



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Virumaa kolledž

**Õhus fenooli sisalduse määramise metoodika
uuendamine ja selle valideerimine Eesti
Keskkonnauuringute Keskuses**

**Updating the method of determination of phenol content in the air
and its validation in the Estonian Centre for Environmental
Research**

KEEMIASTEHNOLÓGIA ÕPPEKAVA LÕPUTÖÖ

Üliõpilane: Anna Torn

Üliõpilaskood: 178746EDKR

Juhendaja: Antonina Zguro, lektor

Kohtla-Järve, 2021

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"29" mai 2021.

Autor: Anna Torn

/ allkiri /

Töö vastab rakenduskõrgharidusõppe lõputööle esitatud nõuetele

"..." 20.....

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"..." 20.....

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

LIHTLITSENTS LÕPUTÖÖ ÜLDSUSELE KÄTTESAADAVAKS TEGEMISEKS JA REPRODUTSEERIMISEKS

Mina Anna Torn (sünnikuupäev: 04.11.1982)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose ÕHUS FENOOLI SISALDUSE MÄÄRAMISE METOODIKA UUENDAMINE JA SELLE VALIDEERIMINE EESTI KESKKONNAUURINGUTE KESKUSES, mille juhendaja on Antonina Zguro,
 - 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja elektroonilise avaldamise eesmärgil, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta kolmandate isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ja teistest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

TalTech Inseneriteaduskond Virumaa kolledž

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Anna Torn, 178746

Õppekava, peeriala: EDKR16/17 Keemiatehnoloogia

Juhendaja(d): Lektor, programmijuht (keemiatehnoloogia), Antonina Zguro,
antonina.zguro@taltech.ee

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Õhus fenooli sisalduse määramise meetodika uuendamine ja selle valideerimine Eesti Keskkonnauuringute Keskuses

(inglise keeles) Updating the method of determination of phenol content in the air and its validation in the Estonian Centre for Environmental Research

Lõputöö põhieesmärgid:

Töötada välja meetodikat fenoolide määramiseks õhus

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Fenoolide põhjustatud õhusaaste probleemi uurimine	01.03.21
2.	Õhus olevate fenoolide sisaldust käsitlevate õigusaktide uurimine. Olemasolevate analüüsimeetodite ülevaade, nende võrdlus	20.03.21
3.	Meetodi väljatöötamine fenoolide määramiseks õhus spektrofotomeetria abil	15.04.21
4.	Statistiline andmetöötlus. Meetodika kujundamine	05.05.21

Töö keel: eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg:

"15" mai 2021a

Üliõpilane: Anna Torn

"19" veebruar 2021a

/allkiri/

Juhendaja: Antonina Zguro

"20" veebruar 2021a

/allkiri/

Programmijuht: Antonina Zguro

"20" veebruar 2021a

/allkiri/

SISUKORD

EESSÖNA	7
1. VÄLISÕHK JA SELLE SAASTAMINE FENOOLIGA	9
1. 1 Välisõhusaaste Eestis	9
1. 2 Välisõhusaaste fenooliga	10
1. 2. 1 Fenooli füüsikalised-keemilised omadused, saamine ja kasutamine	10
1. 2. 2 Fenool keskkonna saasteainena	14
1. 2. 3 Õhu fenoolisaaste allikad	15
1. 2. 4 Välisõhusaaste fenooliga Eestis	16
1. 3 Õhukvaliteedi reguleerivad seadusandlikud aktid	22
1. 3. 1 ELi õigusaktid atmosfääriõhu kaitse kohta	23
1. 3. 2 Eesti õigusaktid atmosfääriõhu kaitse kohta	24
2. FENOOLIDE SISALDUSE ÕHUS MÄÄRAMISE MEETODID	26
2. 1 Fenooli määramine välisõhus. Proovide võtmine barboteerijasse (paranitroaniliini meetod)	26
2. 2 Välisõhu ning elamute ja avalike hoonete siseõhus fenooli määramise meetod kõrgefektiivse vedelikkromatograafia abil	29
2. 3 Meetodite võrdlemine	31
3. METOODIKA VALIDEERIMINE	32
3. 1 Valideerimise mõiste	32
3. 2 Valideerimise parameetrid	33
3. 3 Valideerimise vahendid	35
3. 4 Valideerimise etapid	36
3. 5 Valideerimisprotsessi dokumenteerimine	38
4. SPEKTROFOTOMEETRILISE METOODIKA UUENDAMINE JA VALIDEERIMINE	39
4.1 Käesoleva meetodika uuendamise vajadus	39
4.2 Uuendatud meetodika	39
4.3 Meetodika valideerimine	40

JÄRELDUSED.....	47
KOKKUVÕTE	48
SUMMARY	49
KASUTATUD KIRJANDUS	50
LISAD	54
Lisa 1 Fenooli ohutuskaart	54
Lisa 2 Olemasolev õhus fenooli määramise meetodika.....	58
Lisa 3 Koefitsiendid kontrollkaardi ridade arvutamiseks	62

EESSÕNA

Lõputöö on tehtud Eesti Keskkonnauuringute Keskuse tellimusel. Lõputöö teema aitasid valida EKUKi juhataja ja laborijuhataja. Autor tänab EKUKi juhatajat ja laborijuhatajat andmete esitamise eest. Suur tänu Antonina Zgurole, juhendajale Tallinna Tehnikaülikooli poolt.

Lõputöö on teostatud fenoolide valideerimise spektrofotomeetrilise määramise meetodi abil välisõhus. Selleks uuriti fenooli taset õhus. Uurimisel kasutati kaasaegseid meetodeid fenooli määramiseks ja uuenenud EKUKis olemasolevat metoodikat sellele järgneva valideerimisega.

Eksperimentaalne osa on läbi viidud, samuti vastavad arvutused, graafikud ja metoodika sisekontroll. Laboratooriumi edasiseks tööks võib kasutada graafikuid, mis on koostatud ajakohastatud metoodika kalibreerimisgraafiku ja sisekontrolli metoodikat kasutades.

Võtmesõnad: välisõhu saastamine, fenool välisõhus, metoodika valideerimine, spektrofotomeetriline määramine, diplomitöö.

SISSEJUHATUS

Eesti Keskkonnauuringute Keskus (EKUK) on Eesti juhtiv keemiliste ja füüsikaliste laboriuuringutega tegelev ettevõtte. [1]

EKUK-i Virumaa osakonna laborites Jõhvis tehakse vee-, õhu-, õhuheitmete- ja pinnaseuuringuid ning määratakse mitmesuguseid töökeskkonna parameetreid. Analüüsidega kontrollitakse saastatuse taset vastavalt Eesti seadustes ja rahvusvahelistes nõuetes esitatud piirnormidele. [1]

Põlevkivikeemia ettevõtete tegevuse tõttu paisatakse õhku erinevaid saasteaineid. Üks neist ainetest on fenool. Eestis kontrollitakse fenooli taset välisõhus EKUKi õhukvaliteedi uurimise osakonna poolt. Õhukvaliteedi juhtimise osakonna põhiliseks tegevusvaldkonnaks on õhuproovide võtmine välisõhust ja siseruumidest ning nendes saasteainete sisalduse määramine. [1]

Lõputöö eesmärk on välisõhus fenooli taseme spektrofotomeetrilise määramise meetodika uuendamine ja valideerimine EKUKi laboratooriumis.

Lõputöö koosneb neljast osast.

Esimeses osas on ülevaade õhusaaste üldistest probleemidest EL-s ja Eestis, fenooli õhusaaste Eestis ja eriti Ida-Virumaal. Põhjalikult kirjeldatakse fenooli omadusi, selle mõju keskkonnale. Vaadeldud on seadusandlikke õigusakte õhu kaitse kohta EL-s ja Eestis.

Teises osas kirjeldatakse meetodeid, mida tänapäeval kasutatakse fenooli taseme määramiseks välisõhus. Ühtlasi on võrreldud saaste määramise erinevaid meetodeid.

Kolmandas osas käsitletakse valideerimise teoreetilisi aluseid, kõige tähtsamaid parameetreid ja valideerimise vahendeid.

Neljandas osas käsitletakse olemasolevasse õhus fenooli sisalduse määramise meetodikasse tehtud muudatusi, mille aluseks olid kogutud ja töödeldud andmed, graafikud ja arvutused. On tehtud uuendatud meetodika valideerimine.

1. VÄLISÕHK JA SELLE SAASTAMINE FENOOLIGA

1. 1 Välisõhusaaste Eestis

Atmosfääriõhu suurimaks keskkonnaprobleemiks on saastumine inimtegevuse kaudu. Õhusaastest peaaegu 90% pärineb paiksetest saasteallikatest, nagu elektrienergia tootmine, tööstus jne. Keskkonda saastab enim energia tootmine fossiilsetest kütustest (kivisüsi, pruunsüsi, turvas, põlevkivi, nafta ja maagaasi põletamine). Õhu saastamine energia tootmisel sõltub eelkõige tarbitavast kütusest, kasutatavatest põletustehnoloogiatest ja saasteainete heitkoguseid piiravate abinõude efektiivsusest. Oluliseks õhusaasteallikaks on mitmesugused tööstuslikud protsessid, mistõttu on õhusaasteprobleemid keemia-, metalli-, paberitööstuse jt ettevõtete paiknemise piirkondades üldtuntud. [2]

Eestis on õhusaaste kõrge taseme poolest tuntud Ida-Virumaa tööstuslinnad Kohtla-Järve ja Kiviõli, seal asuvate põlevkivikeemiatehaste ja keemiatootmisettevõtete tõttu. Oluline osa Eesti orgaaniliste ühendite kogusaastest pärineb siinsetest tööstuslikest protsessidest, energia tootmiselt. Õhusaaste avaldab olulist rolli ka veekeskkonnale eutrofeerumise, muldadele happeliste ühendite sadenemise ja elustikule hapestumisena. [2]

Eesti on alates 2000. aastast Piiriülese õhusaaste kauglevi Genfi konventsiooni kohaselt esitanud andmeid riigisummaarsete ja valdkondlike heitkoguste kohta. Heitkoguseid on hinnatud järgmiste saasteainete osas:

- lämmastikoksiidid (NO_x), vääveldioksiid (SO_2), ammoniaak (NH_3), mittemetaansed lenduvad orgaanilised ühendid (LOÜ-d), süsinikmonooksiid (CO), osakesed summaarselt (TSP): 1990–2018;
- peenosakesed (PM_{10}), eriti peened osakesed ($\text{PM}_{2,5}$), tahm e must süsinik (BC): 2000–2018;
- raskmetallid (Pb, Cd, Hg, As, Cr, Cu, Ni, Se, Zn): 1990–2018;

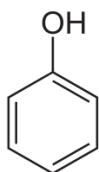
Püsivad orgaanilised saasteained: 1990–2018. [3]

Tabel 1. 1 Peamiste saasteainete heitkogused ajavahemikul 2000–2018(tuhat tonni) [3]

Aasta	NO _x	LOÜ-d	SO ₂	NH ₃	CO	PM _{2,5}	PM ₁₀	BC	TSP
2000	45,272	36,475	97,109	8,983	198,538	15,324	32,072	3,436	70,137
2001	47,368	35,365	90,720	9,904	200,394	16,246	31,982	3,726	68,339
2002	48,177	34,699	87,050	9,392	189,856	16,619	28,040	3,910	48,455
2003	48,785	33,182	100,326	10,090	182,694	14,280	24,327	3,682	44,453
2004	45,793	33,575	88,185	10,374	173,718	15,419	24,881	3,807	43,116
2005	42,088	31,784	76,295	10,435	152,717	12,964	21,174	3,140	34,363
2006	40,999	30,607	69,916	10,362	141,534	9,765	16,311	2,520	27,225
2007	45,559	28,067	88,055	10,548	157,392	12,659	22,754	3,011	32,814
2008	42,454	26,383	69,495	10,888	156,319	11,868	18,970	3,070	28,374
2009	36,839	23,720	54,895	10,135	155,830	9,615	15,492	2,573	22,601
2010	43,193	23,206	83,293	10,199	156,671	13,904	23,369	3,191	30,151
2011	41,576	23,136	72,719	10,193	131,511	18,262	34,481	3,558	42,757
2012	38,552	23,524	42,901	10,321	141,615	8,731	14,162	2,229	20,849
2013	37,413	22,856	41,694	10,534	134,284	12,114	20,402	2,573	26,664
2014	36,998	22,901	46,832	10,514	128,762	8,898	15,374	2,085	22,026
2015	32,911	22,556	36,071	10,225	128,855	9,728	14,661	2,600	19,708
2016	32,605	22,387	34,937	10,118	140,029	7,909	12,233	2,246	17,051
2017	33,486	23,388	38,649	10,423	138,205	9,356	14,229	2,595	19,672
2018	32,138	22,385	30,861	10,311	129,802	6,807	11,270	1,972	16,927

1. 2 Välisõhusaaste fenooliga

1. 2. 1 Fenooli füüsikalised-keemilised omadused, saamine ja kasutamine



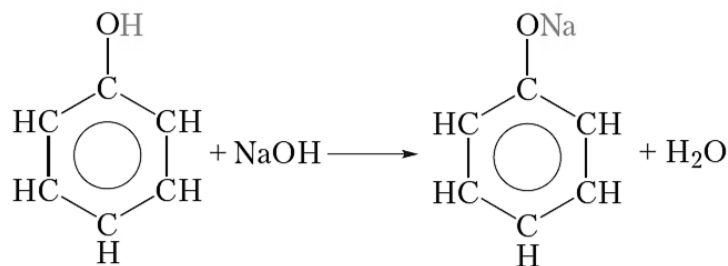
Fenool (C₆H₅OH) ehk hüdroksübenseen (CAS-number [108-95-2](#), lisa 1) – kergelt valge värvusega kristalne mürgine aine, mis lahustub vees (~8 g / 100 ml). Terminit „fenool“ kasutatakse nende keemiliste ühendite kohta, milles on aromaatses tsükliga seotud hüdroksüülrühm (-OH). [4]

Tabel 1. 2 Fenooli füüsikalised omadused

Molaarmass	Sulamis-temperatuur, °C	Keemis-temperatuur, °C	Lahustuvus vees, 20°C	Tihedus, 20°C
94.11	40,8	181,84	~ 84 g/l	1,07 g/cm ³

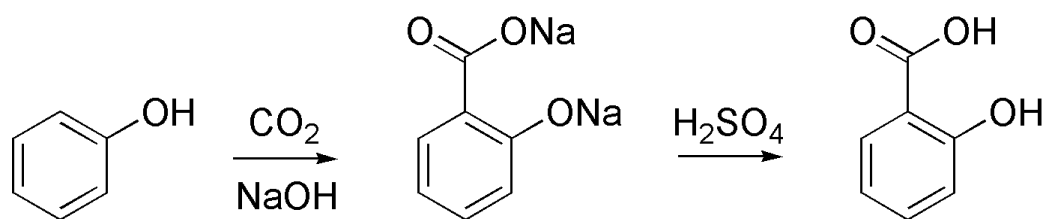
Fenooli nõrgad happelised omadused on tingitud sellest, et hapniku aatomi vaba elektronipaar on nihkunud tuuma suunas, mille tõttu nõrgeneb side hapnikuaatomi ja vesinikuaatomi vahel.

Erinevalt alifaatsetest alkoholidest annab fenool leeliste toimel soolasid – **fenolaate**: [5]



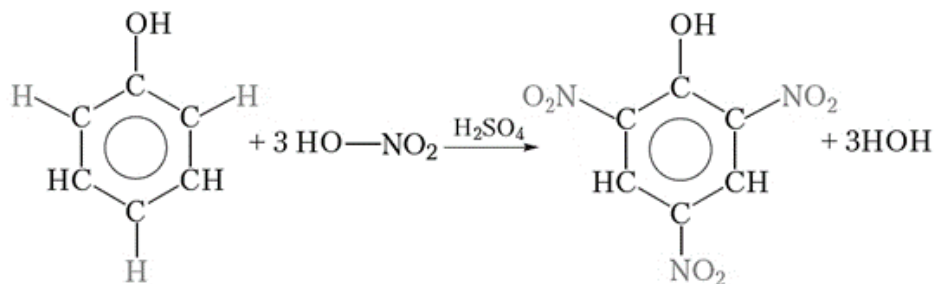
Hüdrosüülrühm tervikuna on fenoolides tunduvalt raskemini asendatav. Fenoolid ei reageeri vesinikhalogeniididega, fosforhalogeniidide toimetel ei asendu hüdrosüülrühm halogeenidega ja karboksüülhapete toimetel ei moodustu estreid. Fenüülestreid on võimalik saada happehalogeniididega reageerimisel. [5]

Keemiline koostoime aromaatses tsüklis. Ainet iseloomustavad elektrofiilse asendamise, alküülimise, halogeenimise, atsüülimise, nitreerimise ja sulfoonimise reaktsioonid. Eriti oluline on salitsüülhappe süntees,

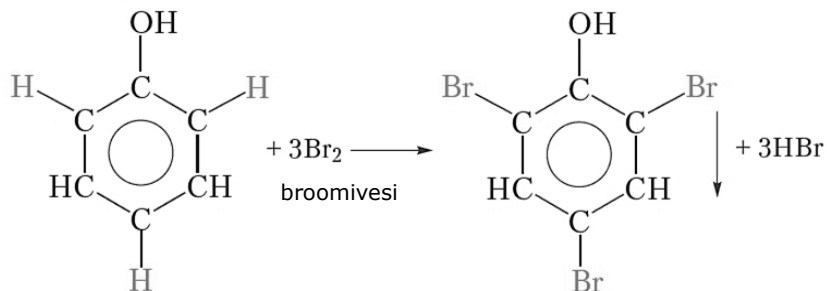


mis toimub naatriumhüdrosiidi katalüsaatori juuresolekul. Seejärel moodustub väävelhappega kokkupuutel salitsüülhappe. [6]

Kontsentreeritud lämmastikhappe kasutamisel moodustub 2,4,6, trinitrofenool ehk **pikriinhape**: [7]

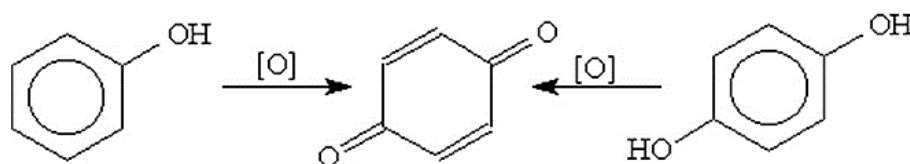


Fenooli reageerimisel **broomiveega**, moodustub valge 2,4,6-tribromofenooli sade: [7]

