

С.А. Доленко, А.М. Кравченко, Г.Н. Пшинко

**ВЛИЯНИЕ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ НА
ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
sdolenko@i.com.ua

Проведена оценка возможности применения флуориметрического метода определения фенола на анализаторе ФЛЮОРАТ 02-3М в водных растворах. Показано существенное влияние гумусовых кислот на правильность определения фенола данным методом, а также на его летучесть при отгонке с водяным паром.

Ключевые слова: гумусовые кислоты, гуминовые кислоты, фульвиновые кислоты, фенол, флуориметрическое определение.

Введение. Среди многообразия токсических веществ, поступающих в водоемы, особого внимания заслуживают органические соединения различных классов, в том числе фенол и его производные. Достаточно высокая степень токсичности содержания фенола и его производных по сравнению с другими приоритетными органическими загрязняющими веществами требует надежного и достоверного контроля их содержания на выходах источников загрязнений и в природных водах, используемых для питьевого водоснабжения. Фенол и его производные токсичны уже при концентрации нескольких мкг/дм³ и ухудшают органолептические свойства питьевой воды.

Несмотря на большое количество существующих в настоящее время методик определения фенолов [1, 2], остается много нерешенных задач, связанных с применением этих методик и трактовкой полученных данных. Для надежного и правильного определения фенола и его производных необходимо учитывать сложный состав органических веществ антропогенного (нефтепродукты, ПАВ, пестициды и др.) и природного (гумусовые вещества) происхождения, которые постоянно

содержатся в неочищенных водах, а также процессы, протекающие в них.

Структура и амфолитная природа гумусовых кислот (ГФК) [3] обуславливает способность последних связывать загрязняющие вещества, например полиядерные ароматические углеводороды [4 – 6], изменяя их содержание в свободном (несвязанном) состоянии. Это, в свою очередь, может приводить к изменению их соотношения между взвешенной и растворенной формами биодоступности и мобильности, а также влиять на фотолиз.

В связи с этим оценка влияния гумусовых кислот на результаты определения массовой концентрации растворенных фенолов в природных водах является актуальной задачей экологической безопасности, выполнение которой требует проведения систематических исследований: сначала на модельных смесях известного состава, а затем и на реальных объектах – природных и сточных водах разного типа.

Для контроля содержания фенола был выбран флуориметрический метод с использованием анализатора жидкости ФЛЮОРАТ 02-3М, который в последнее время получил широкое распространение и рекомендован для анализа окрашенных, мутных вод, а также вод с высоким содержанием органических веществ [7]. Кроме того, данный метод не предполагает использование дополнительных реагентов, что позволит оценить влияние ГФК на определение фенола в чистом виде.

Таким образом, цель данной работы – оценка возможности применения анализатора жидкости ФЛЮОРАТ 02-3М для определения фенола в модельных водных растворах, содержащих гумусовые кислоты.

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования использованы модельные растворы фенола, приготовленные из стандартного образца фенола – МСО 0579:2003, коммерческие препараты натриевых солей гуминовых кислот (ГК) фирмы "Aldrich" и фульвокислот (ФК) фирмы "Леорданит" (Венгрия). Рабочие растворы, содержащие 0,1 и 1,0 мг/дм³ фенола, готовили путем разбавления стандартного раствора фенола (1 г/дм³) дистиллированной водой, предварительно обработанной током азота. Выбранные концентрации фенола (от десятков до сотен микрограммов) несколько превышают его содержание, характерное для загрязненных поверхностных вод, однако они удобны для получения надежных результатов [8]. Рабочие растворы гумусовых кислот, содержащих 1; 5; 10 и 10; 50; 100 мг/дм³ соответственно коммер-

ческих препаратов ГК и ФК, готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Выбор исследуемых концентраций гумусовых кислот обусловлен их содержанием в природных водах [9].

Анализ фенола проводили флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости ФЛЮОРАТ 02-3М [6]. Значения рН измеряли с помощью рН-метра рН-262.

В качестве количественной характеристики, оценивающей возможности этого метода, была выбрана процентная мера правильности (либо открываемости) при определении фенола (R , %), которую рассчитывали следующим образом:

$$R = \frac{C_n - C}{C_0},$$

где C_0 , C_n – реальная и найденная концентрации фенола в водном растворе, мг/дм³.

