

УДК 543.38:547.562

ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ПРОБ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2000 г. А. Г. Дедов, В. В. Некрасова, Н. К. Зайцев,
В. А. Хлебалкин*, С. Г. Суслов, Л. А. Травникова

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

**ВНИИГАЗ РАО Газпром, Москва*

Поступила в редакцию 03.08.98 г.

Изучено применение твердофазной экстракции фенолов с помощью концентрирующих патронов "Диапак С16" в качестве метода подготовки проб при спектрофотометрическом, флуоресцентном и электрохимическом окончании анализа. Показано, что использование метода твердофазной экстракции дает удовлетворительные результаты при данных видах анализа как для модельных, так и для реальных образцов.

ВВЕДЕНИЕ

Суммарная концентрация фенолов является одним из нормируемых показателей качества воды. Фенолы входят в состав примесей попутных вод нефтяных месторождений, а также содержатся в сточных водах нефтеперерабатывающих предприятий. Неустойчивость фенолов в присутствии кислорода воздуха вызывает необходимость консервировать пробу перед транспортировкой или хранением. Количественный анализ фенолов осложняется присутствием других органических веществ. Требования к пределу обнаружения фенолов достаточно жесткие (1 мкг/л). Поэтому существует проблема создания эффективного метода подготовки проб, который позволил бы отделить фенолы от других компонентов водных растворов, сконцентрировать их, чтобы сделать применимыми различные инструментальные методы окончания анализа, а также перевести их в форму, удобную для транспортировки и хранения.

Для подготовки проб при аналитическом определении фенолов широко применяется метод экстракции фенолов и их производных гидрофобными органическими растворителями [1–4], а также гидрофильными растворителями, включая растворы полимеров, в условиях высаливания органической фазы из водной концентрированными растворами неорганических солей [5–7]. Ранее было показано, что для подготовки проб при хроматографическом определении фенолов эффективен метод твердофазной экстракции с помощью химически модифицированных кремнеземов [8, 9], а также с помощью полимерных сорбентов [10]. Однако хроматографическое окончание анализа не является единственным при определении фе-

нолов. Известны методы определения фенолов со спектрофотометрическим окончанием, основанные на цветной реакции фенолов с 4-аминоантипирином [6], 2-гидразоно-3-метилбензотиазолином [11], амидопирином [12, 13] и диазотированным *n*-нитроанилином [13]. В некоторых случаях возможно электроаналитическое определение фенолов [7], в том числе методом инверсионной вольтамперометрии [14]. Существует аттестованная в РФ методика безреагентного определения фенолов, основанная на измерении флуоресценции [15].

Для каждого из этих методов существуют особенности в требованиях к подготовке проб. Например, при элюировании фенолов с адсорбента органическим растворителем фенолы находятся уже не в водной среде, а в среде этого растворителя. При разбавлении органического растворителя водой фенолы оказываются в водно-органической смеси, поэтому применимость метода твердофазной экстракции для каждого из видов окончания химико-аналитического определения должна быть проверена отдельно. Для этого в данной работе было выполнено концентрирование фенолов из модельных и реальных проб воды с помощью патронов "Диапак С16" (БИОХИММАК, РФ) и дальнейшее определение фенолов с помощью различных инструментальных методов: фотоколориметрии, флуориметрии, инверсионной вольтамперометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выбранный патрон "Диапак С16" заполнен гидрофобным сорбентом (силикагелем с ковалентно связанными гексадецильными группами) массой 0.6 г. Средний диаметр пор 130 ангстрем (согласно

паспортным данным патрона). Предварительно патроны активировали путем прокачивания с помощью шприца последовательно 10 мл этанола и 20 мл бидистиллированной воды. Прокачивание пробы через патрон может осуществляться с помощью шприца с разъемом типа Люер, либо путем подключения к водоструйному насосу через колбу Бунзена, либо с помощью перистальтического насоса, обеспечивающего подачу раствора через патрон с постоянной заданной скоростью.