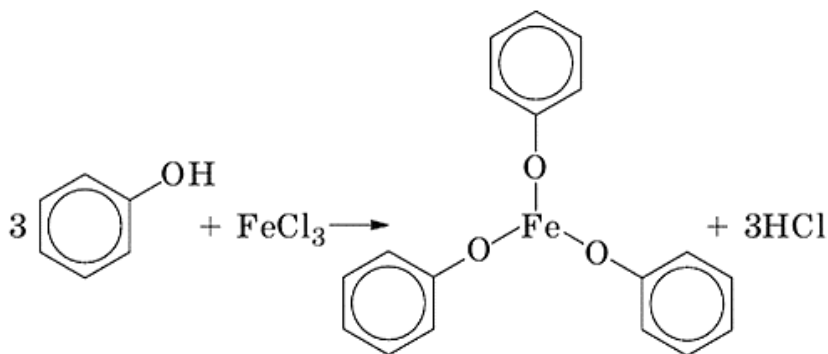


Fenoolid annavad asendite 2, 4, ja 6 kaudu väga kergesti mitmesuguseid elektrofiilseid asendusreaktsioone. Isegi metanaal (formaldehüüd) reageerib happelises keskkonnas energiliselt fenooliga, moodustades kondensatsiooniprodukte, **fenoolformaldehüüdvaike**, milles fenoolituumad on seotud formaldehüüdist moodustuvate $\text{—CH}_2\text{—}$ rühmadega. [5]

Fenool reageerib **hapnikuga**, oksüdeerumis reaktsioon on järgmine: [5]

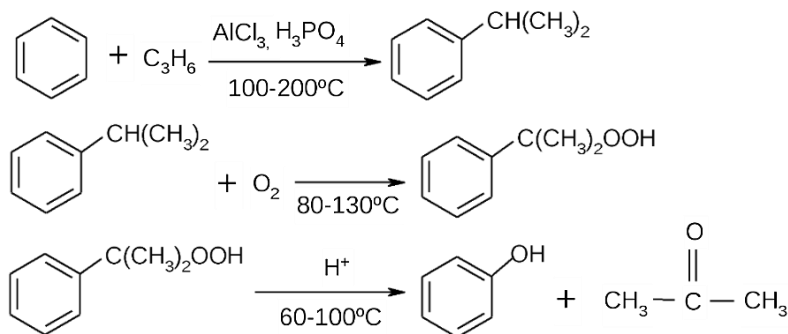


Koostoime raud (III) kloriidiga



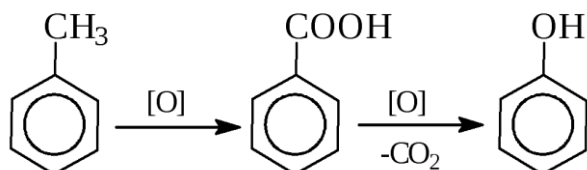
Kui fenool reageerib raud (III) kloriidiga, moodustuvad rauakompleksühendid, mis värvivad lahuse sinakasvioletseks. [8]

Fenooli saadakse tööstuslikult kumeeni katalüütilisel oksüdeerimisel. Protsessi esimene etapp on kumeeni tootmine benseeni alküülimisega propeeniga fosforhappe juuresolekul. Teine etapp on kumeeni oksüdeerimine hapnikuga. Protsess toimub isopropüülbenseeni hüdroperoksiidi moodustumisega (kumeeni meetod): [7]

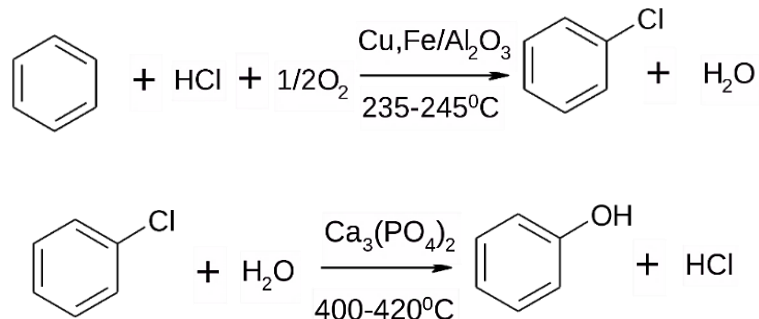


Muud tööstuslikud fenooli sünteesimetodid:

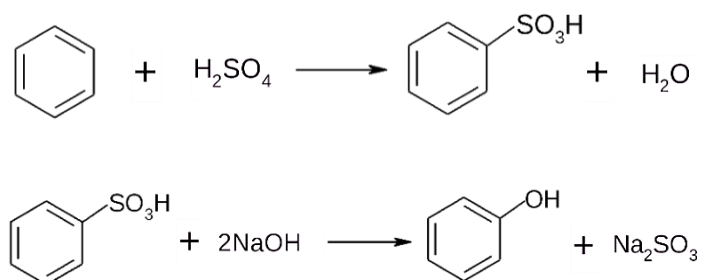
- 1. Tolueeni oksüdeerimine** (150-170°C, 1,5 MPa, katalüsaator - Co), tolueeni saagis 82%:



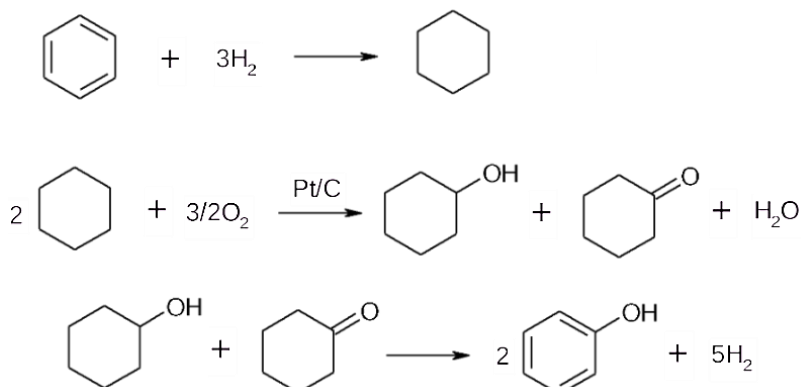
- 2. Benseeni kloorimine** (270°C, katalüsaator - Fe ja Cu oksiidid), klorobenseeni Hugger - Rashig meetod, saagis 90-95%: [9]



- 3. Sulfo-rühma asendamine benseensulfoonhappes**, saagis 92%: [8]



4. Tsükloheksaani oksüdeerimine (130-160°C, 3-4 MPa, katalüsaator - koobaltsoolad), tsükloheksaani meetod, saagis 95%: [9]



Fenool on üks tähtsamaid keemiatööstuse tooraineid. Temast toodetakse tsükloheksanooli, mis on kaproni lähteaineks. Fenoolist saadakse ka sünteetilisi värvaineid ja ravimeid, pestitsiide. Kõigil fenoolidel on isegi lahjade lahustena tugev bakteritsiidne toime. Seepärast on fenooli kasutatud desinfitseerimisvahenditena meditsiinis ja veterinaarias.

Mitmeid alküülfenoole kasutatakse nende kerge oksüdeeritavuse tõttu negatiivsete katalüsaatoritena ebasoovitavate oksüdeerumisreaktsioonide tõrjumisel. Selliseid aineid nimetatakse antioksideerijateks (oksidatsiooni inhibiitoriteks). [5]

1. 2. 2 Fenool keskkonna saasteainena

Fenoolid kuuluvad mürgiste ainete hulka, mis satuvad keskkonda massiliselt tootmisjäätmetega.

Fenoolid satuvad veekogudesse tööstusreovee komponentidena, sekundaarsete reostumisprotsesside käigus tekkinud ühenditena ja ka veeorganismide (hüdrobiontide) poolt tekitatud biogeense fenoolina. Fenoolvee juhtimine veekogudesse halvendab nende üldist sanitaarset seisundit, mõjutab elusorganisme oma toksilisusega, biogeensete elementide ja lahustunud gaaside (hapnik, süsinikdioksiid) režiimi muutumisega. [10]

Fenoolreostuse mõjul muutuvad mulla omadused ja mullatekke protsessid, mis põhjustavad aegamisi mulla keemiliste ja füüsikaliste omaduste muutumist ning elusorganismide arvu vähenemist.

Fenooli toime inimesele võib toimuda saastunud õhu sissehingamise kaudu, fenooli kokkupuutel nahaga, tubaka suitsetamisel, saastunud pinnaveest või maa-alustest joogiveeallikatest; toiduga; fenooli sisaldava kosmeetika kasutamisel.

USA Keskkonnakaitse Agentuuri (EPA - United States Environmental Protection Agency) andmetel on fenooli maksimaalne kogus, mis allaneelamisel on tinglikult ohutu, 0,6 mg/1 kg kehamassi kohta ööpäevas. Selle koguse arvutamisel ei ole arvestatud fenooli kantserogeenset toimet, mis võib avalduda mitu aastat pärast mürgi organismi sattumist. [10]

Vastavalt „**IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**“ (**WHO, Rahvusvaheline Vähiuuringute Agentuur (IARC)**) on fenool kantserogeenne kemikaal, mutageensete omadustega ja tugevatoimeline mürk, mis võib põhjustada vähki. [10]

Pikaajaline kokkupuude fenooli suure kontsentratsiooniga õhus põhjustab halvatust, tõsiseid südame, maksa, neerude ja kopsude kahjustusi ning võib mõnel juhul põhjustada ka surma. [11]

Töötajate kaitsmiseks 40-tunnise töönädala korral 8-tunnise vahetuse ajal on **OSHA (Occupational Safety and Health Administration - Tööohutuse ja Töötervishoiu Amet)** seadnud tööruumis fenooli piirnormiks 5 ppm.

NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health - Riiklik Tööohutuse ja Töötervishoiu Instituut) soovib piirata tööruumi õhus sisalduva fenooli taset 5 ppm-ni 10-tunnise töövahetuse kohta ja et tööruumi õhk ei tohiks 15 minuti jooksul sisaldada rohkem kui 16 ppm. [11]

1. 2. 3 Õhu fenoolisaaste allikad

Välisõhu suured antropogeensed fenoolisaaste allikad on naftatöötlemise, koksi- ja metallurgiatehased, asfaltbetooni tootmine, masinatööstus, tahkekütuse töötlemine, paberi, värvide ja lakkide, fenoolformaldehüüdvaikude, liimide, erinevate plastide tootmine, naha- ja mööblitööstus. [10]

Fenooli kontsentratsioon välisõhus ettevõtte stabiilse töö ajal sõltub valitsevatest ilmastikutingimustest. Vaatlused näitavad, et isegi kui tööstuslike ja transpordivahendite heitkogused ja koostis on konstantsed, võivad meteoroloogiliste tingimuste mõjul õhusaaste tasemed erineda mitu korda. [10]

Fenooli õhku sattumise looduslikeks allikateks on tolmuosakesed, eriti turba ja pinnase osakesed. Õhu migratsioonivood sisaldavad fenooli, mis on sattunud sinna veepindade aurustumise tagajärjel. Fenooli eraldavad välisõhku puittaimed, rohttaimed ja alamad taimed. Märkimisväärne õhu fenoolisaaste toimub ka metsatulekahjude ajal. [10]

Fenool tekib ka orgaaniliste jäätmete, sealhulgas benseeni loodusliku lagunemise teel. Fenool on benseeni peamine metaboliit, mida leidub keskkonnas laialdaselt, mistõttu võib keskkonnas fenool tekkida benseeni loodusliku lagunemise tagajärjel. [12]

Ensüümide toimel muudetakse oksüdeerumisel paljud vöörühendid metaboliitideks, mis sisaldavad hüdroksüülrühmi (alkohol, fenool). Seetõttu nimetatakse neid oksüdatsioonireaktsioone hüdroksüülimisreaktsioonideks. Nii tekib benseeni oksüdeerumisel ensüümide toimel organismis fenool. [13]



Cryptanaerobacter phenolicus on bakteriliik, mis toodab fenoolist bensoaati 4-hüdroksübensoaadi kaudu. [14]

Rhodococcus phenolicus on bakteriliik, mis võib fenooli lagundada kui ainsat süsiniku allikat. [15]

Looduses leidub harva vaba fenooli. Taimedes leidub fenoole mitmesuguste derivaatidena, näiteks eugenool - nelgiõlis, safrool - sassafraseõlis. Eriti palju fenooli derivaate on tsitrusviljades. Fenoole leidub väikestes kogustes kõigis viljades ja puuviljades. Toiduga saab inimene päevas umbes 50 mg fenoole. [16]

1. 2. 4 Välisõhusaaste fenooliga Eestis

Eestis esineb õhusaaste ebaühtlaselt ja on iseloomulik piirkondadele arenenud põlevkivikeemia tööstusega (Ida-Virumaa), mis on üks peamisi saasteainete allikaid õhus, sealhulgas fenooli.

Kuna Ida-Virumaa on tööstuspiirkond, viidi siin 2005. aastal esimesed õhu uuringud.

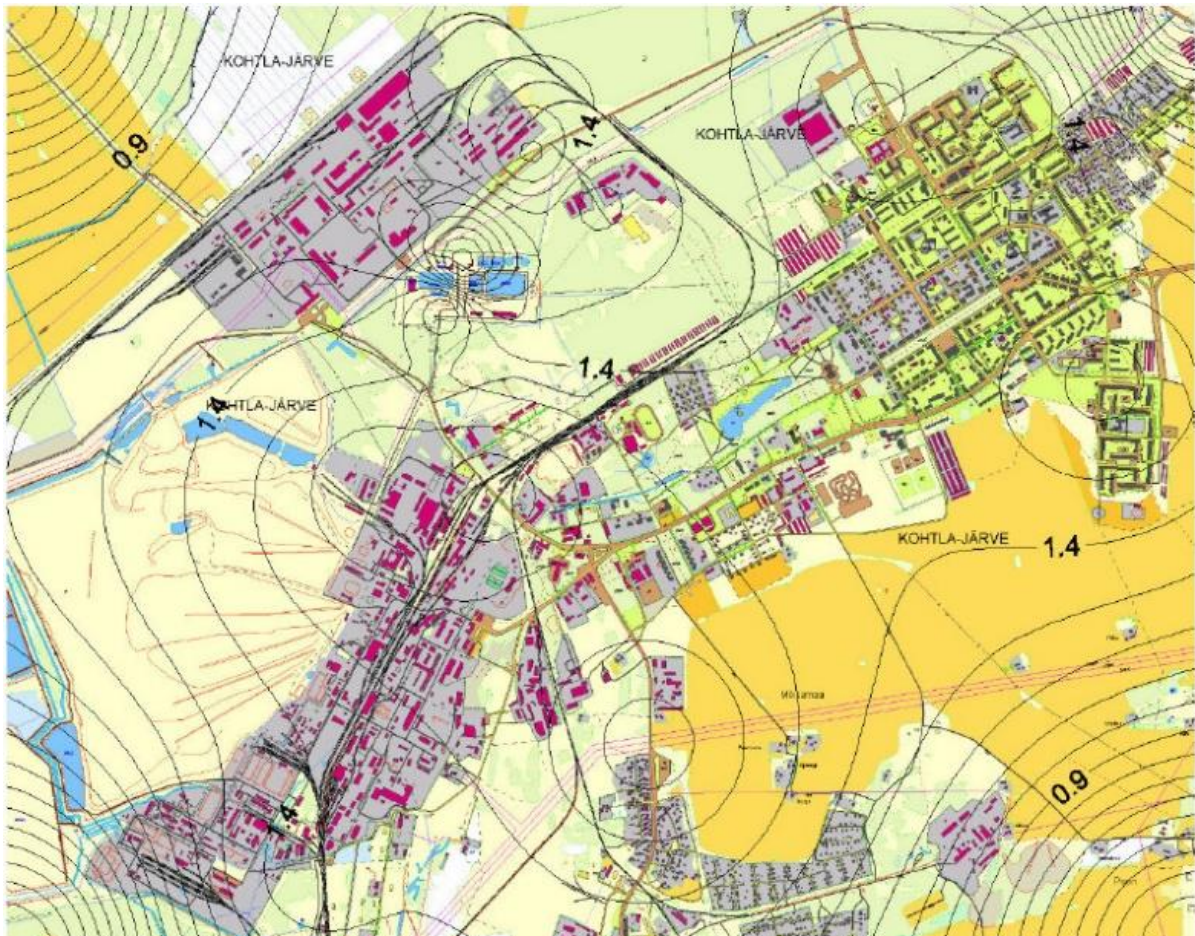
Esimeste pisteliste mõõtekampaaniatega alustati 2005. a. augusti lõpus ja vesiniksulfiidi pidevseirega liikuva õhulaboriga 2005. a. novembri lõpus. Mõõtmised toimusid kuni 2006. a. veebruarini. Uuritav piirkond hõlmas Kohtla-Järve linna tervikuna, lisaks keskenduti mõõtmistel AS Viru Vesi ja VKG territooriumi lähiümbruse hindamisele. [17]

Välisõhu kvaliteedi kaardistamiseks kasutatakse laialdaselt niinimetatud passiivseid proovivõtjaid, kus saasteaine sidumist absorbendiga limiteerib saasteaine

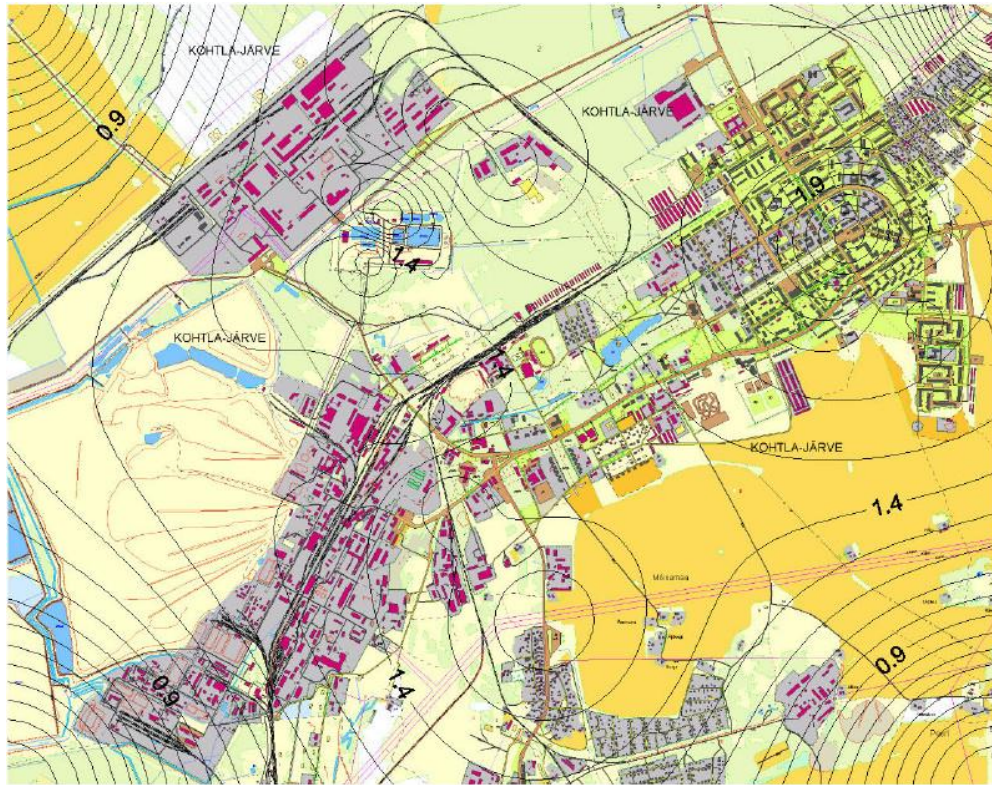
difusiooniprotsessi kiirus. Passiivsed proovivõtjad sobivad pikemate perioodide (mõni päev kuni üks kuu) keskmise kontsentratsiooni määramiseks välisõhus. [17]

