

PŘEHLED STANOVENÍ FORMALDEHYDU A DALŠÍCH KARBONYLOVÝCH SLOUČENIN V OVZDUŠÍ

KAMIL MOTYKA a PAVEL MIKUŠKA

Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky,
Veveří 97, 611 42 Brno
motyka@iach.cz

Došlo 10.11.03, přepracováno 8.7.04, přijato 16.9.04.

Klíčová slova: formaldehyd, karbonylové sloučeniny, aldehydy, ketony, vzduch

Obsah

1. Úvod
2. Přímé metody
3. Nepřímé metody
 - 3.1. Spektrofotometrické metody
 - 3.2. Fluorimetrické metody
 - 3.3. Chemiluminiscenční metody
 - 3.4. Chromatografické metody
 - 3.4.1. Plynová chromatografie
 - 3.4.2. Plynová chromatografie s chemickou derivatizací
 - 3.4.3. Vysokoučinná kapalinová chromatografie s chemickou derivatizací
 - 3.5. Kapilární elektroforéza
4. Závěr

1. Úvod

Formaldehyd (HCHO) je nejhodněji 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)^{1,2}. 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)³. Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 6/2003 stanovuje hygienický limit pro vnitřní prostředí obytných místností pro formaldehyd na 60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, nejvyšší přípustná koncentrace formaldehydu pro pracovní prostředí je 1 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (nařízení vlády 178/2001).

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 využívané v zemědělství. Tyto zdroje emitují formaldehyd přímo do ovzduší nebo mohou být zdroji methanu nebo jiných nižších uhlovodíků, které jsou pak v troposféře fotochemickými ději transformovány na formaldehyd nebo jiné nízkomolekulární karbonylové sloučeniny. Přírodní zdroje karbonylových látek nejsou tak významné. Stopové koncentrace karbonylových sloučenin se vyskytují v plynech vznikajících vulkanickou činností. Intenzivnější emise karbonylových sloučenin vznikají ze zvířecích exkrementů. Dalším přírodním zdrojem jsou lesní požáry⁴.

Hlavními zdroji formaldehydu ve vnitřním prostředí jsou především produkty z dřevní hmoty, při jejichž 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 kouř³.

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 mutageních účinků, karcinogenita formaldehydu na zvířatech byla prokázána⁵.

Jako relativně stálý meziprodukt fotooxidačních reakcí se formaldehyd významně podílí na fotochemických dějích v atmosféře. Karbonylové látky však mají významnou roli ve fotochemii nejen jako produkty oxidačních reakcí uhlovodíků, ale také jako zdroje volných radikálů, prekurzory organického aerosolu a karboxylových kyselin, ozonu atp.^{4,6}.

Z výše uvedených důvodů je nezbytné mít k dispozici analytické metody schopné detegovat formaldehyd a jiné karbonylové sloučeniny v koncentracích, ve kterých se ve vnitřním nebo ve venkovním prostředí vyskytují. V tomto článku je uveden stručný přehled analytických metod, které byly vyvinuty ke stanovení formaldehydu a dalších karbonylových látek ve vzduchu.

Metody pro stanovení karbonylových sloučenin je možné rozdělit na metody přímé a nepřímé. U přímých metod je analyt stanovován přímo ve vzduchu a u nepřímých je nezbytný záchyt a zakoncentrování stanovované látky před vlastním stanovením. Dále lze analytické metody pro stanovení HCHO a dalších karbonylových sloučenin rozdělit podle způsobu zachytu na metody integrální, kdy je analyt zachytáván po určité době a z koncentrace zachyceného analytu a podmínek zachytu je pak vypočtena jeho průměrná koncentrace, a na metody umožňující analýzu vzorku prakticky v reálném čase, kdy metoda posky-

tuje hodnotu koncentrace analytu ve vzduchu s minimálním časovým zpožděním.

2. Přímé metody

K monitorování obsahu formaldehydu přímo v ovzduší lze použít čtyři spektroskopické techniky: diferenční optickou absorpční spektroskopii (DOAS – Differential Optical Absorption Spectroscopy)⁷, infračervenou spektroskopii s využitím Fourierovy transformace (FTIR – Fourier Transform Infrared)⁸, laserem indukovanou fluorescenční spektroskopii (LIFS – Laser Induced Fluorescence Spectroscopy)^{9,10} a absorpční spektroskopii s laditelným diodovým laserem (TDLAS – Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy)^{11,12}.

V DOAS se používá k identifikaci formaldehydu vlnových délek 326,1, 329,7 a 339,0 nm. Jako zdroj záření je používána xenonová lampa a absorpční spektra vzorku vzduchu jsou zaznamenávána v rozmezí 323–348 nm. Při optické dráze dlouhé 10 km je mez detekce HCHO 0,15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Při FTIR spektroskopii prochází paprsek infračerveného záření detekční celou se vzorkem analyzovaného vzduchu po 2 km dlouhé optické dráze realizované mnohonásobným odrazem. Formaldehyd je detegován při 2779 a 2781,5 cm^{-1} . Mez detekce je 5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

LIFS používá k excitaci molekul formaldehydu laditelný laser (v rozmezí vlnových délek 320–345 nm, cit.⁸). Mez detekce je 61,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. V jiné práci⁹ je používán Nd:YAG laser (pevnolátkový neodymový laser s yttrium-aluminiem granátovým krystalem) a mez detekce činí 12 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, přesto ani citlivost této metody není dostatečná pro stanovení formaldehydu ve venkovním ovzduší.

