

МУК 4.1.653-96

## 4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

### Методические указания по реакционно-хроматографическому определению формальдегида в воде

Дата введения: с момента утверждения

РАЗРАБОТАНЫ А.Г.Малышевой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н.Сысина РАМН), А.А.Беззубовым, Ю.С.Друговым (Аналитический центр Геологического института РАН).

УТВЕРЖДЕНЫ Первым заместителем Председателя Госкомсанэпиднадзора России - заместителем Главного государственного санитарного врача Российской Федерации 31 октября 1996 г.

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного реакционно-хроматографического анализа воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней содержания формальдегида в диапазоне концентраций 0,02-10,0 мг/м<sup>3</sup>.

CH<sub>2</sub>O

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 допустимая концентрация в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водоснабжения 0,05 мг/дм<sup>3</sup>, относится ко 2-му классу опасности.

#### 1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ±22%, при доверительной вероятности 0,95.

#### 2. Метод измерений

Измерения концентрации формальдегида выполняют методом реакционной газовой хроматографии. Метод основан на реакции формальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином в кислой среде с образованием 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида с последующим газохроматографическим анализом производного на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы 0,02 мкг.

Определению не мешают углеводороды, спирты, альдегиды, кислоты, фенолы и другие органические соединения.

#### 3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

### 3.1. Средства измерений

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором

Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104-80 Е
Линейка измерительная	ГОСТ 17435-72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309-75
Меры массы	ГОСТ 7328-82Е
Микрошприц типа МШ-10М	ГОСТ 8043-75
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770-74Е, 20292-80, 25336-82
Секундомер СДС пр-1-2-000	ГОСТ 5072-79
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы измерения 0-100 °С, цена деления 1 °С	ГОСТ 215-73 Е

### 3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм

Баня водяная	ТУ 64-1-2850-76
Испаритель роторный вакуумный	МРТУ 25-11-67-77
Насос вакуумный водоструйный	ГОСТ 10696-75
Дистиллятор	ТУ 61-1-721-79
Редуктор водородный	ТУ 26-05-463-76
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-235-70

### 3.3. Материалы

Азот сжатый в баллоне	ГОСТ 9293-74
Водород сжатый в баллоне	ГОСТ 3022-89
Воздух сжатый в баллоне	ГОСТ 11882-73
Стекловолокно обезжиренное	ГОСТ 10176-74

### 3.4. Реактивы

Ацетон, ч.д.а.	ГОСТ 2603-79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-77

Гексан, х.ч.	ТУ 6-09-4521-77
2,4-динитрофенилгидразин, ч.	ТУ 6-09-2394-77
Йод, ч.д.а.	ГОСТ 4159-79
Кислота хлористоводородная, х.ч., пл. 1,19 г/см <sup>3</sup>	ГОСТ 3118-77
Крахмал растворимый (амилодекстрин), ч.д.а.	ГОСТ 10163-76
Натрия гидроксид, х.ч.	ГОСТ 4328-77
Натрия тиосульфат, ч.д.а.	ТУ 6-09-2540-72
Силикон SE-30, 5% на хроматоне N-AW-DMCS зернением 0,1-0,125 мм (фирма "Chemapol", Чехия)	
Толуол, ч.д.а.	ГОСТ 5789-78
Формалин, 40%-ный раствор формальдегида в воде	ГОСТ 1625-75

#### 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 газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019-79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

#### 5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на газовом 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±10) °С, атмосферном давлении 630-800 мм рт.ст. и влажности воздуха не более 80%.

6.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых 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

10%-ный раствор хлористоводородной кислоты. 24,1 см<sup>3</sup> кислоты (пл. 1,19 г/см<sup>3</sup>) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 2 недели.

2 М раствор хлористоводородной кислоты. 73 см<sup>3</sup> кислоты (пл. 1,19 г/см<sup>3</sup>) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно

перемешивают. Срок хранения раствора - 2 недели.

20%-ный раствор гидроксида натрия. 20 г реактива вносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 30 дней.

0,1 М раствор йода готовят из фиксанала по приложенной инструкции.

0,1 М раствор тиосульфата натрия готовят из фиксанала.

0,5% крахмала. 0,5 г крахмала помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Готовят в день анализа.

Исходный 1%-ный раствор формальдегида для градуировки готовят из формалина. 26 см<sup>3</sup> формалина помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Точное содержание формальдегида в градуировочном растворе определяют йодометрическим методом. К 1,0 см<sup>3</sup> 1%-ного водного раствора формальдегида, добавляют 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 10 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора йода и по каплям 20%-ный раствор гидроксида натрия до получения устойчивой светло-желтой окраски. Колбу закрывают пробкой и оставляют на 10 мин, после чего подкисляют 5 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора хлористоводородной кислоты и через 10 мин, добавив несколько капель 0,5%-ого раствора крахмала, титруют смесь 0,1 М раствором тиосульфата натрия (рабочая проба).

