

*С.В. Темерев, Б.И. Петров, Л.С. Егорова***Химический мониторинг фенолов в водах***S.V. Temerev, B.I. Petrov, L.S. Egorova***Chemical Monitoring of Phenols in Waters**

Реализован химический мониторинг фенолов природной, сточной и водопроводной воды. Экстракционное концентрирование фенолов выполнено бутилацетатом и без органического растворителя в системе вода — антипирин — нафталин-2-сульфокислота. Комбинированные методы анализа — экстракционно-флуориметрический и экстракционно-фотометрический — в химическом мониторинге следует сочетать с гибридными хроматографическими. Методика извлечения фенолов из воды статистически значима для результирующей аналитической процедуры определения фенолов в воде. На практике апробированы две комбинированные экстракционно-флуориметрические методики с органическим растворителем (бутилацетатом) и без него. Обсуждены особенности и преимущества расслаивающихся систем вода — производное пиразолона — нафталин-2-сульфокислота. Результаты химического мониторинга вод свидетельствуют о полном несоответствии испытанных образцов существующему рыбохозяйственному нормативу для фенолов — 1 мкг/дм³.

Ключевые слова: экстракция, фенолы, системы без органического растворителя.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.1-42

Химический мониторинг фенолов в природных, сточных и питьевых водах — актуальная эколого-химическая проблема. В суммарной химической нагрузке на водные экосистемы сложно рассчитать вклад техногенных точечных источников и диффузных источников поступления фенолов от природных комплексов. Несмотря на многочисленные публикации, например [1], аналитики предпочитают экстракцию в сочетании с доступным инструментальным методом: фотометрии, газовой, жидкостной, тонкослойной хроматографии. Реже в мониторинге фенолов используют реакцию окисления фенолов на ртутно-пленочном, стеклоглеродном электродах [2, с. 232–233]. Предпочтительнее применять в гидрохимическом мониторинге два независимых метода с принципиально различным способом регистрации аналитического сигнала [3, с. 29–32]. Метод концентрирования *in situ* фенолов из поверхностных вод без органического растворителя в системах вода — производное пиразолона — органическая кислота [4, с. 28–36] с про-

толитическим взаимодействием между основанием и кислотой наиболее перспективен, так как позволяет реализовать на практике принципы «зеленой» химии и унифицировать образцы для анализа. Унификация позволяет не только сочетать реагенты (антипирин [5, с. 207–209], R-диантипирилметаны) с рядом твердых органических [4, с. 28–36] (салициловой, сульфосалициловой) и минеральных кислот [6, с. 225], но и позволяет в том же концентрате определять мешающие нитрит-анионы и катионы железа (III) [7, с. 180–183].

Key words: extraction, phenols, systems without organic solvent.

Цель настоящего исследования — сравнительный анализ аналитического применения экстракционных систем в химическом мониторинге вод на содержание фенолов.

Методическая часть. Ранее [2; 3] химический мониторинг фенолов реализован в речных водах с экстракционным концентрированием и фотометрическим определением «фенольного индекса». ISO методика определения фенольного индекса основана на взаимодействии фенолов с 4-аминоантипирином при pH

$10,00 \pm 0,20$ в присутствии гексацианоферрата (III) калия с образованием окрашенных соединений, которые экстрагируются хлороформом. Методика позволяет получить общую оценку загрязнения воды фенолами, содержащими в паразоложении карбоксильную и гидроксильную группы, галогены, а также сульфогруппу. В методе экстракции фенолов хлороформом с 4-аминоантипирином при pH $10,00 \pm 0,20$ в присутствии гексацианоферрата (III) калия с образованием антипириновых красителей, без разбавления извлекается от 2 до 100 мкг фенолов в виде окрашенного конечного продукта из литра воды и концентрируется в нижнюю хлороформную фазу [8].

Стандарт ПНД Ф 14.1:2:4.34-95 [9] рекомендует флуориметрическую методику измерений массовой концентрации фенолов в пробах природной, питьевой и сточной воды с применением анализатора «Флюорат-02». Флуориметрический метод основан на извлечении фенолов из воды бутилацетатом, экстракции в водный раствор гидроксида натрия и измерении массовой концентрации по интенсивности флуоресценции фенолов.