Výhodou další laserové metody, TDLAS, je vysoká citlivost umožňující sledování formaldehydu ve venkovním ovzduší. Metoda je rovněž vysoce selektivní (úzký emisní pás laseru dovoluje měření rotačních a vibračních čar ve spektru molekuly analytu) a umožňuje měření koncentrací HCHO téměř v reálném čase (zpoždění asi 5 min a méně)¹². 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 je 0,3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

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

Další přímá metoda¹³ využívá ke stanovení formaldehydu enzym formiátdehydrogenasu. Enzym je navázán na piezoelektrický krystal společně s kofaktory (NAD^+ a redukovaný glutathion). Plynný formaldehyd reaguje s kofaktory a enzymem a snížení frekvence vibrací oscilujícího krystalu způsobené změnou hmotnosti krystalu po vzniku reakčních produktů je úměrné koncentraci HCHO. Mez

detekce se pohybuje v jednotkách $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, a metoda je proto nepoužitelná pro měření koncentrací formaldehydu ve volném ovzduší.

3. Nepřímé metody

Dále uvedené metody vyžadují převod plynného HCHO a dalších karbonylových sloučenin do roztoku, kde je zachycený formaldehyd (či jiné karbonylové sloučeniny) detegován, nebo zakoncentrování karbonylových sloučenin na tuhém sorbentu s následnou desorpcí a analytickým stanovením.

3.1. Spektrofotometrické metody

Nejnámější spektrofotometrická metoda využívá reakci formaldehydu s kyselinou chromotropovou (4,5-dihydroxynaftalen-2,7-disulfonovou) v přítomnosti kyseliny sírové ve vodném prostředí^{14–17}. Reakcí vzniká charakteristická fialově zbarvená látka. Intenzita zbarvení je měřena při vlnové délce 580 nm. Formaldehyd je zachytáván v tzv. impingeru (kapilárovém absorbéru) s 20 ml absorpčního roztoku při průtoku vzorku 1 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, který je naplněn vodou (80% účinnost zachytu), roztokem hydrogensířičitanu (95% účinnost zachytu) nebo roztokem čínidla (kvantitativní zachyt)¹⁴. Byly zjištěny interference fenolu, dusičnanů a dusitanů. Interference ostatních aldehydů a alkoholů nejsou významné. Mez detekce této metody je 81 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ HCHO ve vzduchu (doba vzorkování 1 h).

Další používanou spektrofotometrickou technikou je modifikovaná pararosanilinová metoda. Je založena na reakci pararosanilinu, formaldehydu a sířičitanu. Reakcí vzniká purpurově zbarvená látka, která silně absorbuje světlo o vlnové délce 570 nm (cit.^{18–20}). K zachytu formaldehydu je opět používán impinger naplněný deionizovanou vodou nebo roztokem sířičitanu. Bylo zjištěno, že nízkomolekulární aldehydy (acetaldehyd, propionaldehyd) pozitivně interferují. Negativní interference vykazují sířičitany, SO_2 a kyanidy. Vliv těchto látek se dá eliminovat použitím klasické pararosanilinové metody, kdy zmíněné látky reagují se rtuťnatými ionty, nebo přidáním NaOH, v jehož přítomnosti se rozkládá hydroxymethansulfonát. Další možností je také přidavek kovů, které s kyanidy tvoří komplexní sloučeniny. Mez detekce této metody je 31 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ HCHO ve vzduchu (20 ml absorpční kapaliny, doba vzorkování 1 h, průtok analyzovaného vzduchu 1 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, cit.¹⁸). K zachytu formaldehydu byla použita také sorpční trubice s molekulovým sítem²¹.

Reakce aldehydů s 3-methyl-2,3-dibenzothiazol-2-on-hydraton-hydrochloridem (MBTH.HCl) poskytující v přítomnosti oxidačního činidla modré tetraazapentamethincyaninové barvivo využívá další spektrofotometrická metoda^{22,23}. Protože i další aldehydy tvoří s MBTH obdobná barviva, používá se tato metoda ke stanovení formaldehydu jen tehdy, nejsou-li ve vzorku přítomné jiné aldehydy, nebo ke stanovení celkového obsahu aldehydů. Formalde-

hyd je zachytáván v impingeru s 0,05% vodným roztokem MBTH. Mez detekce této metody je $37 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (25 l vzduchu, 35 ml absorpčního roztoku).

Obecně lze říci, že spektrofotometrické metody používané ke stanovení HCHO (karbonylových sloučenin) nejsou příliš citlivé. Další nevýhodou jsou interference látek, které se běžně vyskytují ve vzduchu.

