УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации –
Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
5 июня 2001 г.
МУК 4.1.1045—01
Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

ВЭЖХ определение формальдегида и предельных альдегидов (C_2—C_{10}) в воздухе

Методические указания

Настоящие методические указания устанавливают ВЭЖХ методику количественного химического анализа атмосферного воздуха и воздушной среды жилых и общественных зданий для определения в них содержания формальдегида и высших альдегидов в диапазоне концентраций 0,001—0,04 мг/м^3 для формальдегида, 0,005—0,15 мг/м^3 для уксусного, пропионового, масляного, валерианового, капронового, энантового, каприлового, пеларгонового и капринового альдегидов.

Физико-химические свойства веществ и их гигиенические нормативы представлены в табл. 1.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 20 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентраций формальдегида и предельных альдегидов (C_2—C_{10}) выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием. Концентрирование паров альдегидов из воздуха осуществляют на твердый сорбент в виде гидразонов и элюированием последних ацетонитрилом.

gost.e-ecolog.ru

Таблица 1

Физико-химические свойства веществ и их гигиенические нормативы

№№ п/п	Вещество	Формула	Мол. масса	$T_{кип.}$, °С	Плотность, г/см^3	Растворимость, г/дм^3			ПДК$_{м.р}$ мг/дм^3	ПДК$_{с.с}$ мг/дм^3	Класс опасности
						вода	этанол	эфир			
1	Формальдегид	CH_2O	30,3	–21	0,815	р	р	р	0,035 0,01 (ПДК воздуха жилой среды)	0,003	2
2	Уксусный альдегид	CH_3CHO	44,05	21	0,785	∞	∞	∞	0,01	0,01	3
3	Пропионовый альдегид (пропаналь)	CH_3CH_2CHO	58,08	48,8	0,807	200	∞	∞	0,01	–	3
4	Масляный альдегид (бутаналь)	$CH_3(CH_2)_2CHO$	72,10	75,7	0,817	37	∞	∞	0,015	0,015	3
5	Валериановый альдегид (пентаналь)	$CH_3(CH_2)_3CHO$	86,14	103,4	0,81	т. р.	т. р.	т. р.	0,03	–	4
6	Капроновый альдегид (гексаналь)	$CH_3(CH_2)_4CHO$	100,16	131,0	0,84	н. р.	л. р.	р.	0,02	–	2
7	Энантовый альдегид (гептаналь)	$CH_3(CH_2)_5CHO$	114,19	155	0,823	т. р.	р.	∞	0,01	–	3
8	Каприловый альдегид (октаналь)	$CH_3(CH_2)_6CHO$	128,22	165	0,82	разл.	р.	∞	0,02	–	2
9	Пеларгоновый альдегид (нонаналь)	$CH_3(CH_2)_7CHO$	142,18	191	0,828	–	–	–	0,02	–	2
10	Каприновый альдегид (деканаль)	$CH_3(CH_2)_8CHO$	156,27	208	0,828	н. р.	р.	р.	0,02	–	2

н. р. – не растворим; т. р. – трудно растворим; р. – растворим; ∞ – смешивается в любых отношениях; разл. – с разложением.

Нижний предел измерения в объеме элюата составляет 0,0006 мкг.

Определению не мешают другие летучие органические соединения: углеводороды, спирты, эфиры.

Продолжительность проведения ВЭЖХ анализа составляет 35 мин.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

3.1. Средства измерений

Жидкостной хроматограф, типа Милихром-4 или любой другой с УФ-детектором и градиентом состава растворителей	
Весы аналитические лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТы 20292—80,25336—82
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Лупа измерительная	ГОСТ 25706—83
Линейка измерительная	ГОСТ 17435—72
Секундомер	ГОСТ 5072—70
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2	ГОСТ 215—73Е
Электроаспиратор	ТУ 64—1—862—72
Микрошприц типа МШ-10	ГОСТ 8043—74

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка длиной 60 мм внутренним диаметром 2 мм, заполненная сорбентом силасорбом C_{18} зернением 5 мкм	
Дистиллятор	ТУ 61—1—721—72
Трубки сорбционные стеклянные длиной 100 мм внутренним диаметром 4 мм	
Колонка стеклянная для продувки импрегнированного Силохрома азотом	