Пробы сточной воды из канализационных колодцев отбирали по 3 л эмалированным бидоном трижды. Равные объемы сточной воды сливали в эмалированное ведро объемом 10 л, перемешивали и разливали доверху в бутылки из темного стекла, закрывали притертыми пробками. Образцы воды доставляли в лабораторию для экстракции и анализа. Для изучения суточной динамики загрязняющих веществ в сточных водах в феврале 2012 г. отбор проб проводили четыре раза в течение дня: в 9-00, 14-00, 18-00 и 21-00. Отбор проб на коммунальных очистных сооружениях (КОС-1 и КОС-2) проводили по следующей схеме:

- на входе на КОС пробы воды отбирали четыре раза в течение дня (в 9-00, 14-00, 18-00 и 21-00);
- пробы воды на разных стадиях очистки (после первичного отстаивания и после аэротэнков) — только утром (9.00–9.30).

Для анализа природной воды выбран контрольный створ р. Барнаулки. Место отбора проб — пешеходный мост (пр. Ленина). Дата отбора — 19.05.2013. Точка отбора пробы речной воды — левый берег р. Барнаулки. Во всех створах наблюдения р. Оби пробы воды отбирали стеклянным батометром с глубин 0,2 и 0,6 м (где h — глубина реки). Для определения остальных гидрохимических показателей пробы воды консервировали в соответствии с общепринятыми методиками.

Для очистки 5 г нафталин-2-сульфокислоты растворяли в 10 мл смеси дистиллированной воды и концентрированной хлороводородной кислоты в соотношении 1 : 1, фильтровали через трековую лавсановую мембрану с диаметром пор 0,1 мкм. Полученный раствор упаривали. После упаривания продукт оставляли при комнатной температу-

ре. В кварцевую чашку объемом 50 мл помещают навески антипирина (Ант) (0,94 г) и очищенную нафталин 2-сульфокислоту (НСК) (0,65 г), нагревали до расплавления (температура плавления 97°C [10, с. 21–23]). В результате протолитического взаимодействия получали органическую соль нафталин-2-сульфонат антипирина — $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$. Первоначально твердые реагенты: основание (антипирин) и нафталин-2-сульфокислота превращались при молярном отношении 1 : 1 в органическую соль сульфонат антипирина — $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$. При температуре, близкой к температуре кипения воды, соль представляла собой легкоплавкий расплав — аналог ионной жидкости, вещество светлого цвета, без запаха с плотностью около 2,3 г/мл, т.е. вдвое плотнее чистой воды с растворимостью 0,09 г/10 г H_2O [10, с. 2–23]. Содержание фенола определяли по градуировочному графику $I_{\text{ф}} = 1,10 + 0,12 C_{\text{ф}}$ [мкг/л] ($r = 0,981$). В качестве контрольной пробы использовали органическую фазу (ОФ) расслаивающейся системы без добавки фенола. Массовую концентрацию фенолов в водной фазе вычисляли по градуировочному графику $I_{\text{ф}} = 0,014 + 0,331 C_{\text{ф}}$ [мкг/л] ($r = 0,987$). Контрольную пробу готовили, используя водную фазу модельной системы без добавки фенола.

Эффективность однократной экстракции нафталинсульфосалицилатом антипирина представлена в таблице 5.

Результаты и обсуждение. Расслаивание за счет высаливания использовано для концентрирования молекулярных форм фенола в органическую фазу из кислых водных растворов (табл. 1) [6].

Нами исследованы составы тройных систем вода — трихлоруксусная кислота (ТХУК) — высаливатель (H_2SO_4 , H_3PO_4), обеспечивающие количественное извлечение фенола (рис. 1). Эффективным высаливателем выступает серная кислота. При замене кислот на соответствующие неорганические соли возможно сохранение области расслаивания (рис. 2).

В рядах однотипных солей наблюдается зависимость между величиной площади области расслаивания и природой аниона высаливателя (рис. 2). Порядок введения компонентов не влияет на объем органической фазы и распределение фенола. Распределение фенола не зависит от его концентрации. Коэффициент распределения сохраняется практически постоянным. При увеличении содержания ТХУК в системе с серной и ортофосфорной кислотами увеличивается степень извлечения, но уменьшается коэффициент распределения фенола из-за возрастания объема органической фазы (табл. 1). При увеличении концентрации высаливателя при постоянной концентрации ТХУК возрастают и степень извлечения, и коэффициент распределения. Введение высаливателя в трехкомпонентные системы увеличивает эффективность извлечения фенола (табл. 2–4).