3.2. 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 (cit.²⁴⁻²⁷) nebo 254 nm (cit.²⁸), přičemž použitím excitačního záření o vlnové délce 254 nm se čtyřikrát zvýší citlivost. K záchytu plynného formaldehydu je používán skleněný spirálovitý absorpér (spirála s 28 závitů, vnitřní průměr 3 mm, průtok vzduchu $2,0 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ a absorpční kapalina $0,7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$), ve kterém absorpční kapalina stéká souproudě s analyzovaným vzduchem. Absorpční kapalinou je 0,05 M kyselina sírová²⁸. Snížení pH absorpční kapaliny zvyšuje účinnost záchytu formaldehydu a také minimalizuje rozpouštění SO_2 z analyzovaného vzduchu, který by mohl s formaldehydem reagovat za vzniku hydroxymethansulfonové kyseliny, což vede k negativním interferencím. Účinnost záchytu formaldehydu je 100 %. V jiných pracích^{26,27} je k záchytu formaldehydu použit tzv. difúzní skrubr, což je zařízení, které se skládá ze dvou sousedních trubice ve vertikální poloze, přičemž stěna vnitřní trubice je z porézního materiálu. Vnitřní trubici směrem dolů prochází analyzovaný vzduch a vnější protiproudě absorpční kapalina. Formaldehyd ze vzduchu difunduje porézní stěnou vnitřní trubice do kapalně fáze. Jako absorpční kapalina byla použita 0,1 M kyselina sírová. Průtoková rychlost vzduchu byla $0,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, průtoková rychlost absorpční kapaliny $40 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ a délka difúzního skrubru byla 50 cm. Nevýhodou použití difúzního skrubru je nízká účinnost záchytu (48 %) a nebezpečí ucpávání pórů membrány. Popsaná metoda je velmi selektivní pro formaldehyd, protože produkty reakce acetylacetonu s jinými aldehydy nefluoreskují tak silně. Mez detekce metody s použitím skleněné spirálovité trubice je $0,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, při použití difúzního skrubru bylo dosaženo meze detekce $0,12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Obě techniky umožňují citlivé měření koncentrací formaldehydu prakticky v reálném čase.

Difúzní skrubr je využíván i v další průtokové fluorimetrické metodě. Absorpční kapalinou je voda a účinnost záchytu je přibližně 50 % (průtok kapaliny $117 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, průtok vzduchu $1,4 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$). Detekce formaldehydu v koncentrátu z difúzního skrubru je založena na reakci formaldehydu, amonných iontů a cyklohexan-1,3-dionu.

Vzniklý produkt je fluorimetricky detegován (excitační maximum 395 nm, emisní maximum 465 nm). Metoda je opět dostatečně selektivní. Acetaldehyd, glyoxal, propionaldehyd, aceton a další karbonylové sloučeniny významně neruší. Mez detekce této metody je $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ HCHO (cit.²⁹).

Velmi selektivní stanovení formaldehydu umožňují metody založené na fluorimetrii katalyzované enzymy³⁰. Enzym formiátdehydrogenasa (FDH) katalyzuje oxidaci formaldehydu na kyselinu mravenčí za vzniku NADH z NAD^+ . Záření o vlnové délce 350 nm excituje molekuly NADH, které pak emitují fluorescenční záření s maximem při 450 nm. Analyzovaný vzduch je nasáván souproudě s okyselenou vodou (pH 2) do skleněné trubice ve tvaru spirály (28 závitů, vnitřní průměr 3 mm). Účinnost záchytu formaldehydu v tomto absorpéru je vyšší než 95 %. Samotný ozon neruší, ale ve směsi s nižšími uhlovodíky byly zaznamenány pozitivní interference způsobené vzájemnými reakcemi uhlovodíků a ozonu, které vedou ke vzniku formaldehydu. Interference NO a NO_2 nebyly zjištěny. Vliv acetaldehydu není také významný. Ačkoli je tato technika citlivá a selektivní, vysoká cena enzymů a jejich malá stabilita omezuje širší použití této metody v praxi. Mez detekce je $0,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

3.3. 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. Emitory záření jsou excitované singletové atomy kyslíku, které přecházejí do základního stavu. Přesný mechanismus reakce není doposud zcela objasněn³¹. Popsaná chemiluminiscenční reakce byla použita pro stanovení formaldehydu ve vzduchu³², kdy reakce plynného formaldehydu s roztokem činidel probíhá ve speciální reakční cele na fázovém rozhraní vzduch-kapalina a mez detekce činí $12,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Byly zjištěny kladné interference acetaldehydu a propionaldehydu, které s ohledem na skutečnost, že se obě látky vyskytují obecně ve vzduchu v nižších koncentracích než formaldehyd, nejsou tak významné. Tato metoda umožňuje přímé kontinuální stanovení HCHO ve vzduchu v reálném čase, nevýhodou je však nízká citlivost metody, což ji činí nevhodnou pro měření formaldehydu ve volném ovzduší.

3.4. Chromatografické metody

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

3.4.1. 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. Pro zakoncentrování formaldehydu (karbonylových sloučenin) je nejčastěji používáno molekulové síto 13X (cit.^{33,34}) nebo Tenax GC (cit.³⁵). Zakoncentrovaný analyt je pak termicky nebo destilovanou vodou desorbován a po separaci na analytické koloně (Porapak T) detegován za použití různých detektorů (plamenový ionizační³⁵, MS³⁴, heliový ionizační³⁶, fotoionizační^{37,38} a redukční plynový³⁹).

Ke stanovení nízkomolekulárních karbonylových sloučenin (C1–C5) může být také použit kryogenní záchyt a následně stanovení dvourozměrnou plynovou chromatografií s MS detekcí^{40,41}. Zachycené karbonylové sloučeniny a voda se rozdělí v koloně s vysoce polární náplní (5% 1,2,3-tris(2-kyanoethoxy)propan). Kolonou prošlé karbonylové sloučeniny jsou následně separovány a stanoveny na kapilární analytické koloně s nepolární náplní (byly testovány stacionární fáze OV-101 a UCON-50 HB-5100). Výtěžnost vzorkování kryogenním záchytem byla vyšší než 92 %. Ve vzorku městského vzduchu byl identifikován akrolein, aceton, 2-methylpropanal, but-3-en-2-on, butan-2-on, pentanal a další. Tato metoda nabízí velmi vysokou citlivost (mez detekce 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pro vzorek 3 l vzduchu), ale je instrumentálně náročná⁴⁰.