Сорбцию фенолов из водных растворов проводили, пропуская 100 мл исследуемого раствора по каплям через патрон со скоростью 5–10 мл/мин. Если дальнейший анализ не проводился немедленно, то из патрона выдували остатки жидкости, закрывали с обеих сторон полиэтиленовыми заглушками и хранили в холодильнике не более двух недель. Затем фенол десорбировали (смывали) с патрона, пропуская 3 мл ацетонитрила. Концентрацию фенола определяли либо спектрофотометрически с амидопирином на фотоколориметре Spekol-10 (Karl Zeiss, Jena, Германия), либо флуориметрически на приборе “Флюорат-02” (Люмэкс, РФ) по стандартной методике [15], используя для калибровки растворы государственного стандартного образца фенола.

Инверсионно-вольтамперометрическое определение фенолов выполнено на вольтамперометрическом анализаторе Экотест-ВА (Эконикс, РФ) в комплекте с электрохимическим модулем ЕМ-04 (Вольта, РФ). В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Приведенные ниже значения потенциалов указаны относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. В качестве вспомогательного использовали стеклографитовый электрод.

Исходный раствор фенола с концентрацией 5 мг/мл готовили из очищенного вакуумной возгонкой фенола или из государственных стандартных образцов и хранили не более двух недель. Свежеприготовленные рабочие растворы получали последовательным разбавлением исходного раствора. В работе использована бидистиллированная вода, ацетонитрил и другие реактивы с квалификацией не ниже “ч. д. а.”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения полноты извлечения фенолов из водных растворов и их смыва при использовании патронов “Диапак С16” был применен спектрофотометрический метод, причем в качестве модельного соединения был выбран незамещенный фенол. Спектрофотометрический метод широко используется для определения фенолов в форме продуктов их конденсации с различными азотистыми гетероциклическими соединениями [4]. Известно [3], что из летучих фенолов эффектив-

Таблица 1. Зависимость степени извлечения незамещенного фенола с использованием патронов “Диапак С16” (объем пробы – 100–200 мл)

Концентрация фенола, мг/л		Степень извлечения, %
введено	найдено	
0.0	0.0	–
0.001	0.0009 ± 0.0001	90
0.005	0.005 ± 0.0003	100
0.01	0.01 ± 0.0003	100
0.05	0.045 ± 0.0004	90

ность концентрирования незамещенного фенола на патронах данного типа минимальна (по-видимому, за счет того, что молекулы фенола менее гидрофобны по сравнению с замещенными фенолами из-за отсутствия гидрофобных заместителей). Следовательно, измеряя степень извлечения незамещенного фенола, можно предположить, что для остальных фенолов степень сорбции будет выше.

Для определения полноты сорбции и смыва фенола через активированные патроны пропускали растворы с содержанием фенола от 0.001 до 0.05 мг/л при постоянной ионной силе $\mu = 0.1$ моль/л. Затем элюировали 3 мл ацетонитрила в градуированные пробирки объемом 10 мл. Туда же вводили аммиачный буферный раствор с рН 9.3, амидопирин, гексацианоферрат (III) калия и доводили до метки водой. Пробирки помещали в термостат и термостатировали растворы в течение 30 мин при температуре 60°C. После остывания растворов до 20°C измеряли оптическую плотность в диапазоне 510–540 нм. Концентрацию раствора определяли по калибровочным кривым. Полученные данные представлены в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что степень извлечения фенола близка к 100%. Таким образом, с помощью патронов можно увеличить концентрацию фенола примерно в 10 раз (так как при сохранении суммарного количества фенола он переносится из объема 100 мл в объем 10 мл), что позволяет при спектрофотометрическом окончании методики достигать чувствительности определения фенолов, соответствующей ПДК.