Причем в системе H_2O — Ант — НСК сульфат натрия действует эффективнее, чем хлорид (табл. 2). Замена основного компонента на диантипирилметан (ДАМ) обеспечивает количественное извлечение фенола без высаливателя при однократной экстракции

(табл. 3). Система с сульфосалициловой кислотой (ССК) менее эффективна в экстракции фенола вследствие гидрофильности сульфосалицилата антипирина, введение высаливателей обеспечивает количественное извлечение фенола (табл. 4).

Таблица 1

Распределение 1,18 мг фенола в 10 мл модельных систем в зависимости от добавок высаливателей

$n_{\text{высал.}}$, ммоль	$V_{\text{орг.ф.}}$, мл	Найдено фенола, мг			$R, \%$	D
		органич. фаза	водная фаза	Σ		
H_2O — CCl_3COOH — H_2SO_4						
24	3,1	0,90	0,25	$1,15 \pm 0,03$	78	8
28	2,9	1,01	0,12	$1,13 \pm 0,06$	89	21
32	3,0	1,04	0,10	$1,14 \pm 0,05$	92	24
36	2,8	1,07	0,08	$1,15 \pm 0,04$	93	34
40	2,8	1,10	0,08	$1,18 \pm 0,03$	93	37
45	2,7	1,09	0,06	$1,15 \pm 0,08$	95	46
57	2,6	1,11	0,05	$1,16 \pm 0,03$	96	59
H_2O — CCl_3COOH — H_3PO_4						
48	3,2	0,94	0,20	$1,14 \pm 0,04$	83	10
53	3,0	0,95	0,19	$1,13 \pm 0,05$	84	12
56	2,9	0,96	0,17	$1,13 \pm 0,05$	85	14
63	3,0	1,05	0,10	$1,15 \pm 0,03$	91	24
70	2,8	1,07	0,07	$1,14 \pm 0,05$	94	37
H_2O — CCl_3COOH — $NaNO_3$						
41	3,8	0,95	0,17	$1,12 \pm 0,06$	85	9
43	3,4	0,97	0,16	$1,13 \pm 0,06$	86	11
45	3,4	1,03	0,12	$1,15 \pm 0,04$	90	17
45	3,5	1,09	0,10	$1,19 \pm 0,03$	92	20
46	3,2	1,11	0,06	$1,17 \pm 0,03$	95	38
47	3,0	1,12	0,06	$1,18 \pm 0,02$	95	46

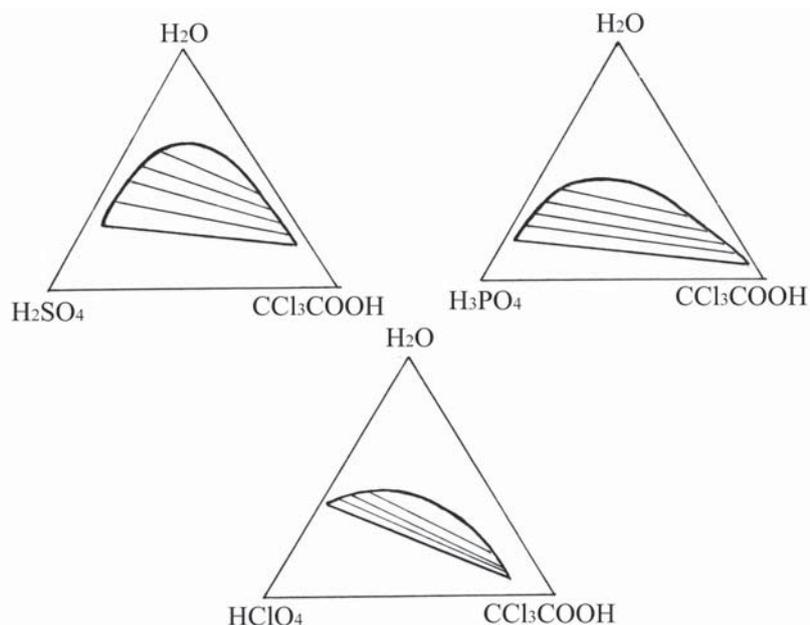


Рис. 1. Области расслаивания систем вода — трихлоруксусная — минеральная кислоты (H_2SO_4 — 26,7%; H_3PO_4 — 26,2%; $HClO_4$ — 7,5%) при 298 °К

