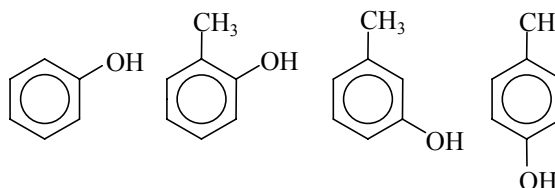


mgr MAŁGORZATA POŚNIAK
Centralny Instytut Ochrony Pracy

Fenol, *o*-, *m*- i *p*-krezol – metoda oznaczania



Numery CAS: 108-95-2, 95-48-7, 108-39-4, 106-44-5

Fenol, *o*- i *p*-krezol są to bezbarwne, krystaliczne ciała stałe o ostrym zapachu, a *m*-krezol jest bezbarwną cieczą. Fenol różowieje na powietrzu. Substancje te są dobrze rozpuszczalne w wodzie oraz rozpuszczalnikach organicznych – etanolu, eterze dietylowym, glicerynie, benzenie i chloroformie.

Fenol i izomery krezolu są sklasyfikowane jako substancje toksyczne oraz żrące. W warunkach narażenia zawodowego są wchłaniane przez drogi oddechowe i nieuszkodzoną skórę. Podstawowe parametry fizykochemiczne tych substancji podano w tabeli 1.

Najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) dla fenolu wynosi 10,0 mg/m³, a dla krezolu (mieszanina izomerów) – 5,0 mg/m³; wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń chwilowych (ND-SCh) odpowiednio: 20 mg/m³ i 15 mg/m³.

Tabela 1. Podstawowe parametry fizykochemiczne fenolu, *o*-, *m*- i *p*-krezolu

Nazwa parametru i jednostka	Substancja			
	fenol	<i>o</i> -krezol	<i>m</i> -krezol	<i>p</i> -krezol
Masa cząsteczkowa	94,11	108,13	108,13	108,13
Temperatura topnienia, °C	40,9	30,99	12,22	34,7
Temperatura wrzenia, °C	181,75	191,0	202,2	201,9
Gęstość w 20 °C, g/m ³	1,07	1,05	1,03	1,03
Prężność par w 20 °C, hPa	0,2	0,27	0,05	0,05
Temperatura zapłonu, °C	75,0	81,0	86,0	86,0

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości fenolu, *o*-, *m*- i *p*-krezolu w powietrzu na stanowiskach pracy podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarno-higienicznych.

2. Oznaczalność

Najmniejsze stężenie, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza wg pkt. 8 i wykonania oznaczania wg pkt. 11, wynosi około 1,0 mg fenolu, 0,2 mg *o*-krezolu, 0,2 mg *m*- i *p*-krezolu w 1 m³ powietrza.

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par fenolu i krezoli na żelu krzemionkowym, desorpcji acetonitrylem i analizie metodą chromatografii gazowej otrzymanego roztworu.

4. Wytyczne ogólne

Podczas analizy, jeśli nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki cz.d.a. oraz dokładność ważenia do 0,2 mg.

5. Odczynniki i roztwory

Do wykonania oznaczania należy przygotować:

- a) odczynniki – acetonitryl o czystości do HPLC; fenol, *o*-, *m*- i *p*-krezol,
- b) gazy sprężone do chromatografu: hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora – o czystości wg instrukcji do chromatografu,
- c) roztwór wzorcowy podstawowy fenolu w acetonitrylu: do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć ok. 100 mg fenolu, uzupełnić acetonitrylem do kreski, wymieszać i obliczyć stężenie roztworu. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera ok. 10,0 mg fenolu,
- d) roztwór wzorcowy podstawowy *o*-krezolu: do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć ok. 50 mg *o*-krezolu, uzupełnić acetonitrylem do kreski, wymieszać i obliczyć dokładne stężenie roztworu. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera ok. 5,0 mg *o*-krezolu,
- e) roztwór wzorcowy podstawowy *m*-krezolu: do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć ok. 50 mg *m*-krezolu, uzupełnić acetonitrylem do kreski, wymieszać i obliczyć dokładne stężenie roztworu. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera ok. 5,0 mg *m*-krezolu,
- f) roztwór wzorcowy podstawowy *p*-krezolu: do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odważyć ok. 50 mg *p*-krezolu, uzupełnić acetonitrylem do kreski, wymieszać i obliczyć dokładne stężenie roztworu. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera ok. 5,0 mg *p*-krezolu,
- g) roztwór wzorcowy pośredni: do kolby pomiarowej o pojemności 50 ml odmierzyć 2,5 ml roztworu fenolu wg pkt. c); 1,0 ml roztworu *o*-krezolu wg pkt. d); 0,5 ml roztworu *m*-krezolu wg pkt. e); 0,5 ml roztworu *p*-krezolu wg pkt. f). Zawartość kolby uzupełnić do kreski acetonitrylem, wymieszać i obliczyć dokładne stężenie wszystkich składników w roztworze. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera ok. 0,5 mg fenolu, ok. 0,1 mg *o*-krezolu, ok. 0,05 mg *m*-krezolu i ok. 0,05 mg *p*-krezolu,
- h) roztwory wzorcowe robocze fenolu, *o*-, *m*- i *p*-krezolu: do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,2; 0,4; 1,0; 1,5 i 2,0 ml roztworu wzorcowego pośredniego wg pkt. g), dopełnić acetonitrylem do kreski, wymieszać i obliczyć stężenie wszystkich składników w poszczególnych roztworach.

