4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение фенола в атмосферном воздухе и воздушной среде жилых и общественных зданий методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1478—03

gost.e-ecolog.ru

Определение фенола в атмосферном воздухе и воздушной среде жилых и общественных зданий методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.— М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003.—12 с.

1. Разработаны Л. И. Ивановой, А. Ю. Полторацким, Я. Г. Кесельманом, В. В. Грановским (Центр госсанпиднадзора в г. Москве).

2. Утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г. Г. Онищенко 29 июня 2003 г.

3. Введены впервые.

Подписано в печать 08.10.03

Формат 60x88/16 Печ. л. 0,75

Тираж 300 экз.

Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован Издательским отделом Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава РФ
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11
Отделение реализации, тел. 198-61-01

© Минздрав России, 2003
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003

Содержание

1. Область применения 4
2. Физико-химические свойства, токсикологическая характеристика и гигиенические нормативы 4
3. Погрешность измерений 5
4. Метод измерений 5
5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы 5
6. Требования безопасности 7
7. Требования к квалификации оператора 7
8. Условия измерений 7
9. Подготовка к выполнению измерений 7
10. Выполнение измерений 10
11. Вычисление результатов измерений 10
12. Контроль погрешности измерений 10
Список литературы 12

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач Российской
Федерации – Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации

Г. Г. Онищенко
29 июня 2003 г.
Дата введения: 30 июня 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение фенола в атмосферном воздухе и воздушной среде жилых и общественных зданий методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1478—03

1. Область применения

Методика по ВЭЖХ определению концентрации фенола в воздухе разработана с целью обеспечения аналитического контроля фенола в атмосферном воздухе и воздушной среде помещений жилых и общественных зданий и оценки соответствия уровня его содержания гигиеническим нормативам.

Диапазон измеряемых концентраций фенола в воздухе 0,0015—0,02 мг/м^3.

Нижний предел обнаружения фенола в воздухе – 0,0005 мг/м^3.

2. Физико-химические свойства, токсикологическая характеристика и гигиенические нормативы

C_6H_5O М. м. 94,11

Фенол – бесцветное кристаллическое вещество со специфическим запахом, $T_{пл.}$ – 43 °С, $T_{исп.}$ – 182 °С. В 100 г воды при 15 °С растворяется 8,2 г фенола. Хорошо растворяется в спирте, хлороформе, диэтиловом эфире, маслах и других органических растворителях.

Фенол является нервным ядом, обладает сильным раздражающим и прижигающим действием. Предельно допустимая макси-

мально разовая концентрация – 0,01 мг/м^3, среднесуточная – 0,003 мг/м^3. Относится ко 2 классу опасности.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с суммарной относительной погрешностью, ± 15,2 % при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение концентраций фенола в воздухе выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием. Выделение и концентрирование фенола из воздуха осуществляют абсорбционным поглощением в щелочной раствор с последующим ВЭЖХ анализом аликвоты подкисленной пробы.

Нижний предел обнаружения фенола в объеме анализируемой пробы 0,00015 мкг.

Определению не мешают другие ароматические и фенолоподобные соединения.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

5.1. Средства измерений

Хроматограф жидкостный HP-1050 с флуориметрическим детектором 1046A или любой другой жидкостный хроматограф с флуориметрическим или иным детектором, обеспечивающим нижний предел обнаружения фенола в объеме вводимой пробы 0,00015 мкг	
Автосэмплер или ручной дозатор пробы для жидкостного хроматографа с дозирующей петлей 20 мм^3	
Автоматический пробоотборник воздуха модель ОП 824 или любой другой с основной приведенной погрешностью задания расхода не более ± 5 %	ИРМБ.418311.002 РЭ

Термометр-психрометр электронный цифровой ЭЦТП или любой другой с диапазоном измерения температур 0—50 °С и абсолютной погрешностью измерения не более 0,2 °С	
Барометр-анероид М-67, предел допускаемой погрешности ± 0,8 мм. рт. ст.	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Меры массы	ГОСТ 7328—2001
Колбы мерные вместимостью 25-100-500-1000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Пипетки вместимостью 0,1; 0,2; 1—2—5—10 $см^3$	ГОСТ 29227—91 ГОСТ 25336—82