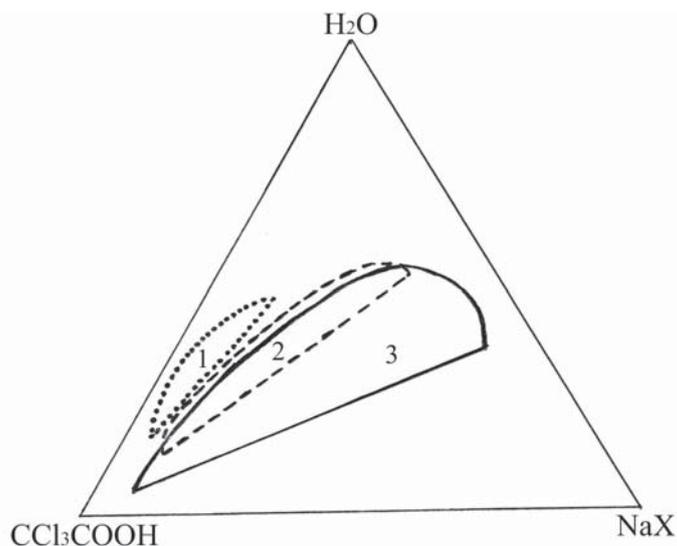


Рис. 2. Области расслаивания в системах вода — ТХУК — соль натрия при 298 °К:
1 — сульфат натрия; 2 — нитрат натрия; 3 — перхлорат натрия

Таблица 2

Распределение 8,53 мкмоль фенола в системе H₂O — Ант — НСК — высаливатель (общий объем 4 мл)

Найдено фенола, мкмоль			$(R \pm \varepsilon), \%$	$D \pm \varepsilon$
Водная фаза	Органическая фаза	Σ		
Без высаливателя				
0,95	7,49	8,44	88 ± 1	21 ± 2
0,77	7,44	8,21		
0,81	7,49	8,30		
Введено 2,82 ммоль Na ₂ SO ₄				
0,32	8,10	8,42	95 ± 1	60 ± 2
0,32	8,13	8,45		
0,33	8,15	8,48		
Введено 2,74 ммоль NaCl				
0,43	7,98	8,41	94 ± 1	44 ± 2
0,42	8,00	8,42		
0,44	7,97	8,41		

Таблица 3

Распределение фенола в системе H₂O — ДАМ — НСК (общий объем 4 мл)

Введено фенола, мкмоль	Найдено фенола, мкмоль			$(R \pm \varepsilon), \%$	$D \pm \varepsilon$
	Водная фаза	Органическая фаза	Σ		
6,40	0,07	6,11	6,18	96 ± 1	64 ± 2
	0,10	6,15	6,24		
	0,10	6,08	6,18		
7,46	0,14	7,17	7,31	96 ± 1	68 ± 2
	0,17	7,13	7,29		
	0,15	7,13	7,27		
8,53	0,20	8,24	8,44	96 ± 1	70 ± 2
	0,25	8,13	8,38		
	0,26	8,17	8,43		
9,60	0,25	9,10	9,36	95 ± 1	61 ± 2
	0,22	9,15	9,37		
	0,27	9,19	9,46		
10,7	0,33	10,10	10,43	95 ± 2	62 ± 2
	0,26	10,16	10,42		
	0,29	10,25	10,55		

Распределение 10,6 мкмоль фенола в системе H₂O — Ант — ССК (общий объем 10 мл)

Найдено фенола, мкмоль			$(R \pm \varepsilon), \%$	$D \pm \varepsilon$
Водная фаза	Органическая фаза	Σ		
1,3	9,1	10,4	86 ± 2	19 ± 2
1,2	9,0	10,2	85 ± 1	
1,2	8,9	9,9	84 ± 2	
1,3	8,8	10,1	83 ± 2	
1,1	8,9	10,0	84 ± 1	
Введено 1 г высаливателя				
Соль	$(R \pm \varepsilon), \%$		$D \pm \varepsilon$	
NaCl	96 ± 1	96 ± 1	95 ± 1	48 ± 5
KCl	96 ± 2	96 ± 2	96 ± 1	60 ± 6
Na ₂ SO ₄	99 ± 1	99 ± 1	99 ± 2	330 ± 2
K ₂ SO ₄	99 ± 1	99 ± 2	99 ± 2	330 ± 1

Поэтому расслаивающуюся систему вода — антипирин — ССК можно применять для экстракции фенолов из соленых и морских вод. Реализация на практике [5, с. 207–209; 7, с. 180–183] подтвердила эффективность последней для извлечения фенолов из рапы озер степного Алтая и солоноватых вод р. Кулунды. Замена

ССК на НСК практически не изменяет степень извлечения и коэффициент распределения фенола (табл. 5). Следует отметить, что для уменьшения величины контрольного опыта необходимо тщательно очищать НСК, что и выполнено, как описано выше. Результаты экспериментов представлены в таблицах 6–10.