Kohtla-Järvel olid fenooli passiivsampleringid üleval kolme ühenädalase kestusega kampaania vältel ajavahemikus 5 oktoober kuni 25 oktoober 2005 a. [17]

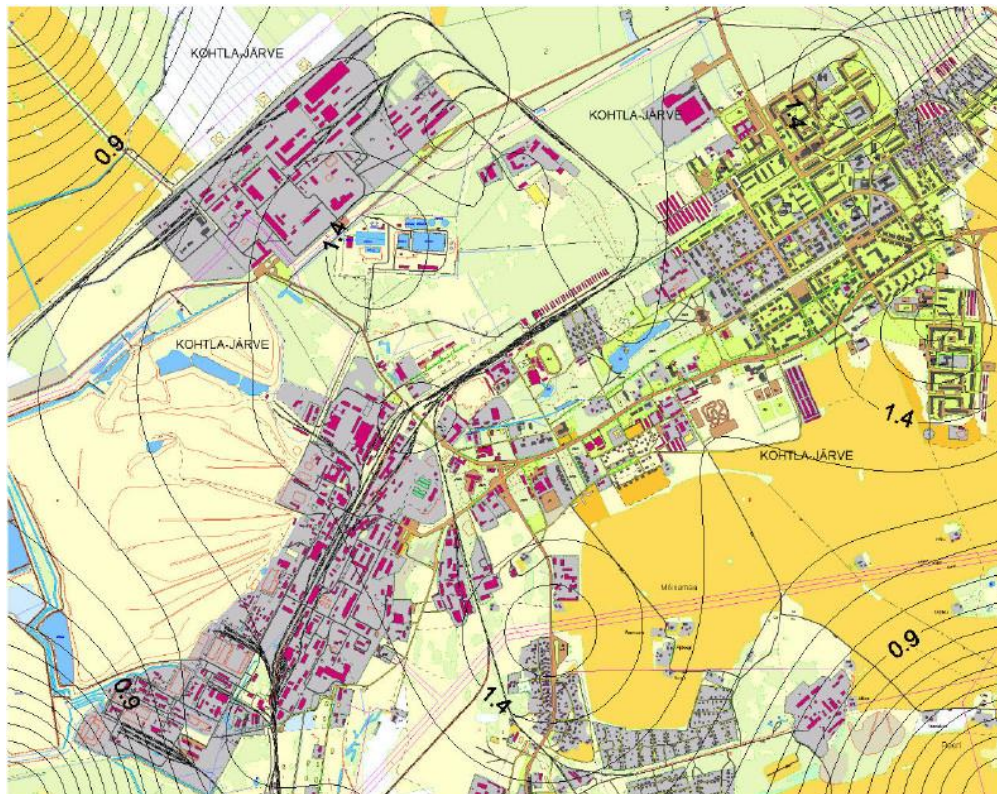
Passiivsamplereid analüüsiti Eesti Keskkonnauuringute Keskuse laboris ja saadud tulemuste ning vastava perioodi keskmise õhutemperatuuri põhjal arvutati välja saasteaine nädalakeskmise kontsentratsioon, mis on kantud allolevatele joonistele (joonis 1. 2, 1. 3 ja 1. 4). [17]



Joonis 1. 2 Fenooli nädalakeskmise kontsentratsioon (05.10 – 11.10 2005) [17]



Joonis 1. 3 Fenooli nädalakeskmise kontsentratsioon (11.10 – 18.10 2005) [17]



Joonis 1. 4 Fenooli nädalakeskmise kontsentratsioon (18.10 – 25.10 2005) [17]

Joonistelt 1.2 – 1.4 on näha, et maksimaalseid fenooli kontsentratsioone mõõdeti VKG territooriumist põhja suunas. Tunni- ja ööpäevakeskmist piirnormi mõõtetulemuste põhjal ekstrapoleeritud nädalakeskmise kontsentratsioon ei ületanud. [17]

Teaduste Akadeemia viis koostöö **Tartu Ülikooliga 2014.–2015.** aastal Ida- ja Lääne-Virumaal läbi põlevkivisektori tervisemõjude uuringu. Uuringu välisõhukvaliteedi analüüs näitas probleemi tööstuslike saasteainete osas (fenool), mille kontsentratsioonid ületasid aeg-ajalt vastavaid välisõhu saastetaseme piirnorme. [18]

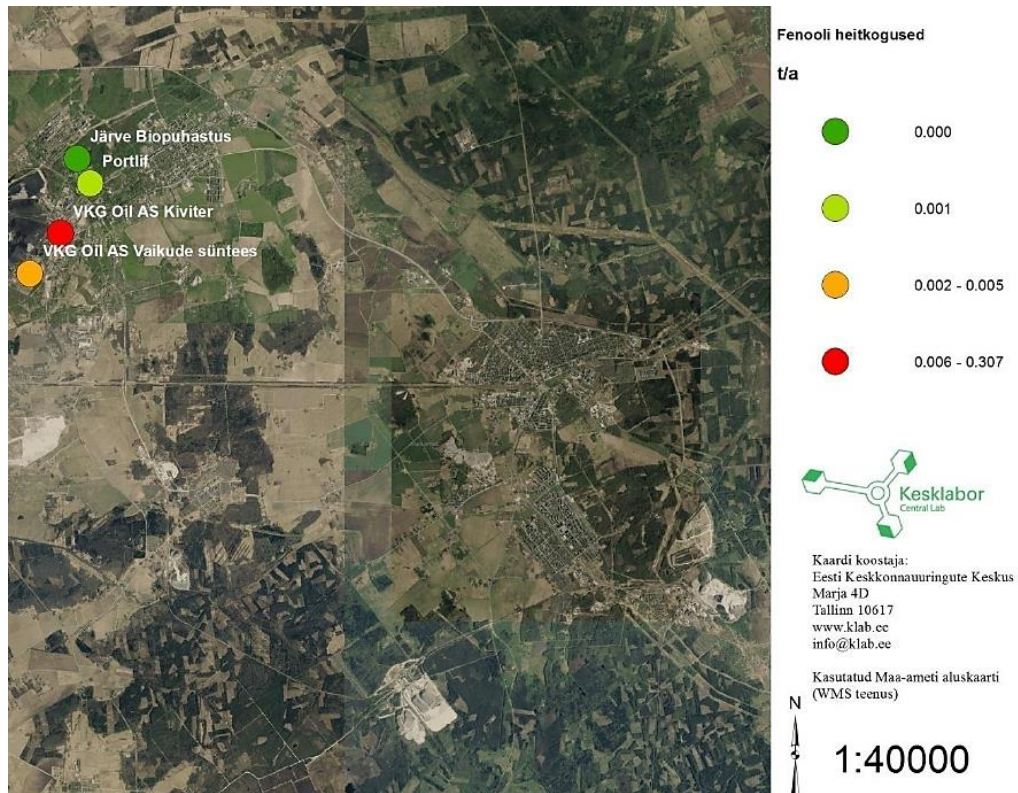
Ilmnes, et rahvastiku keskmised modelleeritud fenooli sisaldused Ida-Virumaal on vastavalt 0,58 µg/m³, millest põlevkivisektorist pärineb vastavalt, 99%. Statistilises analüüsis ilmnes, et pikaajaline kokkupuude mitmete saasteainetega on seotud suurema tõenäosusega mitmete tervisekaebuste tekkeks. Ilmnes, et suuremal kokkupuutel fenooliga oli oluliselt kõrgem risk (1,42;95% CI 1,01–2,00) raskustundeks rinnus ning pikaajaliseks kõhaks (1,45;95% CI 1,04–2,02). [18]

Uuritavas piirkonnas asuvate ettevõtete poolt raporteeritud heitkogused 2014. aasta kohta on nimetatud alljärgnevas tabelis, joonistel on toodud saasteainete heitkogused piirkonna saasteallikate lõikes (tabel 1. 3, joonis 1. 5 ja joonis 1. 6). [19] Kaartidelt on näha, et tööstuslike saasteainete (fenool) emiteerijad koonduvad peamiselt Kohtla-Järve tööstuspiirkonda Järve linnaosa lääneküljel. [19]

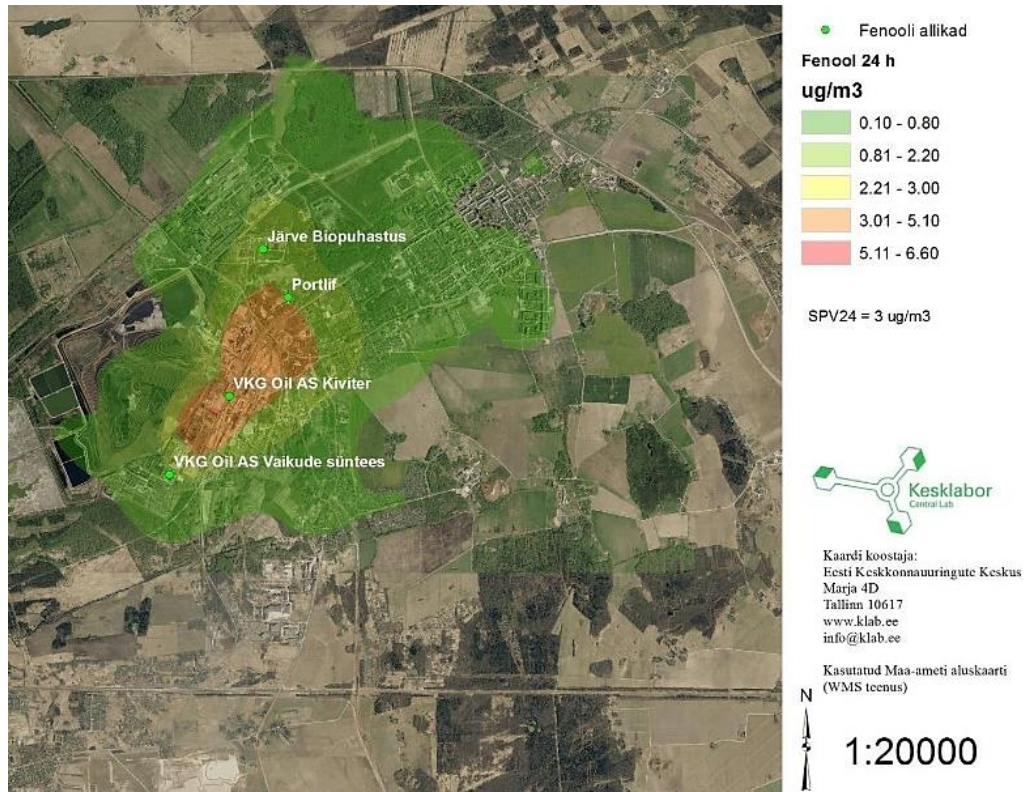
Tabel 1. 3 Saasteainete heitkogused, t/a (2014) [19]

Ettevõtte nimi	Fenool
Järve Biopuhastus OÜ	0.000
Portlif Grupp OÜ	0.001
VKG Oil AS Vaikude süntees	0.005
VKG Oil AS Kiviter	0.307

Fenoolide sisaldust õhus uuriti ka Eestis ajavahemiku 01.07.2015 – 07.31.2016. Uuringu käigus ilmnes Kohtla-Järve linna õhu fenoolide sisaldus. Saasteallikad jaotuvad põlevkivisektori, teedeehituse, põllumajandussektori ja teiste tööstusharude vahel. Lisaks asub uuritavas piirkonnas kolm fenooli saasteallikat (Järve Biopuhastus AS, Portlif Grupp OÜ ning VKG Oil AS). [19]



Joonis 1. 5 Fenooli heitkogused, (OSIS2014) [19]

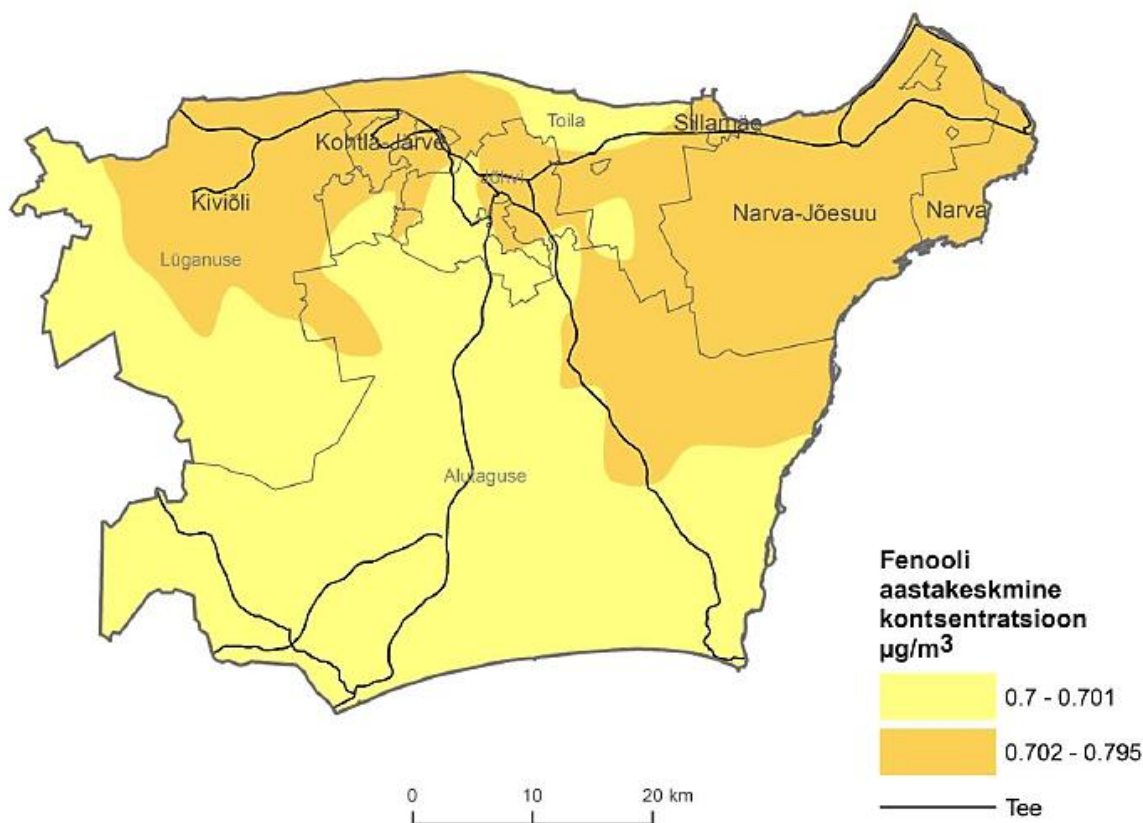


Joonis 1. 6 Fenooli maksimaalne 24h keskmine kontsentratsioon (OSIS2013) [19]

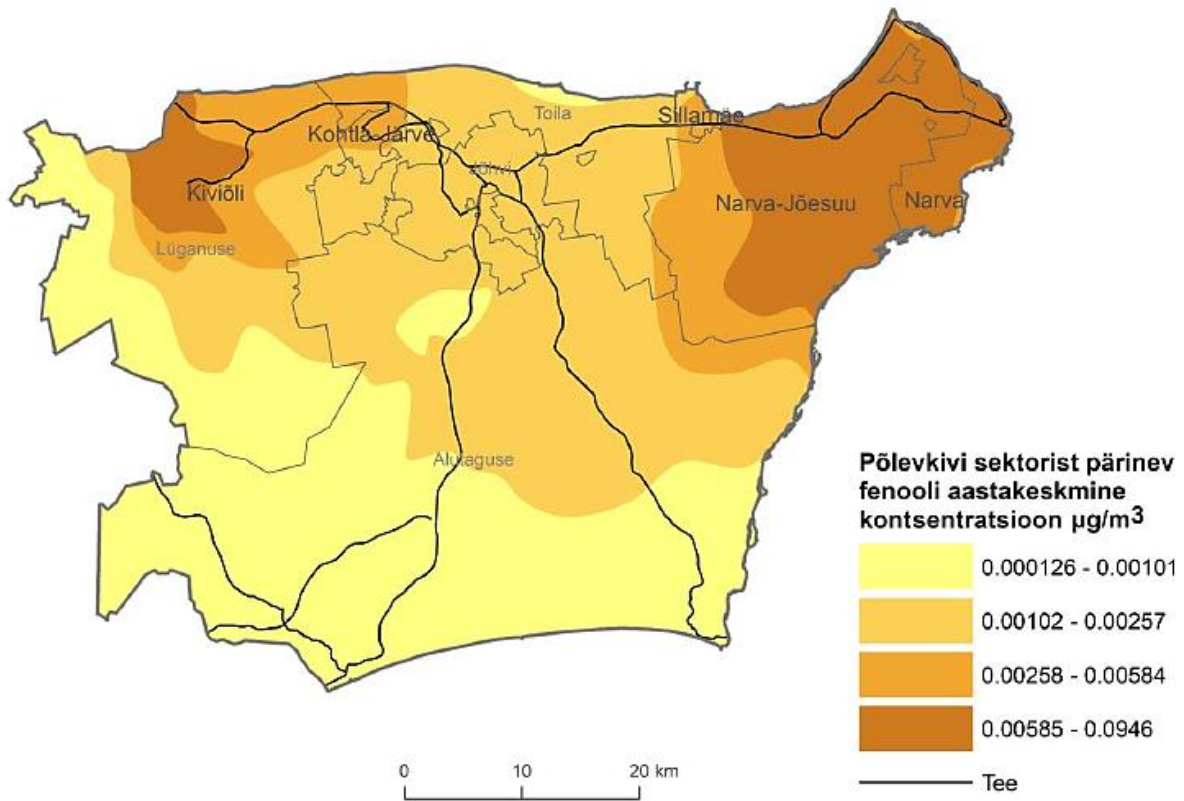
Tartu Ülikooli uuring koos Eesti Keskkonnauuringute Keskuse ja Töötervishoiu osakonna keskusega, mis avaldati 2019. aastal "Metoodika väljatöötamine ja rakendamine välisõhuseisundi ning lapsea astma ja teiste allergiahaiguste vaheliste seoste leidmiseks põlevkivitööstusest mõjutatud aladel – METRAK" võimaldab jälgida erinevate haiguste ja fenooli kontsentratsiooni suhet Ida-Viru piirkonna atmosfääriõhus. [20]

