

УДК 543.253:42

С.В. Темерев, Т.А. Бриль

### Количественное определение фенолов в поверхностных водах экстракционно-фотометрическим и вольтамперометрическим методами

**Введение.** Настоящее исследование направлено на количественное определение фенольных соединений в природных водах. В качестве объекта выбрана поверхностная вода Барнаулки в ее нижнем течении. С целью оценки влияния на химический состав речной воды органических веществ в период весеннего половодья проведен количественный анализ образцов поверхностных вод на содержание фенолов двумя независимыми методами: экстракционно-фотометрическим и вольтамперометрическим. Различия в результатах, полученных обоими методами, статистически незначимы.

Контроль за состоянием водных ресурсов предъявляет повышенные требования к методам определения распространенных химических токсикантов, к числу которых относятся фенол и его производные. Фенольные соединения в зависимости от состава, строения и концентрации влияют на общие и специфические показатели качества воды [1], поэтому мониторинг таких соединений получил широкое распространение. Предельно допустимая концентрация фенолов в воде для питьевого и рыбохозяйственного назначения составляет 1 мкг/л [2]. Для представительного мониторинга, например фонового [3], поверхностных вод необходимо использовать предварительное концентрирование или методы, включающие стадии предварительного концентрирования. В настоящее время наиболее подходящими и недорогими являются методика определения «фенольного индекса» [4] с использованием экстракционного концентрирования со спектрофотометрическим окончанием и инверсионная вольтамперометрия с предварительным концентрированием аналита из объема раствора в приэлектродную область [5]. Кроме того, в России налажен выпуск серийных вольтамперометрических анализаторов, в том числе полевого исполнения, позволяющих определять вещества на месте отбора.

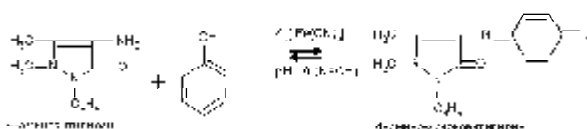
Цель настоящего исследования – сравнение интегральных методик количественного определения фенолов – экстракционно-фотометрической (1) и вольтамперометрической (2) – с целью применения их в мониторинговых исследо-

ваниях природных поверхностных вод, когда нет необходимости в определении содержания отдельных производных фенола.

В работе исследованы поверхностные воды Барнаулки и Оби на содержание фенольных соединений, а также легко и трудно окисляемого органического вещества. Дополнительно измеряли интегральные гидрохимические показатели природных вод, такие как рН, удельная электропроводность, окислительно-восстановительный потенциал, бихроматная и перманганатная окисляемость.

Результаты исследования сопоставлены с данными, полученными в ходе аналогичных работ прошлых лет.

**Экспериментальная часть.** Экстракционно-фотометрическое определение основано на взаимодействии фенолов с 4-аминоантипирином при рН  $10,0 \pm 0,2$  в присутствии гексацианоферрата (III) калия с образованием окрашенных соединений, которые экстрагируются хлороформом [4]. В стандартных растворах фенола происходит взаимодействие с реагентом по аминогруппе с образованием окрашенного в желтый цвет продукта:



Оптическую плотность экстрактов измеряли на приборе «Спекол-11» при длине волны 460 нм и длине кюветы 50 мм. Получили линейную зависимость оптической плотности экстрактов от концентрации фенола в растворе. Градуировочные растворы готовили путем добавления стандартного раствора фенола (ГСО 7254-97 с концентрацией 1 мг/мл) к 1 л бидистиллята следующим образом:

(1) аликвотную часть воды, объемом 1 л (без или с добавкой ГСО), помещали в делительную воронку, устанавливали необходимый рН среды раствором гидроксида натрия и прибавляли 5 мл аммиачного буферного раствора. К смеси добавляли 3 мл 0,1М раствора 4-аминоантипирина, перемешивали, добавляли 3 мл

0,24М раствора гексацианоферрата (III) калия, снова перемешивали и оставляли на 3 мин, после чего сразу экстрагировали тремя порциями хлороформа по 25, 15 и 10 мл. Хлороформный экстракт фильтровали через бумажный фильтр, собирая фильтрат в кювету с толщиной слоя 50 мм. Те же операции проводили с раствором контрольного опыта. Измеряли оптическую плотность экстрактов по отношению к раствору холостого опыта на приборе «Спекол-11» при длине волны 460 нм. Затем строили градуировочный график по стандартным растворам, а по нему находили содержание фенола [4]. Зависимость оптической плотности экстрактов А от концентрации фенола  $C_{\text{ф}}$  [мкг/л] в растворе линейна  $A = 0,010 + 0,057 C_{\text{ф}}$  с коэффициентом корреляции 0,999. По градуировочной прямой определено содержание фенола в отобранных образцах природных поверхностных вод.