Таблица 5

Распределение фенола в расслаивающейся системе вода — Ант — НСК

№	$V_{в.ф.}, \text{мл}$	$V_{о.ф.}, \text{мл}$	Введено, мкг	Найдено, мкг		$\langle D \rangle \pm \varepsilon$	$\langle R \rangle \pm \varepsilon, \%$
				ВФ	ОФ		
1	10,0	0,7	1,05	0,36	0,79	33 ± 5	70 ± 3
				0,33	0,80		
				0,34	0,79		
2	10,0	0,7	2,50	0,45	2,12	70 ± 3	83 ± 2
				0,44	2,18		
				0,43	2,18		
3	10,0	0,7	5,00	1,29	4,03	42 ± 3	75 ± 3
				1,29	3,71		
				1,30	3,70		
4	10,0	0,7	7,35	1,54	5,69	53 ± 2	79 ± 3
				1,54	5,69		
				1,50	5,86		
5	10,0	0,7	10,50	2,57	7,76	39 ± 4	73 ± 2
				2,89	7,61		
				2,76	7,59		

Расхождение результатов таблицы 9 объясняется тем, что в методике с бутилацетатом часть фенолов теряется при предварительном экстракционном отделении нефтепродуктов гексаном. При расслаивании системы анализируемая вода — Ант — НСК концен-

трат фенолов формируется в виде нижней органической фазы, в то время как мешающие нефтепродукты главным образом присутствуют в верхней части анализируемой воды. Флуоресценция продукта взаимодействия фенола с нафталинсульфосалицилатом ан-

Химический мониторинг фенолов в водах

типириния отдельно не изучалась. Нельзя исключить возможную флуоресценцию последнего.

Таким образом, экспериментально (табл. 8, 9) продемонстрирована применимость расслаивающейся системы вода — Ант — НСК для экстракции фенолов с последующим фотометрическим и флуоресцентным окончанием. ОФ системы образует концентрат в нижней фазе и может также экстрагировать

фенолы из взвесей (планктона). ОФ также концентрирует железо (III), которое можно анализировать фотометрически. В методике [8] с бутилацетатом мешающее железо (III) связывают ортофосфорной кислотой, а также рекомендуют стадию реэкстракции фенолов гидроксидом натрия. Дополнительные стадии объективно ведут к потерям анализируемых фенолов.

Таблица 6

Показатели летучих и общих фенолов в бытовой сточной воде районов г. Барнаула: Ленинского (колодец № 1), Индустриального (колодец № 2) и Центрального (колодцы № 3, 5), февраль 2012 г.

№ колодца Время отбора проб	1		2		3		5	
	Содержание фенолов, мг/л		Содержание фенолов, мг/л		Содержание фенолов, мг/л		Содержание фенолов, мг/л	
	общие	летучие	общие	летучие	общие	летучие	общие	летучие
9-00 часов	0,13±0,01	0,11±0,02	0,11±0,01	0,10±0,02	0,20±0,04	0,031±0,002	0,38±0,01	0,19±0,03
14-00 часов	0,18±0,03	0,13±0,02	0,38±0,04	0,13±0,01	0,26±0,02	0,16±0,03	1,56±0,04	0,53±0,02
18-00 часов	0,6±0,1	0,11±0,03	0,43±0,05	0,28±0,01	0,56±0,05	0,23±0,03	0,83±0,02	0,06±0,01
21-00 часов	0,32±0,04	0,06±0,01	0,49±0,05	0,09±0,01	0,30±0,01	0,10±0,02	0,39±0,01	0,098±0,005

Таблица 7

Экстракционная флуориметрия [4], февраль 2012 г.

Место отбора проб	Массовая концентрация общих фенолов в воде, мкг/дм ³
*Объ 1.1.	0,54
*Объ 1.2.	0,30
*Объ 1.3.	0,90
Выше КОС-1	0,16
КОС-1	2,04
Ниже КОС-1	1,00
**Створ №2 2.1.	0,38
**Створ №2 2.3.	0,24

Примечание. *Водозабор г. Барнаула; **Речной порт.