Эксикатор

3.3. Материалы

Гелий сжатый	ТУ 51—940—60
Азот сжатый	ГОСТ 2993—74
Фильтры типа «синяя лента»	ТУ 6—09—1678—74
Стекловата или стекловолокно	
Заглушки из тефлона	

3.4. Реактивы

Ацетонитрил для жидкостной хроматографии	ТУ 6—09—06-1092—83
Ацеталь, ч.	ТУ 6—09—3639—74
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Валериановый альдегид, ч.	ТУ 6—09—15—152—75
2,4-динитрофенилгидразин, ч.	ТУ 6—09—2394—47
Каприловый альдегид, ч.	ТУ 6—09—15—65—74
Каприновый альдегид	
Капроновый альдегид, ч.	ТУ 6—09—15—102—74
Кислота ортофосфорная, х. ч.	ГОСТ 6552—80
Кислота хлористо-водородная, х. ч.	ГОСТ 3118—77
Масляный альдегид, ч.	ТУ 6—09—3828—74
Пропионовый альдегид,ч.	ТУ 6—09—08—1637—83
Пеларгоновый альдегид	
Силикагель марки КСМ	
Силохром С-120, зернение 0,2—0,355 мм	ТУ 6—09—17—28—82
Формалин технический	ГОСТ 1625—75
Энантовый альдегид, ч.	ТУ 6—09—05—703—77

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1.005—88.

4.2. При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа и электроаспиратора соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации приборов.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на хроматографе.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

6.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТу 15150—69 при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

6.2. Выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: получение 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов, приготовление градуировочных растворов, подготовку сорбционных трубок, установление градуировочных характеристик, отбор проб.

7.1. Получение 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов

7.1.1. Приготовление 0,2 % раствора 2,4-динитрофенилгидразина. 2,0 г 2,4-динитрофенилгидразина растворяют при нагревании в 1000 $см^3$ 2Н хлористо-водородной кислоты, по охлаждении раствор профильтровывают.

7.1.2. Получение 2,4-динитрофенилгидразонов. К 300 $см^3$ 0,2 % раствора 2,4-динитрофенилгидразина прибавляют эквимолекулярное количество альдегида. После выпадения окрашенного осадка 2,4-динитрофенилгидразона соответствующего карбонильного соединения, его отфильтровывают, промывают на фильтре 2Н хлористо-водородной кислотой, дистиллированной водой и высушивают на воздухе до постоянного веса.

7.2. Приготовление растворов

2Н раствор хлористо-водородной кислоты 73 г концентрированной соляной кислоты помещают в мерную колбу на 1000 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Исходный раствор 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида для градуировки (с = 700 мкг/см^3). 17,5 мг 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида вносят в мерную колбу на 25 см^3, доводят уровень ацетонитрилом до метки и перемешивают до полного растворения осадка. Срок хранения 30 дней в холодильнике.

Исходный раствор 2,4-динитрофенилгидразонов уксусного, пропионового, масляного, валерианового, капронового, энантового, каприлового, пеларгонового и капринового альдегидов для градуировки (см. табл. 2). 125 мг 2,4-ДНФГ уксусного альдегида или 100,0 мг 2,4-ДНФГ пропионового альдегида, или 87,5 мг 2,4-ДНФГ масляного альдегида, или 75,0 мг 2,4-ДНФГ валерианового альдегида, или 70,0 мг 2,4-ДНФГ капронового альдегида, или 65,0 мг 2,4-ДНФГ энантового альдегида, или 60,0 мг каприлового альдегида, или 57,5 мг пеларгонового альдегида, или 55,0 мг капринового альдегида вносят в колбу на 25 см^3, приливают ацетонитрил до метки и тщательно перемешивают до полного растворения осадка.

Подвижная фаза (смесь ацетонитрила и воды) Градиент концентрации: от 50 % воды в ацетонитриле до 100% в течение 35 мин.