3.4.2. Plynová chromatografie s chemickou derivatizací

Aplikace chemické derivatizace v plynové chromatografii při detekci HCHO 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 hydroxylaminu⁴² a *O*-alkylhydroxylaminů s těmito alkyly: methyl⁴³, benzyl^{44,45}, *p*-nitrobenzyl⁴⁴ a pentafluorbenzyl^{46,47}. 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*-(pentafluorbenzyl)oximu. Metoda využívající chemické derivatizace s hydroxylaminem⁴² byla použita k detekci karbonylových sloučenin v automobilových exhalátech. Vzduch je prosáván přes impinger s roztokem hydroxylaminu v methanolu (4,5 l \cdot min⁻¹, 10 min, 15 ml absorpčního roztoku) a následně po extrakci zachycených uhlovodíků a dalších neutrálních látek pentanem se vzniklé slabě kyselé oximy rozdělí na analytické koloně (Carbowax 20M nebo UCON-50-HB-660 na skleněných kuličkách). Příslušné oximy jsou detegovány MS detektorem. V analyzovaných výfukových plynech byl zjištěn formaldehyd, acetaldehyd, aceton, propanal, butanon a další karbonylové sloučeniny. Levine a spol.⁴³ porovnával chemickou derivatizaci používající *O*-methylhydroxylamin a *O*-benzylhydroxylamin a došel k závěru, že roztok *O*-methyl-

hydroxylaminu v methanolu není vhodný k záchytu a derivatizaci karbonylových sloučenin, protože vznikající deriváty jsou těkavé a unikají z roztoku. K detekci derivátů *O*-benzylhydroxylaminu byl použit jak plamenový ionizační detektor, tak i NPD (termoionizační detektor se solí alkalického kovu), přičemž je ukázáno, že použití NPD vede k vyšší citlivosti a selektivitě (ve směsi s uhlovodíky). Při srovnání dvou ionizačních technik při hmotnostní spektrometrii bylo zjištěno, že chemická ionizace umožňuje lepší identifikaci derivátů *O*-benzylhydroxylaminu než klasická elektronová ionizace. Mez detekce je přibližně 250 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ karbonylové sloučeniny, metoda proto není pro svou malou citlivost vhodná k měření karbonylových látek ve volném ovzduší.

Další metoda chemické derivatizace pro plynovou chromatografii je založena na reakci karbonylové sloučeniny se substituovaným ethanolaminem, kdy vzniká sloučenina s oxazolidinovým kruhem. Pro stanovení formaldehydu bylo využito reakce s 2-(benzylamino)ethanolem, při níž vzniká příslušný 3-benzylloxazolidin⁴⁸. Plyný formaldehyd je zachytáván na sorbentu Chromosorb 102 s navázaným činidlem (průtok vzduchu 50 cm³ \cdot min⁻¹ po 4 h) a následně desorbován isooktanem. Odpovídající deriváty jsou separovány na chromatografické kapilární koloně (Carbowax 20M). Metoda je použitelná v rozmezí koncentrací 0,55–4,71 mg \cdot m⁻³ formaldehydu. Obdobně byl stanoven akrolein reakcí s 2-(hydroxymethyl)piperidinem⁴⁹. Vzorek je prosáván přes trubici se sorbentem (XAD-2), na kterém je navázáno derivatizační činidlo, a následně desorbován toluenem. Vzniklé deriváty jsou separovány v náplňové koloně (5% SP-2401-DB na nosiči Supelcoport) a detegovány termoionizačním specifickým detektorem, který je citlivější a selektivnější než plamenový ionizační detektor. Metoda je použitelná pro rozmezí koncentrací 0,13–1,5 mg \cdot m⁻³.

Derivatizace s 2,4-dinitrofenylhydrazinem lze použít i v plynové chromatografii, ale nedosáhla velkého rozšíření^{50–52}. Hlavními důvody jsou nízká těkavost hydrazonů, malá citlivost běžně používaných plamenových ionizačních detektorů a vznik dvojitých píků konformačních isomerů některých derivátů, které mohou ztížit identifikaci a kvantifikaci v komplexních vzorcích.

3.4.3. Vysokoučinná kapalinová chromatografie s chemickou derivatizací

Častějšího uplatnění než u plynové chromatografie nachází chemická derivatizace ve vysoce účinné kapalinové chromatografii (HPLC). Nejznámější derivatizační metodou pro karbonylové sloučeniny je derivatizace 2,4-dinitrofenylhydrazinem (DNPH)^{53–77}. DNPH v kyselém prostředí reaguje s karbonylovými sloučeninami a vznikají příslušné hydrazony, které jsou po separaci na chromatografické koloně spektrofotometricky detegovány.

Protože se absorpční maxima jednotlivých hydrazonů od sebe liší, 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 (cit.⁵⁷).

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 acetonitrilem⁵⁶.