Таблица 8

Результаты определения «фенольного индекса» в воде р. Барнаулки экстракционно-фотометрическим и электрохимическим* методами [2; 3]

Наименование контрольного створа	Содержание фенолов, мкг/л		
	Дата отбора 06.04.04	Дата отбора 21.04.04	
Выше пляжа «Лесной пруд», автомобильный мост, n = 9	4,3 ± 0,2	4,1 ± 0,2	4,1* ± 0,2
Ниже плотины «Лесной пруд», n = 9	6,8 ± 0,2	6,8 ± 0,3	6,6* ± 0,4
Устье р. Пивоварки, n = 9	8,0 ± 0,2	7,8 ± 0,2	7,6* ± 0,2
Ниже устья р. Пивоварки, n = 9	6,1 ± 0,2	6,2 ± 0,2	5,8* ± 0,3

Результаты определения ($n = 3$, 19.05.2013) фенолов
в р. Барнаулке с флуориметрическим окончанием анализа

Экстракция	Бутилацетатом	Вода — Ант — НСК
№ образца	Содержание фенола, мкг/л	
1	8,55 ± 0,05	9,10 ± 0,07
2	8,26 ± 0,04	8,85 ± 0,02
3	8,11 ± 0,05	8,78 ± 0,03

Таблица 10

Результаты мониторинга водопроводной воды. Экстракция бутилацетатом [4]

Место отбора	Массовая концентрация фенолов, мкг/дм ³
АлтГУ ($n = 3$)	2,16 ± 0,03
ИВЭП СО РАН ($n = 3$)	2,36 ± 0,02

Выводы. Реализован химический мониторинг фенолов природной, сточной и водопроводной воды. Экстракционное концентрирование фенолов выполнено бутилацетатом и без органического растворителя в системе H_2O — Ант — НСК. Комбинированные методы анализа: экстракционно-флуориметрический и экстракционно-фотометрический в химическом мониторинге следует сочетать с гибридными хроматографическими. Экстракционная подготовка образца вод статистически значима для результата аналитической процедуры определения фенолов в водах.

На практике апробированы комбинированные экстракционно-флуориметрические методики с бутилацетатом и без органического растворителя. Выявлены особенности и экстракционные преимущества систем вода — производное пиразолона — нафталин-2-сульфоуксусная кислота.

Результаты химического мониторинга вод свидетельствуют о повсеместном несоответствии содержания фенолов существующему рыбохозяйственному нормативу 1 мкг/дм³.

Библиографический список

1. Коренман Я.И., Суханов П.Т. Концентрирование и определение фенолов. — Воронеж, 2005.
2. Темерев С.В., Бриль Т.А. Количественное определение фенолов в поверхностных водах // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий : материалы III Всерос. науч. конф., 2–4 сентября 2004 г. — Томск, 2004.
3. Темерев С.В., Бриль Т.А. Количественное определение фенолов в поверхностных водах экстракционно-фотометрическим и вольтамперометрическими методами // Известия Алт. гос. ун-та. — 2006. — № 3.
4. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода — антипирин — органическая кислота // Известия Алт. гос. ун-та. — 2003. — № 3 (29).
5. Ускова А.Ю., Темерев С.В. Особенности определения фенолов в природных поверхностных водах // Известия Алт. гос. ун-та. — 2012. — № 3/1 (75).
6. Петров Б.И., Темерев С.В., Егорова Л.С. Экстракция фенолов в системах без органического растворителя // Каталог докладов III Международной конференции «Экстракция органических соединений» ЭОС-2005, Воронеж, 17–21 октября 2005 г. — Воронеж, 2005.
7. Логинова О.Б., Темерев С.В., Индюшкин И.В. Химический мониторинг озерных систем степного Алтая // Известия Алт. гос. ун-та. — 2012. — № 3/1 (75).
8. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам : энциклопедический справочник. — 3-е изд., перераб. и доп. — М., 2000.
9. ПНД Ф 14.1:2:4.117-97. Методика выполнения измерений массовых концентраций фенолов в пробах природной, питьевой и сточной воды на анализаторе «ФЛЮОРАТ-02».
10. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е., Шестакова Г.Е. Межфазное распределение некоторых элементов в системе вода — антипирин — нафталин-2-сульфоуксусная кислота // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 1999. — Т. 42, № 1.