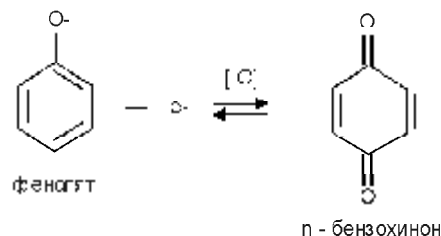
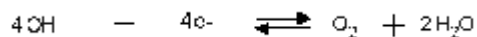
Образцы обской воды отбирали в среднем и нижнем течении Оби с помощью погружного речного батометра с 0,2 h (глубины), обрабатывали непосредственно на борту катера хлороформом. Экстракты доставляли в лабораторию. До момента анализа экстракты хранили охлажденными до + 4 °С. Отбор образцов приурочен к районам нефтедобычи и осуществлялся в лимитирующий период водного режима (осеннюю межень).

Образцы поверхностных вод Барнаулки отбирали в апреле 2004 г. в период снегового паводка для оценки влияния урбанизированного водосбора на химический состав воды городского притока. Отбор проб производили стеклянным погружным батометром объемом 1 л (для взятия проб взвешенного вещества) с 0,2 h (глубины) в трех вертикалях контрольных створов. Консервирование проводили хлороводородной кислотой из расчета 5 мл на 1 л и доставляли в лабораторию, где анализировали экстракционно-фотометрическим и электрохимическим методами. Методом вольтамперометрии воду анализировали следующим образом:

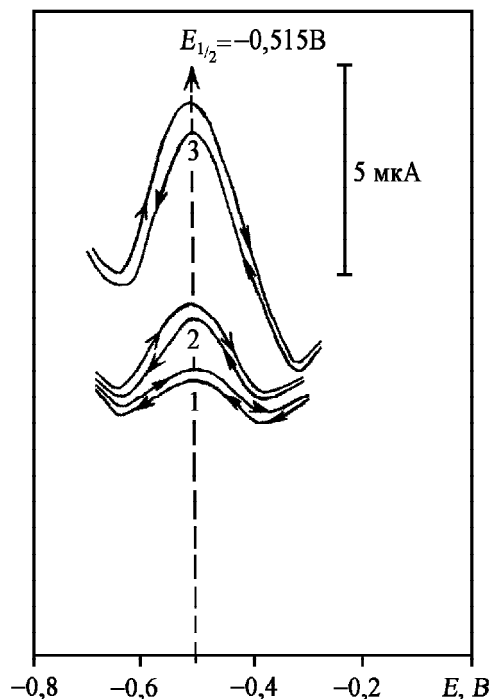
(2) аликвотную часть 10 мл подкисленной природной воды (стандартного раствора ГСО фенола) помещали в ячейку анализатора ТА 2 (ТУ 4215-000-36304081-95, Томск) и прибавляли 10 мл 0,2М раствора двухзамещенного фосфата натрия.

В качестве рабочего электрода использовали штырьковый ртутно-пленочный электрод с серебряной подложкой. Предварительное концентрирование фенола в приэлектродной области осуществляли при потенциале  $E_{\text{эл}} = + 0,2$  В в течение 30 сек. При анодном перенапряжении

в случае стандартного раствора ГСО протекали следующие реакции окисления [6, 7]:



Аналитический сигнал регистрировали дифференциально в постоянно-токовом режиме в виде пика катодного тока восстановления п-бензохинона при потенциале  $E_{1/2} = -0,515$  В относительно хлорсеребряного электрода сравнения (рис.). Регистрируемый катодный пик обратим и линейно зависит от концентрации фенола в объеме раствора. Скорость развертки устанавливали 120 мВ/с в постоянно-токовом режиме с дифференциальной регистрацией сигнала.



Вольтамперограмма растворов (ГСО) фенола: 1 – 1 мкг/л; 2 – 2 мкг/л; 3 – 4 мкг/л фенола.

