

УДК 543.545

М.В. Кошечева, М.И. Дегтев, Е.Н. Аликина

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА В СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Работа посвящена исследованию возможности определения фенола методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-105М». Актуальность работы связана с необходимостью определения в водах токсичных фенолов, которые могут оказывать пагубное влияние как на здоровье людей, так и на развитие промыслово-технической базы рыбного хозяйства и аквакультуры. Кроме этого, не менее важным является совершенствование и оптимизация инструментальных методов определения фенолов, которые позволяют минимизировать пробоподготовку, уменьшить время анализа, повышают точность определения, а также дают возможность автоматизации процесса. В ходе работы обнаружены оптимальные условия идентификации, выявлен наиболее подходящий рабочий электролит, а также проведено количественное определение фенола в модельных растворах и сточных водах промышленных предприятий Пермского края.

Ключевые слова: фенол; капиллярный электрофорез; буферный раствор; сточные воды.

M.V. Kosheeva, M.I. Degtev, E.N. Alikina

Perm State University, Perm, Russia

DETERMINATION OF FENOL IN WASTEWATER BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS

The work deals with the possibility of determining the phenol by capillary electrophoresis on device "Capel-105M". Actuality of work associated with the need to determine the nature, waste and drinking waters phenols, which are toxic and can have a detrimental effect on human health and on the development of industrial-technical basis of fisheries and aquaculture. In addition, no less important is the improvement and optimization of instrumental methods for the determination of phenols, which minimize sample preparation, to reduce the analysis time, increase the accuracy of the determination, as well as make it possible to automate the process. During the identification of the optimal conditions were found, identified the most suitable working electrolyte, as well as conducted a quantitative determination of phenol in model solutions and wastewater of industrial enterprises of the Perm region.

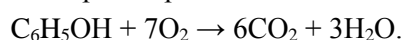
Keywords: phenol; capillary electrophoresis; buffer solution; wastewater.

Введение

Фенолы, крезолы и нафтолы являются наиболее распространенным классом приоритетных органических загрязнителей, который характеризуется более высоким фоновым содержанием в окружающей среде. Это связано с тем, что данные соединения применяются практически во всех областях промышленности: в производстве лаков и красок, синтетических смол, пластификаторов, поверхностно-активных и дубильных веществ, ядохимикатов, стабилизаторов, антисептиков и др. [1].

Как известно, фенол и его производные токсичны, относятся ко второму классу опасности, и при содержании нескольких $мкг/дм^3$ ухудшают вкус и запах воды. Предельно допустимые концентрации (ПДК) многих фенолов установлены на уровне $1 мкг/дм^3$ [2–4].

Вредное действие фенолов заключается не только в их непосредственной токсичности, но и в нарушении кислородного режима водоемов. Они, окисляясь, потребляют относительно большое количество растворенного в воде кислорода:



Происходящее при этом уменьшение содержания кислорода в водоеме приводит к гибели населяющих его живых организмов. Поэтому следует подчеркнуть, что фенольные сточные воды подлежат обязательной очистке и последующему контролю на содержание C_6H_5OH [1].

Существует несколько методов определения указанных соединений в объектах окружающей среды и сточных водах промышленных предприятий, например, броматометрическое определение летучих фенолов с применением способа обратного титрования [5]. Из инструментальных методов следует отметить электрохимические, спектрофотометрические, флуориметрические, хроматографические и электрофоретические [5–10]. Преимущества последних заключается в том, что

1) метод капиллярного электрофореза более экономичен в плане приборов и расходных материалов (преимущество перед высокоэффективной жидкостной хроматографией);

2) метод более эффективен, так как позволяет определять фенол и его производные за один анализ (преимущество перед флуориметрией);

3) используется более простая химическая реакция (преимущество перед спектрофотометрией).