Концентрацию формальдегида в исходном растворе рассчитывают по формуле:

$$C = (a - b) \cdot K, \text{ где}$$

a - объем (см<sup>3</sup>) 0,1 М раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование контрольного опыта;

b - объем (см<sup>3</sup>) 0,1 М раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование пробы;

K - коэффициент, равный 1,5 мг/см<sup>3</sup>.

Срок хранения раствора формальдегида 14 дней в склянке из темного стекла.

Рабочий раствор N 1 формальдегида ( $c = 10 \text{ мг/дм}^3$ ) в дистиллированной воде готовят из исходного раствора. Срок хранения не более 7-ми дней.

Рабочий раствор N 2 формальдегида ( $c = 0,1 \text{ мг/дм}^3$ ). 1,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора N 1 формальдегида ( $c = 10 \text{ мг/дм}^3$ ) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор готовят в день анализа.

0,02%-ный раствор 2,4-динитрофенилгидразина в 2 М хлористоводородной кислоте. 50 мг реактива вносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доводят до метки 2 М кислотой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 30 дней.

### 7.2. Подготовка хроматографической колонки

Перед заполнением насадкой хроматографическую колонку промывают дистиллированной водой, ацетоном, гексаном и высушивают в токе инертного газа. Заполнение хроматографической колонки насадкой проводят с помощью вакуумного водоструйного насоса. Концы колонки закрывают стекловолокном и, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя (азота) с расходом 40 см<sup>3</sup>/мин при температуре 200 °С в течение 12 часов. После охлаждения колонку подключают к детектору, 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 формальдегида. Она выражает зависимость высоты пика 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида на хроматограмме (мм) от массы формальдегида (мкг) и строится по 5-ти сериям растворов для градуировки.

Каждую серию, состоящую из 6-ти растворов, готовят в пенициллиновых флаконах на 10 см<sup>3</sup>. Для этого в каждый флакон помещают 1 см<sup>3</sup> градуировочного раствора в соответствии с табл.1, добавляют в каждый по 1 см<sup>3</sup> 0,02%-ного раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 2 М хлороводородной кислоте и 1 см<sup>3</sup> толуола. Полученную смесь периодически встряхивают в течение 30 мин.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации формальдегида

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора формальдегида N 1 ( $c = 10 \text{ мг/дм}^3$ ), см <sup>3</sup>	0	0	0	0	0,1	1,0
Объем рабочего раствора формальдегида N 2 ( $c = 0,1 \text{ мг/дм}^3$ ), см <sup>3</sup>	0	0,2	0,5	1,0	0	0
Содержание формальдегида, мкг	0	0,02	0,05	0,1	1,0	10,0

Растворы доводят дистиллированной водой до объема 1,0 см<sup>3</sup> (кроме раствора N 6), затем переливают в конусообразную пробирку емкостью 10 см<sup>3</sup> и после расслоения жидкости отбирают пипеткой нижний водный слой и отбрасывают. Верхний толуольный слой, содержащий 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида, упаривают досуха на роторном испарителе (в токе азота) на водяной бане до 35-40 °С. К желто-красному осадку добавляют микрошприцем 50 мм<sup>3</sup> толуола и перемешивают раствор до полного растворения осадка. 2 мм<sup>3</sup> полученного раствора вводят в испаритель хроматографа на анализ при следующих условиях:

Температура термостата колонок	200 °С
Температура испарителя	250 °С
Температура детектора	250 °С
Расход газа-носителя (азота)	25 см <sup>3</sup> /мин
Расход водорода	25 см <sup>3</sup> /мин
Расход воздуха	250 см <sup>3</sup> /мин
Шкала по току усилителя	5·10 <sup>-10</sup> А
Скорость движения диаграммной ленты	200 мм/час
Время удерживания 2,4-динитрофенил-гидразона формальдегида	2 мин 5 сек

Время удерживания толуола

35 сек

На полученной хроматограмме измеряют высоты пика гидразонов и по средним результатам из 5-ти серий строят градуировочную характеристику.

#### 7.4. Отбор проб

Отбор проб воды проводят в соответствии с ГОСТом 2874-82, 4979-49, 17.1.5.04-81 в бутылки из темного стекла. Срок хранения проб - 24 ч.

### 8. Выполнение измерений

1,0 см<sup>3</sup> анализируемой воды помещают в пенициллиновый флакон вместимостью 10 см<sup>3</sup>, далее подготавливают и анализируют пробу аналогично растворам для градуировки (п.7.3.).

### 9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию формальдегида в воде (мг/дм<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V}, \text{ где}$$

$m$  - масса формальдегида в пробе, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

$V$  - объем пробы воды, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.