Ртутно-пленочный электрод с серебряной подложкой. Время электролиза 30 сек. Потенциал электролиза + 0,2 В. Скорость развертки 120 мВ/с в постоянно-токовом режиме с дифференциальной регистрацией сигнала. Направление развертки (показано стрелками) от +0,2 до -0,8 В в катодном направлении и обратно до 0,0 В

Результаты определения «фенольного индекса» в воде Барнаулки экстракционно-фотометрическим [1] и ИВ\* [2] методами

Наименование контрольного створа и номер вертикали	Содержание фенолов, мкг/л			
	Дата отбора 6 апр. 2004 г.	Дата отбора 21 апр. 2004 г.		
Выше пляжа «Лесной пруд», автомобильный мост	1	4,3±0,1	4,2±0,2	4,2*±0,1
	2	4,2±0,1	4,1±0,1	4,1*±0,2
	3	4,3±0,2	4,1±0,1	4,0*±0,1
Ниже плотины «Лесной пруд»	1	6,9±0,2	6,7±0,2	6,7*±0,4
	2	6,8±0,1	6,8±0,3	6,6*±0,3
	3	6,8±0,1	6,8±0,3	6,6*±0,4
Устье Пивоварки (левый приток)	1	8,1±0,3	7,8±0,1	7,6*±0,1
	2	8,0±0,1	7,8±0,1	7,5*±0,2
	3	7,9±0,2	7,7±0,2	7,6*±0,1
Ниж устья Пивоварки, пешеходный мост	1	6,0±0,1	6,2±0,1	5,8*±0,4
	2	6,0±0,1	6,3±0,2	5,9*±0,1
	3	6,2±0,2	6,2±0,1	5,8*±0,3

Примечание: в таблице представлены средние из трех параллельных проб; 1, 2 – левый и правый берег, 3 – середина реки.

Данным методом для стандартных растворов фенола получена линейная зависимость высоты катодного пика I мкА от концентрации фенола  $C_{\text{ф}}$  [мкг/л] в растворе. Результатом линеаризации данных методом наименьших квадратов явилось следующее уравнение:  $I = 0,10 + 1,23 C_{\text{ф}}$  с коэффициентом корреляции 0,999.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты определения фенолов представлены в таблице 1.

Сравнительный анализ данных экстракционно-фотометрического определения с инверсионно-вольтамперометрическим показал незначительное превышение результатов первого метода над вторым в пределах случайных погрешностей. Это связано с особенностями пробоподготовки природных вод. При экстракционном концентрировании, в отличие от электрохимического, происходит концентрирование не только растворимых форм фенольных соединений, но и экстракция их с поверхности взвешенного вещества, концентрация которого в поверхностных водах в период половодья может достигать максимальных величин.

Как следует из таблицы 1, содержание фенольных соединений превышает контрольный показатель в 4–7 раз. Это объясняется тем, что: 1) мониторинг фенолов проводили в период весеннего половодья (6–21 апреля 2004 г.), когда нагрузка на водосток максимальна, так как помимо сточных вод в речную экосистему поступают талые воды, которые приносят загрязняющие вещества с водосбора Барнаулки; 2) в нижнем течении она протекает по городской территории, где и происходит ее загрязнение органическими веществами, что отражается на качестве поверхностных вод реки; 3) значительный вклад в хи-

мическую нагрузку на Барнаулку вносит ее боковой приток р. Пивоварка, которая протекает по частному сектору Барнаула; а так как Барнаулка относится к малым рекам, то ее водности недостаточно для разбавления высоких концентраций фенолов, привносимых ее боковым притоком. Из представленных результатов (табл. 1) следует, что для мониторинга поверхностных вод подходят оба метода, но электрохимический предпочтительнее, так как требует меньше времени на анализ, в 100 раз меньше объема образца, дешевле и может быть реализован с вольтамперометрическим анализатором в полевом исполнении. Вариант, предлагаемый для определения фенола в литературе [5], требует разовых сорбционных патронов, что значительно удорожает мониторинговые исследования. При этом чистые природные воды могут загрязняться веществами, элюируемыми из материала сорбционной колонки (особенно при проведении фонового мониторинга). При проверке предлагаемой в литературе [5] методики не удалось построить градуировочного графика, особенно в области малых концентраций. Ртутно-пленочный электрод оказался более предпочтительным, он позволял получить катодно-обратимый аналитический сигнал (рис.). Величина тока в дифференциальном режиме регистрации линейно увеличивалась с объемной концентрацией фенола в воде. Линеаризация давала малый (менее 10%) вклад неучтенных факторов. Данные, полученные электрохимическим и экстракционно-фотометрическими методами, удовлетворительно совпали при анализе реального объекта в пределах случайных погрешностей. Дополнительно в контрольных створах опреде-

