4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение фенола в воздухе

Методические указания
МУК 4.1.733—99

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
Х 94

Х 94 **Хромато**-масс-спектрометрическое определение фенола в воздухе: Методические указания.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 1999.—14 с.

ISBN 5—7508—0160—8

1. Разработаны д. б. н. Малышевой А. Г., к. х. н. Беззубовым А. А., Дороговой М. Д., Корепановой О. В. (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН).

2. Утверждены и введены в действие Первым заместителем министра здравоохранения Российской Федерации – Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 11 марта 1999 г.

3. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 5—7508—0160—8

© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 1999

Содержание

1. Область применения 4
2. Общие положения 5
3. Физико-химические свойства, токсикологичская характеристика и гигиенические нормативы 6
4. Погрешность измерений 6
5. Метод измерений 6
6. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы 7
7. Требования безопасности 8
8. Требования к квалификации оператора 8
9. Условия измерений 8
10. Подготовка к выполнению измерений 9
11. Выполнение измерений 11
12. Вычисление результатов измерений 11
13. Оформление результатов измерений 12
14. Контроль погрешности измерений 12
Список литературы 14

УТВЕРЖДАЮ
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации –
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
11 марта 1999 г.
МУК 4.1.733—99
Дата введения – с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение фенола в воздухе

Методические указания МУК 4.1.733—96

1. Область применения

Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению фенола в воздухе предназначены для центров госсанэпиднадзора, санитарных лабораторий промышленных предприятий, лабораторий научно-исследовательских институтов, работающих в области гигиены окружающей среды. Методические указания разработаны 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. Метод может применяться и для

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

целей сертификации продукции и материалов, способных выделять в воздух фенол среди спектра мигрирующих веществ. Метод также может являться арбитражным.

2. Общие положения

С учетом комплекса критериев – частота обнаружения, уровни содержания, широта применения в промышленности и народном хозяйстве, распространенность в выбросах производств, принадлежность к основным компонентам отработавших газов автотранспорта и спектру мигрирующих веществ из полимерных строительных и отделочных материалов, токсичность и опасность – фенол следует рассматривать как гигиенически значимый показатель загрязнения воздуха. В большинстве крупных промышленных городов он вошел в перечень основных загрязняющих веществ, по которым осуществляется контроль состояния атмосферного воздуха. Фенол включен в перечни 250 приоритетных загрязняющих окружающую среду веществ и 130 особо опасных и токсичных соединений, разработанные Агентством по охране окружающей среды США (2). Особую актуальность приобретает контроль фенола в воздушной среде помещений жилых и общественных зданий, изготовленных с применением строительных и отделочных полимерных материалов на основе фенолформальдегидных смол. Существующие утвержденные фотометрические методы определения (1) из-за недостаточной чувствительности не позволяют контролировать содержание фенола в воздухе на уровне среднесуточной предельно допустимой концентрации. Эти методы следует рассматривать в качестве групповых, т. к. используемые реактивы образуют окрашенные соединения не только с фенолом, но и с его производными. Газохроматографический метод (1) обеспечивает определение фенола с количественной оценкой не ниже 1,5 $ПДК_{с.с.}$ Существенным недостатком его является невысокая степень надежности из-за отсутствия этапа идентификации, т. к. качественное определение по времени удерживания не является доказательством присутствия именно его в реальной смеси загрязняющих веществ воздуха.

Настоящие методические указания дают возможность надежно идентифицировать и устанавливать количественный хромато-масс-спектрометрический анализ воздуха для определения в нем фенола в диапазоне определяемых концентраций – 0,001—0,03 мг/м^3. Метод

метрологически аттестован и обеспечивает определение с пределом обнаружения 0,3 ПДКс.с.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТов 8.563—96, 17.2.4.02—81 и 17.0.02—79 (3—5).

Методические указания одобрены и рекомендованы секцией по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды».

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

C_6H_5H М. м. 94,11

Фенол – бесцветное кристаллическое вещество со специфическим запахом, $T_{плав.}$ – 42 °С, $T_{кип.}$ – 182 °С. В 100 г воды при 15 °С растворяется 8,2 г фенола. Хорошо растворим в спирте, хлороформе, диэтиловом эфире, маслах и других органических растворителях.

Фенол является нервным ядом, обладает сильным раздражающим и прижигающим действием. Предельно допустимая максимальная разовая концентрация – 0,010 мг/м^3, среднесуточная – 0,003 мг/м^3. Относится ко 2 классу опасности.

4. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 19,1 %, при доверительной вероятности – 0,95.