Roztwory wg pkt. c-h) przechowywane w chłodziarce, w szczelnie zamkniętych kolbach są trwałe przez 10 dni.

6. Aparatura, przyrządy, materiały

Do wykonania oznaczania należy przygotować:

- a) chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem oraz dozownikiem umożliwiającym dzielenie próbki,
- b) kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział mieszaniny badanych substancji od acetonitrylu i innych substancji współwystępujących jednocześnie w badanym powietrzu, np. kolumnę kapilarną HP-1 o długości 50 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowaną żywicą metylosilikonową o grubości filmu 0,52 μm ,
- c) mikrostrzykawkę do cieczy, o pojemności 5 μl ;
- d) pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobranie powietrza ze stałym przepływem 5 l/h lub mniejszym,
- e) próbówki stożkowe szklane o pojemności ok. 3 ml z uszczelkami z kauczuku silikonowego i zakrętkami,
- f) rurki szklane z przewężeniem o średnicy wewnętrznej 3 mm i długości ok. 100 mm, przygotowane wg pkt. 7 i zaopatrzone w zatyczki z poli(chloru winylu),
- g) żel krzemionkowy do chromatografii o uziarnieniu $0,59 \div 0,25$ mm. Bezpośrednio przed napełnieniem rurek pochłaniających żel należy wygrzewać przez 2 h w temperaturze 200 °C. Każdą używaną partię żelu należy zbadać wg pkt. 11, ustalając współczynnik desorpcji dla badanej mieszaniny związków,
- h) włókno szklane należy przed użyciem pociąć na kawałki o długości 0,5 cm, a następnie przemyć pięciokrotnie alkoholem etylowym przez ok. 30 min i wygrzewać w temperaturze 200 °C przez 2 h. Tak przygotowane włókno szklane przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu w eksykatorze nad środkiem suszącym.

7. Przygotowanie rurek pochłaniających

Do rurki szklanej wg pkt. 6f) wsypać żel krzemionkowy wg pkt. 6g), aby utworzyć dwie warstwy: krótszą (od strony przewężenia rurki) – zawierającą 50 mg i dłuższą – zawierającą 300 mg żelu, rozdzielone i ograniczone przegródkami z włókna szklanego. Natychmiast po napełnieniu rurkę szczelnie zamknąć zatyczkami i przechowywać w eksykatorze nad środkiem suszącym.

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w normie PN-89/Z-04008/07. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą przepuścić 5,0 l badanego powietrza przy stałym przepływie nie większym niż 5,0 l/h. Rurki z pobranymi próbkami przechowywane w chłodziarce są trwałe przez 10 dni.

9. Warunki pracy chromatografu gazowego

Należy tak dobrać warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdział mieszaniny badanych substancji od acetonitrylu i alkoholu etylowego oraz substancji współwystępujących. W przypadku używania kolumny wymienionej w pkt. 6b) oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- | | |
|---|-------------|
| – temperatura kolumny programowana: | |
| temperatura początkowa | 35 °C/5 min |
| przyrost temperatury | 30 °C/min |
| temperatura końcowa | 140 °C |
| – temperatura dozownika | 250 °C |
| – temperatura detektora | 280 °C |
| – szybkość przepływu helu przez kolumnę | 1,5 ml/min |
| – szybkość przepływu gazu uzupełniającego (make up) | 35,0 ml/min |
| – szybkość przepływu gazu omywającego membranę | 2,5 ml/min |
| – szybkość przepływu wodoru | 30,0 ml/min |

- szybkość przepływu powietrza 280 ml/min
- dzielnik próbki 15 : 1.

W razie potrzeby należy odpowiednio wyregulować przepływ gazów w celu uzyskania maksymalnej sprawności kolumny.