K záchytu karbonylových sloučenin byla použita řada technik. Nejjednodušší z nich spočívá v záchytu karbonylových sloučenin v impingeru s roztokem 2,4-dinitrofenylhydrazinu. Byl použit vodný roztok DNPH v kyselině chlorovodíkové (5 mmol.l⁻¹ DNPH, 2 mol.l⁻¹ HCl, cit.⁶⁵). Analyzovaný vzduch je prosáván dvěma impingery za sebou (10 ml absorpčního roztoku v každém impingeru) a pak následuje poněkud složitý postup zpracování vzorku, kdy jsou hydrazony extrahovány do chloroformu, extrakt vysušen do sucha, rozpuštěn v acetonitrilu a analyzován kapalinovou chromatografií. V jiné práci⁶⁶ byl použit k záchytu roztok DNPH v acetonitrilu (1,25 mmol.l⁻¹) okyselený koncentrovanou kyselinou sírovou (0,2 ml.l⁻¹). Použitím tohoto absorpčního roztoku se značně zjednodušuje zpracování vzorku, neboť je možno jej dávkovat přímo k analýze. Dále bylo zjištěno, že použití roztoku DNPH s kyselinou fosforečnou namísto kyseliny chlorovodíkové vede ke zvýšení stupně konverze ketonů na příslušný hydrazon⁶⁷. Pro vzorkování karbonylových sloučenin je popsáno i mnoho metod založených na sorpci na tuhém sorbentu (skleněné kuličky⁶¹, silikagel^{62,63}, Florisil⁶⁴, modifikovaný silikagel^{65,68} se skupinami C18, Chromosorb P (cit.⁵⁷)), na kterém je navázán DNPH. Zachycené karbonylové sloučeniny jsou pak extrahovány vhodným rozpouštědlem (acetonitril). Ve srovnání se záchytem v impingeru jsou vzorkovací techniky s tuhými sorbenty výhodnější především proto, že nabízejí vyšší stupeň zakoncentrování, a tím i vyšší citlivost. K zakoncentrování formaldehydu ze vzduchu byl také použit anulární denuder s navázaným DNPH (cit.^{69,70}). Anulární denuder se skládá ze dvou soustředných trubic o různých průměrech, přičemž analyzovaný vzduch prochází mezikružími mezi těmito trubicemi. Sorpční činidlo je nanášeno na vnitřní stěně vnější trubice a na vnější stěně vnitřní trubice. Výhodou anulárního denuderu je možnost použití vyšší průtokové rychlosti analyzovaného vzduchu než u klasických cylindrických denuderů. Je popsáno i stanovení formaldehydu založené na zakoncentrování kryogenním záchytem, následně derivatizací s DNPH a stanovení vysokoučinnou kapalinovou chromatografií^{71,72}. Mez detekce, která je závislá na způsobu vzorkování, se pohybuje v rozmezí 0,01–1 μg.m⁻³. Oxid dusičitý neruší, zatímco interferenci oxidu siřičitého způsobenou vznikem hydroxymethansulfonové kyseliny lze eliminovat snížením pH, kdy přednostně reaguje formalde-

hyd s DNPH. Vliv ozonu na stanovení formaldehydu derivatizací s DNPH je značný, a to především při zakoncentrování HCHO na tuhých sorbentech. Proto je vhodné ozon před derivatizací odstranit. K tomuto účelu byla použita měděná trubice s jodidem draselným nanášeným na vnitřním povrchu trubice⁶³, ve které se ozon redukuje na kyslík. Byla použita i jiná zařízení využívající zmíněného principu, např. anulární denuder s nanášeným KI (cit.⁷³) nebo teflonová trubice naplněná krystalickým KI (cit.⁷⁴).

Další derivatizační metoda⁷⁵ je založena na reakci alifatických aldehydů s 3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazolon-2-hydrazonem (MBTH). Vzniklé deriváty nejsou snadno separovatelné, a proto nejsou vhodné k předkolonové derivatizaci. Derivatizace s MBTH je využívána v reakci za kolonou, kdy jsou aldehydy separovány na koloně s náplní C18 v systému s obrácenými fázemi a po smíchání s činidly procházejí segmentačním průtokovým reaktorem do detektoru, kde jsou vzniklé azidy spektrofotometricky stanoveny při 640 nm. Tato metoda je poněkud složitá, protože separace nízkomolekulárních aldehydů vyžaduje dva izokratické eluční pochody s 1 a 40% roztokem acetonitrilu. Protože acetonitril reaguje s MBTH, není vhodné použít techniku gradientové eluce. Metoda MBTH není tak všestranně využitelná jako derivatizace pomocí DNPH, neboť neumožňuje stanovit ketony. Popsaná metoda byla použita ke stanovení aldehydů ve srážkové vodě. Mez detekce pro nižší aldehydy se pohybuje v jednotkách μg.l⁻¹.

Jiná metoda derivatizace karbonylových sloučenin je založena na jejich reakci s 2-(difenylacetyl)indan-1,3-dion-1-hydrazonem, kdy vznikají aziny, které jsou pak fluorimetricky stanoveny^{76,77}. V metodě zaměřené na stanovení aldehydů ve výfukových plynech⁷⁷ jsou analyty zachytávány ve dvou impingerech za sebou, které jsou naplněny roztokem činidla v acetonitrilu (20 ml absorpčního roztoku, průtok vzduchu 1 l.min⁻¹). Separace vzniklých azinů probíhá v systému HPLC s obrácenými fázemi (kolona Zorbax ODS, mobilní fáze acetonitril/voda 76:24). Molekuly azinů jsou excitovány zářením vlnové délky 425 nm a fluorescence je detegována při 525 nm. Deriváty nenasyčených aldehydů poskytnou vyšší fluorescenci než deriváty nasyčených aldehydů, což vede k jejich citlivější detekci. Mez detekce se pohybuje v jednotkách μg.m⁻³ aldehydu (20 l vzorek vzduchu).