Viimastel aastakümnetel on küll põlevkivitööstusest eralduvate saasteainete kogused oluliselt vähenenud, kuid endiselt tekitab põlevkivi põletamine ja põlevkiviõli tootmine suurtes kogustes heiteid. Teatud osa nendest jõuab kohalike elanikeni ning mõjutab nende tervist. Eriti tundlikud on õhusaastele lapsed, kelle hingamisteed alles arenevad ning kes hingavad iga päev oma kehamassi kohta õhku ja nendega koos saasteaineid suhteliselt rohkem kui täiskasvanud. [20]

Ka täiskasvanute puhul testiti eneseraporteeritud tervisekaebuste esinemiste seoseid modelleeritud õhusaaste tasemetega. Ilmnes, et piirkonnas, kus välisõhus esineb fenooli on elanikel suurem šans õhupuuduse või astmahoogude esinemiseks viimase aasta jooksul, pikaajaliseks kõhaks või rögaks kopsudes, vilinateks või raskustundeks rinnus ning südameinfarkti või stenokardia esinemiseks. [21]



Joonis 1. 7 Fenooli modelleeritud aastakeskmise sisaldus Ida-Virumaal [20]



Joonis 1. 8 Vaid põlevkivisektori ettevõtete raporteeritud heidete põhjal modelleeritud fenooli aastakeskmise sisaldus Ida-Virumaal [20]

Fenooli puhul ilmsid äärmiselt suured erinevused Ida-Virumaal modelleeritud fenooli sisalduste (Joonis 1. 7), passiivsete proovikogujatega mõõdetud sisalduste ning vaid põlevkivisektori ettevõtete raporteeritud heidete põhjal modelleeritud fenoolisisalduste vahel (Joonis 1. 8). [20]

1. 3 Õhukvaliteedi reguleerivad seadusandlikud aktid

Ülemaailmselt on õhusaaste vältimiseks ja kontrollimiseks välja töötatud erinevaid programme, konventsioone ning õigusakte, et kaitsta keskkonda, inimese tervist, heaolu ja vara. Sõltumata sellest, et õhusaaste ei tunne riigipiire, võivad riigiti ja piirkonniti (nt USA, Hiina, Jaapan, India, Austraalia, Venemaa, Euroopa Liit) õhukvaliteedipoliitika väljakujunemise ajalugu ning nõuded õhu kvaliteedile olla erinevad. Siiski on viimaste ühine eesmärk tagada inimeste tervise ja kogu keskkonna kaitse nii praegu kui ka tulevikus. [22]

1. 3. 1 ELi õigusaktid atmosfääriõhu kaitse kohta

Viimaselkümne aastal on ELis õhusaaste vähendamisel ja õhukvaliteedi parandamisel tehtud mitmeid olulisi otsuseid, nt 2013.a. vastu võetud Euroopa puhta õhu programmi ja uus välisõhu kvaliteedi ja Euroopa õhu kvaliteetsemaks muutmise direktiiv 2008/50/EÜ. [22]

Välisõhu kvaliteedi seirekohustused ja jälgitavate saasteainete loend põhinevad direktiivil 2008/50/EÜ (ühendab endas nn välisõhu raamdirektiivi 96/62/EÜ, selle kolm tütardirektiivi ning Euroopa Nõukogu otsust 97/101/EÜ välisõhu-alase infovahetuse osas), selle tütardirektiivil raskmetallide jt ohtlike ainete kohta (2004/107/EÜ) ja Eesti Vabariigi välisõhu kaitse seadusel. [23]

EUROOPA PARLAMENDI JA NÕUKOGU DIREKTIIV 2008/50/EÜ, 21. mai 2008, välisõhu kvaliteedi ja Euroopa õhu puhtamaks muutmise kohta (Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe.) [24]

Käesoleva direktiiviga sätestatakse meetmed, mille eesmärgid on järgmised:

- välisõhu kvaliteedi eesmärkide määratlemine ja püstitamine, et vältida, ära hoida või vähendada kahjulikku mõju inimeste tervisele ja kogu keskkonnale;
- välisõhu kvaliteedi hindamine liikmesriikides ühiste meetodite abil ja ühiste kriteeriumide alusel;
- teabe saamine välisõhu kvaliteedi kohta, et aidata võidelda õhusaaste ja selle kaasnähtuste vastu ning jälgida pikaajalisi suundumusi ja edusamme, mis tulenevad siseriiklikest ja ühenduse meetmetest;
- tagamine, et selline teave välisõhu kohta tehakse kättesaadavaks üldsusele;
- õhukvaliteedi säilitamine, kui see on juba hea, ning selle parandamine muudel juhtudel;
- liikmesriikide koostöö soodustamine õhusaaste vähendamisel. [25]

EUROOPA PARLAMENDI JA NÕUKOGU DIREKTIIV 2004/107/EÜ, 15. detsember 2004, arseeni, kaadmiumi, elavhõbeda, nikli ja polütsükliiliste aromaatsete süsivesinike sisalduse kohta välisõhus (Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air) [26]

Käesoleva direktiivi eesmärgid on:

- kehtestada välisõhus sisalduva arseeni, kaadmiumi, nikli ja benso(a)püreeni kontsentratsiooni sihtväärtus, et vältida, ennetada või vähendada arseeni,

kaadmiumi, nikli ja polütsükliliste aromaatsete süsivesinike kahjulikku mõju inimestetervisele ja kogu keskkonnale;

- tagada välisõhu kvaliteedi säilimine arseeni, kaadmiumi, nikli ja polütsükliliste aromaatsete süsivesinike suhtes kohtades, kus see on hea, ning parandada õhukvaliteeti muudel juhtudel;
- määrata kindlaks ühised meetodid ja kriteeriumid välisõhus sisalduvate arseeni, kaadmiumi, elavhõbeda, nikli ja polütsükliliste aromaatsete süsivesinike kontsentratsioonide hindamiseks ning arseeni, kaadmiumi, elavhõbeda, nikli ja polütsükliliste aromaatsete süsivesinike sadestumise hindamiseks;
- tagada, et hangitakse küllaldast teavet välisõhus sisalduvate arseeni, kaadmiumi, elavhõbeda, nikli ja polütsükliliste aromaatsete süsivesinike kontsentratsioonide kohta ning arseeni, kaadmiumi, elavhõbeda, nikli ja polütsükliliste aromaatsete süsivesinike sadestumise kohta ning tagada, et see teave on tehtud avalikkusele kättesaadavaks. [27]

EUROOPA PARLAMENDI JA NÕUKOGU DIREKTIIV 2010/75/EL, 24. november 2010, tööstusheidete kohta (saastuse kompleksne vältimine ja kontroll) (uuesti sõnastatud (Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control)) [28]

Käesolevas direktiivis sätestatakse tööstuslikest tegevusvaldkondadest tuleneva saastuse kompleksse vältimise ja kontrollieeskirjad. [29]

1. 3. 2 Eesti õigusaktid atmosfääriõhu kaitse kohta

Eesti on 1970-ndatest juhindunud Nõukogude Liidu aegsest süsteemist (Кротов,1975) ning alates 2000-ndatest aastatest koos mõningase pärandiga nõukogude ajast (nn mitteesmatähtsate saasteainete piirnormid) juba ELi õhukvaliteedi poliitikast (Välisõhu kaitse seadus, RT I 2004, 43, 298). [22]

Ida-Virumaa suurte tööstusettevõtete tugev mõju piirkonna õhukvaliteedile tingib vajaduse määrata teatud spetsiifilised saasteained, mida teistes õhuseirejaamades pidevalt ei jälgita – väävelvesinik, ammoniaak, formaldehüüd, fenool. [23]

Välisõhu kvaliteedi seiret viivad läbi Eesti Keskkonnauuringute Keskus, OÜ Tartu Keskkonnauuringud ja Tartu Ülikooli füüsika instituut. [23]

Eesti on riigisiseste piirnormidega reguleerinud mitmeid nn esmatähtsusetu saasteaineid ja nende rühmi:

Atmosfääriõhu kaitse seadus (RT I, 05.07.2016, 1). Käesolev seadus sätestab: välisõhu keemilise ja füüsilise mõjutamise kohta esitatavad nõuded; meetmed välisõhu kvaliteedi säilitamiseks ja parandamiseks; osoonikihi kaitsmise nõuded; meetmed kliimamuutuste leevendamiseks ja kasvuhoonegaaside heitkoguste vähendamiseks; riikliku järelevalve korralduse käesolevas seaduses sätestatud nõuete täitmise üle; vastutuse käesolevas seaduses sätestatud nõuete täitmata jätmise eest. [30]

Määrus nr 75 "Õhukvaliteedi piir- ja sihtväärtused, õhukvaliteedi muud piirnormid ning õhukvaliteedi hindamiskiirid" (RT I, 29.12.2016, 44). Määrus kehtestatakse atmosfääriõhu kaitse seaduse § 47 lõigete 1 ja 2 ning § 48 lõike 1 alusel. Määrusega sätestatakse: õhukvaliteedi piirväärtused; õhukvaliteedi piirväärtuse lubatud ületamise määr; õhukvaliteedi sihtväärtused; õhukvaliteedi piir- ja sihtväärtuse ületamise lubatud kordade arv kalendriaastas; õhukvaliteedi kriitiline tase; õhukvaliteedi häiretase; õhukvaliteedi teavitamistase ja kaugem eesmärk; õhukvaliteedi hindamiskiirid; peenete osakeste (PM_{2,5}) keskmise kokkupuute näitaja vähendamise eesmärk baasaasta suhtes ja selle saavutamise tähtaeg ja kohustuslikult saavutatav õhukvaliteedi tase. [31]

Tabel 1. 4 Riigisisese õhukvaliteedi piir- ja sihtväärtused [32]

Saasteaine	CAS-nr	Valem	Õhukvaliteedi piirväärtus/sihtväärtus µg/m ³	
			Ühe tunni keskmine	24 tunni keskmine
Fenool (hüdrosübenseen)	108-95-2	C ₆ H ₅ OH	30	10

Selles määruses reguleeritakse õhukvaliteedi piir- ja sihtväärtuse ületamise lubatud kordade arv kalendriaastas, mis on fenooli näites selgelt nähtavad.

2. FENOOLIDE SISALDUSE ÕHUS MÄÄRAMISE MEETODID

Välisõhu kahjulike ainete sisalduse kontroll on lahutamatu osa õhukvaliteedi hindamise ja parendamise tagamiseks kavandatud meetmetest ja seirest. Fenooli määramiseks õhus kasutatakse järgmisi meetodeid:

- fenooli määramine välisõhus. Proovide võtmine barboteerijasse (paraniitroaniliini meetod).
- välisõhu ning elamute ja avalike hoonete siseõhus fenooli määramise meetod kõrgefektiivse vedelikkromatograafia abil.

2. 1 Fenooli määramine välisõhus. Proovide võtmine barboteerijasse (paranitroaniliini meetod)

Meetod põhineb fenooli sidumisel õhust naatriumkarbonaadi lahusega ja asovärvaine, mis moodustub fenooli ja diasoteeritud paraniitroaniliini koostoimel spektrofotomeetrilisel määramisel. Antud metodika on ette nähtud mõõtmiste teostamiseks välisõhusaaste seire korral.

Fenooli massikontsentratsiooni mõõtmispiirkond on 0,004 kuni 0,2 mg/m³ õhuproovide mahu juures 60 dm³.

Meetodi viga ei tohiks ületada 25% kogu mõõdetud kontsentratsioonide vahemikus.

Fenooli määramist ei mõjuta: formaldehüüd, alkoholid, atsetoon, stüreen, aromaatsed süsivesinikud, tsükloheksanoon, vesiniksulfiid, aniliin.

Reaktiivid: absorptsioonlahus, vesinikkloriidhape, naatriumnitrit, naatriumhüdrosiid, diasoteeritud paraniitroaniliin, fenool, destilleeritud vesi.

Seadmed: spektrofotomeeter, analüütilised kaalud, ajamõõtur, baromeeter, termomeeter, elektriaspiraator, mõõtekolvid, gradueeritud pipetid ja katseklaasid, büretid, Richteri absorbeerivad seadmed. [33]

Fotomeetria on optika haru, mis tegeleb nähtavat kiirgust iseloomustavate suuruste (valgustugevuse, valgusvoo, heleduse) mõõtmisega. [34] Fotomeetriliste analüüsimeetodite aluseks on elektromagnetkiirguse ehk valguse seos ainega. [35] Fotomeetriline meetod sisaldab visuaalset fotomeetriat (kolorimeetriat), fotokolorimeetriat ja spektrofotomeetriat. [36]

Spektrofotomeetria kui üks fotomeetria meetodeid, mille korral analüüsitava aine kontsentratsiooni määratakse valguse absorptsiooni või peegeldumist kasutades. Ultraviolet-nähtav (UV-Vis) spektrofotomeetria on üks peamistest kvantitatiivsetest analüüsimeetoditest, mis põhineb uuritavale lahusele omases absorptsioonis või peegeldumises UV-lähedases (180-390 nm) või nähtavas (390-780 nm) spektrialas. Nendes elektromagnetspektri piirkondades toimub molekulides elektroneergastus ning absorptsioon tekib elektronide ergastusel põhiolekust ergastatud olekusse. [37]

Nähtavas spektrialas toimuva absorptsiooni puhul on analüüsitav lahus üldjuhul mingit värvi ning eri värvi lahused neelavad valgust kindlatel lainepikkustel. [37]

Lahuse värvi intensiivsus sõltub otseselt värvitud aine kontsentratsioonist ja lahuse kihi paksusest. Seda sõltuvust väljendatakse fotomeetria põhiseadusest - Lambert-Beer'i seadus. Valguse absorptsioon (A) lahuses sõltub analüüdi kontsentratsioonist (c), valguse tee pikkusest lahuses (b) ja absorbeeriva aine iseloomust (ϵ_λ): [35]

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot b$$

, kus

I - valguse intensiivsus pärast proovi läbimist;

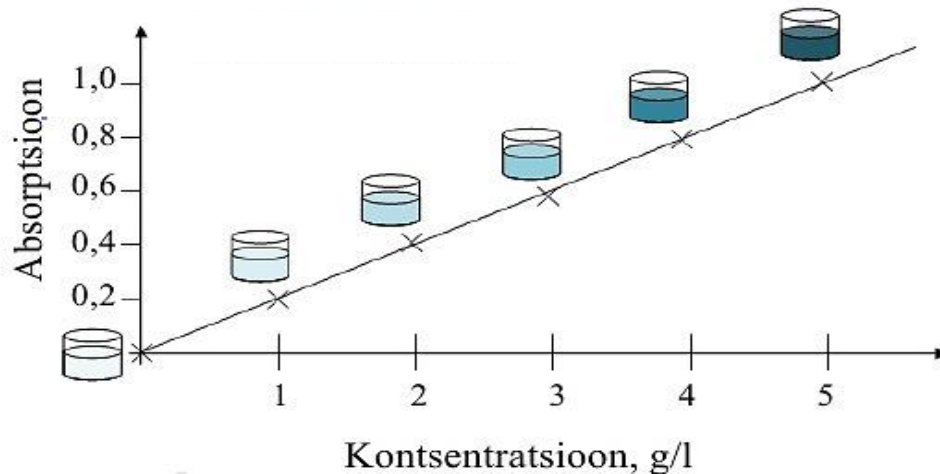
I_0 - valguse intensiivsus enne proovi läbimist.

Teades uuritavale ainele omast neelduvuse lainepikkust saab spektrofotomeetrilist meetodit kasutada kvantitatiivseks analüüsiks mõõtes valguse neeldumist kitsastes lainepikkuse vahemikes, mis saadakse valgusallika pidevspektrist monokromaatori abil. [37]

UV-Vis spektrofotomeeter on konstrueeritud valguse neelduvuse määramiseks ultravioletse ja nähtava valguse lainepikkuste vahemikus. Sageli registreeritakse spektrofotomeetrias neelduvuse sõltuvus lainepikkusest-spekter. [36]

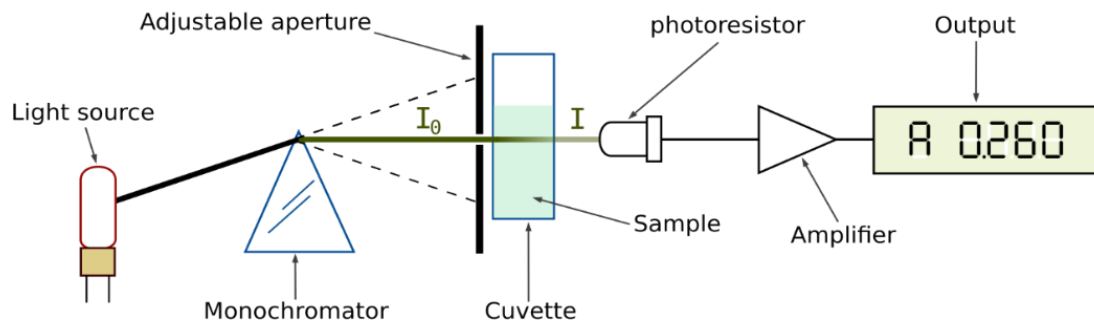
Instrument põhineb valguse intensiivsuse mõõtmisel pärast proovi läbimist (I) ja enne proovi läbimist (I_0). Vastavat suhet nimetatakse läbilaskvuseks (T), mida väljendatakse ka protsentides (%T): [37]

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$$



Joonis 2. 1 Kalibreerimisgraafik T – valguse läbilaskvus (transmissioon) [35]

UV-Vis spektrofotomeetri kindlateks osadeks on valgusallikas, lainepikkust selekteeriv seade(monokromaator), proovi sektsioon ja detektor.



