуры катализатора – никеля Ренея изучалась зависимость: площадь пика формальдегида и метанола в виде метана от температуры катализатора (рис. 3). На графике видно, что оптимальная температура, при которой происходит наиболее полная конверсия формальдегида и метанола в метан, составляет 240-260 °С. При конверсии метанола в метан площадь пика увеличивается на 30 % по сравнению с площадью пика метанола.

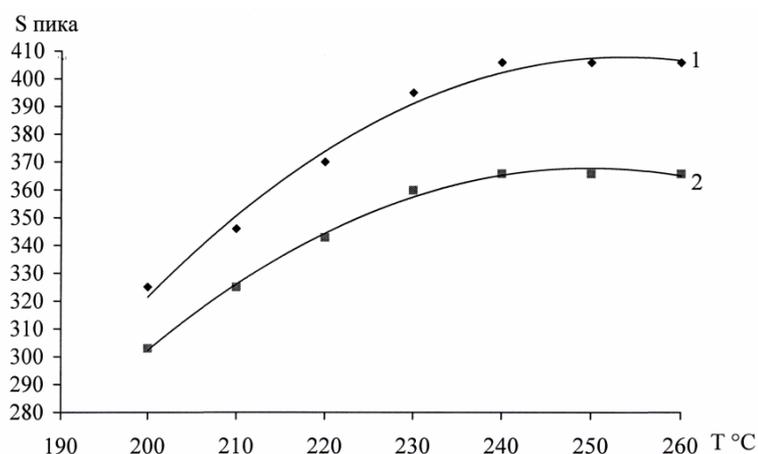


Рис. 3. Зависимость площади пика метанола 1 и формальдегида 2 в виде метана от температуры катализатора – никеля Ренея (вес 0,01 г)

Колонка из стекла (2 м x 3 мм) с 20 % диэтаноломида стеариновой кислоты на полихrome-1, фр. 0,25-0,50 мм. Температура: колонки 100 °С, катализатора 200-260 °С, ПИД 120 °С. Расход: азота 30 см³/мин, водорода 30 см³/мин, воздуха 300 см³/мин. Чувствительность 2×10^{-10} - 8 А. Из дозирующей петли в колонку вводили парогазовую пробу в азоте, содержащая метанол - $4,966 \times 10^{-3}$ мг и формальдегид - $4,668 \times 10^{-3}$ мг. При использовании колонки с сорбентом – диэтаноломида стеариновой кислоты на полихrome-1 минимально детектируемое количество на ПИД формальдегида – 0,57 нг, метанола – 0,62 нг при условии конвертирования их после разделения в метан на никеле Ренея при температуре 240 °С. Изменение скорости потока азота от 5 до 20 см³/мин через ячейку с метанолом, не изменяя температуру ячейки, позволяет проводить градуировку по формальдегиду и метанолу детектора газового хроматографа. Градуировочный график использовали для количественного определения формальдегида и метанола, выделяющихся из композиционных строительных материалов.

Пересчет на формальдегид производили по формуле:

$$Q_{\text{ф.а.}} = \frac{Q_{\text{MeOH}} \cdot 1,88}{2},$$

где $Q_{\text{ф.а.}}$ – количество формальдегида в пробе, мг; 1,88 – коэффициент пересчета метана в формальдегида; Q_{MeOH} – количество метанола в анализируемой пробе в мг рассчитывали по формуле:

$$Q_{\text{MeOH}} = \frac{m \cdot V}{U},$$

где m – потеря веса фторопластовой ампулы с метанолом, мг/час; U – скорость азота через диффузионную ячейку, см³/час; V – объем вводимой парогазовой пробы, равный 2 см³ при 100 °С, приведенный к нормальным условиям по формуле:

$$V = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T_0}{P_2 \cdot (T_0 + t)} = \frac{0,1 \cdot 2 \cdot 273,16}{0,1 \cdot (273,16 + 100)} = 1,464 \text{ см}^3,$$

где P_1 – давление парогазовой пробы при температуре 20 °С, МПа; P_2 – давление парогазовой пробы при температуре 100 °С, МПа; V_1 – объем вводимой парогазовой пробы, равный объему 2 см³ при 20 °С; T_0 – температура 273,16 °К; t – температура крана-дозатора, °С.

