

УДК 543.3

А.Ю. Ускова, С.В. Темерев

Особенности определения фенолов в природных поверхностных водах*

A.Yu. Uskova, S.V. Temerev

Features of the Phenols Determination in Natural Surface Waters

Изучена экстракция фенолов в системе вода – антипирин – сульфосалициловая кислота. Экстракты соленых вод оз. Большое Яровое и р. Кулунды исследованы фотометрически на содержание фенольных соединений. Результаты экстракционно-фотометрической методики определения фенолов дополнительно проверены независимым экстракционно-флуориметрическим методом, рекомендованным стандартом для аналитического контроля поверхностных вод.

Ключевые слова: экстракция, поверхностные воды, экосистемы.

The extraction of phenols in the water – antipyrine – sulfosalicylic acid is studied. Extracts of salt water from Big Yarovoe Lake and Kulunda River was investigated on the content of phenolic compounds by photometry. The results of the extraction-photometric method for determining phenols additionally verified by independent extraction-fluorimetric method recommended as a standard for the analytical control of surface water.

Key words: extraction, surface waters, ecosystems.

Введение

Фенолы как химические токсиканты нормируются в поверхностных водах. При оценках состояния экосистем в общем потоке загрязнений трудно вычленить вклад природных веществ фенольного ряда в суммарную химическую нагрузку на экосистему и долю фенольных соединений антропогенного характера.

Как правило, аналитически определяют суммарное количество фенолов, не принимая во внимание разнообразие форм фенольных соединений. Производные фенолов при подготовке вод к анализу могут гидролизиться и определяться как фенолы. Такие производные фенолов в природной воде не функционируют как фенолы, а анализируются как фенолы.

В основе методов определения фенолов, рекомендованных для водных инспекций, санитарно-эпидемиологических станций и водоочистных сооружений, лежит экстракция фенолов из водных растворов диэтиловым эфиром. Содержание фенолов устанавливают по разным методикам: 1) бромометрически с пересчетом на C_6H_5OH [1]; 2) фотометрически с применением 4-амино-антипирина с пересчетом на C_6H_5OH [2]; 3) хроматографически в тонком слое (ТСХ); 4) газохроматографически [3]. Методики 1–3 позволяют определять фенолы суммарно, 4, 5 – их индивидуальные производные.

Все перечисленные методики имеют недостатки, поэтому выбор методики связан с задачами исследования.

В настоящем исследовании для экстракции фенолов апробирована перспективная система вода – антипирин – сульфосалициловая кислота, расслаивающаяся в результате химического взаимодействия между реагентами. Предложенная система ранее применялась для экстракции ртути [4], нитритов из модельных растворов.

В работе исследованы соленые воды оз. Большое Яровое на содержание фенольных соединений. Модельные системы с высаливанием фенола показали свою эффективность [5]. Разделение фенолов затруднено, поскольку надо четко знать источник антропогенного загрязнения. На берегу озера расположен химический завод «Алтайхимпром», основанный в 1942 г., ныне не действующий. В советское время комбинат производил хлорфенолы, отличающиеся высокой устойчивостью и токсичностью.

Экспериментальная часть

Готовили расслаивающуюся экстракционную систему вода – антипирин – сульфосалициловая кислота: смешивали 1,0 г антипирина (фармакопейный препарат) и 0,5 г сульфосалициловой кислоты (ч.д.а.) в мольном соотношении реагентов 2:1. После перемешивания и расслаивания системы органическую фазу

* Работа выполнена при финансовой поддержке регионального проекта РФФИ 11-03-98001-р-Сибирь-а ГК №012001169015.

(ОФ) с сульфосалицилатом антипириния исследовали на интенсивность оптического поглощения.

Для определения оптимальной длины волны поглощения фенолов готовили расслаивающуюся систему в трехмерных градуированных пробирках. В систему вносили добавки 12,5; 50,0; 100,0 мкг/л рабочего раствора фенола (ГСО 7254-97) соответственно. После расслаивания отделяли ОФ от водной. Спектр пропускания ОФ регистрировали в области от 333 до 714 нм (SpecordUV – VIS) в кварцевой кювете толщиной 20 мм относительно контрольной органической фазы. Оптимальная длина волны поглощения фенолов в ОФ гидратосольватного концентрата выбрана в пределах 340 нм (рис. 1).