7.3. Подготовка сорбционных трубок

Силохром С-120 помещают в стеклянную колонку и пропитывают ацетонитрилом из расчета 1 см^3 на 1 г сорбента, затем приливают 0,01%-ный раствор 2,4-динитрофенилгидразина в ацетонитриле, содержащем 1% ортофосфорной кислоты. Силохром продувают азотом и хранят в эксикаторе над силикагелем.

0,1 г импрегнированного силохрома С-120 помещают в сорбционные трубки непосредственно перед анализом, закрепляют стекловолокном и закрывают заглушками из тефлона или силиконового шланга со стеклянными пробками.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на 5 сериях градуировочных растворов 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов.

Каждую серию, состоящую из 7 градуировочных растворов, готовят в мерных колбах вместимостью 25 см^3. Для этого в каждую колбу вносят пипеткой исходные растворы 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов в соответствии с табл. 2, доводят уровень ацетонитрилом до метки и перемешивают. Срок хранения 10 дней.

При построении градуировочной характеристики в сорбционную трубку с импрегнированным силохромом С-120, предварительно вынув стекловату, наносят микрошприцем 20 мм^3 градуировочного раствора, закрывают стекловатой и с другого конца трубки приливают по каплям 50 % раствор ацетонитрила. Собирают 0,20 см^3 элюата.

20 мм^3 элюата анализируют на жидкостном хроматографе с УФ-детектором в следующих условиях:

скорость элюирования	50 мм^3/мин;
длина волны УФ-детектора	360 нм;
масштаб измерения	0,2;
время измерения	1 с;
скорость диаграммной ленты 0,15 см/мин	(90 мм/час).

Таблица 2

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций альдегидов в атмосферном воздухе

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
для 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида (коэффициент пересчета 0,7)							
Объем исходного раствора гидразона (с=700 мкг/см^3), см^3	0	0,075	0,25	0,375	0,75	1,25	3,0
Концентрация гидразона, мкг/см^3	0	2,1	7,0	10,5	21,0	35,0	84,0
Концентрация формальдегида,мкг/см^3	0	0,3	1,0	1,5	3,0	5,0	12,0
для 2,4-динитрофенилгидразона уксусного альдегида (коэффициент пересчета 5,0)							
Объем исходного раствора (с= 5000 мкг/см^3), см^3	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см^3	0	7,5	22,5	45,0	75,0	125,0	225,0
Концентрация уксусного альдегида, мкг/см^3	0	1,5	4,5	9,0	15,0	25,0	45,0
для 2,4-динитрофенилгидразона пропионового альдегида (коэффициент пересчета 4,0)							

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного раствора гидразона (с= 4000 мкг/см^3), см^3	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см^3	0	6,0	18,0	36,0	60,0	100,0	180,0
Концентрация пропионового альдегда,мкг/с^3	0	1,5	4,5	9,0	15,0	25,0	45,0
для 2,4-динитрофенилгидразона масляного альдегида (коэффициент пересчета 3,5)							
Объем исходного раствора (с=3500 мкг/см^3), см^3	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см^3	0	5,25	15,75	31,50	52,50	87,50	157,50
Концентрация масляного альдегида, мкг/см^3	0	1,50	4,50	9,0	15,0	25,0	45,0
для 2,4-динитрофенилгидразона валерианового альдегида (коэффициент пересчета 3)							
Объем исходного раствора (с=3000 мкг/см^3), см^3	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см^3	0	4,50	13,50	27,0	45,0	75,0	135,0
Концентрация валерианового альдегида, мкг/см^3	0	1,5	4,5	9,0	15,0	25,0	45,0
для 2,4-динитрофенилгидразона капронового альдегида (коэффициент пересчета 2,8)							
Объем исходного раствора (с=2800 мкг/см^3), см^3	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см^3	0	4,20	12,60	25,20	42,0	70,0	126,0
Концентрация капронового альдегида, мкг/см^3	0	1,5	4,5	9,0	15,0	25,0	45,0
для 2,4-динитрофенилгидразона энантового альдегида (коэффициент пересчета 2,6)							