Упрощение формулы приводит к выражению:

$$Q_{\text{ф.а.}} = \frac{m \cdot V \cdot 0,94}{U}$$

по которому рассчитывают количество формальдегида в пробе, соответствующее получаемой площади пика метана.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены результаты создания динамическим методом в потоке азота градуировочных смесей метанола и формальдегида из метанола с помощью катализатора.

Из табл. 1 следует, что оптимальная температура катализатора составляет 500-600 °С, при которой происходит 100 % конверсия метанола в формальдегид при скорости азота от 5 до 150 см³/мин через реактор. При температуре катализатора ниже 500 °С не происходит полной конверсии метанола в формальдегид.

Предложенный способ создания динамическим методом в потоке азота с использованием фторопластовых ампул Ф-4МБ градуировочных смесей метанола и формальдегида из метанола в реакторе на катализаторе, содержащем 20 % хрома и 80 % никеля при температуре 500-600 °С, обеспечивает проводить с высокой точностью градуировку детектора газового хроматографа, а также использовать для разработки методов концентрирования формальдегида и метанола из газовых сред.

В [20-27] показано, что применение разработанного динамического метода в потоке азота получения градуировочных смесей формальдегида и метанола [16], обеспечило получение методом газовой хроматографии достоверных санитарно-химических характеристик (мг/м³, мг/100 г, мг/м²·ч) в моделируемых условиях эксплуатации массива древесины сосны, берёзы, фанеры, древесностружечных, древесноволокнистых плит и других на основе карбамидо-, меламино-, крезоло- и фенолоформальдегидных смол.

Применение метода газовой хроматографии для определения формальдегида и использование водного раствора формальдегида для построения градуировочного

графика привело к ошибочному установлению величины ПДКс.с. формальдегида ($0,01 \text{ мг/м}^3$) [28] в России [29].

Таблица 1. Результаты анализа формальдегида и метанола при создании динамическим методом в потоке азота градуировочных смесей формальдегида из метанола с помощью катализатора, содержащий 20 % хрома и 80 % никеля при температуре 450-600 °С.

Определяемое вещество	Концентрация метанола в азоте, мг/дм^3	*Концентрация вещества, содержащегося в объеме 2 см^3 , $\text{мг} \times 10^{-6}$	Расход азота, содержащий метанол, через реактор		Температура катализатора, °С	Концентрация вещества, $\text{мг} \times 10^{-6}$	Процент определения
			$\text{см}^3/\text{мин}$	см/с			
Метанол Формальдегид	0.2169	317.50 298.45	10	1.73	450	257.18 53.72	81.0 18.0
Метанол Формальдегид	0.2169	317.50 298.45	10	1.73	500	не обн. 298.45	- 101.4
Метанол Формальдегид	0.2169	317.50 298.45	10	1.73	550	не обн. 299.05	- 100.2
Метанол Формальдегид	0.2169	317.50 298.45	10	1.73	600	не обн. 299.35	- 100.3
Метанол Формальдегид	0.4337	635.00 596.90	5	0.87	550	не обн. 598.69	- 100.3
Метанол Формальдегид	0.0723	105.83 99.48	30	5.2	550	не обн. 99.68	- 100.2
Метанол Формальдегид	0.0241	35.28 33.16	90	15.59	550	не обн. 33.09	- 99.8
Метанол Формальдегид	0.0145	21.17 19.89	150	25.99	550	не обн. 19.91	- 100.1
Метанол Формальдегид	0.0108	15.80 14.92	200	34.65	550	3.49 11.49	22.0 77.0

* Концентрация рассчитана по потере массы фторопластовой ампулы Ф-4МБ ($13 \times 1,5 \text{ см}$) с метанолом. Ампула с метанолом при температуре 67 °С за один час теряет вес – $130123 \times 10^{-6} \text{ мг}$.

