УТВЕРЖДАЮ
Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь
_____ Б.П.Филонов
"16" 06 1992 г.

№ 166

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФОРМАЛЬДЕГИДА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

CH_2O М.м. 30,03

Формальдегид - газ, Т кип. 21 °С, растворим в воде, этаноле, эфире.

Раздражающий газ, вызывает дегенеративные процессы в паренхиматозных органах, сенсибилизирует кожу. Есть указания о сильном действии на центральную нервную систему, особенно на зрительные бугры.

Максимально разовая ПДК формальдегида в атмосферном воздухе составляет 0,035 мг/м^3, среднесуточная - 0,003 мг/м^3.

Принцип и характеристика метода

Метод основан на превращении формальдегида в 2,4-динитрофенилгидразон, экстракции полученного производного толуолом и анализе экстракта на приборе с детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР) или детектором по электронному захвату (ДЗЗ).

Нижний предел измерения составляет $4 \cdot 10^{-5}$ мкг формальдегида в анализируемом объеме пробы (2 мкл).

Диапазон измеряемых концентраций составляет 0,01-0,25 мг/м^3 при отборе 6,0 л воздуха и использовании для анализа 1 мл поглотительного раствора.

Определению не мешают летучие углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны.

Суммарная погрешность измерения формальдегида в воздухе не превышает $\pm$ 20%.

gost.e-ecolog.ru

Время выполнения одного измерения, включая отбор пробы воздуха, не превышает I часа.

Аппаратура, посуда

Аспирационное устройство с расходомером для отбора проб, ТУ 64-I-862#72

Газовый хроматограф с ДПР или ДЗЗ

Колонка хроматографическая стеклянная, длиной I м и внутренним диаметром 3 мм

Микрошприц МШ-IOМ, ГОСТ 8043-75

Секундомер, ГОСТ 5073-72

Поглотительные приборы Зайцева

Колбы мерные, ГОСТ I770-74, вместимостью 50 и I00 мл

Колбы конические плоскодонные с пришлифованными пробками, ТУ 38-I0554-76, вместимостью 250 мл

Пробирки с пришлифованными пробками, ГОСТ I05I5-75, вместимостью 5, I0 мл

Бюретка, ГОСТ 20292-74, вместимостью 25 мл

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью I,5 и I0 мл

Испаритель ротационный ИР-IМ

Аппарат для встряхивания жидкости

Реактивы и растворы

Формалин, ГОСТ I625-75, 40%-ный раствор

2,4-динитрофенилгидразин, ТУ 6-09-2394-77, ч, 0,02%-ный раствор в 2 н растворе соляной кислоты

Кислота соляная, ГОСТ 3II8-77, хч, I0%-ный (по объему) и 2 н растворы

Йод, чда, 0,I н раствор, готовят из фиксанала, ТУ 6-09-2540-87

Натрия тиосульфат, чда, 0,I н раствор, готовят из фиксанала, ТУ 6-09-2540-87

Натрия гидроксид, ГОСТ 4328-77, хч, 20%-ный раствор

Крахмал растворимый (амилодекстрин), ГОСТ I0I63-76, ч, 0,5 или I,0%-ный раствор, готовят в день анализа

Силиконовый каучук СКТФВ-803 или Е-30I для хроматографии

Хроматон *N-AW* (0,2-0,25 мм)

Толуол, ГОСТ 5789-78, чда

Гексан, ТУ 6-09-3376-78, ч

Азот, ГОСТ 9293-74, осч, в баллоне с редуктором

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

Основной стандартный раствор формальдегида с концентрацией 1% готовят из 40%-ного раствора формалина. В 1%-ном растворе титрованием определяют точное содержание формальдегида.

В колбу вместимостью 250 мл наливают 1 мл 1%-ного раствора формалина, добавляют 10-15 мл воды, 10 мл 0,1н раствора йода и по каплям 20%-ный раствор едкого натра до получения устойчивой светло-желтой окраски, закрывают колбу пробкой и оставляют на 10 минут. Затем подкисляют 5 мл 10%-ного раствора соляной кислоты, оставляют на 10 минут в темноте и титруют 0,1н раствором тиосульфата натрия. Когда раствор станет бледно-желтым, прибавляют несколько капель 0,5-1,0%-ного раствора крахмала и дотитровывают раствор до исчезновения синей окраски. Предварительно устанавливают количество тиосульфата, расходуемого на титрование 10 мл 0,1н раствора йода. По разности между количеством тиосульфата, израсходованного на контрольное титрование, и избытком йода, не вошедшим в реакцию с формальдегидом, устанавливают количество йода, израсходованное на окисление формальдегида. 1 мл 0,1н раствора йода соответствует 1,5 мг формальдегида.