5.2. Вспомогательные устройства

Колонка аналитическая - Сферисорб ОДС-2, 250 × 4 мм, зернения 5 мкм или любая другая, заполненная модифицированным С18 силикагелем зернением 5—7 мкм	
Микрошприц для ввода пробы в жидкостный хроматограф вместимостью 50—100 $мм^3$ типа «Hamilton 80600»	
Шприц медицинский одноразовый любого типа, вместимостью 1 $см^3$ с тонкой иглой	
Поглотительный сосуд Рыхтера вместимостью 20 $см^3$	ТУ 25.11.1136—75
Пробирки конические градуированные вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Стакан химический вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Воронка химическая	ГОСТ 1770—74

5.3 . Реактивы

Вода дистиллированная по	ГОСТ ГОСТ 6709—72
Ацетонитрил для ВЭЖХ UV 210 ОСЧ	ТУ 6-09-14-2167—84
Стандартный образец состава раствора фенола	ГСО 7346—96
Кислота уксусная ледяная х. ч.	ГОСТ 61—75
Натрий углекислый, х. ч.	ГОСТ 83—79
Универсальная индикаторная бумага pH 0—12 Лахема, Брно	

6. Требования безопасности

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

• При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа и электроаспиратора, соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации прибора.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускаются лица с квалификацией не ниже инженера-химика или врача-лаборанта, имеющего химическое образование и опыт работы на жидкостном хроматографе.

8. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления и подготовки проб к анализу проводят при нормальных условиях согласно ГОСТ 15150—69 при температуре воздуха 20 ± 5 °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

• выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящей методикой.

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие подготовительные работы:

Приготовление поглотительного раствора, заполнение поглотительного сосуда, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Приготовление поглотительного раствора

8,0 г углекислого натрия растворяют в 1000 $см^3$ дистиллированной воды. При необходимости раствор фильтруют через фильтр с синей лентой.

Срок хранения раствора 6 месяцев.

9.2. Заполнение поглотителей

Пипеткой вместимостью 10 $см^3$ вводят в сосуд Рыхтера 6 $см^3$ поглотительного раствора и делают фломастером отметку уровня раствора на стекле. Сосуд закрывают заглушками. Срок хранения подготовленного поглотителя – 3 дня.

9.3. Приготовление градуировочных растворов и установление градуировочной характеристики

Исходный раствор для градуировки готовят из ГСО фенола в этаноле с концентрацией 1 $мг/см^3$. В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ вводят 400—500 $см^3$ поглотительного раствора. Вскрывают ампулу с ГСО. Пипеткой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 3 $см^3$ раствора стандарта и вводят в колбу. Тщательно перемешивают и доводят объем раствора в колбе до метки. Концентрация фенола в исходном растворе 0,003 $мг/см^3$. Срок хранения раствора в холодильнике 30 дней.

Градуировочную характеристику устанавливают на 5 сериях градуировочных растворов фенола в поглотительном растворе. Каждую серию готовят из 5—7 градуировочных растворов в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$. Для этого в каждую колбу вносят по 40—50 $см^3$ поглотительного раствора и соответствующей пипеткой вносят исходный раствор фенола в соответствии с табл. 1. Раствор тщательно перемешивают и доводят уровень поглотительным раствором до метки. Срок хранения растворов в холодильнике 30 дней.

Для построения градуировочной характеристики из подготовленного градуировочного раствора отбирают 1 $см^3$ раствора и переносят в коническую градуированную пробирку вместимостью 10 $см^3$. В пробирку, с помощью одноразового медицинского шприца с тонкой иглой вводят две капли ледяной уксусной кислоты. Раствор перемешивают в течение 1—2-х минут до прекращения выделения газовых пузырьков. РН подкисленного раствора должен быть в интервале 4—6 Универсальной индикаторной бумажкой проверяют РН. 20 $мм^3$ подготовленного раствора анализируют на жидкостном хроматографе с флуориметрическим или иным детектором в следующих условиях:

Аналитическая колонка	Сферисорб ODS-2 250 × 4 mm, 5 мкм
Элюент	Ацетонитрил : вода = 25 : 75
Скорость подачи элюента	0,9 мл/мин

Детектор флуориметр HP 1046A
Длина волны возбуждения 215 нм
Длина волны флуоресценции 300 нм
Время удерживания пика фенола 7,4мин

На полученной хроматограмме измеряют площадь пика фенола. За результат измерения принимают среднее арифметическое значение трех параллельных определений, относительная разница между которыми не превышает 10 % среднего арифметического значения. По полученным средним значениям строят градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика от количества фенола (мкг) в объеме введенной пробы.

Таблица 1

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации фенола в воздухе

Номера раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного раствора (C = 3 мкг/см^3), см^3	0,75	1,5	2,2	3,0	4,5	5,0	10,0
Концентрация фенола в градуировочном растворе, мкг/ см^3	0,0225	0,045	0,066	0,900	0,135	0,150	0,300
Масса фенола в 20 мм^3 раствора, мкг	0,00045	0,00090	0,00132	0,0018	0,0027	0,0030	0,0060
Доля ПДК фенола в атмосфере, соответствующая раствору	0,5	1,0	1,5	2,0	3	3,3	6,6

9.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01—86.

Воздух со скоростью 3 дм^3/мин, аспирируется через поглотительный сосуд в течение 30 мин. Для каждой точки отбирают две параллельные пробы. Поглотительный сосуд с отобранной пробой закрывают заглушками. При отборе пробы фиксируют температуру и давление окружающей среды. Срок хранения пробы 3 суток в холодильнике.

10. Выполнение измерений

Поглотительным раствором доводят уровень жидкости в поглотительном сосуде до первоначального уровня и перемешивают.

Выливают содержимое сосуда в градуированную коническую пробирку вместимостью 10 см^3. Пипеткой переносят 1 см^3 поглотительного раствора с отобранной пробой воздуха в другую пробирку. Добавляют 2 капли ледяной уксусной кислоты и перемешивают 1—2 мин. Проверяют РН раствора с помощью универсальной индикаторной бумажки и проводят измерение содержания фенола в отобранной аликвоте, как указано в п. 9.3. За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений.

11. Вычисление результатов измерений

Концентрацию фенола в воздухе C (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A V_1}{V_{пр} V_в}, \text{ где}$$

A – содержание фенола, найденное по градуировочной характеристике, мкг

V_1 – исходный объем раствора в поглотительном сосуде, см^3 (6 см^3)

$V_{пр}$ – объем анализируемой пробы поглотительного раствора, см^3 (0,02 см^3)

$V_в$ – объем отобранной пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм^3.

12. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений проводят на градуировочных растворах.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений концентрации фенола в градуировочных растворах:

$$\overline{C_{ni}} = \frac{1}{n}\sum C_{ni}, \text{ где}$$

n – число измерений в i-пробе градуировочного раствора.

C_{ni} – результат измерения концентрации фенола в i-пробе градуировочного раствора, мкг/см^3.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результатов измерения концентрации фенола в градуировочном растворе.

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

Рассчитывают доверительный интервал

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

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

Рассчитывают погрешность определения концентраций фенола

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

Если $\delta \leq 15{,}2$ %, то погрешность измерения удовлетворительная.

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

Список литературы

1. ГОСТ Р 8.563—96 ГСИ «Методики выполнения измерений».

2. ГОСТ 17.2.4.02—81 «Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ» М., Издательство стандартов.

3. ГОСТ 8.589—01 «Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения».

4. РД 52.04.186—89 стр. 265 «Фенол. Отбор проб в барботеры».

5. ГОСТ 12.1.016—76 «Воздух рабочей зоны. Требования к методикам выполнения измерений».

6. ГОСТ 8.207—76 «Прямые измерения с многократными наблюдениями».

7. ГОСТ 1770—74 «Посуда мерная лабораторная стеклянная, цилиндры, мензурки, колбы. Общие технические условия».

gost.e-ecolog.ru