В [25] показано, что применение динамического метода в потоке азота получения градуировочных смесей формальдегида [16], обеспечило получение методом газовой хроматографии достоверные санитарно-химические характеристики массива древесины сосны и берёзы в моделируемых условиях эксплуатации. Установлено, что концентрации формальдегида, выделяющегося из массива древесины сосны и берёзы при насыщенности $2,2 \text{ м}^2/\text{м}^3$, температуре 20, 40 °С и газообмене 1 объём/ч превышают ПДКс.с. формальдегида в 7,7-16,5 раза. Эти данные по выделению формальдегида из древесины сосны и берёзы подтверждают заключение межведомственной комиссии о необходимости пересмотра ПДК формальдегида для жилых помещений в России [29].

Заключение

Для повышения надёжности и точности градуировки детектора газового хроматографа по формальдегиду, разработан динамический способ получения в

потоке азота градуировочных смесей формальдегида из метанола в реакторе на катализаторе, содержащем 20 % хрома и 80 % никеля, при температуре 500-600 °С.

Применение разработанного динамического метода в потоке азота получения градуировочных смесей метанола и формальдегида, обеспечивает получать методом газовой хроматографии достоверные санитарно-химические характеристики в моделируемых условиях эксплуатации композиционных строительных материалов на основе древесины, карбамидо-, меламино-, крезоло- и фенолоформальдегидных смол методом газовой хроматографии для решения проблемы разработки и производства нетоксичных композиционных строительных материалов.

Список литературы

1. Уокер Дж.Ф. Формальдегид. Пер. с англ. Коржева П.П. Госхимиздат, 1957. 608 с.
2. Гроб Р.Л. Хроматографический анализ окружающей среды. М.: Химия, 1979. С 95-103.
3. Яшин Я.И. Хроматографическая аппаратура, дополнительные устройства, хроматографические колонки и сервисные услуги Дзержинского ОКБА. // ЖАХ. 1991. Т.46. № 7. С.1441-1447.
4. Установка динамическая "Микрогаз". Техническое описание и инструкции по эксплуатации 5Е2.966.057 ТО. Дзержинск, 1980.
5. Агафонов И.Л., Аманназаров А., Бескова Г.С. и др.; Под ред. В.М.Немца. Методы анализа неорганических газов. СПб: Химия, 1993.
6. Sandler S., Storm K. Determination of Formaldehyde by Gas Chromatography // Anal. Chem. 1960. V 32. N 13. P 1891-1892.
7. Gelsing K.L., Miksch K.R., Generation of Dry Formaldehyde at Trace Levels by the Vapour-Phase Depolymerization of Trioxane // Anal. Chem. 1982. V 54. P 140-142.
8. Beasley R.K., Hoffman C.E., Rueppel M.L., Worley J.W. Sampling of Formaldehyde in Air with Coated Solid Sorbent and Determination by High Performance Liquid Chromatography // Anal. Chem. 1980. V 52. P 1110-1114.
9. Kennedy E.R., Hill R.H. Determination of Formaldehyde in Air as an Oxzolidine Derivative by Cappillary Gas Chromatography // Anal. Chem. 1982. V 54. P 1739-1742.
10. Godin J., Bouley G., Boudene C. Preparation D' Atmospheres de concentrations connues en Formal // Anal. Lett. 1978 A11 (4), P 319-326.
11. Fikry F. Andrawes. Detection of Traces of Formaldehyde in Pure Air by Gas Chromatography and Helium Ionization Detection // J.Chromatogr. Sci. 1984. V 22. N 11. P 506-508.
12. Monlmann G.R. Formaldehyde Detection in Air by Laser - Induced Fluorescence // Applied Spectroscopy. 1985. V 39. N 1. P 98-101.
13. Stephen J. Swarin. Determination of Formaldehyde and other aldehydes by high performance liquid Chromatography with fluorescence detection // J. of Liquid Chromatography. 1983. V 6. N 3. P 425-444.
14. Elbert V., Kring, Gecald R. Ansul, Anthony N. Basilio Jr., Paul D. McGibney, James S. Stephens, Hershell L. O'Dell. Sampling For Formaldehyde in Workplane and Ambient Air Environments - Additional Laboratory Validation and Field Verification of a Passive Air Monitoring Device Compared with Conventional Sampling Methods // Hyg.Assoc.J. 1984. V 45. N 5. P 318-324.
15. Tsang W., Walker J.A. Instrument for the Generation of Reactive Gases // Anal. Chem. 1977. V 49. N 1. P 13-17.

