

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

Издание официальное

К О Н Т Р О Л Ь Н Ы Й
Э К З Е М П Л Я Р
Ф Г У З

ФЦГИЭ РОСПОТРЕБНАДЗОРА

Минздрав России
Москва • 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

ББК 51.21
О60

О60 **Определение фенола в атмосферном воздухе и воздушной среде жилых и общественных зданий методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.** — М.: Федеральный центр государственного надзора Минздрава России, 2003. — 12 с.

ISBN 5—7508—0440—2

1. Разработаны Л. И. Ивановой, А. Ю. Полторацким, Я. Г. Кесельманом, В. В. Грановским (Центр государственного надзора в г. Москве).
2. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г. Г. Онищенко 29 июня 2003 г. и введены в действие с 30 июня 2003 г.
3. Введены впервые.

ББК 51.21

Редакторы Кожока Н. В., Максакова Е. И.
Технические редакторы Ломанова Е. В., Климова Г. И.
Подписано в печать 23.12.03

Формат 60х88/16

Печ. л. 0,75
Заказ 63

Тираж 3000 экз.

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

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

© Минздрав России, 2003
© Федеральный центр государственного надзора
Минздрава России, 2003

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/м³.

Нижний предел обнаружения фенола в воздухе — 0,0005 мг/м³.

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

C₆H₅O

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/м³, среднесуточная — 0,003 мг/м³. 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 сорбционным 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 НР-1050 с флуориметрическим детектором 1046А 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 мм³.

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 ЭЦПЦ 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.

Весы аналитические ВЛА-200

Меры массы

Колбы мерные, вместимостью

25—100—500—1 000 см³

Пипетки, вместимостью 0,1; 0,2; 1—2—

5—10 см³

5.2. Вспомогательные устройства

Колонка аналитическая — Сферисорб ОДС-2,

250 × 4 мм, зерна 5 мкм или любая

другая, заполненная модифицированным С18

силикателем зернением 5—7 мкм

Микрошприц для ввода пробы в жидкостный

хроматограф, вместимостью 50—100 мм³ типа

«Hamilton 80600»

Шприц медицинский, одноразовый любого

типа, вместимостью 1 см³ с тонкой иглой

Поглотительный сосуд Рихтера,

вместимостью 20 см³

Пробирки конические градуированные,

вместимостью 10 см³

Стакан химический, вместимостью 100 см³

Воронка химическая

5.3. Реактивы

Вода дистиллированная по

Ацетонитрил для ВЭЖХ UV 210 ОСЧ

Стандартный образец состава раствора фенола

Кислота уксусная ледяная, х. ч.

Натрий углекислый, х. ч.

Универсальная индикаторная бумага

pH 0—12 Лахема, Брно

ТУ 2504-1797—75

ГОСТ 24104—01

ГОСТ 7328—01

ГОСТ 1770—74

ГОСТ 29227—91

ГОСТ 25336—82

6. Требования безопасности

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

• При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа и электроаспиратора соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 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 1 000 см³ дистиллированной воды. При необходимости раствор фильтруют через фильтр с синей лентой.

Срок хранения раствора 6 месяцев.

9.2. Заполнение поглотителей

Пипеткой вместимостью 10 см³ вводят в сосуд Рихтера 6 см³ 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/см³. В мерную колбу вместимостью 1 000 см³ вводят 400—500 см³ поглотительного раствора. Вскрывают ампулу с ГСО. Пипеткой вместимостью 5 см³ отбирают 3 см³ раствора стандарта и вводят в колбу. Тщательно перемешивают и доводят объем раствора в колбе до метки. Концентрация фенола в исходном растворе 0,003 мг/см³. 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 см³. Для этого в каждую колбу вносят по 40—50 см³ 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 см³ раствора и переносят в коническую градуированную пробирку вместимостью 10 см³. В пробирку с помощью одноразового медицинского шприца с тонкой иглой вводят две капли ледяной уксусной кислоты. Раствор перемешивают в течение 1—2 минут до прекращения выделения газовых пузырьков. pH подкисленного раствора должен быть в интервале 4—6. Универсальной индикаторной бумажкой проверяют pH. 20 мм³ 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 7,4 мин

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	3,0	3,3	6,6

9.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТ 17.2.3.01—86.

Воздух со скоростью 3 дм³/мин аспируется 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 см³. Пипеткой переносят 1 см³ поглотительного раствора с отобранной пробой воздуха в другую пробирку. Добавляют 2 капли ледяной уксусной кислоты и перемешивают 1—2 мин. Проверяют pH 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/м³) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A V_1}{V_{np} V_0}, \text{ где}$$

A — содержание фенола, найденное по градуировочной характеристике, мкг;

V_1 — исходный объем раствора в поглотительном сосуде, см³ (6 см³);

V_{np} — объем анализируемой пробы поглотительного раствора, см³ (0,02 см³);

V_0 — объем отобранной пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³.

12. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений проводят на градуировочных растворах.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений концентрации фенола в градуировочных растворах:

$$\bar{C}_{ni} = \frac{1}{n} \sum C_{ni}, \text{ где}$$

n — число измерений в i -пробе градуировочного раствора;

C_{ni} — результат измерения концентрации фенола в i -пробе градуировочного раствора, мкг/см³.

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

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

Рассчитывают доверительный интервал

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

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

Рассчитывают погрешность определения концентраций фенола

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

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».
3. ГОСТ 8.589—01 «Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения».
4. РД 52.04.186—89 «Фенол. Отбор проб в барботеры». С. 265
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».