Применимость твердофазной экстракции в качестве метода подготовки проб при флуоресцентном окончании проверена в диапазоне концентраций от 0.001–0.05 мг/л. Растворы фенола объемом 100–200 мл при постоянной ионной силе $\mu = 0.1$ моль/л пропускали через активированные патроны, затем элюировали 4 мл ацетонитрила в стандартные кварцевые кюветы для измерения флуоресценции 1.0 см × 1.0 см. Результаты определений приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты определения фенола методом флуоресценции после концентрирования на патроне "Диапак С16"

Исходная концентрация фенола, мг/л	Измеренное значение с учетом концентрирования, мг/л
0.001	0.001
0.0025	0.0027
0.005	0.0048
0.010	0.0085

Таблица 3. Зависимость остаточной концентрации фенола после сорбции на патроне "Диапак С16" от исходной концентрации фенола

Исходная концентрация фенола, мг/л	Остаточная концентрация фенола, мг/л
0.3	0.03
0.5	0.05
1.0	0.18
5.0	0.60

Для проверки полноты сорбции фенола на патронах "Диапак С16" дополнительно была измерена остаточная концентрация фенола в воде, пропущенной через патрон при различных исходных концентрациях фенола. Результаты представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 2 и 3 флуоресцентный метод определения фенола удовлетворительно совместим с твердофазной экстракцией в качестве подготовки проб. Относительная погрешность измеренных данных относительно аттестованной концентрации не больше 15%, а остаточная концентрация фенола не превышает 10–18%. Это ха-

рактеризует полноту сорбции и полноту смыва фенолов с патрона.

Для изучения возможности применения твердофазной экстракции в качестве метода подготовки проб при электрохимическом определении было изучено влияние добавок растворителя, применяемого для смыва фенолов с патронов (этилового спирта и ацетонитрила), на результаты электроаналитического определения.

Инверсионно-вольтамперометрическое определение фенола на стеклоуглеродном электроде проводили при следующих параметрах: потенциал накопления 200 мВ, скорость развертки 50 мВ/с, диапазон развертки от 200 до 800 мВ, амплитуда модуляции 30 мВ (при переменноточковом режиме). Время накопления 60 с, фоновый электролит – 0.2 М гидрофосфат натрия. После каждого определения поверхность электрода очищали фильтровальной бумагой, смоченной этиловым спиртом.

На рис. 1 показана вольтамперограмма раствора незамещенного фенола ($C = 150$ мг/л) в водном растворе фонового электролита. Инверсионно-вольтамперометрический сигнал представляет собой анодный пик с максимумом около 550 мВ и полушириной более 100 мВ. Зависимость величины тока в максимуме от концентрации фенола представлена на рис. 2. Было изучено влияние добавок органических растворителей – этанола и ацетонитрила – на величину тока в максимуме (рис. 3). При концентрации этанола и ацетонитрила до 20 об. % присутствие органического растворителя не оказывает существенного влияния на величину тока в максимуме. Таким образом, твердофазную экстракцию на патроне с последующим смывом фенолов с помощью органического растворителя в фоновый электролит можно

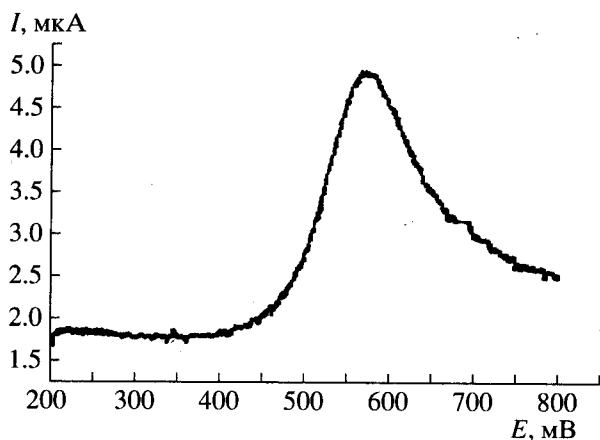


Рис. 1. Вольтамперограмма раствора незамещенного фенола ($C = 150$ мг/л) в водном растворе фонового электролита 0.2М Na_2HPO_4 .

