

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации –
Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко

5 июня 2001 г.

МУК 4.1.1053—01

Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ.
ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Ионохроматографическое определение
формальдегида в воздухе**

Методические указания

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного ионохроматографического анализа атмосферного воздуха или воздушной среды жилых и общественных зданий для определения в них содержания формальдегида в диапазоне концентраций 0,0015—0,75 мг/м³.

CH₂O

Мол. масса 30,03

Формальдегид – бесцветный газ с резким раздражающим запахом. Температура плавления – 92 °С, температура кипения – 19 °С. Хорошо растворим в воде, этаноле и эфире. Легко полимеризуется.

Формальдегид обладает общей токсичностью, раздражающе действует на слизистые оболочки верхних дыхательных путей, глаз и кожных покровов. Предельно допустимые концентрации в атмосферном воздухе населенных мест: среднесуточная – 0,003 мг/м³, максимальная разовая – 0,035 мг/м³, в воздушной среде помещений – 0,01 мг/м³, относится ко 2 классу опасности.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений формальдегида с погрешностью $\pm 24,7\%$, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентраций формальдегида выполняют методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием после окисления формальдегида пероксидом водорода в щелочной среде до муравьиной кислоты. Концентрирование формальдегида из воздуха осуществляют в жидкую поглотительную среду (вода).

Нижний предел обнаружения – $0,0015 \text{ мг/м}^3$.

Определению не мешают другие органические кислоты, фенолы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

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

3.1. Средства измерений

Ионный хроматограф типа 1С 1000, 1С 5000,

1С 2001 фирмы Biotronik (Германия)

с кондуктометрическим детектором

Весы аналитические, лабораторные

типа ВЛА-200

ГОСТ 24104—88Е

Барометр-анероид М-67

ТУ 2504—1797—75

Линейка измерительная

ГОСТ 17435—72

Лупа измерительная

ГОСТ 8309—75

Меры массы

ГОСТ 7328—82Е

Шприц медицинский «Рекорд»

ГОСТ 22967—82Е

Посуда мерная стеклянная

ГОСТ 1770—74Е

Секундомер СДС пр 1—2—000

ГОСТ 5072—79

Флаконы стеклянные, вместимостью 10 см^3

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2,

пределы измерения $0—100^\circ\text{C}$, цена деления $—1^\circ\text{C}$

ГОСТ 215—73Е

Интегратор С-6 АХ фирмы Shimadzu (Япония)

3.2. Вспомогательные устройства

Аспиратор М-822 или другой

ТУ 64—1—862—82

Хроматографическая разделяющая
ионно-экслюзионная колонка BT 111 OS
из стекла длиной 350 мм и внутренним
диаметром 9 мм

Подавляющая стеклянная колонка BT SG
длиной 120 мм и внутренним диаметром
6 мм с катионитом в Ag^+ форме

Концентрационная колонка длиной 50 мм
и внутренним диаметром 3 мм, заполненная
сорбентом, аналогичным с разделяющей
колонкой фирмы Biotronik (Германия)

Концентрационный насос,
производительностью 0,1—9,9 см³/мин
фирмы Milton Roy (Германия)

Фильтр Шотта с размером пор 3 мкм

Дистиллятор

Электроплитка

Поглотительный прибор* (см. рис.1)

Холодильник бытовой

Сушильный шкаф

ГОСТ 9775—82

ТУ 61—1—121—79

ГОСТ 14919—83

ТУ 27—04—481—75

ТУ 16—531—639—78

3.3. Материалы

Сорбенты для получения деионизованной воды
«Seral» фирмы Seradest (Германия)

Лед

Стеклянные заглушки

3.4. Реактивы

Вода дистиллированная

ГОСТ 6709—77

Кислота хлористо-водородная, х. ч.

ГОСТ 3118—77

Муравьиная кислота фирмы
Merck (Германия)

Натрия гидроксид, х. ч.

ГОСТ 4328—77

Водорода пероксид, ч. д. а.

30 %-ный раствор в воде

ГОСТ 10929—76

Марганца диоксид, ч.

ГОСТ 4470—79

* Разработан в ГНЦ Института биофизики Минздрава РФ.

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 ионного хроматографа и электроаспиратора соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации приборов.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на ионном 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 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и относительной влажности не более 80 %.

6.2. Выполнение измерений на ионном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовка хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, отбор и подготовка проб.

7.1. Приготовление растворов

Приготовление элюента. Элюент $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор хлористоводородной кислоты в деионизованной воде готовят разбавлением 0,1 М хлористо-водородной кислоты. Срок хранения раствора — 3 дня.

0,1 М раствор хлористо-водородной кислоты. 3,65 см³ кислоты (пл. 1,19 г/см³) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят деионизованной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора — 30 дней.

1 М раствор натрия гидроксида. 4 г реактива вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят деионизованной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора — 30 дней.

Исходный раствор муравьиной кислоты в деионизованной воде ($c = 1000 \text{ мг/дм}^3$). $0,92 \text{ см}^3$ муравьиной кислоты (пл. $1,06 \text{ г/см}^3$) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , доводят деионизованной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 3 мес.

Рабочий раствор № 1 муравьиной кислоты для градуировки ($c = 10 \text{ мг/дм}^3$) в деионизованной воде готовят из исходного раствора. 1 см^3 исходного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят до метки деионизованной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 мес.