16. Хабаров В.Б., Мальцев В.В. Способ получения калибровочных смесей паров формальдегида в инертном газе и устройство для его осуществления. А.С. СССР № 1350610. МКИ G01N 30/04. Бюл. 1987. № 41. С. 191.
17. Жуховицкий А.А. Руководство по газовой хроматографии. М.: Мир. 1969. С.130.
18. Colket M.B., Naegeli D.W., Dryer F.L., Glassman J. Flame Ionisation Detection of Carbon Oxides and Hydro-Carbon Oxygenates // *Envir.Sci. and Technol.* 1974. V 8. P 43-46.
19. Tsang W., Walker J.A. Instrument for the Generation of Reactive Gases // *Anal. Chem.* 1977. V 49. N 1. P 13-17.
20. Хабаров В.Б., Бирюков В.Г., Львов А.И., Садкеева М.Н., Юрин В.М. Способ производства древесных композиционных материалов. Пат. РФ № 2057638. МКИ B27D 1/04. Бюл. 1996. № 10. С. 166.
21. Хабаров В.Б., Львов А.И., Садкеева М.Н., Панина Л.И., Лебедев С.Н. использование газохроматографических методик для санитарно-химической оценки фанеры при её сертификации на соответствие требованиям европейских стандартов // *Деревообрабатывающая промышленность.* 1999. № 6. С. 15-18.
22. Хабаров В.Б. Использование метода газовой хроматографии для санитарно-химической оценки экспортной фанеры // *Деревообрабатывающая промышленность.* 2008. № 4. С. 14-18.
23. Хабаров В.Б., Панина Л.И. Особенности санитарно-химической оценки огнезащищённой фанеры методом газовой хроматографии // *Деревообрабатывающая промышленность.* 2008. № 5. С. 8-11.
24. Хабаров В.Б., Ковба И.Т., Панина Л.И. Оценка полимерных строительных материалов для животноводческих зданий // *Ветеринария.* 2008. № 1. С. 35-40.
25. Хабаров В.Б. Применение газовой хроматографии при контроле санитарно-химических характеристик древесины сосны, берёзы и фанеры из шпона берёзы // *Деревообрабатывающая промышленность.* 2009. № 1. С. 14-18.
26. Хабаров В.Б. Санитарно-химическая оценка древесноволокнистых плит на основе альбумина и фенолоформальдегидной смолы методом газовой хроматографии // РАН, ИФХЭ РАН. Тезисы Всероссийского симпозиума "Хроматография и хромато-масс-спектрометрия". 14-18 апреля 2008. Москва-Клязьма. С. 119.
27. Хабаров В.Б. Санитарно-химическая оценка ДСП, производимых в Финляндии, методом газовой хроматографии // Там же С. 170.
28. ПДК загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест. М., 1984. 15 с. Утверждены гл. сан. врачом СССР П.Н. Бургасовым 27.08.1984 г., № 3086-84.
29. Заключение Межведомственной комиссии (под председательством директора ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, академика Барсукова В.Л.) по выработке обоснованных нормативов ПДК формальдегида в жилых помещениях деревянных панельных домов.

Хабаров Виктор Борисович – к.х.н., старший научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, тел.: 8(495)9554668

Khabarov Victor B. – Candidat of Chemistry, senior research worker, Institution Russian Academy of Science A.N. Frumcin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, e-mail: Khabarov@phyche.ac.ru