Результаты и их обсуждение. На примере модельных смесей заданного состава исследовано влияние концентрации растворимых гуминовых и фульвиновых кислот на флуориметрическое определение фенола. Эксперименты проводили в условиях, когда модельные растворы фенола, согласно ISO 6439:1990, хранили при ~5°C в затемненных стеклянных конических колбах с притертыми пробками в течение 21 сут.

Открываемость фенола в отсутствие ГФК. Установлено, что открываемость определения фенола в отсутствие ГФК после хранения проб в течение 21 сут зависит от их концентрации в растворе. Для невысоких концентраций фенола (0,1 мг/дм³) более длительное хранение приводит к снижению результатов его определения данным методом (рис. 1, а, кривая 1). В случае 1 мг/дм³ (см. рис. 1, б, кривая 1) водный раствор фенола более стабилен (через 14 сут $R = 89\%$). Уменьшение открываемости для 0,1 мг/дм³ фенола до ~14% может быть обусловлено более существенным влиянием биохимических процессов на его разложение.

Влияние ГК на правильность определения фенола. Показано, что введение гумусовых кислот к водным растворам фенола влияет на правильность его определения. Причем степень влияния зависит от их концентрации и продолжительности контакта с фенолом в растворе.

Повышение концентрации ГК в течение первых суток для двух исследованных концентраций фенола приводит к незначительному

прямопропорциональному снижению (на ~ (10 – 20)%) правильности его определения (рис. 2, а, б, кривые 1). При увеличении продолжительности контакта характер влияния изменяется и становится зависимым от концентрации фенола в растворе (кривые 2 – 4). При продолжительности контакта более 6 сут для 1 мг/дм³ фенола в присутствии невысоких концентраций ГК (1 мг/дм³) наблюдается резкое снижение открываемости, в то время как для 0,1 мг/дм³ фенола данные зависимости имеют экстремальный характер. Наблюдается максимум при 1 мг/дм³ и минимум при 5 мг/дм³ ГК.