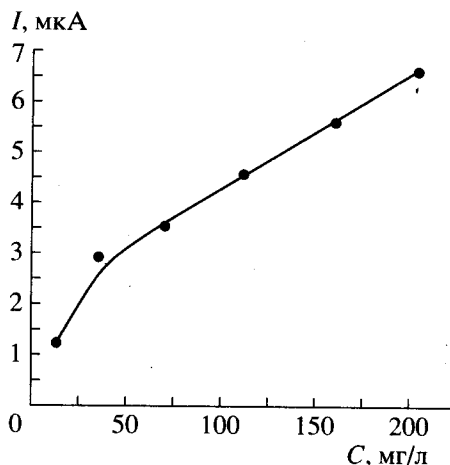


Рис. 2. Зависимость величины тока в максимуме от концентрации фенола.

применять для их дальнейшего инверсионно-вольтамперометрического определения.

В реальных стоках присутствуют различные органические соединения, которые могут влиять на полноту сорбции фенолов из водных растворов за счет селективной сольватации фенолов в водной фазе или конкуренции молекул других органических соединений с молекулами фенолов при сорбции на патроне. В сточных водах нефтеперерабатывающих предприятий чаще всего могут присутствовать гликоли, амины и метанол, а также примеси газоконденсата. Для выяснения влияния органических примесей на сорбцию патронами фенола из сточных вод изучали возможность концентрирования фенола в присутствии различных количеств триэтиленгликоля, этанола, триэтиламина и газоконденсата Штокмановского месторождения. Полученные данные показали, что присутствие в сточных водах до 20% газоконденсата не влияет на возможность концентрирования фенолов, в то же время спирты при концентрации выше 0.1% (0.02 моля) и триэтиламин при концентрации выше 1% (0.1 моля) снижают сорбцию фенола (рис. 4). Поэтому вопрос о концентрации в сточных водах спиртов и аминов желательно решать до использования методики концентрирования фенолов на патронах.

Для апробации предложенной методики на реальных объектах были выбраны воды двух рек средней полосы. Отбор проб проводился в трех местах (образцы № 1–3). Из полученных свежих проб отбиралось по 100 мл раствора, которые пропускали через патроны “Диapak C16”. Патроны помещали в холодильник для хранения, так как анализ проводили на следующие сутки (согласно исследованию разработчиков патрона, срок хранения фенолов на патроне может достигать до трех суток). Часть проб, объемом не менее 1000 мл отдавалась на проведение контрольного анализа с использованием стандартного спектрофотометрического метода. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 4, существенное расхождение данных по содержанию фенолов наблюдалось при анализе пробы № 3. Это может быть связано со значительными загрязнениями пробы воды окрашенными соединениями, так как на основании органолептических показателей пробу воды из реки в данном случае можно охарактеризовать как светло-коричневую по цвету. Нельзя исключить, что реальные значения концентрации фенолов дает предложенная, а не контрольная методика, так как предложенная методика позволяет отделить фенолы от других окрашенных соединений.

Таким образом, изучено применение твердофазной экстракции фенолов с помощью патронов “Диapak C16” в качестве метода подготовки

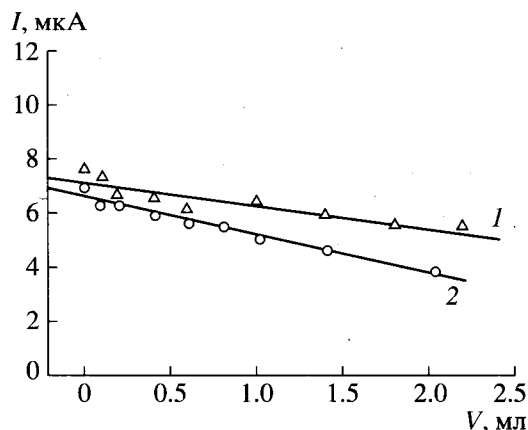


Рис. 3. Зависимость величины тока в максимуме вольтамперометрического пика от объема добавленного этанола (1) и ацетонитрила (2).