Рабочий раствор № 2 муравьиной кислоты ($c = 0,1 \text{ мг/дм}^3$). 1 см^3 рабочего раствора № 1 муравьиной кислоты ($c = 10 \text{ мг/дм}^3$) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят до метки деионизованной водой. Готовят в день анализа.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку промывают элюентом со скоростью $1 \text{ см}^3/\text{мин}$ при комнатной температуре в течение 10 мин. Записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах муравьиной кислоты по формиат иону.

Она выражает зависимость площади пика вещества на хроматограмме (мм^2) от содержания формиата иона (мг) по 5 сериям растворов для градуировки.

Каждую серию, состоящую из 6 растворов, готовят в мерных колбах вместимостью 10 см^3 , согласно табл.1.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики формиат иона (HCOO^-)

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора формиата № 1 ($c = 10 \text{ мг/дм}^3$), см^3	0	0	0	0	1	10
Объем рабочего раствора формиата № 2 ($c = 0,1 \text{ мг/дм}^3$), см^3	0	2	5	10	0	0
Концентрация формиата иона в градуировочном растворе, мг/дм^3	0	0,02	0,05	0,1	1,0	10,0

Содержание формиата иона в 10 см ³ , мг	0	0,0002	0,0005	0,001	0,01	0,1
--	---	--------	--------	-------	------	-----

Растворы доводят деионизованной водой до объема 10 см³ (кроме растворов № 4, 6).

100 мм³ растворов №№ 4–6 вводят в хроматограф с помощью дозирующей петли.

3 см³ растворов №№ 1–3 вводят с помощью концентрационного насоса в концентрирующую колонку, помещенную на место петли, и анализируют при следующих условиях:

температура колонок	комнатная;
скорость подачи элюента	1 см ³ /мин;
концентрация элюента	1 · 10 ⁻⁴ М НСl;
скорость подачи пробы при концентрировании	1 см ³ /мин;
время удерживания формиата иона	4 мин 40 с.

На полученных хроматограммах рассчитывают площади пиков формиата иона и по средним результатам из 5 серий строят градуировочную характеристику.

7.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводится согласно ГОСТу 17.2.3.01—86. Воздух со скоростью 10 дм³/мин аспирируют через 2 последовательно соединенных поглотительных прибора, содержащих по 5 см³ дистиллированной воды в каждом, в течение 15 мин. При температуре окружающего воздуха выше 5 °С их охлаждают льдом. После отбора пробы концы поглотительных приборов фиксируют стеклянными заглушками. Срок хранения пробы в холодильнике при 4 °С — 3 суток.

8. Выполнение измерений

После отбора пробы воздуха содержимое обоих поглотительных приборов сливают вместе в стеклянный флакон, измеряют объем жидкости и добавляют 0,1 см³ концентрированного пероксида водорода, 0,1 см³ 20%-ного раствора натрия гидроксида и затем 5—10 мг диоксида марганца для каталитического разложения пероксида водорода. Раствор нагревают при 60—70 °С в течение 10 мин. При этом формальдегид количественно превращается в муравьиную кислоту. Анализируют полученный раствор без концентрирования или с концентрированием аналогично растворам для градуировки (п. 7.3).

На хроматограмме рассчитывают площадь пика формиат иона и по градуировочной характеристике определяют содержание формиат иона в полученном объеме поглотительной жидкости.

Перед обработкой результатов необходимо проанализировать «холостую пробу» дистиллированной воды по п. 8, чтобы убедиться в отсутствии помех и загрязнений.

9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию формальдегида в атмосферном воздухе (мг/м³) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot M_2 \cdot m}{b \cdot M_1 \cdot V_0} = \frac{k \cdot a \cdot m}{b \cdot V_0} = \frac{6,7 \cdot m}{b \cdot V_0}, \text{ где}$$

$a = 10 \text{ см}^3$ – объем дистиллированной воды в обоих поглотительных приборах;

b – объем жидкости в обоих поглотительных приборах после пропускания пробы воздуха, см³;

m – содержание формиат иона в пробе, найденное по градуировочной характеристике, мг;

$M_1 = 45,0$ – молекулярная масса формиат иона;

$M_2 = 30,0$ – молекулярная масса формальдегида;

$$k = \frac{M_2}{M_1} = \frac{30,0}{45,0} = 0,67, \text{ где}$$

V_0 – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}, \text{ где}$$

V_t – объем воздуха, отобранный для анализа, м³;

P – атмосферное давление в месте отбора пробы, мм рт. ст.;

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений концентраций формальдегида оформляют протоколом в виде: $C, \text{ мг/м}^3 \pm 24,7 \%$ или $C \pm 0,247C, \text{ мг/м}^3$ с указанием даты проведения анализа, места отбора пробы, названия лаборатории,

юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

11. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений содержания формальдегида проводят на градуировочных растворах.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений содержания формальдегида в градуировочных растворах (мг):

$$C_i = \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^n C_i \right), \text{ где}$$

n – число измерений вещества в пробе градуировочного раствора;

C_i – результат измерения содержания вещества в i -ой пробе градуировочного раствора, мг.

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

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \overline{C_i})^2}{n-1}}$$

Рассчитывают доверительный интервал:

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

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

Относительную погрешность определения концентраций рассчитывают:

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

Если $\delta \leq 24,7 \%$, то погрешность измерений удовлетворительная.

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

Методические указания разработаны А. Г. Малышевой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды, г. Москва), Г. А. Газиевым, Л. А. Бубчиковой и В. Н. Бызовой (Всероссийский центр медицины катастроф «Защита», г. Москва).