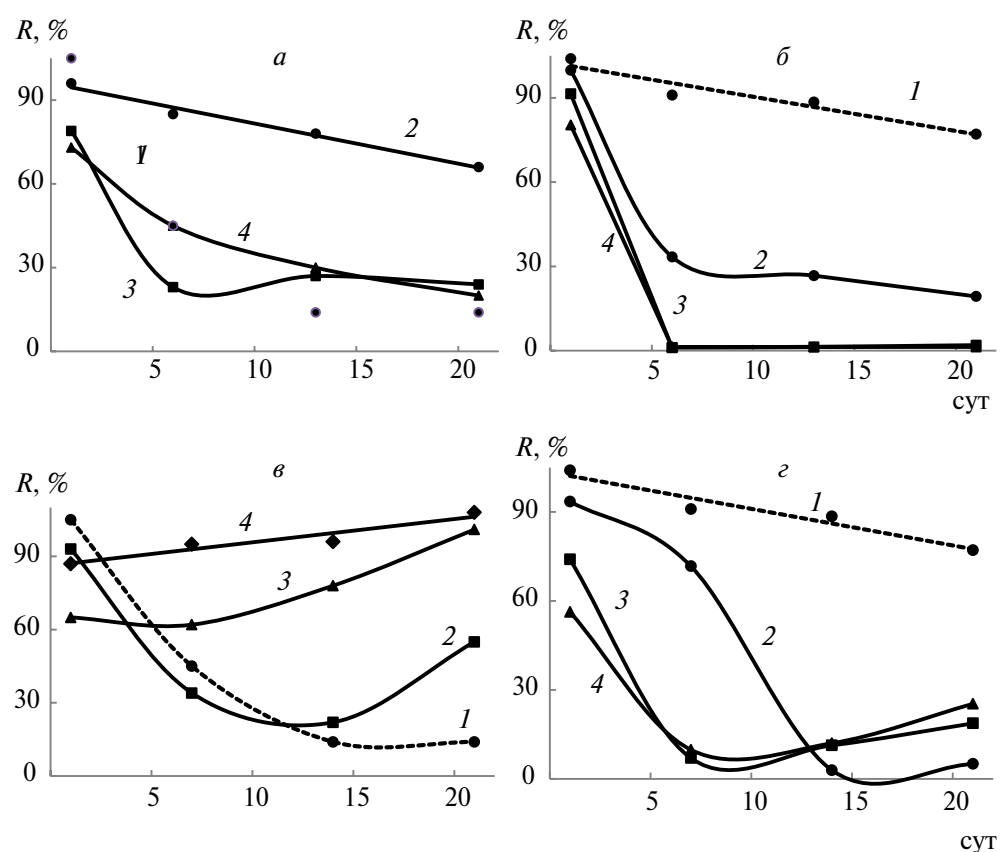


Рис. 1. Влияние продолжительности контакта в модельных растворах гуминовой (а, б) или фульвокислоты (в, г) с фенолом на его открываемость. $C_{\text{фенола}}$, мг/дм³: 0,1 (а, в), 1,0 (б, г); $C_{\text{ГК}}$, мг/дм³: 0 (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4); $C_{\text{ФК}}$, мг/дм³: 0 (1), 10 (2), 50 (3), 100 (4). pH 5,8.

Добавка ГК при концентрации 1 мг/дм³ к модельному раствору, содержащему 0,1 мг/дм³ фенола, приводит к стабилизации раствора

фенола, т.е. препятствует его биохимическому разложению (см. рис. 1, а, кривая 2). Открываемость практически не меняется в течение 10 сут и составляет ~ (95 – 80)%. Такая же добавка ГК к модельному раствору, содержащему 1 мг/дм³ фенола, наоборот, существенно снижает правильность определения до ~ 30% (см. рис. 1, б, кривая 2).

Влияние ФК на правильность определения фенола. Характер влияния ФК на открываемость фенола аналогичен влиянию ГК (см. рис. 1, 2, в, г). Однако их заметное влияние наблюдается при концентрациях на порядок выше (> 10 мг/дм³). Поэтому для исследования концентрационных зависимостей были использованы более высокие концентрации ФК, которые характерны для природных вод Киевского региона.

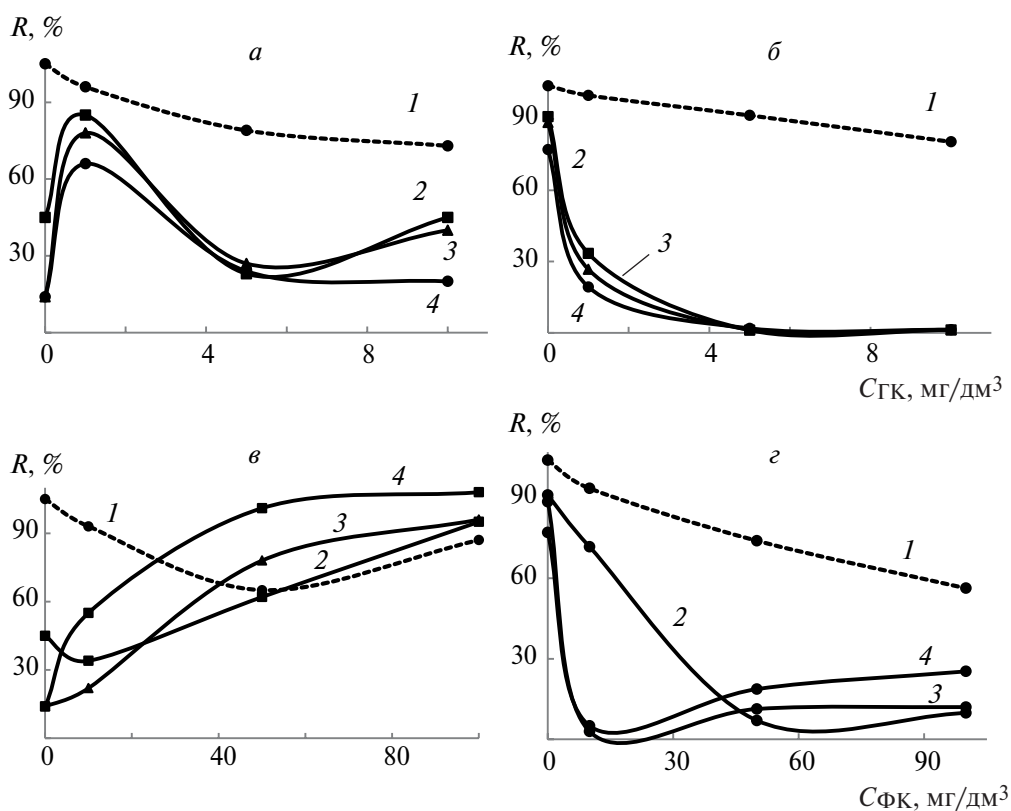


Рис. 2. Влияние концентрации гуминовой кислоты (а, б) или фульвокислоты (в, г) на степень открываемости фенола флуориметрическим методом в модельных растворах. $C_{\text{фенола}}, \text{ мг/дм}^3$: 0,1 (а, в), 1,0 (б, г). Продолжительность контакта, сут: 1 (1), 6 (2), 13 (3), 21 (4). рН 5,8.