Pro stanovení aldehydů a ketonů HPLC s fluorescenční detekcí lze použít také reakce karbonylových sloučenin s dansylhydrazinem (1-(dimethylamino)naftalen-5-sulfohydrazid, cit.^{78,79}). K záchytu aldehydů byl použit impinger naplněný roztokem činidla nebo silikagel s navázaným činidlem⁷⁸. Vzorkování se silikagelem neposkytuje uspokojivé výsledky při záchytu ketonů. V jiné práci⁷⁹ je použita předkolonka naplněná skleněnými kuličkami, na kterých je nanášeno činidlo. Po ukončení vzorkování je náplň zahřívána po 10 min na 60 °C a pak po ochlazení na pokojovou teplotu promývána mobilní fází, kterou je roztok acetonitril/voda (40:60). K separaci vzniklých derivátů dochází na chromatografické koloně s modifikovaným silikagelem s C18 (Hypersil ODS). K detekci je použit fluo-

rescenční detektor a chemiluminiscenční detektor (chemiluminiscence peroxyoxalátu iniciovaná peroxidem vodíku a fotoiniciovaná). Mez detekce je nižší než $20 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (vzorek 20 l). Vliv ozonu a dalších případných interferentů lze minimalizovat použitím vzorkovacích patron s náplní C18. Ozon sice částečně oxiduje činidlo, ale se vznikajícími hydrazony nereaguje. Vliv vzdušné vlhkosti lze eliminovat navázáním trichloroctové kyseliny společně s činidlem na vzorkovací náplň⁸⁰.

3.5. Kapilární elektroforéza

V několika posledních letech je ke stanovení alifatických aldehydů používána také kapilární elektroforéza. Využívá se derivatizace s různými činidly: siřičitanem⁸¹, 4-hydrazinobenzensulfonovou kyselinou⁸², 2,4-dinitrofenylhydrazinem^{81,83,84}, dansylhydrazinem^{83–86} a 3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-on-hydrazonem⁸⁷. Při derivatizaci dansylhydrazinem⁸⁴ jsou karbonylové sloučeniny (formaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, akrolein a aceton) zachytávány na náplni C18 s navázaným dansylhydrazinem a kyselinou trichloroctovou (průtok vzduchu $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, doba vzorkování 2 h 15 min), potom je náplň zahřívána po 10 min na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ a vzniklé deriváty jsou eluovány methanolem. Eluát je odpařen do sucha při $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a odparek znovu rozpuštěn ve $200 \text{ }\mu\text{l}$ methanolu. Reakci dansylhydrazinu s karbonylovými sloučeninami vznikají záporně nabitě sloučeniny, které jsou ve fosfátovém pufru ($20 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, pH 7,02) elektroforeticky separovány a detegovány spektrofotometricky (214 nm) či laserem indukovanou fluorescencí (He/Cd laser, excitace 325 nm , emise 520 nm). Mez detekce se pohybuje v jednotkách $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ pro uvedené podmínky zachytu ($0,29\text{--}5,3 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ karbonylové sloučeniny v kapalně fázi). Mez detekce pro fluorescenční detektor byla až třikrát vyšší než pro spektrofotometrický detektor. Při stanovení propionaldehydu a acetonu dochází ve fosfátovém pufru pravděpodobně ke zhášení fluorescence, což vede ke snížení citlivosti detekce jejich derivátů. V jiné práci⁸⁷ je využito reakce aldehydů (formaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd a akrolein) s 3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-on-hydrazonem a následného stanovení reakčních produktů micelární elektrokinetickou chromatografií se spektrofotometrickou detekcí při 216 nm . Aldehydy jsou zachytávány v impingeru naplněném roztokem MBTH (průtok vzduchu $0,8 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, 2 h 30 min). Elektrolytem je pufr obsahující $0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ tetraboritan sodný a $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dodecylsulfát sodný. Mez detekce této metody je v rozmezí $0,54\text{--}4,0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ aldehydu v roztoku, což odpovídá pro dané podmínky zachytu 45 až $330 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ karbonylové sloučeniny. Obě metody sice nabízejí poměrně vysokou citlivost, ale zpracování vzorku je v prvním případě složité a vzorkování vyžaduje v obou metodách dlouhou dobu.

4. Závěr

Ke stanovení formaldehydu je k dispozici velké množství metod, ovšem jen některé z nich vyhovují požadavkům kladeným na citlivost, rychlost a selektivitu a možnost kontinuální detekce.

Spektroskopické metody *in situ* (DOAS, FTIR, LIFS a TDLAS) jsou sice nedestruktivní, selektivní a nevyžadují žádné vzorkovací zařízení, ale vzhledem k drahé a složité instrumentaci nejsou vhodné pro běžná měření. Nepřímé metody, které vyžadují záchyt formaldehydu a jeho převedení do roztoku, poskytují často jen průměrnou hodnotu koncentrace formaldehydu během vzorkování a k dosažení dostatečné citlivosti je potřeba dlouhých vzorkovacích časů.

Dnes se ke stanovení formaldehydu nejčastěji používá fluorescenční detekce založená na reakci s acetylacetonem. Jako vzorkovací zařízení se používá skleněný spirálovitý absorbér nebo difúzní skruber. Spojení záchytu formaldehydu v těchto zařízeních s fluorescenční detekcí umožňuje kontinuální a citlivé stanovení formaldehydu ve vzduchu prakticky v reálném čase.

Pro současné stanovení několika karbonylových sloučenin vedle sebe je k dispozici velké množství chromatografických metod. Nejznámější je metoda založená na derivatizaci karbonylových sloučenin 2,4-dinitrofenylhydrazinem a následném stanovení HPLC se spektrofotometrickou detekcí. Nevýhodou této metody je její relativně malá citlivost, která vede k dlouhým vzorkovacím časům, a také významné interference ozonu při vzorkování na tuhých sorbentech. Velmi citlivou metodou je stanovení HPLC s derivatizací dansylhydrazinem a fluorescenční detekcí. Výhodou této metody je nejen její citlivost, ale také skutečnost, že látky běžně se vyskytující v ovzduší významně neruší.