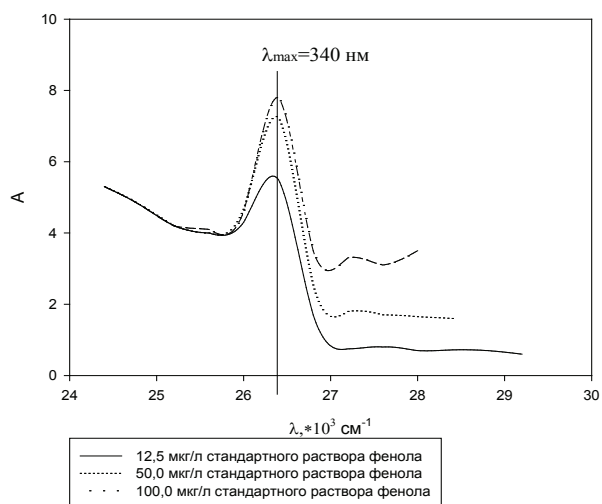


Рис. 1. Интенсивность поглощения ОФ с различной концентрацией фенола

Для построения градуировочного графика готовили системы с добавками рабочего раствора фенола (ГСО 7254-97) 5,00; 10,00; 20,00; 50,00 мкг/л соответственно. После расслаивания и отделения ОФ от водной измеряли оптическую плотность экстрактов фотометрически (СФ-46) при длине волны 340 нм и толщине кюветы 20 мм. Результаты фотометрирования представлены на рисунке 2.

Результаты определения фенолов в оз. Большое Яровое и р. Кулунде (август 2011 г.)

№ п/п	Место отбора проб	Содержание фенолов, мкг/л	
		Фотометрия, СФ-46, $\lambda_{max} = 340$ нм	Флуориметрия, Флюорат 02-3М
1	1 км ниже авт. моста	20 ± 4	17 ± 7
2	Дельта р. Кулунды	27 ± 3	30 ± 5
Оз. Б. Яровое			
3	150 м западнее комбината	47 ± 5	42 ± 3
4	5 км восточнее комбината	27 ± 7	22 ± 7
5	5 км южнее комбината	27 ± 8	27 ± 8
7	8 км южнее комбината	42 ± 3	39 ± 3
ПДК _{В.Р.} = 1 мкг/л			

$$A = 0,067 + 3,47C_{\text{ф}} \text{ [мг/л]}$$

$$r = 0,999$$

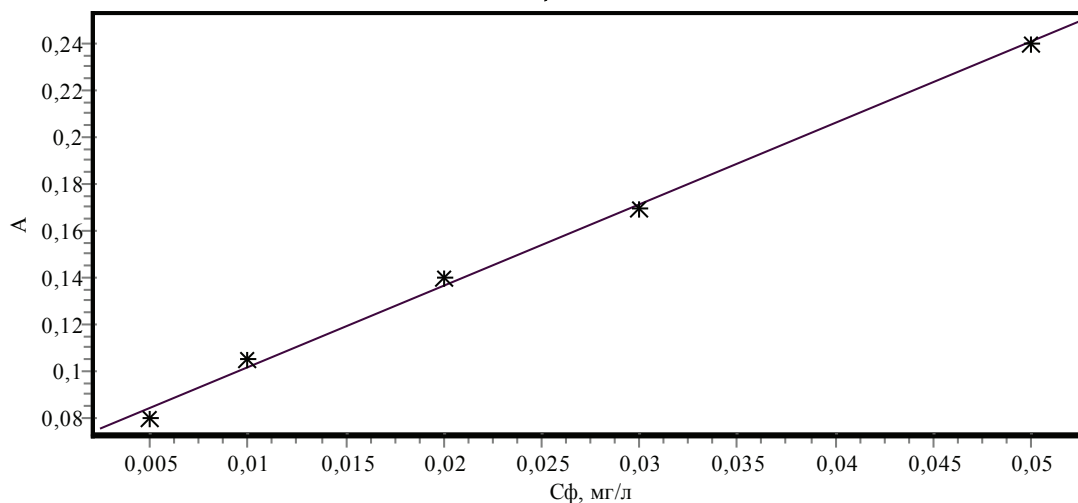


Рис. 2. Градуировочный график поглощения ОФ системы с добавками фенола относительно контрольной ОФ (4 мл дистиллированной воды)