Joonis 2. 2 Ühe kiire spektrofotomeetri skeem. Olulisemad koostisosad on valgusallikas, monokromaator, reguleeritav ava, küvett selles oleva prooviga, fototakisti, kordisti ja registreeriseade väljundis. [38]

Spektrofotomeetri puhul peab valgusallikas kiirgama valgust, mille spekter vastab määratava aine neeldumisspektrile. Ühes instrumendis saab kasutada mitut valgusallikat nii, et seade valib automaatselt, millist lampi kasutada vastaval lainepikkusel:

- nähtavas spektripiirkonnas kasutatakse volframtraadist hõõgniidiga halogeenlampi (390-780 nm);
- UV spektripiirkonnas kasutatakse deuteerium kaarlahenduslampi (< 350 nm);
- alternatiivina võib kasutada ka terves piirkonnas (190-1100 nm) ksenoonlampi. [36]

Proovi lahuse anumadena on tavaliselt kasutusel 1 cm sisemise küljepikkusega risttahukakujulised, harvemini ka silindrikujulised küvetid. Küvettide puhul on oluline, et

need laseksid läbi selle lainepikkusega valgust, mida mõõdetakse. Ultravioletse valguse puhul kasutatakse kvartsist, nähtava valguse korral, aga enamasti klaasist või plastikust küvette. [37]

Segavad faktorid, mis võivad mõjutada analüüsi tulemusi, on tingitud analüüdi keemilistest omadustest või kasutatavatest seadmetest. Oluline on õige küveti valik vastavalt sellele, millist spektri piirkonda peab proovianum läbi laskma. Tuleb valida vastavaks analüüsiks sobiv solvent, temperatuur, pH ning jälgida võimalike segajate olemasolu proovis. Kasutades kalibratsioonigraafiku meetodit on oluline, et standardlahused oleks tehtud sama solvendiga, mis proovidki ning vastavad füüsikalised ja keemilised tingimused katse sooritamisel ei oleks varieeruvad. [37]

2. 2 Välisõhu ning elamute ja avalike hoonete siseõhus fenooli määramise meetod kõrgefektiivse vedelikkromatograafia abil

Kõrgefektiivse vedelikkromatograafia meetod fenooli kontsentratsiooni määramiseks õhus töötati välja, et tagada fenooli analüütiline kontroll välisõhus ning elamute ja avalike hoonete siseõhus ning hinnata selle sisalduse taseme vastavust vastavate normidega.

Fenooli kontsentratsiooni vahemik õhus on 0,0015 - 0,02 mg/m³. Fenooli avastamise alumine piir õhus on 0,0005 mg m³.

Metoodika tagab mõõtmised suhtelise veaga, ± 15,2% usaldusväärse tõe osusega 0,95.

Fenooli sisalduse õhus mõõtmine viiakse läbi kõrgefektiivse vedelikkromatograafia meetodiga fluorestseeruva tuvastamisega. Fenooli eraldamine ja kontsentreerimine õhust viiakse läbi aluselise lahuse absorbeerumisega, millele järgneb hapestatud proovi kaalutise (alivoodi) HPLC analüüs. Fenooli avastamise alumine piir analüüsitava proovi mahus on 0,00015 µg. Määramist ei sega teised aromaatsed ega fenoolilaadsed ühendid.

Reaktiivid: atsetonitriil UV210 HPLC jaoks, standardne fenoolahuse proov, äädikhape, naatriumkarbonaat, universaale indikaatorpaber pH 0-12, destilleeritud vesi.

Seadmed: vedelikkromatograaf HP-1050 fluorimeetrise detektoriga 1046A (vedelikkromatograafia fluorimeetrilise või muu detektoriga, mis annab väiksema fenooli avastamise piirmäära süstitud proovi koguses 0,00015 µg), autosampler või käsitsi

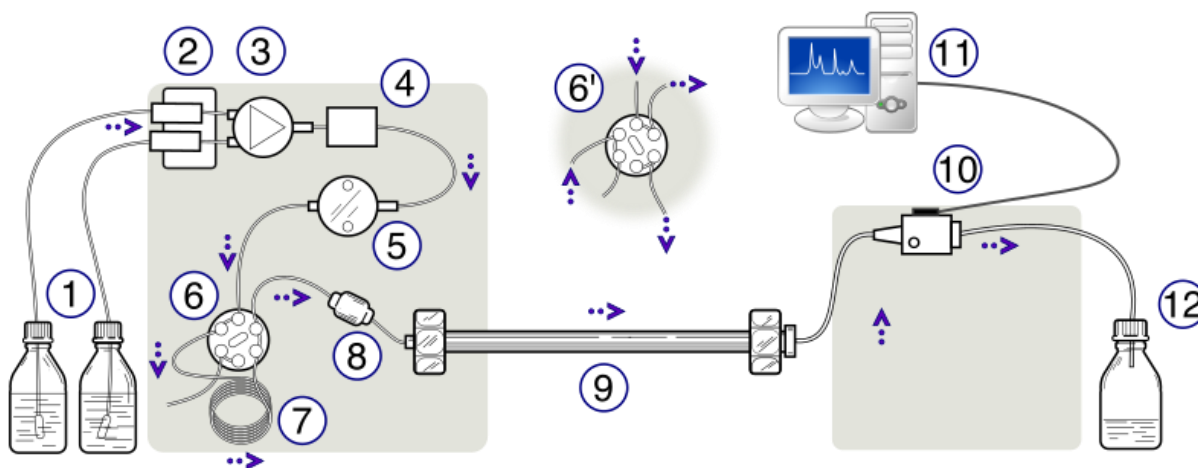
valmistatud proovi dosaator, automaatne õhu proovide võtmine, elektrooniline termomeeter, baromeeter-aneroid, analüütilised kaalud, mõõtekolvid, pipeteid.

Lisaseadmed: analüütiline kolonn, mis on täidetud modifitseeritud silikageeliga, mikrosüstlaga proovide sisestamist vedelikkromatograafis, Richteri absorptsiooniseadmed, koonilised gradueeritud katseklaasid, keeduklaasid, lehter. [39]

Kõrgefektiivne vedelikkromatograafia (kõrgsurvevedelikkromatograafia) on kolonnkromatograafia meetod, milles liikuv faas on vedelik, mis liigub läbi liikumatu faasiga (sorbendiga) täidetud kromatograafilise kolonni. Suure jõudlusega vedelikkromatograafia kolonne iseloomustab suur hüdrauliline takistus sisendis.

Kõrgefektiivne vedelikkromatograafia (HPLC - *high-performance liquid chromatography*) on analüütilises keemias populaarne eraldustehnika. Seda kasutatakse peamiselt komponentide eraldamiseks, iga segus oleva komponendi identifitseerimiseks ja kvantifitseerimiseks. [40] HPLC on eelistatav meetod keeruliste segude testimiseks, mis sisaldavad mittelenduvaid ja poolenduvaid orgaanilisi ühendeid, nagu polümeeri lisandeid, aktiivseid farmatseutilisi koostisosi (API) ja lisandeid. HPLC kasutab vedelat liikuvat faasi, mis voolab läbi kolonni, mis on täidetud kindla liiaga kaetud tugiosakestega, mis eraldavad proovis olevad keemilised ühendid. [41]

HPLC instrumendi skeem sisaldab tavaliselt automatproovi, pumbasid ja detektorit.



Joonis 2. 3 HPLC aparatuuri skemaatiline ehitus, kus 1 – pudelid eluentidega, 2 – eluentide degasaator, 3 – gradientkraan, 4 – eluentide sisestamise nõu, 5 – kõrgsurvepump, 6 – kraani sisestamise asend, 6' – kraani laadimisasend, 7 – silmus, 8 – eelkolonn, 9 – kromatograafiline kolonn, 10 – detector: UV-VIS fotomeetrid (fikseeritav, varieeritav, skaneeritav lainepikkus), fluorestsents, elektrokeemiline, refrakomeetriline, juhtivus, mass-spektromeetriline, 11 – arvuti, 12 – jääkide või fraktsiooni koguja. [42]

Proovivõtja sisestab proovisegu liikuvasse faasi (lahustite nagu vesi, atsetonitril ja / või metanool survestatud segu), mis viib selle kolonni. Pumbad annavad kolonni kaudu soovitud liikuva faasi voolu ja koostise. [40] See tugineb pumpadele, et viia survestatud vedel lahusti, mis sisaldab proovi segu, läbi kolonni, mis on täidetud tahke adsorbeeriva materjaliga. Proovi kõik komponendid mõjutavad adsorbeeriva materjaliga mõnevõrra erinevalt, tekitades eri komponentide jaoks erinevad voolukiirused ja viies komponentide eraldamiseni, kui need kolonni välja voolavad. [43]

2. 3 Meetodite võrdlemine

Õhus fenooli määramise meetodi valimisel on vaja arvesse võtta mitmeid tegureid, nagu mõõtmispiirkond, mõõtmisviga ja laboratooriumi võime tagada vajalikud seadmed.

Kõrgefektiivne vedelikkromatograafia meetod võimaldab saavutada täpset analüüsi ja tundlikkust, et määrata aine kogus väikeses vahemikus (0,0015-0,02 mg/m³) väikseima veaga ($\pm 15,2\%$). Vaatamata eelistele on sellel tehnikal mitmeid puudusi, see on aeganõudev ja pikk, seadmed on keerulised ja mitmeosalised, mis nõuavad kõrgelt kvalifitseeritud personali.

Spektrofotomeetiline analüüs on taskukohasem ja lihtne teostada, tagab läbi viidud mõõtmiste suure täpsuse, kuid väiksemas vahemikus (0,004 kuni 0,2 mg/m³) ja suurema veaga (ei tohiks ületada 25%) kui kõrgefektiivne vedelikkromatograafia meetod.

Kuna fenooli sisaldus on konkreetsete riikide ja konkreetse territooriumi iseloomulik spetsiifiline õhukomponent, siis selle avastamise jaoks kasutatakse kõige sagedamini spektrofotomeetrilise analüüsi meetodikat, mis võimaldab nii ühe- kui ka mitmepäevaseid analüüse ja mõõtmisi õhusaaste jälgimise.

Välisõhu saastatuse valideerimiseks valiti fenooli määramise meetod koos proovide võtmisega barboteerijasse (para-nitroaniliini meetod). Praeguseks ei ole erilist varustust, mida saab paigaldada statsionaarsetele õhukvaliteedi mõõtmisjaamadele, et määrata fenooli taset õhus. Kuna vedelikkromatograaf on väga kallis seade, siis fenooli määramiseks, näiteks EKUKis, kasutatakse spektrofotomeetrilise analüüsi meetodit, mis tagab täpseid ja usaldusväärseid andmeid.

3. METOODIKA VALIDEERIMINE

3. 1 Valideerimise mõiste

Metoodika valideerimine (procedure validation) on protsess, mille eesmärk on välja selgitada, kas metoodika vastab eesmärgile (fitness for purpose), st kas ta kõlbab analüüsiks, milleks teda soovitakse kasutada. Valideerimise käigus reeglina määratakse metoodika karakteristikud ja piirangud ning selgitatakse välja, millised mõjurid võivad neid muuta ja mil määral. [44]

Tänapäeval on kasutusel mitmed valideerimise definitsioonid, mis on välja toodud tabelis 3. 1.

Tabel 3. 1 "Valideerimise" mõiste ISO 9000, ISO/IEC 17025 ja VIM järgi [45]

Definitsioon	Viide
Objektiivsete tõendite esitamisel kinnitus, et konkreetse kasutuse või rakenduse nõuded on täidetud.	ISO 9000
Kontrollimine ja objektiivsete tõendite esitamine kinnitusele, et konkreetse taotluse erinõuded on täidetud.	ISO/IEC 17025
Kontrollimine, kui määratletud nõuded on kavandatud kasutuseks piisavad.	VIM

Valideerimise käigus määratakse enamasti mõned (vahel ka kõik) alajaotuses käsitletud metoodika parameetrid. Samas ei ole valideerimise põhiliseks eesmärgiks mitte nende parameetrite määramine vaid ikkagi metoodika eesmärgile vastavuse määramine. Seetõttu ei pruugi valideerimine piirduda nende parameetrite määramisega vaid vajalik võib olla ka mitmesuguste muude eksperimentide läbiviimine. [44]

Vastavalt standardile ISO 17025 (ISO/IEC 17025: 2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, ISO Geneva) „Labor peab valideerima mittestandardseid meetodid, laborite väljatöötatud meetodid, standardmeetodid, mida kasutatakse kavandatust laiematel eesmärkidel, samuti keerukad ja modifitseeritud standardmeetodid, et kinnitada, et need meetodid sobivad kavandatud kasutuseks“; „Labor peab registreerima saadud tulemused, meetodite valideerimiseks kasutatud metoodika ja deklareerib, kas meetod sobib kavandatud kasutuseks.“ [45]

Käesoleva dokumendi kohaselt eristatakse järgmiseid valideerimismeetodeid:

- kalibreerimine lähtestandardite või näitlike ainete abil;

- võrdlus teiste meetodite abil saadud tulemustega;
- laboritevahelised võrdlused;
- tulemust mõjutavate tegurite süstemaatiline hindamine;
- tulemuste ebakindluse hindamine põhineb teaduslikul arusaamal meetodi teoreetilistest põhimõtetest ja praktilisest kogemusest.

Seega saab eristada käesolevas etapis kahte peamist lähenemisviisi: laborisisene ja laboritevaheline. [45]

3. 2 Valideerimise parameetrid

Valideeritavad parameetrid on selektiivsus, spetsiifilisus, avastamispiir, määramispiir, lineaarne ala, tundlikkus, täpsus, tõesus, robustsus ja meetodi saagis. Valideerimine on peaaegu alati selektiivne, st ei määrata kõiki võimalikke parameetreid. Valideerimise põhiline eesmärk ei ole mitte nende parameetrite määramine vaid kinnituse saamine, et meetod toimib nii, nagu ta on ette nähtud toimima. [44]

- 1) **Selektiivsus** –on meetodika või meetodi võime mõõta vaid analüüdi sisaldust ning mitte olla mõjutatud teiste ainete sisaldumisest proovis. Proovis sisalduvaid aineid, mis antud meetodi jaoks käituvad kui analüüt ning annavad panuse analüütilisse signaali nimetatakse segavateks aineteks ehk interferentideks. [46]
- 2) **Spetsiifilisus** on 100% selektiivsus. Vähesed meetodid (kui üldse) on spetsiifilised. Samas võivad meetodikad oma rakendusalas olla spetsiifilised. Selektiivsus on ilmselt tähtsaim meetodikat iseloomustav karakteristik. Selektiivsust on samas raske hinnata: põhimõtteliselt on võimalik lõputu hulk potentsiaalseid segavaid faktoreid. [46]
- 3) **Avastamispiir** (detekteerimispiir – *LoD - limit of detection*) on vähim analüüdi sisaldus proovis, mida antud meetodikaga on veel võimalik usaldusväärselt detekteerida ja identifitseerida. [47]
- 4) **Määramispiir** (kvantiseerimispiir – *LoQ - limit of quantitation*) on madalaim analüüdi sisaldus proovis, mida antud meetodika võimaldab usaldusväärselt kvantitatiivselt määrata. [48]
- 5) **Lineaarne ala:** meetodika lineaarne ala on kalibreerimisgraafiku ala, milles analüütilise signaali sõltuvus analüüdi kontsentratsioonist on lineaarne. Tööala on kalibreerimisgraafiku ala, alates kõige madalama kontsentratsiooniga

standardlahusest ning lõpetades kõige kõrgema kontsentratsiooniga standardlahusega. Eelistatult peaks tööala olema lineaarses alas, kuid see pole alati võimalik (kasvõi juba seepärast, et mõnedel meetoditel polegi lineaarset ala). [46]

- 6) **Tundlikkus** on parameeter, mis iseloomustab analüütilise signaali muutuse ulatuslikkust määratava analüüdi sisalduse muutusest tulenevalt. Tundlikkuse kvantitatiivseks iseloomustajaks on kalibreerimisgraafiku tõus. Ei ole korrektne kasutada tundlikkuse mõistet avastamispiiri tähenduses. Samas on hea tundlikkus eelduseks madalale avastamis- ja määramispiirile. Tundlikkus on meetodika omadus. [46]
- 7) **Täpsus**. Terminit täpsus kasutatakse kahes tähenduses: täpsus (accuracy) tõesuse mõistes; täpsus kordustäpsuse (precision) mõistes: korduvmõõtmiste tulemuste omavahelist kokkulangevust iseloomustav suurus. [46]
- 8) **Metoodika tõesus** (õigsus) on meetodika omadus anda tulemusi, mis on lähedased **tõelisele väärtusele**. Õigsuse kvantitatiivseks iseloomustajaks on **viga**. Viga koosneb **süsteematisest** ja **juhuslikust** komponendist. [46]
- 9) **Robustsus ehk kapriissus**. Kapriissus (inglisekeelne termin on *robustness*, mis tähistab mittekapriissust) iseloomustab meetodika abil saadavate tulemuste tundlikkust meetodika parameetrite väikeste muutuste suhtes. Näide: kahes vedelik-kromatograafilises meetodikas on antud ette, et eluendi koostises kasutatava puhverlahuse pH peab olema 4.5. Üks meetodika toimib rahuldavalt pH vahemikus 4.25-4.7, teise jaoks aja on nõutav, et pH oleks 4.45 ... 4.60. Sellisel juhul on teine meetodika kapriissem kui esimene. [46]
- 10) **Metoodika saagis** iseloomustab meetodika võimet määrata kogu proovis sisalduv analüüt. Saagist väljendatakse enamasti protsentides. Saagise väärtused alla 100% on tingitud sellest, et osa analüüti jääb mingil põhjusel määramata. Saagis on väga lähedaselt seotud tõesusega: kui saagisega korrigeerimist ei kasutata, siis on saagis üks tõesuse väljendamise võimalusi. [46]

Parameetrid millised on vaja valideerida spektrofotomeetrilise analüüsi näidisel:

Vajalik:

- selektiivsus
- tõesus
- täpsus
- lineaarsus

- kapriissus

Vähem vajalik:

- Avastamispäir/määramispäir
- Saagis [46]

3. 3 Valideerimise vahendid

- 1) **Puhtad reagentid ja maatriksid.** Need on reagentid ja maatriksid, kus analüüdi sisaldus on tühine. Puhtaid reagente ja maatrikseid saab kasutada selleks, et selgitada välja, milline osa analüütilisest signaalist pärineb analüüdilt ja milline osa pärineb muudest allikatest. [44]
- 2) **Eelmiste analüüside proovid.** Eelmiste analüüside proove (kui nad on stabiilsed) saab kasutada laborisisese pikaajalise korratavuse määramisel ja kontrollkaartide koostamisel. [44]
- 3) **Rikastatud proovid.** Proovi analüüdiga rikastamiseks nimetatakse proovis analüüdi sisalduse tõstmist analüüdi lisamise teel. Näiteks analüüsitavale joogiveele võib lisada kindla koguse kindla kontsentratsiooniga Pb^{2+} iooni sisaldavat lahust. Kui seda vett analüüsida enne rikastamist ja peale rikastamist, siis on võimalik määrata meetodika saagist ja seega ka tõesust. Saagise arvutamine spaigitud proovidega tehtud analüüsi andmetest kulgeb vastavalt võrrandile:

$$R = \frac{C_{pärast} - C_{enne}}{m_{lisatud}} \cdot V_{lisatud}$$

$C_{pärast}$ [mg/l] on analüüdi sisaldus proovis pärast rikastamist

C_{enne} [mg/l] on analüüdi sisaldus proovis enne rikastamist

$m_{lisatud}$ [mg] on analüüdi mass, mis lisati rikastamisel

$V_{lisatud}$ [l] on proovi ruumala, millele rikastamisel lisati analüüti. [44]