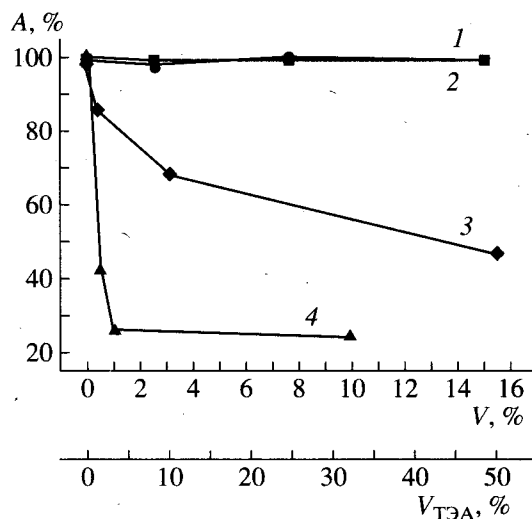


Рис. 4. Зависимость сорбции фенола на патроне “Диapak C16” от содержания триэтиленгликоля (1), газоконденсата Штокмановского месторождения (2), триэтиламина ТЭА (3) и этанола (4).

проб при спектрофотометрическом, флуоресцентном и электрохимическом окончании анализа. Полученные результаты показывают, что твердофазная экстракция дает в основном удовлетворительные результаты при данных видах

Таблица 4. Результаты анализа реальных проб воды на содержание фенолов

Номер образца	Содержание фенолов, мг/л предлагаемая методика	Содержание фенолов, мг/л контрольная методика
1	0.001	0.001
2	0.008	0.007
3	0.001	0.008

окончания анализа как для модельных, так и для реальных образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смольский Г.М., Кучменко Т.А. Раздельное экстракционно-фотометрическое определение анилина и фенола в водных средах // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 1. С. 98.
2. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятское изд., 1973. 216 с.
3. Кульбич Т.С., Козлова В.С. Газохроматографическое определение хлорфенолов в сточных водах // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 2. С. 367.
4. Коренман Я.И., Альимова А.Т., Кобелева Н.С. Экстракционно-хроматографическое определение микроколичеств фенолов в водных средах // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 1. С. 169.
5. Коренман Я.И., Фокин В.Н. Экстракционное концентрирование и газохроматографическое определение микроколичеств летучих фенолов в водах // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 9. С. 1607.
6. Коренман Я.И., Ермолаева Т.Н., Воронец Т.А. Фотометрическое определение микроколичеств фенола в гидрофильных экстрактах // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 9. С. 2043.
7. Коренман Я.И., Ермолаева Т.Н., Кучменко Т.А., Мишина А.В. Электроаналитическое определение фенолов в неводных полярных экстрактах // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 11. С. 1184.
8. Хрящевский А.В., Тихомирова Т.И., Фадеева В.И., Шпигун О.А. Концентрирование фенола и его нитропроизводных на химически модифицированных кремнеземах // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 6. С. 586.
9. Хрящевский А.В., Нестеренко П.Н., Тихомирова Т.И. и др. Патроны с макропористыми полимерными сорбентами для концентрирования первичных алифатических аминов при их определении методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 5. С. 485.
10. Gawdzik B., Gawdzik J., Czerwinska-Bil U. Use of polymeric sorbents for the off-line preconcentration of priority pollutant phenols from water for high-performance liquid chromatographic analysis // J. Chromatogr. 1990. V. 509. № 1. P. 135.
11. Pospisilova M., Svobodova D., Gasparic J., Machacek M. Investigation of the colour reaction of phenols with MBTH, II: Properties of the isolated products of the reaction with phenol, 2,6-dimethylphenol and 4-methylphenol // Mikrochim. Acta. 1990. V. 3. № 1-3. P. 117.
12. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990. 400 с.
13. Санитарно-химический контроль в области охраны водоемов / Под ред. Щицковой А.П. М.: Изд. МНИИГ им. Ф.Ф. Эрисмана, 1964.
14. Водзинский Ю.В. // Тез. Всесоюз. конф. по электрохимическим методам анализа. Томск, 2-4 июня, 1981, ч. 1., Томск. С. 36.
15. Методика измерения массовой концентрации фенолов в питьевой, поверхностной и очищенной сточной воде. Санкт-Петербург: Люмэкс, 1995.