5. Метод измерений

Измерение концентраций фенола основано на улавливании его из воздуха с одновременным концентрированием на адсорбенте экстракцией диэтиловымэфиром, упаривании растворителя при мягких температурных условиях до органического масла, реэкстракции этанолом, газохроматографическом разделении на стеклянной капиллярной колонке, идентификации по масс-спектру и количественному определению по извлеченному молекулярному иону.

Нижний предел измерения в объеме экстракта – 5 нг. Определению не мешают крезолы, хлорфенолы и другие производные фенола.

6. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

6.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с масс-селективным детектором	
Программное обеспечение HP G 1034 MS Chem Station (серия DOS)	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80 Е
Меры массы	ГОСТ 7328—82 Е
Микрошприц МШ-10 М	ГОСТ 8043—75
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770—74Е, 200292—80, 25336—82

6.2. Вспомогательные устройства

Колонка кварцевая капиллярная хроматографическая длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, покрытая неподвижной жидкой фазой метилполисилоксаном с 5 % фенильных групп (HP-5MS)
Трубки сорбционные из молибденового стекла длиной 80 мм, наружным диаметром 5 мм
Компрессор воздушный
Эксикатор
Микрососуды стеклянные с узким коническим дном, типа Microvial фирмы Хьюлетт-Паккард

6.3. Материалы

Гелий газообразный марки А в баллоне	ТУ 51—940—80
Заглушки из фторопласта или силиконовый шланг со стеклянными пробками для сорбционных трубок	
Мешочки для активированного угля марлевые	
Стекловата, промытая разбавленной хлористоводородной кислотой, водой, этанолом и высушенная	

6.4. Реактивы

Активированный уголь любой марки	
Силикагель КСК, крупнозернистый	
Силохром С-120, фракция 0,2—0,355	ТУ 6—09—17—4882
Стандартный образец фенола, 0,1 г	ГСО 7101—94
Эфир диэтиловый стабилизированный	
Кислота хлористоводородная	
Этанол	
Вода дистиллированния	ГОСТ 6709—77

7. Требования безопасности

• При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1005—88.

• При выполнении измерений с использованием хромато-масс-спектрометра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12—1—019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

8. Требования к квалификации оператора

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

9. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• 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 %;

• выполнение измерений на хромато-масс-спектрометре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

10. Подготовка к выполнению измерений

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

10.1. Подготовка сорбента

Адсорбент силохром С-120 промывают тремя порциями этанола и прогревают в сушильном шкафу при 200 °С в течение 4 ч. После охлаждения готовый адсорбент помещают в склянку с хорошо притертой стеклянной пробкой и хранят в промытом и тщательно просушенном эксикаторе, на дно которого насыпан слой сухого силикагеля КСК, а по бокам расположены марлевые мешочки с активированным углем.

10.2. Приготовление растворов

Исходный раствор фенола для градуировки (С = 1 мг/см³). Содержание ампулы ГСО фенола в количестве 100 мг вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят уровень этанолом до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения исходного раствора – 30 дней в холодильнике.

Рабочий раствор фенола (С = 100 мкг/см³). 10 см³ исходного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят уровень этанолом до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения рабочего раствора – 7 дней в холодильнике.

Градуировочные растворы. В мерные колбы вместимостью 25 см³ вносят пипеткой рабочий раствор в соответствии с таблицей 1, доводят уровень этанолом до метки и перемешивают.

Таблица

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

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора, см³	0	0,75	2,5	3,75	7,5	12,5	22,5
Концентрация фенола, мкг/см³	0	3,0	10,0	15,0	30,0	50,0	90,0

10.3. Подготовка хроматографической колонки

Кварцевую капиллярную колонку предварительно кондиционируют, нагревая в термостате хроматографа ступенчато с 70 до 270 °С в течение 2 ч и выдерживают при 270 °С в течение 4 ч. По охлаждении термостата хроматографа до комнатной температуры выход колонки подсоединяют к устройству сопряжения с масс-селективным детектором. Записывают нулевую линию при параметрах проведения хроматографического анализа. При отсутствии заметных флуктуаций приступают к работе.

10.4. Подготовка сорбционных трубок

Сорбционные трубки готовят непосредственно перед отбором проб или установлением градуировочной характеристики. В трубку помещают 0,1 г силохрома С-120, закрепляют стекловолокном и закрывают тефлоновыми заглушками или силиконовым шлангом со стеклянными пробками.

10.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на градуировочных растворах фенола. Она выражает зависимость площади пика молекулярного иона фенола m/z 94 (безразмерные компьютерные единицы) от его количества (мкг) и строится по 6 градуировочным растворам (см. табл.).