Так, в присутствии ФК при концентрации 10 мг/дм³ открываемость 1 мг/дм³ фенола по истечении 7 сут (см. рис. 1, *з*, кривая 2) уменьшается до ~ 75%, что не столь значительно по сравнению с влиянием указанных добавок ГК (см. рис. 1, *б*, кривая 4), при которых открываемость снижается до ~ 1%. Дальнейшее повышение концентрации ФК при той же длительности хранения (см.рис. 1, *з*, кривые 3, 4) приводит к более существенному снижению открываемости 1 мг/дм³ фенола (до ~ 10%).

Для концентрации фенола 0,1 мг/дм³ в присутствии исследованных добавок ФК так же, как и при низких концентрациях ГК (до 1 мг/дм³), наблюдается увеличение открываемости (см. рис. 1, *в*, кривые 3, 4). В случае 50 и 100 мг/дм³ по истечении 7 сут открываемость возрастает от ~ 45 до ~ (65 – 95)% (см. рис. 1, *в*, кривые 3 – 4). Таким образом, показано, что открываемость определения 0,1 мг/дм³ фенола в присутствии добавок ФК повышается и при концентрации ФК > 50 мг/дм³ (продолжительность контакта ~ 20 сут) достигает ~ 100% (см. рис. 2, *в*). Из этого следует, что добавки ФК при концентрациях ~ 50 мг/дм³ могут быть использованы в качестве консервантов относительно низких концентраций фенола в водных растворах.

Влияние ГФК на летучесть фенола. Исследовано влияние ГК на летучесть фенола при его отгонке с водяным паром, которую необходимо проводить при анализе реальных объектов. Установлено, что добавки ГК влияют также на летучесть фенола: из модельных растворов как в отсутствие, так и присутствии ГК при небольшой продолжительности контакта (< 15 мин) он полностью отгоняется с водяным паром по стандартной методике [10]. После хранения данных растворов в течение 7 сут наблюдается значительная потеря летучести (рис. 3). В данных условиях отгоняется ~ (5 – 10)% фенола.

Уменьшение открываемости фенола в присутствии ГФК может быть обусловлено тем, что водорастворимые ГФК за счет гидрофобных взаимодействий способны связывать фенолы. Данное предположение подтверждается определением фенола в остатке отгона после его подкисления и хранения в течение 7 сут. Кроме того, увеличение открываемости определения фенола после подкисления раствора указывает на обратимый характер процесса связывания. А при определенных неблагоприятных условиях состояния водных объектов это может быть причиной вторичного загрязнения природных вод.

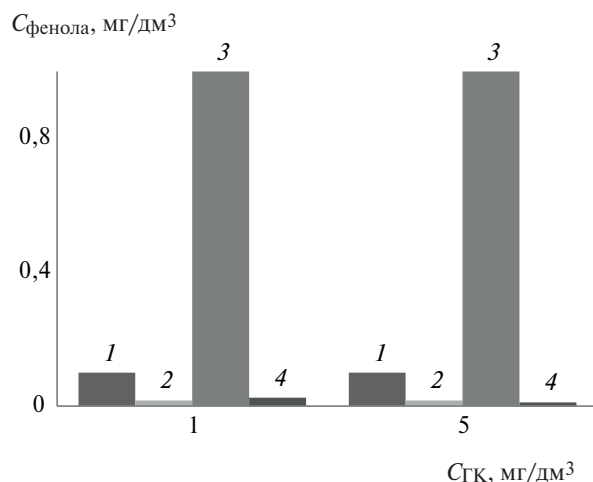


Рис. 3. Влияние концентрации гуминовой кислоты на результаты определения фенола флуориметрическим методом до отгонки с водяным паром (1, 3) и после отгонки (2, 4) в модельных растворах. Продолжительность контакта — 7 сут. рН 5,8.

Обратимость связывания фенола ГК может быть дополнительно подтверждена влиянием магнитного поля на модельные растворы фенола, содержащие добавки ГФК. Как видно из табл. 1, при обработке исследуемых растворов (после их хранения в течение 21 сут) постоянным магнитным полем мощностью (40 ± 10) мТл наблюдается увеличение открываемости фенола соответственно от $\sim (50 - 15)$ до $\sim (80 - 60)\%$.