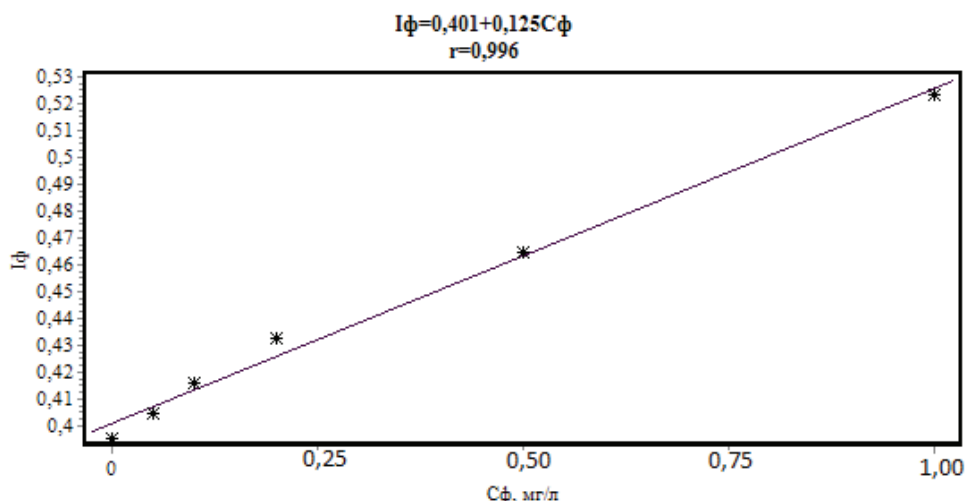


Рис. 3. Градуировочный график зависимости интенсивности флуоресценции от массовой концентрации фенолов

В качестве независимого контроля измерений использовали рекомендованную стандартом флуориметрическую методику измерений массовой концентрации фенолов в пробах природной, питьевой и сточной воды с применением анализатора «Флюорат-02» – ПНД Ф 14.1:2.4.34-95. Флуориметрический метод измерения массовой концентрации фенолов основан на извлечении их из воды бутилацетатом, экстракции их в водный раствор гидроксида натрия и измерении массовой концентрации по интенсивности флуоресценции фенолов. Для построения градуировочного графика готовили ряд смесей в диапазоне концентраций 0,05–1,00 мг/дм³ (рис. 3).

Сравнительные результаты экстракционно-фотометрической методики ($\lambda_{\text{max}} = 340$ нм) с расщеплением и рекомендуемой стандартом методики для Флюората 02-3М представлены в таблице.

Выводы

1. Экстракционно-спектрофотометрическая методика извлечения фенолов из природных вод

с последующим фотометрированием при 340 нм апробирована на образцах солоноватых (р. Кулунда) и соленых (оз. Б. Яровое) вод.

2. Статистический анализ правильности полученных результатов фотометрической методики удовлетворяет t-критерию обработки данных экстракционно-флуориметрической методики, рекомендованной стандартом для контроля массового содержания фенолов в водах.

3. Сравнительный анализ данных химического мониторинга свидетельствует о том, что озерные системы степного Алтая загрязнены фенолами и не удовлетворяют ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения.

Загрязнение фенолами вод оз. Б. Яровое можно связать с «техногенным наследием прошлого», а именно с техногенными производными фенолов, поступившими от когда-то работающего химического комбината в экосистему озера.

Библиографический список

1. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М., 1971.
2. Мазор Л. Методы органического анализа. – М., 1986.
3. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных и сточных вод. – М., 1984.
4. Темерев С.В., Бриль Т.А. Количественное определение фенолов в поверхностных водах // Химия

и химическая технология на рубеже тысячелетий : материалы III Всерос. науч. конф. (Томск, 2–4 сентября 2004 г.). – Томск, 2004.

5. Петров Б.И., Темерев С.В., Егорова Л.С. Экстракция фенолов в системах без органического растворителя // Экстракция органических соединений : каталог докладов III международ. конф. (Воронеж, 17–21 октября 2005 г.). – Воронеж, 2005.