Americká Enviromental Protection Agency (EPA) doporučuje pro stanovení formaldehydu a dalších karbonylových látek v ovzduší stanovení kapalinovou chromatografií s derivatizací DNPH nebo stanovení GC-MS s derivatizací DNPH (EPA TO-5, EPA TO-11). České hygienické stanice používají ke stanovení formaldehydu spektrofotometrickou pararosanilinovou metodu.

Tato práce vznikla při řešení projektu č. 525/04/0011 a 526/03/1182 podporovaného Grantovou agenturou České republiky.

LITERATURA

- Grosjean D.: Environ. Sci. Technol. 25, 710 (1991).
- Possanzini M., DiPalo V., Petricca M., Fratarcangeli R., Brocco D.: Atmos. Environ. 30, 3757 (1996).
- Environmental Protection Agency (EPA), <http://www.epa.gov/iaq/formalde.html>, staženo 3.11.03.

4. Carlier P., Hannachi H., Mouvier G.: *Atmos. Environ.* **20**, 2079 (1986).
5. EPA's Integrated Risk Information System (IRIS), <http://www.epa.gov/iris/subst/0419.htm>, staženo 3. 11. 03.
6. Atkinson R.: *Atmos. Environ.* **24A**, 1 (1990).
7. Platt U., Perner D., Pätz H. W.: *J. Geophys. Res.* **84**, 6329 (1979).
8. Tuazon E. C., Winer A. M., Graham R. A., Pitts J. N. Jr.: *Atmos. Environ.* **12**, 865 (1978).
9. Becker K. H., Schurath U., Tatarczyk T.: *Appl. Opt.* **14**, 310 (1975).
10. Möhlmann G. R.: *Appl. Spectrosc.* **39**, 98 (1985).
11. Harris G. W., Mackey G. I., Iguchi T., Mayne L. K., Schiff H. I.: *J. Atmos. Chem.* **8**, 119 (1998).
12. Mackay G. I., Mayne L. K., Schiff H. I.: *Aerosol Sci. Technol.* **12**, 56 (1990).
13. Guibault G. G.: *Anal. Chem.* **55**, 1682 (1983).
14. Altschuller A. P., Miller J. D., Sleva S. L.: *Anal. Chem.* **33**, 621, (1961).
15. Fushimi K., Miyake Y.: *J. Geophys. Res.* **85**, 7533 (1980).
16. Salas L. J., Singh H. B.: *Atmos. Environ.* **20**, 1301 (1986).
17. Krug E. L. R., Hirt W. E.: *Anal. Chem.* **49**, 1865 (1977).
18. Miksch R. R., Anthon D. W., Fanning L. Z., Hollowell C. D., Revzan K., Glanville J.: *Anal. Chem.* **53**, 2118 (1981).
19. Georghiou P. E., Harlick L., Winsor L., Snow D.: *Anal. Chem.* **55**, 567 (1983).
20. Georghiou P. E., Winsor L., Shirliff C. J., Svec J.: *Anal. Chem.* **59**, 2432 (1987).
21. Matthews T.: *Anal. Chem.* **54**, 1495 (1982).
22. Altschuller A. P., Leng L. J.: *Anal. Chem.* **35**, 1541 (1963).
23. Hauser T. R., Cummins R. L.: *Anal. Chem.* **36**, 679 (1964).
24. Nash T.: *Biochem. J.* **55**, 416 (1953).
25. Fan Q., Dasgupta P. K.: *Anal. Chem.* **66**, 551 (1994).
26. Dasgupta P. K., Dong S., Hwang H., Yang H. C., Genfa Z.: *Atmos. Environ.* **22**, 949 (1988).
27. Dasgupta P. K., Dong S., Hwang H.: *Aerosol Sci. Technol.* **12**, 98 (1990).
28. Kelly T. J., Fortune C. R.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **54**, 249 (1994).
29. Dong S., Dasgupta P. K.: *Environ. Sci. Technol.* **21**, 581 (1987).
30. Lazrus A. L., Fong K. L., Lind A. J.: *Anal. Chem.* **60**, 1074 (1988).
31. Slawinska D., Slawinski J.: *Anal. Chem.* **47**, 2101 (1975).
32. Maeda Y., Hu X., Itou S., Kitano M., Bandow H., Munemori M.: *Analyst* **119**, 2237 (1994).
33. Gold A., Dube C. E., Perni R. B.: *Anal. Chem.* **50**, 1839 (1978).
34. Matthews T. G., Howell T. C.: *Anal. Chem.* **54**, 1495 (1982).
35. Yokouchi Y., Fugii T., Ambe Y., Fuwa K.: *J. Chromatogr.* **180**, 133 (1979).
36. Andrawes F. F.: *J. Chromatogr. Sci.* **22**, 506 (1984).
37. Dumas T.: *J. Chromatogr.* **247**, 289 (1982).
38. Cox R. D., Earp R. F.: *Anal. Chem.* **54**, 2265 (1982).
39. O'Hara D., Singh H. B.: *Atmos. Environ.* **22**, 2613 (1988).
40. Johnson A., Berg S.: *J. Chromatogr.* **279**, 307 (1983).
41. Pierotti D.: *J. Atmos. Chem.* **10**, 373 (1990).
42. Vogh J. W.: *Anal. Chem.* **43**, 1618 (1971).
43. Levine S. P., Harvey T. M., Waeghe T. J., Shapiro R. H.: *Anal. Chem.* **53**, 805 (1981).
44. Magin D. F.: *J. Chromatogr.* **178**, 219 (1979).
45. Nishikawa H., Hayakawa T., Sakai T.: *Analyst* **112**, 859 (1987).
46. Kobayashi K., Tanaka M., Kawai S., Ohno T.: *J. Chromatogr.* **187**, 413 (1980).
47. Glaze W. H., Koga M., Cancilla D.: *Environ. Sci. Technol.* **23**, 838 (1989).
48. Kennedy E. R., Hill R. H.: *Anal. Chem.* **54**, 1739 (1982).
49. Kennedy E. R., O'Connor P. F., Gagnon Y. T.: *Anal. Chem.* **84**, 2120 (1984).
50. Kalio H., Linko R. R., Kaitaranta J.: *J. Chromatogr.* **65**, 355 (1972).
51. Hoshika Y., Takata Y.: *J. Chromatogr.* **120**, 379 (1976).
52. Johnson L., Josefsson B., Marstorp P.: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **9**, 7 (1981).
53. Selim S.: *J. Chromatogr.* **136**, 271 (1977).
54. Grosjean D.: *Anal. Chem.* **55**, 2436 (1983).
55. Olson K. L., Swarin S. J.: *J. Chromatogr.* **333**, 337 (1985).
56. Smith D. F., Kleindienst T. E., Hudgens E. E.: *J. Chromatogr.* **483**, 431 (1989).
57. Grömping A., Cammann K.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **335**, 796 (1989).
58. Druzik C. M., Grosjean D., Van Neste A., Parmar S.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **38**, 495 (1990).
59. Kieber R., Mopper K.: *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1477 (1990).
60. Puputti E., Lehtonen P.: *J. Chromatogr.* **353**, 163 (1986).
61. Fung K., Grosjean D.: *Anal. Chem.* **53**, 168 (1981).
62. Tejada S. B.: *Int. J. Environ. Anal. Ch.* **26**, 167 (1986).
63. Arnts R. R., Tejada S. B.: *Environ. Sci. Technol.* **23**, 1428 (1989).
64. Lipari F., Swarin S.: *Environ. Sci. Technol.* **19**, 70 (1985).
65. Kuwata K., Uebori M., Yamasaki Y.: *Anal. Chem.* **55**, 2013 (1983).
66. Kuntz R., Laumeman W., Namie G., Hull L. A.: *Anal. Lett.* **13**, 1409 (1980).
67. De Bortoli M., Knoppel H., Pecchio E., Peil A., Rogora L., Schauenburg H., Schlitt H., Vissers H.: *Environ. Int.* **12**, 343 (1986).
68. Zhou X., Mopper K.: *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1482