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного раствора (с=2600 мкг/см^3), см^3	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см^3	0	3,90	11,70	23,40	39,0	65,0	117,0
Концентрация энантового альдегида, мкг/см^3	0	1,50	4,50	9,0	15,0	25,0	45,0
для 2,4-динитрофенилгидразона каприлового альдегида (коэффициент пересчета 2,4)							
Объем исходного раствора (с=2400 мкг/см^3), см^3	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см^3	0	3,6	10,8	21,6	36,0	60,0	108,0
Концентрация каприлового альдегида, мкг/см^3	0	1,5	4,5	9,0	15,0	25,0	45,0
для 2,4-динитрофенилгидразона пеларгонового альдегида (коэффициент пересчета 2,3)							
Объем исходного раствора (с=2300 мкг/см^3), см^3	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см^3	0	3,45	10,35	20,70	34,50	57,50	103,50
Концентрация пеларгонового альдегида,мг/см^3	0	1,5	4,5	9,0	15,0	25,0	45,0
для 2,4-динитрофенилгидразона капринового альдегида (коэффициент пересчета 2,2)							
Объем исходного раствора (с=2200 мг/см^3), см^3	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см^3	0	3,30	9,90	19,80	33,0	55,0	99,0
Концентрация капринового альдегида, мкг/см^3	0	1,5	4,5	9,0	15,0	25,0	45,0

На полученной хроматограмме измеряют площади пиков 2,4-динитрофенилгидразонов и по средним результатам из 5 серий строят градуировочные характеристики для соответствующих альдегидов, вы-

ражающие зависимость площади пика (мм^2) от количества гидразона (мкг) в пересчете на альдегид.

7.5. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01—86. Воздух со скоростью 0,2—0,3 дм^3/мин аспирируют через сорбционную трубку. Объем пропущенного воздуха 6 дм^3. Трубки с отобранными пробами закрывают заглушками. Срок хранения пробы 1 сутки в холодильнике.

8. Выполнение измерений

2,4-динитрофенилгидразоны альдегидов элюируют 0,20 см^3 ацетонитрила и хроматографируют в условиях, указанных в п. 7.4.

9. Вычисление результатов измерения

Концентрацию альдегида в атмосферном воздухе (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V_2}{V_0 \cdot V_1}$$

a – содержание альдегида, найденное по градуировочной характеристике, мкг;

V_1 – объем элюата, взятый для анализа, мм^3;

V_2 – общий объем элюата, мм^3;

V_0 – объем аспирированного воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм^3.

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляют протоколом по форме:

Протокол №
количественного химического анализа формальдегида
и предельных альдегидов в воздухе

1. Дата проведения анализа _____
2. Место отбора пробы _____
3. Название лаборатории _____
4. Юридический адрес организации _____

Результаты химического анализа

Шифр или № пробы	Определяемый компонент	Концентрация, мг/м^3	Погрешность измерения, %

Ответственный исполнитель:

Руководитель лаборатории:

11. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений концентраций формальдегида и высших альдегидов проводят на градуировочных растворах.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений концентрации в градуировочных растворах:

$$\overline{C}_{ni} = \frac{1}{n} \cdot (\sum_{i=1}^{n} C_{ni}), \text{ где}$$

n – число измерений компонента в пробе градуировочного раствора;

C_{ni} – результат измерения концентрации вещества компонента в i-ой пробе градуировочного раствора, мкг/мм^3.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результата измерения концентрации вещества в градуировочном растворе:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(C_{ni} - \overline{C_{ni}}\right)^2}{n-1}}$$

Рассчитывают доверительный интервал:

$$\Delta\overline{C}_{ni} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t, \text{ где}$$

t – коэффициент нормированных отклонений, определяемых по табл. Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Рассчитывают погрешность определения концентраций формальдегида и высших альдегидов:

$$\delta = \frac{\overline{\Delta C_i}}{\overline{C_{ni}}} \cdot 100, \%$$

Если $\delta \leq 20$ %, то погрешность измерений удовлетворительная.

Если данное условие не выполняется, то выясняют причину и повторяют измерения.

Методические указания разработаны А. Г. Малышевой, А. А Беззубовым, Н. П. Зиновьевой, О. В. Будариной (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН, г. Москва).

gost.e-ecolog.ru