10. Sporządzanie krzywych wzorcowych

Do chromatografu gazowego wg pkt. 6a) wstrzyknąć strzykawką o pojemności 5 μ l roztworu wzorcowe robocze wg pkt. 5h). Przed pobraniem próbki do wstrzyknięcia strzykawkę należy wielokrotnie przepłukać odmierzonym roztworem. Czułość układu detekcyjnego chromatografu oraz integratora powinny być takie, aby 1 μ l roztworu wzorcowego o najmniejszym stężeniu dał na chromatogramie pik o wysokości ok. 5 mm. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnię pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami oznaczeń nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Następnie wykreślić krzywe wzorcowe dla fenolu, *o*-krezolu oraz *m*- i *p*-krezoli, odkładając na osi odciętych zawartości badanych substancji w 1 ml roztworów wzorcowych w mg, a na osi rzędnych powierzchnie pików wg wskazań integratora. Dopuszcza się automatyczne integrowanie wyników i wykreślenie krzywej wzorcowej.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać z rurki pochłaniającej oddzielnie każdą warstwę żelu do probówek wg pkt. 6e). Następnie dodać po 1,0 ml acetonitrylu do probówek zawierających żel krzemionkowy wg pkt. 6k), szczelnie zamknąć i pozostawić na 60 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartość. Następnie pobrać po 1 μ l roztworu z nadłuższej warstwy żelu wg pkt. 6k) i badać chromatograficznie w warunkach określonych wg pkt. 9a). Z każdego roztworu należy wykonać pomiar dwukrotnie. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików poszczególnych składników badanej mieszaniny wg wskazań integratora i obliczyć średnie arytmetyczne dla każdej substancji. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość oznaczanych substancji w roztworze. W taki sam sposób wykonać oznaczanie w krótszej warstwie żelu. Masa oznaczanych substancji w krótszej warstwie żelu nie powinna przekraczać 10% masy oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

12. Wyznaczanie współczynnika desorpcji dla fenolu, *o*-krezolu, *m*- i *p*-krezolu

Do pięciu probówek wg pkt. 6e) dodać żelu krzemionkowego wg pkt. 6g) w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej, tj. 300 mg. Następnie dodać po 1,0 ml czwartego roztworu wzorcowego roboczego wg pkt. 5h). W szóstej probówce przygotować próbkę kontrolną przez dodanie 300 mg żelu i 1 ml 5-procentowego roztworu alkoholu etylowego w acetonitrylu. Probówki szczelnie zamknąć i pozostawić na 60 min, wstrząsając co pewien czas ich zawartość. Następnie postępować jak z próbkami badanymi wg pkt. 11.

Jednocześnie wykonać oznaczanie badanych substancji w roztworze porównawczym, którym jest roztwór wzorcowy roboczy (czwarty).

Współczynniki desorpcji dla badanych substancji (*d*) obliczyć wg wzoru:

$$d = \frac{P_d - P_o}{P_p}$$

w którym:

P_d – średnia powierzchnia pików badanej substancji na chromatogramach roztworu po desorpcji z żelu, wg wskazań integratora,

P_p – średnia powierzchnia pików badanej substancji na chromatogramie roztworu porównawczego, wg wskazań integratora,

P_o – średnia powierzchnia pików badanej substancji na chromatogramie roztworu kontrolnego, wg wskazań integratora.

Następnie obliczyć średnie wartości współczynników desorpcji dla poszczególnych składników mieszaniny ($\bar{d}$) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla nowej partii żelu krzemionkowego.

12. Obliczanie wyników oznaczania

Stężenie fenolu, *o*-krezolu, *m*- i *p*-krezolu (X_n) w badanym powietrzu obliczyć w mg/m³ wg wzoru:

$$X_n = \frac{(m_1 + m_2)}{V \cdot \bar{d}} \cdot 1000$$

w którym:

m_1 – masa badanej substancji w roztworze znad dłuższej warstwy żelu, w mg,

m_2 – masa badanej substancji w roztworze znad krótszej warstwy żelu, w mg,

V – objętość przepuszczonego powietrza, w l,

$\bar{d}$ – średnia wartość współczynnika odzysku wyznaczonego wg pkt. 11.

Piśmiennictwo

1. NIOSH, Method 2546. Manual of Analytical Methods. 4th ed. Cincinnati, Ohio 1994.
2. PN-86/Z-04159 ark. 02 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości fenolu. Oznaczanie fenolu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.

MAŁGORZATA POŚNIAK

Phenol, *o*-, *m*- and *p*-cresol – determination method

S u m m a r y

The method is based on the adsorption of vapours of phenol and cresoles on the silica gel, desorption with acetonitrile and their determination in the obtained solution by gas chromatography (GC-FID).

The determination limit of the method is for:

- phenol 1 mg/m³
- *o*-cresol 0,2 mg/m³
- *m*-, *p*-cresol 0,2 mg/m³.