- (1990).
69. Possanzini M., Ciccioli P., Di Palo V., Draisci R.: *Chromatographia* 23, 829 (1987).
 70. Possanzini M., Di Palo V.: *Chromatographia* 25, 895 (1988).
 71. Tuss H., Neitzert V., Seiler W., Neeb R.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 312, 613 (1982).
 72. Neitzert V., Seiler W.: *Geophys. Res. Lett.* 8, 79 (1981).
 73. Williams E. L. II., Grosjean D.: *Environ. Sci. Technol.* 24, 811 (1991).
 74. Slemr J.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 340, 672 (1991).
 75. Igawa M., Munger J. W., Hoffmann M. R.: *Environ. Sci. Technol.* 23, 556 (1989).
 76. Pietrzyk D. J., Chan E. P.: *Anal. Chem.* 42, 37 (1970).
 77. Swarin S. J., Lipari F.: *J. Liq. Chromatogr.* 6, 425 (1983).
 78. Schmied W., Przewosnik M., Bächmann K.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 335, 464 (1986).
 79. Nondek L., Milofsky R. E., Birks J. W.: *Chromatographia* 32, 33 (1991).
 80. Rodler D. R., Nondek L., Birks J. W.: *Environ. Sci. Technol.* 27, 2814 (1993).
 81. Pereira E. A., Tavares M. F. M., Cardoso A. A.: *J. AOAC Int.* 82, 1562 (1999).
 82. Takeda S., Wakita S., Yamane M., Higashi K.: *Electrophoresis* 15, 1332 (1994).
 83. Zhao S.-L., Dai T.-Y., Liu Z., Wei F.-S., Zou H.-F., Xu X. B.: *Chemosphere* 35, 2131 (1997).
 84. Asthana A., Bose D., Kulshrestha S., Pathak S. P., Sanghi S. K., Kok W. Th.: *Chromatographia* 48, 807 (1998).
 85. Bächmann K., Haag I., Han K. Y., Schimitzer R. Q.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 346, 786 (1993).
 86. Pereira E. A., Carrilho E., Tavares M. F. M.: *J. Chromatogr.* 979A, 409 (2002).
 87. Pereira E. A., Cardoso A. A., Tavares M. F. M.: *Electrophoresis* 24, 700 (2003).

K. Motyka and P. Mikuška (*Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno*): **A Survey of Methods for Determination of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds in Atmosphere**

Carbonyl compounds play an important role in tropospheric photochemistry. Formaldehyde, the most abundant carbonyl compound in air, as well as other aldehydes and ketones, have serious toxicological and environmental impacts. For these reasons, various methods for the determination of carbonyl compounds in air have been developed. A survey of these methods is presented in this paper. Emphasis is laid on continual methods of formaldehyde detection in air.