При построении градуировочного графика в сорбционную трубку, предварительно вынув стекловату, на силохром С-120 микрошприцем наносят 2 мм^3 градуировочного раствора, закрывают стекловатой и с другого конца трубки приливают по каплям 1,5 см^3 диэтилового эфира. Элюат собирают в микрососуд с узким коническим дном и упаривают эфир на водяной бане при 45 °С. Остаток растворяют в 4 мм^3 этанола и 2 мм^3 экстракта анализируют на газовом хроматографе с масс-селективным детектором.

Условия проведения хромато-масс-спектрометрического анализа:

температура испарителя	220 °С;
температура хроматографической колонки в течение 2 мин	70 °С;
затем нагрев со скоростью 5 °С/мин до температуры	110 °С;
общее время анализа	10 мин.

Масс-спектры электронного удара органических соединений получают при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре масс-селективного детектора – 177 °С. Диапазон сканирования масс составляет 26—550 m/z, число сканирований в секунду – 1,2, число выборок – 2, напряжение на электронном умножителе – 1635 В. Идентификацию фенола осуществляют при помощи библиотечного поиска в библиотеке NBS54 компьютера масс-спектрометра и по времени удерживания. Измеряют площадь пика молекулярного иона фенола m/z 94 и по средним результатам из 6 серий строят градуировочную характеристику для фенола. Градуировку проверяют 1 раз в полгода.

10.6. Отбор проб

Отбор проб осуществляют протягиванием воздуха с помощью электроаспиратора через сорбционные трубки со скоростью 0,2—0,3 дм^3/мин. Объем пропущенного воздуха 6 дм^3.Трубки с отобранными пробами закрывают заглушками. Срок хранения отобранных проб – не более одних суток. Отбор проб сопровождается составлением акта отбора, с указанием, при какой температуре и давлении он проводился.

11. Выполнение измерений

Вещества, сконцентрированные на сорбенте, элюируют пропусканием через сорбционную трубку 1,5 см^3 диэтилового эфира в направлении, противоположном протягиванию воздуха. Элюат собирают в микрососуды с узким коническим дном и диэтиловый эфир упаривают на водяной бане при 45 °С. Остаток растворяют в 4 мм^3 этанола и 2 мм^3 экстракта анализируют на газовом хроматографе с масс-селективным детектором в условиях, описанных в п. 9.

12. Вычисление результатов измерений

Количество фенола в пробе (мкг) определяют по градуировочной характеристике и рассчитывают концентрацию C фенола в воздухе (мг/м^3) по формуле:

$$C = a / V, \text{ где}$$

a – количество фенола в пробе, мкг;

V – объем пробы воздуха, приведенного к нормальным условиям, дм^3.

13. Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляют протоколом по форме.

Протокол №
количественного химического анализа фенола 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/м³	Погрешность измерения, %

Ответственный исполнитель:

Научный руководитель:

14. Контроль погрешности измерений

14.1. Проводят контроль погрешности измерений содержания фенола в воздухе при помощи градуировочных растворов. Рассчитывают среднее значение результатов измерений содержания фенола, введенное в сорбционную трубку из градуировочного раствора и выраженное в единице объема воздуха (м³):

$$\overline{C} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} C_i \text{, где}$$

n – число измерений содержания фенола, введенного в сорбционную трубку из градуировочного раствора;

C_i – результат измерения содержания фенола;

i – измерения, мг/м³.

Полученное значение должно удовлетворять условию:

$$\overline{C} - \Delta \le C_i \le C + \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница погрешности результата измерения, мг/м³.

Рассчитывают среднеквадратичное отклонение результата измерения концентрации фенола, введенное в сорбционную трубку и выраженное в единицах концентрации:

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(C_i - \overline{C}\right)^2 / n - 1}$$

и относительную квадратичную погрешность результата измерения содержания фенола:

$$S_{отн.} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot 100\ \%.$$

Сравнивают полученное значение отклонения результата измерений с предельно допустимым. Если выполняется условие $S_{отн.} \leq \Delta$, то воспроизводимость измерения является удовлетворительной. Если данное условие не выполняется, выясняют причину, устраняют ее и повторяют измерения.

Список литературы

1. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186—96.—М., 1991.—693 с.

2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.—Atlanta, 1989 and 1990.—184 с.

3. ГОСТ 8.563—96. ГСИ. «Методики выполнения измерений».

4. ГОСТ 17.2.4.02—81. «Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ».—М.: Изд-во стандартов, 1981.—3 с.

5. ГОСТ 17.0.02—79. «Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения».

Хромато-масс-спектрометричекое определение фенола в воздухе

МУК 4.1.733—99

Редакторы Акопова Н. Е., Барабанова Т. Л.
Технический редактор Свиридова Л. В.

Подписано в печать 18.05.99.

Формат 60x90/16 Печ. л. 1,0

Тираж 3000 экз. Заказ 40

ЛР № 021232 от 23.06.97 г.

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

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

gost.e-ecolog.ru