Rikastatud proovide kasutamine saagise määramiseks on ilmselt lihtsaim ja ligipääsetavaim viis saagise määramiseks. Selle lähenemisviisi põhiline oht on selles, et rikastamise teel proovile lisatud analüüt ei satu sageli proovi sisse päris samal kujul, kui seal „loomuliku moel“ sees olev analüüt. [44]

- 4) **Proovid, millesse analüüt on „loomulikult teel“ sisestatud.** „Loomulikult teel“ sisestamine on sarnane rikastamisega, selles mõttes, et mõlemal juhul saadakse

proovid, milles analüüdi sisaldus on kõrgendatud. Erinevalt rikastamisest on selle meetoodika abil võimalik saada proove, milles analüüt on jaotunud selliselt, nagu ta loomulikes proovides on. See on loomulikul teel sisestamise suur eelis rikastamise ees. [44]

- 5) **Proovid, milledele on lisatud potentsiaalseid segavaid aineid.** Potentsiaalsete interferentide proovidele lisamise põhiliseks rakenduseks on meetoodika selektiivsuse uurimine. Lisamine võib olla tehtud rikastamisena või loomulikul teel sisestamisena. Peaaegu kunagi pole võimalik lisada kõiki mõeldavaid interferente, kuna see oleks liiga töömahukas. Seetõttu tuleb välja valida need, mida uuritavates objektides eeldatavasti sees on. [44]
- 6) **Sõltumatu meetodiga analüüsitud proovid.** Sõltumatu meetodiga analüüsitud proove saab kasutada uuritava meetodi saagise määramiseks. Seda lähenemist on eriti soodne kasutada, kui on teada, et sõltumatu meetod annab ühe-lähedase saagise. [44]
- 7) **Sertifitseeritud referentsmaterjalid.** Meetoodikate valideerimine on üks sertifitseeritud referentsmaterjalide põhilisi kasutusalasid. Sertifitseeritud referentsmaterjali ülesanne on anda lõplik kindlus, et meetoodika toimib eesmärgile vastavalt. Referentsmaterjale käsitletakse põhjalikumalt vastavas alajaotuses. [44]
- 8) **Laboritevahelised võrdlusmõõtmised.** Laboritevahelised võrdlusmõõtmised on valideerimise vahendina mõnes mõttes sarnased ülaltoodutele. Ka siin on tegemist proovidega, mida valideeritava meetoodikaga analüüsitakse ja saadud tulemust võrreldakse teatava referentsväärustega. Laboritevahelisi võrdlusmõõtmisi on erineva tasemega. Usaldusväärsemad on sellised, kus referentsväärtus on osalejatest sõltumatu ning määratakse kõrgetasemeliste meetoditega ekspertlaborite grupi poolt. Laboritevahelisi võrdlusmõõtmisi käsitletakse põhjalikumalt neile pühendatud alajaotuses. [44]
- 9) **Kontrollkaardid.** Oluliseks abiks valideerimisel on ka kontrollkaardid, mida vaadeldakse allpool. [44]

3. 4 Valideerimise etapid

Valideerimisprotsessi saab esitada järgmiste etappidena.

1. etapp "Katse planeerimine ja läbiviimine".

Korduvate sõltumatute mõõtmistulemuste rühmade saamine rangelt määratletud korratavuse tingimustes. On vajalik, et tegurid muutuksid rühmadest rangelt määratletud

järjekorras. Sõltuvalt muutuvate tegurite arvust eksperimendis eristatakse ühe-, kahe-, kolme- ja n-teguriga katseid. [45]

2. etapp "Tulemuste kontrollimine võõrväärtustele".

Enne täpsusnäitajate arvutamist tehakse mõõtmistulemuste rühmade statistiline analüüs nende ühilduvuse ja võõrväärtuste olemasolu osas. Hajuvuse või võõrväärtuste analüüsi etapid:

- hajuvuse või võõrväärtuste tuvastamine;
- tehnilise vea võimalikkuse uurimine;
- hajuvuse ja võõrväärtuste arvestamine ja (või) kõrvaldamine. [45]

3. etapp "Standardhälvete hinnangute arvutamine".

Standardhälbed tuleks arvutada korrastatud väärtuste põhjal. Sellisel juhul arvutatakse vastavalt aktsepteeritud statistilisele mudelile kolm dispersiooni ja järelikut, standardhälbed. Need on laborisese korratavuse standardhälve, rühmadevaheline standardhälve ja laborisese korratavuse standardhälve. [45]

4. etapp "Mõõtetulemuste täpsuse ja stabiilsuse kontroll".

Sisaldab samme:

- mõõtetulemuste kontrollkaartide koostamine;
- korratavuse ja reprodutseeritavuse standardhälvete hinnangute arvutused ja nende võrdlus kriteeriumiga X^2 ;
- näitajate õigsuse arvutamine;
- andmete analüüs. [45]

Katse- ja kalibreerimistulemuste kvaliteedi tagamine vastavalt standardile ISO 17025 on võimalik järgmiste meetmete abil:

- etalonide või etalonainete kasutamine;
- osalemine tasemekontrollikavades või laboritevahelistes võrdlusemõõtmistes;
- katsete korratavus, kasutades samu või erinevaid meetodeid;
- säilitatud proovide korduvtestimine või kalibreerimine;
- tulemuste korrelatsioon näidise erinevate omaduste jaoks. [45]

3. 5 Valideerimisprotsessi dokumenteerimine

Valideerimisprotsessi kõik etapid peavad olema dokumenteeritud ja kinnitatud. Valideerimistöid teostaval laboril peavad olema vajalikud ressursid ja labori personalil peab olema nende katsete tegemiseks vajalik kvalifikatsioon.

Enne valideerimistöodega alustamist on vaja koostada ja kinnitada valideerimiskava, mis sisaldab järgmisi punkte:

- katsemeetodi ja mõõtevahendite valik;
- katsemeetodi ja mõõtevahendite valiku põhjendus;
- katse teostamise järjestuse kirjeldus;
- laboriseadmete atesteerimine;
- süsteemi sobivuse testimine;
- analüütiliste karakteristikute määramine;
- testitulemuste vastuvõetavuse kontrollimine;
- valideerimisandmete vormindamise nõuded;
- valideeritud metoodika vormistamise nõuded.

Valideerimise üks olulisemaid samme on määrata selle täpsusmõõdikud konkreetses laboris, katsekeskuses või organisatsioonis kasutamiseks. [45]

4. SPEKTROFOTOMEETRILISE METOODIKA UUENDAMINE JA VALIDEERIMINE

Valideerimise eesmärk on määrata kindlaks õhufenoolide määramise tööpiirkonna ulatus spektrofotomeetrilise meetodiga ning hinnata selle tehnika peamisi näitajaid (lineaarsus, hälbed ja muud näitajad).

Meetod põhineb fenooli sidumisel õhust naatriumkarbonaadi lahusega ja asovärvaine, mis moodustub fenooli ja diasoteeritud paranitroaniliini koostoimel spektrofotomeetrilisel määramisel. Mõõtmised viiakse läbi spektrofotomeetri küvettides lainepikkusel 494 nm 10 mm.

4.1 Käesoleva meetoodika uuendamise vajadus

EKUK õhukvaliteedi juhtimise osakonna oluliseks ülesandeks on Eesti Õhukvaliteedi Juhtimissüsteemi arendamine ja ülalpidamine. Süsteemi on koondatud Eestist tehtavad välisõhu pidevmõõtmised (riiklik seire ja ettevõtete omaseire), õhusaaste modelleerimine, õhusaaste indeksi arvutamine ja muud õhu-andmed. [48] Nende ülesannete täitmiseks peab laboratoorium ajakohastama toimivaid meetoodikaid.

EKUKi laboris kasutatav meetoodika (LISA 2) põhineb välisõhu kaitse juhendil ПД 52.04.186-89, 1991, mis on vananenud, seetõttu tuleb seda uuendada ja täiendada vastavalt kaasaegsetele nõuetele.

4.2 Uuendatud meetoodika

Kirjanduste otsingu tulemusena leiti uuendatud "Atmosfääri saastumise kontrolljuhend", milles 2006. aastal kirjeldati ajakohastatud fenooli sisalduse spektrofotomeetrilist määramist õhus. Selle meetoodika põhjal uuendati EKUKi laboris siiani kasutatud meetodit. Algul oli uuendatud meetoodika lisana 3 paigutatud lõputöösse. Viimasel momendil EKUK-i juhtkond palus selle meetoodika mitte avalikustada. Seetõttu lisa 3 oli lõputööst eemaldatud.

Uuendati meetoodika sisu, mis oli tõlgitud eesti keelde. Lisati osad kalibreerimisgraafiku, sisekontrolli ja X-kaardi koostamiseks. Samuti lisati keskkonnavalasid- ja ohutusnõuded, valemid fenooli kontsentratsiooni originaal-, töölahuste- ja kontroll-lahuste arvutamiseks.

Lahuste kalibreerimiskarakteristikute määramise tabelisse lisati kolm fenooli kontsentratsiooni taset, mis laiendas mõõtmiste ulatust vahemikus 0,001 kuni 1 mg/m³ võrreldes eelmise 0,002 - 0,2 mg/m³ vahemikuga. See annab laboratooriumile võimaluse analüüsida neid proove, milles fenooli sisaldus võib ületada 0,2 mg/m³.

4.3 Metoodika valideerimine

Metoodika valideerimise õhus fenooli määramiseks koosneb järgmistest etappidest:

1) kalibreerimisgraafiku koostamine:

- hinda kalibreerimisgraafiku metoodika lineaarsust
- arvutage kalibreerimisgraafiku hälbed
- hinnata meetodi täpsust vastavalt arvutuste tulemustele

2) sisekontroll (x-kaardi koostamine);

3) andmete töötlemine ja arvutamine Excelis.

4) avastamispiiri ja määramispiiri arvutamine

Kalibreerimisgraafiku koostamiseks 100 cm³ mõõtekolbis valmistatakse teadaoleva fenooli kontsentratsiooniga (tabel 4. 1) lahuste seeria töölahusest fenooli kontsentratsiooniga 10 mg/l. Seejärel pipeteeritakse 5 cm³ igast lahusest katseklaasidesse mahuga 10 cm³ ja lisatakse 0,4 cm³ diasoteeritud paranitroaniliini. Lahuse reaktsiooniks ja värviks hoitakse katseklaase 20 minutit ja mõõdetakse optilist tihedust vee suhtes lainepikkusel 494 nm 10 mm küvettides.

Tabel 4. 1 Lahused kalibreerimiskarakteristikute määramiseks fenooli kontsentratsiooni määramisel.

Lahuse number	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Töölahuse maht (C ₀ = 10 µg/cm ³), cm ³	0,2	0,4	0,8	1,6	2,0	4,0	8,0	16,0	20,0
m _{fenool} , µg/5 cm ³	0,1	0,2	0,4	0,8	1,0	2,0	4,0	8,0	10,0

Iga kontsentratsiooni optilise tiheduse keskmine väärtus arvutatakse valemi järgi:

$$A_{\text{kesk.}} = (A_{s1} + A_{s2} + A_{s3} + A_{s4}) / 4,$$

kus, A_{s1}, A_{s2}, A_{s3}, A_{s4} – see on seeria 1, 2, 3 ja 4 fenoolilahuste optiline tihedus

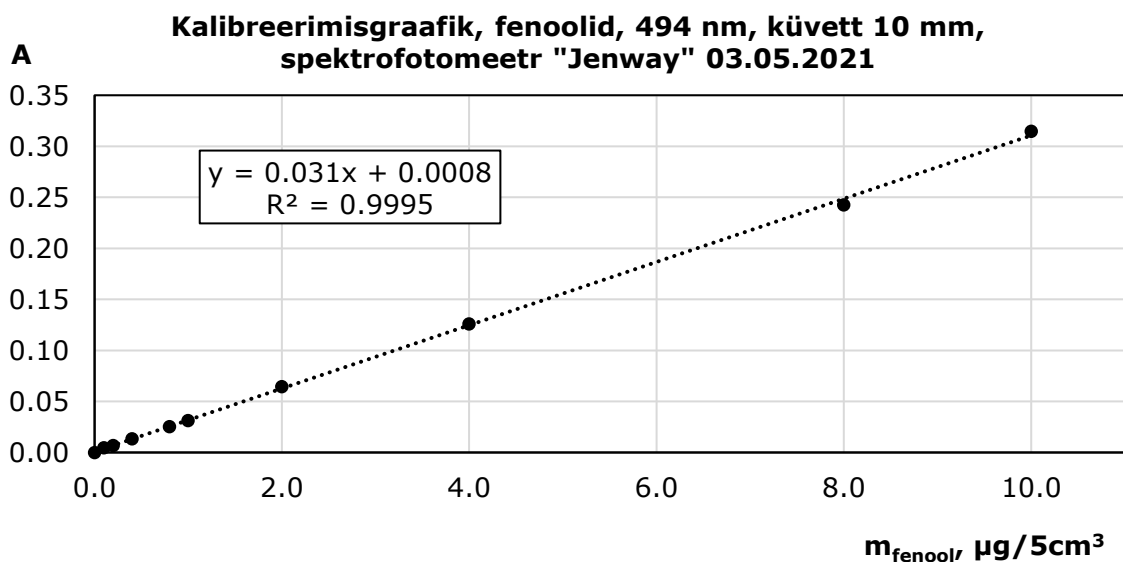
A_{kesk.} – see on keskmine optiline tihedus

Saadud tulemuste põhjal koostatakse vastav table.

Tabel 4. 2 Kalibreerimisgraafiku koostamine

$m_{\text{fenool}}, \mu\text{g}/5 \text{ cm}^3$	Optiline tihedus, A				$A_{\text{kesk.}}$
	Sari 1	Sari 2	Sari 3	Sari 4	
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.1	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004
0.2	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007
0.4	0.014	0.013	0.013	0.013	0.013
0.8	0.024	0.027	0.028	0.027	0.027
1.0	0.030	0.031	0.032	0.032	0.031
2.0	0.065	0.065	0.061	0.067	0.065
4.0	0.126	0.132	0.126	0.120	0.126
8.0	0.228	0.246	0.248	0.248	0.243
10.0	0.308	0.312	0.322	0.317	0.315

Tabeli 4. 2 põhjal koostatakse graafiku optilise tiheduse ($A_{\text{kesk.}}$) sõltuvust fenooli massist proovis ($m_{\text{fenool}}, \mu\text{g}/5 \text{ cm}^3$), trendijoone määratakse, valemi ja korrelatsioonikoefitsienti (R^2) kuvatakse. Graafik loetakse õigeks, kui kalibratsioonikõvera korrelatsioonikoefitsient on $> 0,99$.



Joonis 4. 1 **Kalibreerimisgraafik**

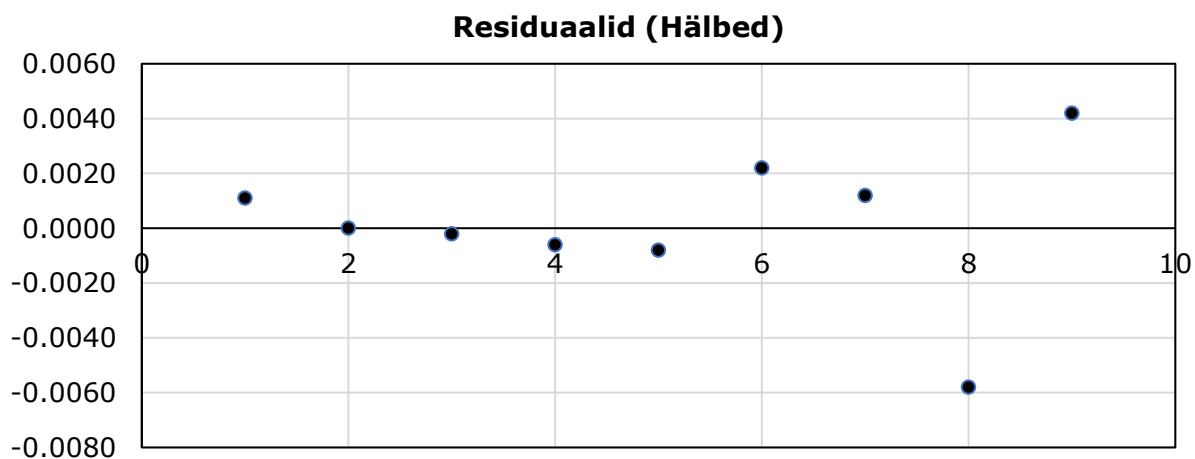
Koostatud kalibreerimisgraafiku üks kohustuslikke omadusi on selle lineaarsuse kontrollimine. Vastavalt ICH-le „analüüsimetoodika lineaarsus – see on võime (antud

vahemikus) saada tulemusi, mis on võrdelised analüüdi kontsentratsiooniga (kogusega) proovis." [49]

Meetodite lineaarsust kinnitatakse kõige sagedamini vastavalt ICH-le: visuaalselt, tundlikkuse Y sõltuvuse määratava aine kontsentratsioonist C graafikuna ja Y lineaarse regressiooni sõltuvuse C-st korrelatsiooniteguri R vastuvõetava tulemusega (jääkide graafik); esitatakse regressioonivõrrand või regressiooni statistilised omadused. [49]

Tabel 4. 3 Lineaarsuse kontrollimine

C	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0	2.0	4.0	8.0	10.0
Y (A)	0.005	0.007	0.013	0.025	0.031	0.065	0.126	0.243	0.315
Y₁(A₁)	0.004	0.007	0.013	0.026	0.032	0.063	0.125	0.249	0.311
Y-Y₁	0.0011	0.0000	-0.0002	-0.00060	-0.00080	0.00220	0.00120	-0.0058	0.0042



Joonis 4. 2 Residuaalid

Pärast kalibreerimisgraafiku loomist ja lineaarsuse paigaldamist **teostatakse sisekontrolli**. Selleks valmistatakse kolm kontrollahust fenooli sisaldusega 0,2 µg/5 cm³ ja kolm nullproovi. Küvetis 10 mm mõõdetakse lahuste optilise tihedust lainepikkusel 494 nm spekrofotomeetri abil. Koostatakse tabelit:

Tabel 4. 4 Sisekontrolli lahused

m_{fenool}, µg/5cm³	Sari 1	Sari 2	Sari 3	A_{kesk.}
0	0.000	0.000	0.000	0.000
0.2	0.007	0.007	0.007	0.007

y = 0.031x + 0.0008 valemi põhjal, mis oli saadetud kalibreerimisgraafiku koostamisel, arvutatakse saadud kontsentratsiooni:

$$C = \frac{0.007 - 0.0008}{0.031} = 0.2 \text{ µg/5 cm}^3$$

Proovid, mida kontrollida, fenoolisisaldusega 0,2 µg /5 cm³ ja sellest tuleneva sisekontrolli tulemus näitavad meetodika sobivust, uuritavate proovide analüüsi tulemuste terviklikkust ja õigsust tuntud kontsentratsiooniga ühest seeriast .