Таблица 2  
Интервалы вырйирования концентраций фенолов  
в Средней и Нижней Оби

Показатель	Фенолы, мкг/л	
	1997 г.* (1–10 сент.)	2002 г.* (4–17 сент.)
Наименование створа мониторинга		
Выше устья Томи	1,7–3,2	0,9–2,2
Устье Томи	1,0–4,0	1,0–3,0
Ниже впадения Томи в Обь	1,0–1,2	1,0–1,1
Выше устья Иртыша	1,0–1,3	1,2–2,2
Устье Иртыша	1,0–1,1	1,2–1,8
Ниже впадения Иртыша в Обь	1,0–4,2	1,0–1,2
ПДКв.р.	1,0 мкг/л	

\* Результаты получены экстракционно-фотометрическим методом.

ляли интегральные гидрохимические показатели: растворенный кислород, температуру, рН, Eh, окисляемость, БПК<sub>5</sub>, органическое вещество. Увеличение концентрации фенольных соединений в воде коррелировало с увеличением легко и трудно окисляемого органического вещества, что вызывало заметное уменьшение концентрации растворенного в речной воде кислорода.

Экстракционно-фотометрическое определение «фенольного индекса» проведено и в большой реке (Обь) ниже Новосибирского водохранилища в лимитирующий период водного режима, т.е. в период осенней межени (табл. 2). Его величина в 2–3 раза меньше, по сравнению с городским притоком, однако установлены устойчивые превышения контрольных показателей для фенолов в области впадения крупных притоков Оби: Томи и Иртыша. Реализация вольтамперометрии ограничена трудностями доставки образцов воды, поэтому хлороформные экстракты готовили на месте отбора, дополнительно определяя в лаборатории содержание

нефтепродуктов (в экстрактах, взятых на месте отбора) и бихроматную окисляемость. Концентрация фенолов в Оби коррелировала с концентрацией нефтепродуктов и органическим веществом, рассчитанным по бихроматной окисляемости природных вод. Наиболее устойчивые превышения концентраций фенольных соединений определены в области впадения крупных притоков Оби (табл. 2). Эти превышения связаны с диффузными источниками фенольных соединений, расположенными на водосборной площади Томи и Иртыша.

Таким образом, для представительного мониторинга фенольных соединений в природных водах предлагается модифицированная электрохимическая методика определения фенолов в природных водах, отличающаяся применением ртутно-пленочного электрода в постоянно-токовом режиме и дифференциальной регистрацией аналитического сигнала в катодной области при потенциале  $-0,515$  В после предварительного окисления фенолов в приэлектродной области. Предлагаемая методика апробирована на реальных объектах и результаты аналитического контроля согласуются с международным стандартом определения «фенольного индекса» природных вод экстракционно-фотометрическим методом в пределах случайных погрешностей вычисления средних концентраций.

Концентрации фенола существенно варьируются в пределах одного створа мониторинга, вследствие неполного перемешивания, поэтому методически более представительно использовать несколько контрольных вертикалей. В данной работе использовали три вертикали с их последующей статистической обработкой в рамках оптимальных моделей химического стока.

## Литература

1. Экологическая химия / Под ред. Ф. Кортэ. М., 1997.
2. Беспамятков Г.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г.П. Беспамятков, Ю.А. Кротов. М., 1989.
3. Мониторинг фонового загрязнения окружающей среды / Под ред. Ю.А. Израэля. М., 1990.
4. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энциклопедический справочник. 3-е изд. М., 2000.
5. Анисимова Л.С. Инверсионный вольтамперометрический анализ воды на содержание анилина и фенола / Л.С. Анисимова, Ю.А. Акенеев, В.Ф. Слипченко, Т.И. Щукина, Н.П. Пикула, М.П. Цюрупа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65, №2.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1989.
7. Электрохимия органических соединений / Под ред. А.П. Томилова, Л.Г. Феоктистова. М., 1976.