Таблица 1. Изменение открываемости фенола от количества пропусканий через магнитную лейку модельных растворов фенола, содержащих добавки гуминовой кислоты

Кол-во пропусканий	Введено ГК, мг/дм³	
	0,8	4,8
R, %		
0	49	15
1	65	36
2	83	51
3	78	61
4	81	57

Примечание. $C_{\text{фенола}} = 0,1$ мг/дм³; $T = (22 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Исследования определения фенола на образце природной воды с повышенным содержанием ГФК (15,3 мг/дм³ ГК и 33,5 мг/дм³ ФК) подтвердили результаты, полученные на модельных растворах (табл. 2).

Таблица 2. Изменение открываемости фенола от продолжительности хранения пробы природной воды, содержащей добавки фенола

Концентрация фенола, мг/дм ³	5 сут	7 сут	21 сут
	R, %		
0,1	110	101	63
1	70,4	57,3	23,7
2,4	80	75,8	53,8

Примечание. $C_{ГК} = 15,3$, $C_{ФК} = 33,5$ мг/дм³; $T = (22 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Как видно, открываемость добавок фенола в природной воде также уменьшается и в условиях эксперимента достигает ~ (25 – 65)%, однако после магнитной обработки образца воды, хранящегося в течение 21 сут, открываемость увеличивается от 63 до 94%.

Выводы. При определении фенола в природных гумуссодержащих водах флуориметрическим методом установлено, что на результаты анализа (открываемость) значительно влияют: природа, концентрация ГФК и фенола в водном образце воды, а также продолжительность их контакта в растворе. Установлено, что ГФК снижают летучесть фенола при отгонке с водяным паром, являющейся обязательным приемом при анализе летучих фенолов в природных водах.

Отмеченные эффекты могут быть обусловлены способностью связывания фенолов ГФК, имеющей обратимый характер, что может быть причиной вторичного загрязнения природных вод при определенных неблагоприятных условиях состояния водных объектов.

Резюме. Проведено оцінку можливості застосування флуориметричного методу визначення фенолу на аналізаторі ФЛЮОРАТ 02-3М у водних розчинах. Показано суттєвий вплив гумусових кислот на правильність визначення фенолу даним методом, а також на його летучість при відгонці з водяною парою.

S.A. Dolenko, H.M. Kravchenko, G.N. Pshinko

INFLUENCE OF HUMIC ACIDS ON FLUORIMETRIC DEFINITION OF PHENOL IN WATER SOLUTIONS

Summary

The possibility of using fluorimetric method for determining of phenol on the analyzer FLYUORAT 02-3M in aqueous solutions was investigated. It was shown the significant effect of humic acids on the correct determination of phenol with this method and on his volatility under distillation with steam.

Список использованной литературы

- [1] *Vorob'eva T.V., Terletskaia A.V., Kushchevskaya N.F.* // J. Water Chem. and Technol. – 2007 – **29**, N 4. – P. 203 – 113.
- [2] *Коренман И.М.* Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 359 с.
- [3] *Перминова И.В.* // Автореф. дис.... д-ра. хим. наук. – М., 2000. – 50 с.
- [4] *Landrum P.F., Dupuis W.S., Kukkonen J.* // Environ. Toxicol. Chem. – 1994. – **13**. – P. 1769 – 1780.
- [5] *Nam K., Chung N., Alexander M.* // Environ. Sci. and Technol. – 1998. – **32**. – P. 3785 – 3788.
- [6] *Guna S., Jaffe P.R., Peters C.A.* // Ibid. – 1998. – **32**. – P.2317 – 2324.
- [7] *МВВ 104-12-98.* Поверхностные и очищенные сточные воды. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов общих и летучих в пробах природных, питьевых и сточных вод на флуоресцентно-фотометрическом анализаторе ФЛЮОРАТ 02 (М 01-07-93). – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – С.35.
- [8] *Васильчук Т.А., Осипенко В.П.* // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2010. – **3**, №20. – С.136 – 141.
- [9] *Лейте В.* Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. – М.: Химия. 1975. – 199 с.
- [10] *ISO 6439-2. Water quality.* Determination of phenol index. 4-Aminoantipyrene spectrometric methods after distillation, 1990.

Поступила в редакцию 24. 06. 2015 г.