X-kaardi koostamiseks kasutatakse 2 sari 10 lahustest fenooli kontsentratsiooniga 0,2 µg/5 cm³. Saadud andmete põhjal tehakse vastavad arvutused ja koostatakse graafikut (tabeleid 4. 5 – 4. 7).

Tabel 4. 5 X-kaardi koostamine

m_{fenool}, µg/5cm³	Sari, A	y = 0.031x + 0.0008 x = (y-0.0008)/0.031
0.2	0.007	0.20
0.2	0.006	0.17
0.2	0.007	0.20
0.2	0.006	0.17
0.2	0.007	0.20
0.2	0.006	0.17
0.2	0.007	0.20
0.2	0.006	0.17
0.2	0.007	0.20
0.2	0.006	0.17
0.2	0.007	0.20
0.2	0.006	0.17
0.2	0.007	0.20
0.2	0.006	0.17
0.2	0.007	0.20
0.2	0.006	0.17
0.2	0.007	0.20

Tabel 4. 6 X-kaardi koostamine

C_{kesk} (X)	Avg MR	D2(2) *	LCL	UCL	LSL	USL
0.19	0.028	1.128	0.11	0.26	0.14	0.24

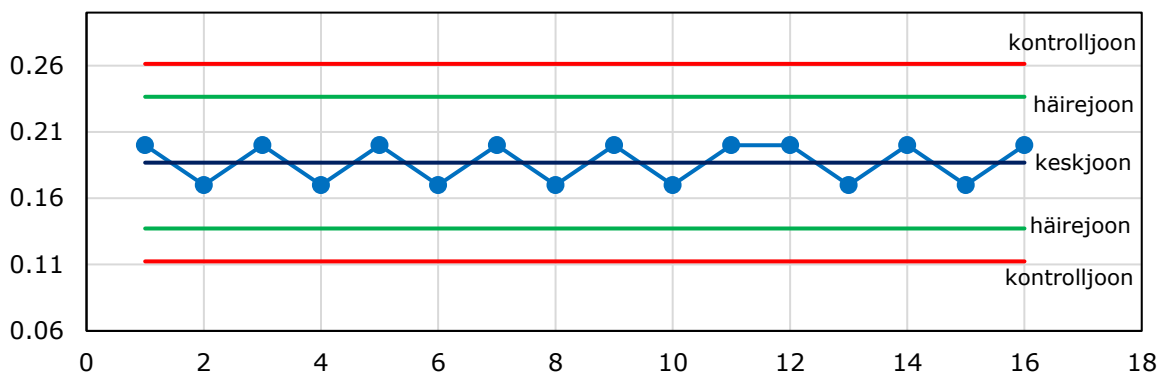
*Vaata Lisa 4

Tabel 4. 7 X-kaardi koostamine

Proovi number	C_{fenool}	Hajutamine	Keskjoon	LCL	UCL	LSL	USL
1	0.20		0.19	0.11	0.26	0.14	0.24
2	0.17	0.03	0.19	0.11	0.26	0.14	0.24
3	0.20	0.03	0.19	0.11	0.26	0.14	0.24
4	0.17	0.03	0.19	0.11	0.26	0.14	0.24
5	0.20	0.03	0.19	0.11	0.26	0.14	0.24
6	0.17	0.03	0.19	0.11	0.26	0.14	0.24
7	0.20	0.03	0.19	0.11	0.26	0.14	0.24
8	0.17	0.03	0.19	0.11	0.26	0.14	0.24
9	0.20	0.03	0.19	0.11	0.26	0.14	0.24
10	0.17	0.03	0.19	0.11	0.26	0.14	0.24
11	0.20	0.03	0.19	0.11	0.26	0.14	0.24
12	0.20	0	0.19	0.11	0.26	0.14	0.24
13	0.17	0.03	0.19	0.11	0.26	0.14	0.24
14	0.20	0.03	0.19	0.11	0.26	0.14	0.24
15	0.17	0.03	0.19	0.11	0.26	0.14	0.24
16	0.20	0.03	0.19	0.11	0.26	0.14	0.24

X-kaart (Shewharti kontrollkaart) on graafik, kus on toodud andmed aja järgi. Enamik kontrollkaarte sisaldavad keskjoont ning ülemist ja alumist kontrolljoont. Keskjoon on protsessi keskmine tulemus. See kaart näitab, millal protsess väljub kontrolli alt ja aitab kindlaks teha varieerumise põhjused. [50]

X- kontrollkaart



Joonis 4. 3. **X-kaart: kontrollproovide valideerimiskatsete saagiste keskväärtuse, häire- ja kontroll joontega.**

X-kaardi põhjal arvutatakse vigade osakaal:

$$(0,2-0,19)/0,2 = 0,05 * 100\% = 5\%,$$

kus $0,2 \mu\text{g}/5 \text{ cm}^3$ – fenooli kontrollikontsentratsioon

$0,19 \mu\text{g}/5 \text{ cm}^3$ – analüüsi käigus saadud fenooli kontsentratsiooni keskmine väärtus

Kõik roheliste piiride kontrollväärtused (kontrolljooned ja häirejooned) näitavad, et fenooli määratlus viiakse läbi määratud piirides ja tavapärase proovide tulemused saab teha katseprotokollile.

Viimane etapp on **avamispiiri ja määramispiiri arvutamine**. Selle jaoks kasutatakse järgmised valemit:

Avamispiir - **AP = $X_{\text{kesk.}} + 3S$**

Määramispiir - **MP = $X_{\text{kesk.}} + 10S$**

Lahuse kontsentratsioon (C , $\text{m}\mu/\text{cm}^3$) – **$(A-0,0008)/0,031$** (siin kasutatakse valemit **$y = 0,031x + 0,0008$** , mis oli saadatud kalibreerimisgraafiku koostamisel)

Lahuse keskmine kontsentratsioon ($X_{\text{kesk.}}$) - $\Sigma C_{1-10}/10$

Tabel 4. 8 Avamispiiride ja määramispiiride arvutamine

Nº	A	C, mµ/cm³
1	0.007	0.20
2	0.007	0.20
3	0.007	0.20
4	0.006	0.17
5	0.006	0.17
6	0.007	0.20
7	0.006	0.17
8	0.006	0.17
9	0.007	0.20
10	0.007	0.20

$X_{\text{kesk.}} = 0.19$

AP/ 5ml = 0.24 mµ

MP/ 5ml = 0.35 mµ

Metoodika valideerimise tulemused:

Korrelatsioonikoefitsient (R^2)	0,9995
Sisekontroll	0,2 mµ/ 5cm³
Lubatav viga	5%
Avamispiir	0.24 mµ/ 5cm³ 0,005 mg/m³
Määramispiir	0.35 mµ/ 5cm³ 0,007 mg/m³

JÄRELDUSED

Oli tehtud fenooli välisõhus spektrofotomeetrilise määramise meetodika uurimine, uuendamine ja valideerimine Eesti Keskkonnauuringute Keskuse laboratooriumi jaoks.

Selleks uuris lõputöö autor õhu fenoolisaastet käsitlevat kirjandust. Tehtud on laboripraktikas fenooli sisalduse määramiseks õhus kasutatud meetodite võrdlus.

Metoodika uuendamiseks valiti meetod fenooli määramiseks õhus (meetod paranitroanaliiniga), kuna seda meetodit kasutab EKUK-i labor ja see vajab ajakohastamist. Metoodika uuendamine on toimunud.

Uuritud on valideerimise põhiterminoloogiat ja selle rakendamise etappe.

Tehtud on õhus fenooli sisalduse spektrofotomeetrilise määramise meetodika valideerimine, viidud läbi vastavad arvutused ja koostatud graafikud.

Meetodi valideerimiseks on tehtud kalibreerimisgraafiku koostamiseks 4 testiseeriat 9 teadaoleva fenoolisisaldusega lahuse proovile. Kalibreerimisgraafiku lineaarsust on kontrollitud.

Määratud on trendijoon, arvutatud jäägid, korrelatsioonikordaja ning fenooli avastamis- ja määramispiirid õhus.

Tehtud on sisekontroll ja koostatud X-kaart. X-kaardi arvutused näitasid, et meetodi viga oli 5%, mis ei ületa EKUK-i laboris lubatud 8% normi.

Meetodi valideerimise käigus saadud andmed on usaldusväärsed ja neid saab kasutada laboripraktikas.

KOKKUVÕTE

Lõputöö eesmärk oli välisõhus fenooli taseme spektrofotomeetrilise määramise meetodika uuendamine ja valideerimine EKUKi laboratooriumis.

Tänaseks fenooli määramine välisõhus on spetsiifiline analüüs õhukvaliteedi kontrollimiseks konkreetsetele riikidele, mille territooriumil on põlevkivikeemia ettevõtted.

EKUKi laboris tänapäeval kasutatav välisõhus fenooli spektrofotomeetrilise määramise meetodika on vananenud, mis nõuab uuendust vastavalt kaasaegsetele nõuetele. Kuna labor peab jälgima kasutatud meetodite muudatusi ja ajakohastamist, kontrolliti kõigepealt, kas meetodikat, mida praegu EKUKi laboris kasutatakse on muudetud, ja leiti kaasaegsem variant.

Uuendati meetodika sisu, ja tõlgiti seda eesti keelde. Lisati osad kalibreerimisgraafiku, sisekontrolli ja X-kaardi koostamiseks. Samuti lisati keskkonnaalased- ja ohutusnõuded, valemid fenooli kontsentratsiooni originaal-, töölahuste- ja kontroll-lahuste arvutamiseks.

Lahuste kalibreerimiskarakteristikute määramise tabelisse lisati kolm fenooli kontsentratsiooni taset, mis laiendas mõõtmiste ulatust vahemikus 0,001 kuni 1 mg/m³. See annab laboratooriumile võimaluse analüüsida neid proove, milles fenooli sisaldus võib ületada 0,2 mg/m³.

Uuendatud meetodika oli valideeritud. Meetodika valideerimisel arvutused, kalibreerimisgraafikud, sisekontroll ja X-kaart näitasid, et ajakohastatud meetodika viga oli lubatud 5%. Seega saab meetodikat edasi kasutada EKUKi laboris õhuproovide analüüsimisel fenooli kontsentratsiooni määramisel.

Lõputöö autor jätab laboratooriumile õiguse muuta uuendatud meetodika ja arvutused oma äranägemisel.

SUMMARY

This Thesis aimed at the updating and validation of the assay procedure for spectrophotometric determination of phenol levels in the ambient air employed by the laboratory of the Estonian Environmental Research Centre (Eesti Keskkonnauuringute Keskus, EKUK).

At present, determination of phenol levels in the ambient air is a specific analytical procedure for air quality monitoring typically used in certain countries on whose territories oil shale-based chemical manufacturers are located.

The assay procedure currently in effect at the EKUK laboratory for spectrophotometric determination of phenol levels in the ambient air is an outdated method that requires updating in accordance with current requirements. As the laboratory is to monitor the amendments and updates for the procedures they use in their work, first of all, it was checked whether there were any changes to the assay procedure they currently use in the EKUK laboratory and a newer version was found.

Updated was the content of the assay procedure, which was translated into Estonian language as well. Chapters were added relative to plotting the calibration curve, to the in-house control and to creating an x-control chart, along with formulas for calculation. The solution table for determining the calibration curve was supplemented with three phenol concentration values, which resulted in widening the measurement range from 0.001 to 1mg/m³ compared to the formerly used range of 0.002 to 0.2 mg/m³. That has enabled the laboratory to carry out analyses for the samples with the phenol content exceeding 0.2 mg/m³.

The updated assay procedure was validated. In the course of validation, the calculation methods, calibration curves and x-control chart showed that the analytical error margin for the updated assay procedure was within the admissible level of 5%. Thus, the assay procedure can be employed by the EKUK laboratory for the analysis of air samples to determine phenol concentration. The author of the Thesis authorizes the laboratory to introduce amendments and calculations into the updated assay at their discretion.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Eesti Keskkonnauuringute Keskus <https://www.klab.ee/firma/> (29.05.2021).
2. Eesti keskkonnaindikaatorid – arendustöö ja tulemused. https://www.keskkonnaagentuur.ee/sites/default/files/keskkonnaagentuur._eesti_keskko_nnaindikaatorid_-_arendustoo_ja_tulemused._aruanne_2014.pdf (29.05.2021).
3. Eesti õhusaasteainete heitkogused aastatel 1990-2018 Tallinn 2020.
4. Keskkonnaseisund
https://pub.stat.ee/px-web.2001/database/Keskkond/04Keskkonnaseisund/10Ehuseire/KK_45.htm
(29.05.2021).
5. Orgaaniline keemia
http://dspace.ut.ee/bitstream/handle/10062/16255/Orgaaniline_keemia.pdf
(29.05.2021).
6. Fenoolid - nomenklatuur, tootmine, keemilised omadused <https://et.clinica-casafranca.com/fenol-temperatura-kipenija.html> (29.05.2021).
7. Fenoolid - nomenklatuur, tootmine, keemilised omadused <https://et.clinica-casafranca.com/fenol-cto-jeto-takoe.html> (29.05.2021).
8. Fenool, selle füüsikalised, keemilised omadused ja kasutamine <https://et.hortiplantcare.com/fenol-jeto-cto> (29.05.2021).
9. Энциклопедии, словари, справочники. Химическая энциклопедия <http://www.cnsnb.ru/AKDiL/0048/base/RF/040003.shtm> (29.05.2021).
10. Toxicological profile for phenol <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp115.pdf>
(29.05.2021).
11. Spectrophotometric Determination of Phenol in Micellar Medium <http://isca.me/rjcs/Archives/vol2/i12/2.ISCA-RJCS-2012-112.pdf> (29.05.2021).
12. Potential for human exposure <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp115-c6.pdf>
(29.05.2021).
13. В.Ф. Крамаренко. Токсикологическая химия. Киев, 1989.
14. *Cryptanaerobacter phenolicus* gen. nov., sp. nov., an anaerobe that transforms phenol into benzoate via 4-hydroxybenzoate

<https://www.microbiologyresearch.org/content/journal/ijsem/10.1099/ijms.0.02914-0>

(29.05.2021).

15. *Rhodococcus phenolicus* sp. nov., a novel bioprocessor isolated actinomycete with the ability to degrade chlorobenzene, dichlorobenzene and phenol as sole carbon sources

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0723202005000986?via%3Dihub>

(29.05.2021).

16. Фенолы <https://бмэ.опр/index.php> (29.05.2021).

17. Välisõhu uuringud Ida-Virumaal

<https://www.envir.ee/sites/default/files/valisohuuuringudidavirumaal.pdf> (29.05.2021).

18. Eesti keskkonnakasutuse välismõjude rahasse hindamise analüüs, I etapp

https://www.envir.ee/sites/default/files/V%C3%A4lism%C3%B5jud/lisa_2_valisohk_l6hn_190718.pdf (29.05.2021).

19. Välisõhu kvaliteedi, lõhnahäiringu ning saasteainete heitkoguste hindamine Kohtla-Järve linnas Järve linnaosa piirkonnas

https://www.keskkonnaamet.ee/sites/default/files/kj_2016_loplik.pdf (29.05.2021).

20. Metoodika väljatöötamine ja rakendamine välisõhuseisundi ning lapseea astma ja teiste allergiahaiguste vaheliste seoste leidmiseks põlevkivitööstusest mõjutatud aladel –METRAK

https://www.terviseamet.ee/sites/default/files/Keskkonnatervis/metrak_lopparuanne.pdf

(29.05.2021).

21. Põlevkivisektori tervisemõjude uuring. Sisukokkuvõte. 2015.

22. Välisõhu mitteesmatähtsate saasteainete piirnormide uue kontseptsiooni välja töötamine

https://www.envir.ee/sites/default/files/lopparuanne_24.11.2017.pdf

(29.05.2021).

23. Välisõhu seire <https://www.keskkonnaagentuur.ee/failid/yld/Valisohuseire.pdf>

(29.05.2021).

24. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/ALL/?uri=CELEX:32008L0050> (29.05.2021).

25. Euroopa parlamendi ja nõukogu direktiiv 2008/50/EÜ, 21. mai 2008, välisõhu kvaliteedi ja Euroopa õhu puhtamaks muutmise kohta

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ET/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&from=en> (29.05.2021).

26. Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32004L0107> (29.05.2021).
27. Euroopa parlamendi ja nõukogu direktiiv 2004/107/EÜ, 15. detsember 2004, arseeni, kaadmiumi, elavhõbeda, nikli ja polütsükliiliste aromaatsete süsivesinike sisalduse kohtavälisõhus <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ET/TXT/PDF/?uri=CELEX:32004L0107&from=EN> (29.05.2021).
28. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) Text with EEA relevance <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32010L0075> (29.05.2021).
29. Euroopa parlamendi ja nõukogu direktiiv 2010/75/EL, 24.november 2010,tööstusheidete kohta (saastuse kompleksne vältimine ja kontroll) (uuesti sõnastatud) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ET/TXT/PDF/?uri=CELEX:32010L0075&from=EN> (29.05.2021).
30. Atmosfääriõhu kaitse seadus <https://www.riigiteataja.ee/akt/130102020003?leiaKehtiv> (29.05.2021).
31. Õhukvaliteedi piir- ja sihtväärtused, õhukvaliteedi muud piinormid ning õhukvaliteedi hindamispriirid <https://www.riigiteataja.ee/akt/106032019012?leiaKehtiv> (29.05.2021).
32. Õhukvaliteedi piir- ja sihtväärtused, teavitamis- ja häiretasemed ning kriitilised tasemed https://www.riigiteataja.ee/akt/1060/3201/9012/KKM_m8_lisa1.pdf# (29.05.2021).
33. РД 52.04.186-89. Руководство по контролюзагрязнения атмосферы http://legacy-ipk.meteorf.ru/images/stories/literatura/rd/52.04.186_89.pdf (29.05.2021).
34. Fotomeetria <http://entsyklopeedia.ee/artikkel/fotomeetria1> (29.05.2021).
35. Rando Tuvikene. Tallinna Ülikool. ANALÜÜTILINE KEEMIA JA INSTRUMENTAALANALÜÜS. Tallinn 2015
36. Б.М. Стифатов. Фотометрия. Методические указания к лабораторным работам. Самарский государственный технический университет. Самара, 2017.

