

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 (C₂—C₁₀) 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/м³ для формальдегида, 0,005—0,15 мг/м³ для уксусного, пропионового, масляного, валерианового, капронового, энантового, каприлового, пеларгонового и капринового альдегидов.

Физико-химические свойства веществ и их гигиенические нормы 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 (C₂—C₁₀) выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием. Концентрирование паров альдегидов из воздуха осуществляют на твердый сорбент в виде гидразонов и элюированием последних ацетонитрилом.

Физико-химические свойства веществ и их гигиенические нормативы

№№ п/п	Вещество	Формула	Мол. масса	T _{кип.} , °C	Плот- ность, г/см ³	Растворимость, г/дм ³			ПДК _{м.р.} мг/дм ³	ПДК _{с.с.} мг/дм ³	Класс опас- ности
						вода	этанол	эфир			
1	Формальдегид	CH ₂ O	30,3	-21	0,815	р	р	р	0,035	0,003	2
									0,01 (ПДК воздуха жилой среды)		
2	Уксусный альдегид	CH ₃ CHO	44,05	21	0,785	∞	∞	∞	0,01	0,01	3
3	Пропионовый альдегид (пропаналь)	CH ₃ CH ₂ CHO	58,08	48,8	0,807	200	∞	∞	0,01	–	3
4	Масляный альдегид (бутаналь)	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	72,10	75,7	0,817	37	∞	∞	0,015	0,015	3
5	Валериановый альдегид (пентаналь)	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	86,14	103,4	0,81	т. р.	т. р.	т. р.	0,03	–	4
6	Капроновый альдегид (гексаналь)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO	100,16	131,0	0,84	н. р.	л. р.	р.	0,02	–	2
7	Энантовый альдегид (гептаналь)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CHO	114,19	155	0,823	т. р.	р.	∞	0,01	–	3
8	Каприловый альдегид (октаналь)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CHO	128,22	165	0,82	разл.	р.	∞	0,02	–	2
9	Пеларгоновый альдегид (нонаналь)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CHO	142,18	191	0,828	–	–	–	0,02	–	2
10	Каприновый альдегид (деканаль)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CHO	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 С 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 стекловолно	
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 см³ 2Н хлористо-водородной кислоты, по охлаждению раствор профильтровывают.

7.1.2. Получение 2,4-динитрофенилгидразонов. К 300 см³ 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 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Исходный раствор 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида для градуировки ($c = 700 \text{ мкг/см}^3$). 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 стекловолоконным 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 силихромом С-120, предварительно вынут стекловату, наносят микрошприцем 20 мм^3 градуировочного раствора, закрывают стекловатой и с другого конца трубки приливают по каплям 50 % раствор ацетонитрила. Собирают $0,20 \text{ см}^3$ элюата.

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

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

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 ($c=700 \text{ мкг}/\text{см}^3$), см^3	0	0,075	0,25	0,375	0,75	1,25	3,0
Концентрация гидразона, $\text{мкг}/\text{см}^3$	0	2,1	7,0	10,5	21,0	35,0	84,0
Концентрация формальдегида, $\text{мкг}/\text{см}^3$	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 ($c= 5000 \text{ мкг}/\text{см}^3$), см^3	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, $\text{мкг}/\text{см}^3$	0	7,5	22,5	45,0	75,0	125,0	225,0
Концентрация уксусного альдегида, $\text{мкг}/\text{см}^3$	0	1,5	4,5	9,0	15,0	25,0	45,0
для 2,4-динитрофенилгидразона пропионового альдегида (коэффициент пересчета 4,0)							

МУК 4.1.1045—01

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного раствора гидразона ($c=4000$ 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 ($c=3500$ 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 ($c=3000$ 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 ($c=2800$ 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 ($c=2600$ 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 ($c=2400$ 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 ($c=2300$ 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, мкг/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 ($c=2200$ мкг/см ³), см ³	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см ³	0	3,30	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 $\text{дм}^3/\text{мин}$ 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 ($\text{мг}/\text{м}^3$) 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:

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

n – число измерений компонента в пробе градуировочного раствора;

C_{ni} – результат измерения концентрации вещества компонента в i -ой пробе градуировочного раствора, мкг/мм³.

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

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{ni} - \bar{C}_{ni})^2}{n-1}}$$

Рассчитывают доверительный интервал:

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

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

Рассчитывают погрешность определения концентраций формальдегида и высших альдегидов:

$$\delta = \frac{\Delta \bar{C}_i}{\bar{C}_{ni}} \cdot 100, \%$$

МУК 4.1.1045—01

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

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

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