Рабочие стандартные растворы № 1 с содержанием формальдегида 100 мкг/мл, № 2 с содержанием 1,0 мкг/мл и № 3 с содержанием формальдегида 0,1 мкг/мл готовят в день анализа соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора дистиллированной водой.

Для получения серии градуировочных растворов в 8 пробирок с пришлифованными пробками вводят 0; 0,2; 0,5; 1,0 мл стандартного раствора формальдегида № 3, далее 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мл стандартного раствора формальдегида № 2. Объем раствора доводят до 1-3 мл дистиллированной водой. Получают серию градуировочных растворов с содержанием 0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мкг формальдегида, обрабатываемую аналогично пробам.

Отбор проб

Воздух с объемным расходом 0,3 л/мин аспирируют через поглотительный прибор Зайцева, заполненный 3 мл дистиллированной воды, в течение 20 минут. Время отбора проб может быть увеличено до 30 минут. В теплый период года поглотительные приборы охлаждают смесью лед+вода. Отобранные пробы воздуха хранятся при комнатной температуре не более 2-х часов.

Подготовка к измерению

Взвешивают 6 г хроматона N-AW (0,20-0,25 мм). 0,3 г силиконового каучука СКТФВ-803 или Е-301 растворяют в таком количестве гексана, чтобы объем жидкости был больше объема носителя. К хроматону в круглодонной колбе прибавляют растворенный в гексане каучук. Стакан ополаскивают гексаном и жидкость переносят в колбу. Смесь оставляют на 1-3 часа при периодическом перемешивании. По истечении указанного времени гексан удаляют на ротационном испарителе или водяной бане при перемешивании смеси.

Стеклянную колонку (100 х 0,3 см) заполняют под вакуумом хроматоном N-AW (0,2-0,25 мм) с 5% СКТФВ-803 или Е-301. Колонку кондиционируют при постепенном повышении температуры (1 град/мин) до 220 °С. Затем при 220 °С в течение 10 часов в токе азота.

Монтаж, наладку и выведение хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

После продувки колонку подсоединяют к детектору хроматографа. Условия хроматографирования:

температура колонки	190 °С
температура испарителя	250 °С
температура детектора	200 °С
скорость потока газа-носителя, азота	120 мл/мин
скорость диаграммной ленты	600 мм/час
объем вводимой пробы	2-5 мкл
время удерживания 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида	1,5 мин

Проведение измерения

1-3 мл поглотительного раствора с отобранной пробой воздуха переносят в пробирку с притлифованной пробкой, прибавляют 1 мл 0,02%-ного раствора 2,4-ДНФГ в 2н растворе соляной кислоты и 1 мл толуола. Пробирки интенсивно встряхивают в течение 30 минут на электровстряхивателе или вручную. После разделения водной и органической фаз 2-5 мкл толуольного экстракта вводят в хроматографическую колонку не менее 3-х раз. Идентификацию пика формальдегида проводят по времени удерживания. Приготовленная серия стандартных растворов с содержанием формальдегида 0-0,5 мкг обрабатывается аналогично пробам. Органические экстракты анализируются.

После измерения высот пиков строится градуировочный график, выражающий зависимость высоты пика от содержания формальдегида в пробе.

Расчет концентрации

Концентрацию формальдегида в воздухе (С) в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V}{V_1 \cdot V_{20}}$$, где

a – содержание формальдегида в объеме поглотительного раствора, взятом для анализа (находится по градуировочному графику), мкг;

V – общий объем поглотительного раствора, мл;

V_1 – объем поглотительного раствора, взятый для анализа, мл;

V_{20} – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

Авторы: ст.н.сотр. БелНИСГИ Кремко Л.М. и Перцовский А.Л.

gost.e-ecolog.ru