37. Instrumentaalanalüüsi praktikumi juhend. Spektrofotomeetria – SFM http://www.chem.ttu.ee/files/yka/instrumentaalanalyyis/K2016/praktikum/SFM_juhend_2016.pdf (29.05.2021).
38. Spektrofotomeetria <https://et.wikipedia.org/wiki/Spektrofotomeetria> (29.05.2021).
39. Определение фенола в атмосферном воздухе и воздушной среде жилых и общественных зданий методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293754/4293754919.pdf> (29.05.2021).
40. Erinevus HPLC ja LCMS vahel <https://et.differencevs.com/6855038-difference-between-hplc-and-lcms> (29.05.2021).
41. HPLC test suure jõudlusega vedelikkromatograafia abil <https://www.laboratuar.com/et/testler/malzeme/hplc-testi-yukse-performansli-sivi-kromatografi/> (29.05.2021).
42. Kõrgsurvevedelikkromatograafia <https://et.wikipedia.org/wiki/K%C3%B5rgsurvevedelikkromatograafia> (29.05.2021).
43. Mis on HPLC? <http://ee.alwsci.com/info/what-is-hplc-23953941.html> (29.05.2021).
44. Metoodikate valideerimine <http://tera.chem.ut.ee/~ivo/metro/valideerimine.pdf> (29.05.2021).
45. The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Second Edition 2014.
46. Meetodite ja metoodikate omadusi iseloomustavad parameetrid http://tera.chem.ut.ee/~ivo/ak1/metoodika_parameetrid.pdf (29.05.2021).
47. Riin Rebane. EKUK, Analüüsimetoodika valideerimine. 2013
48. Õhukvaliteedi juhtimise osakond <https://www.klab.ee/firma/ohukvaliteedi-juhtimise-osakond/> (29.05.2021).
49. ICH Harmonised Tripartite Guideline. Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1). ICH, 2005; 13 <file:///C:/Users/MVP/AppData/Local/Temp/692-776-1-SM.pdf> (29.05.2021).
50. Контрольные карты Шухарта <https://inlean.ru> (29.05.2021).
51. Метод определения фенола в атмосферном воздухе. Отбор проб в барботёры (метод с паранитроанилином) <https://meganorm.ru/Data2/1/4293854/4293854583.pdf> (29.05.2021)

LISAD

Lisa 1 Fenooli ohutuskaart

Sigma-Aldrich®

www.sigmaaldrich.com

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 453/2010

1. JAGU. Aine/segude ning äriühingu/ettevõtja identifitseerimine

1.1 Tootetähised

Toote nim	Phenol
Toote number	8.22296
Katalooginr.	822296
Kaubamärk	Millipore
Index-Nr.	604-001-00-2
REACH Nr	01-2119471329-32-XXXX
CAS-Nr.	108-95-2

1.2 Aine või segu asjaomased kindlaksmääratud kasutusalaad ning kasutusalaad, mida ei soovitata

Kindlaksmääratud kasutusalaad Sünteesitav kemikaal

1.3 Andmed ohutuskaardi tarnija kohta

Tootja BIOTECHA Eesti OÜ
Liimi 1
10621 TALLINN
ESTONIA

E-maili aadress TechnicalService@merckgroup.com

1.4 Hädaabitelefoninumber

Hädaolukorra telefoni # 16662 (Mürgistusteabekeskus) *
+1-800-424-9300 (CHEMTREC intl.) *
Palun võtke ühendust Mercki piirkondliku esindajaga teie riigis.

2. JAGU. Ohtude identifitseerimine

2.1 Aine või segu klassifitseerimine

Klassifitseerimine vastavalt EÜ regulatsioonile nr 1272/2008

Akuutne toksilisus, Oraalne (Kategooria 3), H301

Akuutne toksilisus, Sissehingamine (Kategooria 3), H331

Akuutne toksilisus, Naha- (Kategooria 3), H311

Nahasöövitus (Alamkategooria 1B), H314

Raske silmakahjustus (Kategooria 1), H318

Mutageensus sugurakkudele (Kategooria 2), H341

Mürgisus sihtelundi suhtes - korduv kokkupuude (Kategooria 2), Närvisüsteem, Neer, Maks, Nahk, H373

Pikaajaline (krooniline) oht veekeskkonnale (Kategooria 2), H411

H-teate täisteksti jaoks vastavalt sellele osale, vt osa 16.

2.2 Märjuselemendid

Märjamine vastavalt EÜ regulatsioonile nr 1272/2008

Piktogramm



Tunnussõna Ettevaatust

Ohuteated

H301+H311+H331 Allaneelamisel, nahale sattumisel või sissehingamisel mürgine.

H314 Põhjustab rasket nahasöövitust ja silmakahjustusi.

H341 Arvatavasti põhjustab geneetilisi defekte.

H373 Võib põhjustada pikaajalist või korduvalt kokkupuutel (Närvisüsteem, Neer, Maks, Nahk) kahjustusi.

H411 Mürgine veorganismidele, pikaajaline toime.

Hoiatavad teated

P260	Tolmu/ suitsu/ gaasi/ udu/ auru/ pihustatud ainet mitte sisse hingata.
P273	Vältida sattumist keskkonda.
P280	Kanda kaitsekindaid/ kaitserõivastust/ kaitseprille/ kaitsemaski/ kuulmiskaitsevahendeid.
P303 + P361 + P353	NAHALE (või juustele) SATTUMISE KORRAL: kõik saastunud rõivad viivitamata seljast võtta. Loputada nahka veega.
P304 + P340 + P310	SISSEHINGAMISE KORRAL: toimetada isik värske õhu kätte ja hoida asendis, mis võimaldab kergesti hingata. Võtta viivitamata ühendust MÜRGIKUSTEABEKESKUSE/ arstiga.
P305 + P351 + P338	SILMA SATTUMISE KORRAL: loputada mitme minuti jooksul ettevaatlikult veega. Eemaldada kontaktläätsed, kui neid kasutatakse ja kui neid on kerge eemaldada. Loputada veel kord.

Täiendavad ohulaused mitte

**väikepakendi
märgistus (<=125
ml)**

Piktogramm



Tunnussõna Ettevaatust

Ohuteated

H314	Põhjustab rasket nahasöövitust ja silmakahjustusi.
H314	Arvatavasti põhjustab geneetilisi defekte.
H301 + H311 + H331	Allaneelamisel, nahale sattumisel või sissehingamisel mürgine.

Hoiatavad teated

P280	Kanda kaitsekindaid/ kaitserõivastust/ kaitseprille/ kaitsemaski/ kuulmiskaits vahendeid.
P303 + P361 + P353	NAHALE (või juustele) SATTUMISE KORRAL: kõik saastunud rõivad viivitamata seljast võtta. Loputada nahka veega.

P304 + P340 + P310	SISSEHINGAMISE KORRAL: toimetada isik värske õhu kätte ja hoida asendis, mis võimaldab kergesti hingata. Võtta viivitamata ühendust MÜRGIKUSTEABEKESKUSE/ arstiga.
P305 + P351 + P338	SILMA SATTUMISE KORRAL: loputada mitme minuti jooksul ettevaatlikult veega. Eemaldada kontaktläätsed, kui neid kasutatakse ja kui neid on kerge eemaldada. Loputada veel kord.
Täiendavad ohulaused	mitte

2.3 Muud ohud

Aine/segude ei sisalda koostisosi, mida loetakse püsivateks, bioakumuleerivateks ja toksilisteks (PBT) või väga püsivateks ja väga bioakumuleerivateks (vPvB) nende sisalduse tasemel 0,1% või rohkem.

3. JAGU. Koostis/teave koostisainete kohta

3.1 Ained

Valem	: C ₆ H ₆ O
Molekulmass	: 94,11 g/mol
CAS-Nr.	: 108-95-2
EC-Nr.	: 203-632-7
Index-Nr.	: 604-001-00-2

Komponent	Klassifikatsioon	Kontsentratsioon
Phenol		
CAS-Nr. 108-95-2	Acute Tox. 3; Skin Corr. 1B;	<= 100 %
EC-Nr. 203-632-7	Eye Dam. 1; Muta. 2; STOT	
Index-Nr. 604-001-00-2	RE 2; Aquatic Chronic 2; H301, H331, H311, H314, H318, H341, H373, H411 Sisalduse piirväärtused: >= 3 %: Skin Corr. 1B, H314; 1 - < 3 %: Skin Irrit. 2, H315; 1 - < 3 %: Eye Irrit. 2, H319;	

Teisi 22 lehekülge võib vaadata lingist:

file:///C:/Users/MVP/AppData/Local/Temp/822296_SDS_EE_ET.PDF

Lisa 2 Olemasolev õhus fenooli määramise metoodika

Руководства по контролю загрязнения атмосферы РД 52.04.186-89., М., 1991

Метод определения фенола в атмосферном воздухе. Отбор проб в барботёры (метод с паранитроанилином) [51]

Методика предназначена для определения концентрации фенола в атмосферном воздухе в диапазоне 0,002 - 0,2 мг/м³ при проведении разовых отборов (объем пробы 60 дм³).

1. Нормы точности измерений

По экспертным оценкам, при определении концентрации фенола в атмосферном воздухе в диапазоне 0,002 - 0,2 мг/м³ наибольшее значение суммарной погрешности не превышает +/- 25%.

2. Метод измерения

Метод основан на улавливании фенола из воздуха раствором карбоната натрия и фотометрическом определении по азокрасителю, образующемуся при взаимодействии фенола с диазотированным паранитроанилином.

3. Средства измерений и вспомогательные устройства

3.1. При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.2. Средства измерений

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр

Весы аналитические

Меры массы

Секундомер

Барометр-анероид

Термометр лабораторный шкальный

Электроаспиратор

Колбы мерные

Пипетки

Бюретки

3.3. Вспомогательные устройства

Поглотительные приборы Рыхтера

3.4. Реактивы

Вода дистиллированная

Натрия карбонат, х. ч.

Натрия нитрит, х. ч.

Паранитроанилин, х. ч.

Кислота соляная, х. ч.

Фенол, ч. д. а.

4. Требования безопасности

См. п. 5.1.3 настоящей главы.

Все работы с фенолом необходимо проводить в вытяжном шкафу

5. Требования к квалификации оператора

См. п. 5.1.4.

6. Условия выполнения измерений

См. п. 5.1.14.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб воздуха.

7.2. Приготовление растворов

1) Поглотительный раствор, 0,8 %. 8 г карбоната натрия растворяют в 1000 см³ воды. Срок хранения раствора 6 месяцев.

2) Соляная кислота, 4%-ный раствор. Готовят добавлением 9,1 см³ концентрированной соляной кислоты ($\rho_0 = 1,19$) к 89,2 см³ воды. Срок хранения раствора один год.

3) Нитрит натрия, 25%-ный раствор. 10 г нитрита натрия растворяют в 30 см³ воды. Раствор хранить в холодильнике 6 месяцев.

4) Паранитроанилин 0,1%-ный раствор. 0,1 г паранитроанилина, предварительно высушенного при температуре 60°C в течение 2 ч, растворяют в 4%-ном растворе соляной кислоты в мерной колбе вместимостью 100 см³. Перед употреблением раствор охлаждают до 0 - 5°C. Срок хранения раствора три месяца.

5) Диазотированный паранитроанилин. 12,5 см³ охлажденного раствора паранитроанилина (4. 5) приливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, прибавляют постепенно 2,5 см³ раствора нитрита натрия (4. 3) и через несколько минут доводят объем до 50 см³ водой. Диазотирование паранитроанилина следует проводить в вытяжном шкафу. Раствор может храниться в холодильнике не более 3 суток.

6) Исходный раствор для градуировочной характеристики. В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 20 - 30 см³ поглотительного раствора, колбу взвешивают на аналитических весах, вносят 20 - 50 мг фенола и вновь взвешивают. После доводят объем до 50 см³ поглотительным раствором. Рассчитывают концентрацию фенола в полученном растворе. Используют свежеприготовленный раствор.

7) Рабочий раствор для установления градуировочной характеристики с содержанием фенола 10 мкг/см³. Готовят перед установлением градуировочной характеристики из исходного раствора путем разбавления поглотительным раствором. Используют свежеприготовленный раствор.

7.3. Установление градуировочной характеристики. Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от массы фенола в пробе, устанавливают по трем сериям растворов для градуировки. Каждую серию, состоящую из восьми растворов для градуировки, готовят в мерных колбах вместимостью 100 см³. Для этого в каждую колбу приливают по 40 - 50 см³ поглотительного раствора, рабочий раствор в соответствии с табл. 1, доводят объем до метки поглотительным раствором и тщательно перемешивают.

Для установления градуировочной характеристики отбирают в пробирки по 5 см³ каждого раствора и добавляют 0,4 см³ диазотированного паранитроанилина. Содержимое пробирок энергично встряхивают и через 15 мин. измеряют оптическую плотность растворов относительно воды при 494 нм в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм. Одновременно измеряют оптическую плотность нулевых проб, в качестве которых используется 5 см³ поглотительного раствора.

Таблица 1. **Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации фенола**

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора ($C_0 = 10$ мкг/см ³), см ³	0,2	0,4	0,8	1,2	1,6	4,0
Масса фенола в 5 см ³ раствора, мкг	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	2,0

7.4. Отбор проб. Для определения разовой концентрации фенола исследуемый воздух аспирируют с расходом 3 дм³/мин. в течение 20 мин. через поглотительный прибор Рыхтера, заполненный 6 см³ поглотительного раствора. Срок хранения отобранных проб - 12 ч.

8. Выполнение измерений

Уровень раствора в поглотительном приборе доводят дистиллированной водой до метки 6 см³. В пробирку переносят 5 см³ поглотительного раствора из поглотителя, добавляют 0,4 см³ раствора диазотированного паранитроанилина. Содержимое энергично встряхивают и через 15 мин. определяют оптическую плотность. Измерение производят в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм при 494 нм относительно воды. Параллельно анализируют три нулевые пробы - 5 см³ поглотительного раствора (см. п. 7.2., перечисление 1). Время от добавления последнего реактива до измерения оптической плотности всех проб должно быть одинаковым. Среднее значение оптической плотности нулевого раствора не должно превышать 0,01. При проведении анализа необходимо следить за чистотой посуды, измерительных кювет, качеством воды, приготовленных реактивов.

Массу фенола в пробе определяют с помощью градуировочной характеристики по разности оптической плотности растворов пробы и средней оптической плотности нулевых проб.

Вычисление результата измерений

См. п. 5.1.16, формулу (4).

Lisa 3 Koefitsiendid kontrollkaardi ridade arvutamiseks

	Koefitsiendid juhtimispiiride arvutamiseks												Keskliini arvutamise koefitsiendid			
	A_1	A_2	A_3	B_3	B_4	B_5	B_6	D_1	D_2	D_3	D_4	C_4	$1/C_4$	d_2	$1/d_2$	
2	2,121	1,880	2,659	0,000	3,267	0,000	2,606	0,000	3,686	0,000	3,267	0,7979	1,2533	1,128	0,8865	
3	1,732	1,023	1,954	0,000	2,568	0,000	2,276	0,000	4,358	0,000	2,574	0,8886	1,1284	1,693	0,5907	
4	1,500	0,729	1,628	0,000	2,266	0,000	2,088	0,000	4,696	0,000	2,282	0,9213	1,0854	2,059	0,4857	
5	1,342	0,577	1,427	0,000	2,089	0,000	1,964	0,000	4,918	0,000	2,114	0,9400	1,0638	2,326	0,4299	
6	1,225	0,483	1,287	0,030	1,970	0,029	1,874	0,000	5,078	0,000	2,004	0,9515	1,0510	2,534	0,3946	
7	1,134	0,419	1,182	0,118	1,882	0,113	1,806	0,204	5,204	0,076	1,924	0,9594	1,0423	2,704	0,3698	
8	1,061	0,373	1,099	0,185	1,815	0,179	1,751	0,388	5,306	0,136	1,864	0,9650	1,0363	2,847	0,3512	
9	1,000	0,337	1,032	0,239	1,761	0,232	1,707	0,547	5,393	0,184	1,816	0,9693	1,0317	2,970	0,3367	
10	0,949	0,308	0,975	0,284	1,716	0,276	1,669	0,687	5,469	0,223	1,777	0,9727	1,0281	3,078	0,3249	
11	0,905	0,285	0,927	0,321	1,679	0,313	1,637	0,811	5,535	0,256	1,744	0,9754	1,0252	3,173	0,3152	
12	0,866	0,266	0,886	0,354	1,646	0,346	1,610	0,922	5,594	0,283	1,717	0,9776	1,0229	3,258	0,3069	
13	0,832	0,249	0,850	0,382	1,618	0,374	1,585	1,025	5,647	0,307	1,693	0,9794	1,0210	3,336	0,2998	
14	0,802	0,235	0,817	0,406	1,594	0,399	1,563	1,118	5,696	0,328	1,672	0,9810	1,0194	3,407	0,2935	
15	0,775	0,223	0,789	0,428	1,572	0,421	1,544	1,203	5,741	0,347	1,653	0,9823	1,0180	3,472	0,2880	
16	0,750	0,212	0,763	0,448	1,552	0,440	1,526	1,282	5,782	0,363	1,637	0,9835	1,0168	3,532	0,2831	
17	0,728	0,203	0,739	0,466	1,534	0,458	1,511	1,356	5,820	0,378	1,622	0,9845	1,0157	3,588	0,2784	
18	0,707	0,194	0,718	0,482	1,518	0,475	1,496	1,424	5,856	0,391	1,608	0,9854	1,0148	3,640	0,2747	
19	0,688	0,187	0,698	0,497	1,503	0,490	1,483	1,487	5,891	0,403	1,597	0,9862	1,0140	3,689	0,2711	
20	0,671	0,180	0,680	0,510	1,490	0,504	1,470	1,549	5,921	0,415	1,585	0,9869	1,0133	3,735	0,2677	
21	0,655	0,173	0,663	0,523	1,477	0,516	1,459	1,605	5,951	0,425	1,575	0,9876	1,0126	3,778	0,2647	
22	0,640	0,167	0,647	0,534	1,466	0,528	1,448	1,659	5,979	0,434	1,566	0,9882	1,0119	3,819	0,2618	
23	0,626	0,162	0,633	0,545	1,455	0,539	1,438	1,710	6,006	0,443	1,557	0,9887	1,0114	3,858	0,2592	
24	0,612	0,157	0,619	0,555	1,445	0,549	1,429	1,759	6,031	0,451	1,548	0,9892	1,0109	3,895	0,2567	
25	0,600	0,153	0,606	0,565	1,434	0,559	1,420	1,806	6,056	0,459	1,541	0,9896	1,0105	3,931	0,2544	