Экспериментальная часть

Раствор фенола с концентрацией $100 мг/дм^3$ готовили растворением навески реактива марки ч.д.а. в бидистиллированной воде, а разбавленные растворы карболовой кислоты готовили последовательным разбавлением исходного в бидистиллированной воде. Другие растворы были приготовлены также на бидистиллированной воде. Так, $1 моль/дм^3$ раствор NaOH (х.ч.), растворы бензойной кислоты (ч.д.а.) с концентрацией $100 мг/дм^3$, мочевины (ч.д.а.) – $100 мг/дм^3$, гидроксида тетрабутиламмония ($C_{16}H_{37}NO$, ч.д.а.) – $100 мг/дм^3$ готовили растворением точных навесок веществ, $0,1 моль/дм^3$ раствор хлороводородной кислоты – последовательным разбавлением концентрированной HCl ($\rho = 1,18 г/см^3$).

Применяли растворы неорганических солей, приготовленных из ГСО [11–17], при необходимости, их разбавляли, а перед анализом все растворы центрифугировали на центрифуге марки Sky Line в течение $5 мин$.

Ведущий электролит – рабочий буферный раствор – готовили методом последовательного разбавления фиксального $0,1 моль-экв/л$ раствора тетрабората натрия. Разбавленный раствор перемешивали и фильтровали через целлюлозно-ацетатный фильтр в полиэтиленовый сосуд с завинчивающейся крышкой. Значение pH раствора должно быть равным 9,0. Хранение раствора – 1 день.

Перед применением буферный раствор дегазировали центрифугированием в течение $5 мин$ при скорости вращения $5000 об/мин$.

Определение фенола методом капиллярного электрофореза проводили на приборе системы «Капель-105М».

Для построения градуировочного графика для определения фенолов использовали метод внешнего стандарта (абсолютной градуировки), для которого необходимо иметь ГСО или химически

чистые стандарты. Были взяты следующие концентрации фенола: 0,100–9,00 мг/дм³. Исходным веществом для построения градуировочного графика служил разбавленный раствор фенола, приготовленный из ГСО. Спиртовая основа, на которой приготовлен раствор, не мешала дальнейшему определению С₆Н₅ОН, при этом базовая линия на электрофореграмме осталась неизменной по сравнению с водными растворами.

Для установления оптимальных условий определения фенола и проверки буферного раствора применяли раствор С₆Н₅ОН с концентрацией 5,00 мг/дм³.

Результаты и обсуждение

Буферный раствор должен удовлетворять следующим условиям: во-первых, он должен быть щелочным, так как большинство определяемых анионов существуют только в щелочных средах, во-вторых, ведущий электролит не должен содержать вещество, которое могло бы изменить направление электроосмотического потока, так как в противном случае электроосмотический поток, направленный к катоду, резко замедлит (а во многих случаях сделает невозможной) электромиграцию анионов к детектору, в-третьих, катионный компонент ведущего буферного рас-

твора должен быть катионом сильного основания, и в то же время обладать малой подвижностью, чтобы не создавать высокую электропроводность раствора [18].

Фенолы проявляют слабые кислотные свойства, поэтому их определение в варианте капиллярного электрофореза должно выполняться при высоком значении рН, на 1–2 порядка выше их величины рК_а. Электрофоретическая подвижность С₆Н₅ОН и его производных гораздо меньше, чем электроосмотическая в интервале рН 9–12, поэтому разделение проводили при положительной полярности напряжения. Всем указанным условиям удовлетворяет раствор буры со значением рН 9–10.

Предварительно были определены оптимальное напряжение (20 кВ), оптимальная длина волны для измерения (228 нм), температура (20 °С) и давление для ввода пробы (30 мбар). Электрофореграмма, полученная в данных условиях, представлена на рис. 1. Как следует из рисунка, в оптимальных условиях эксперимента построен градуировочный график для определения фенола в интервале концентраций 0,100–9,00 мг/дм³ (рис. 2). Приведенные данные отчетливо показывают отклики детектора на электрофореграмме.

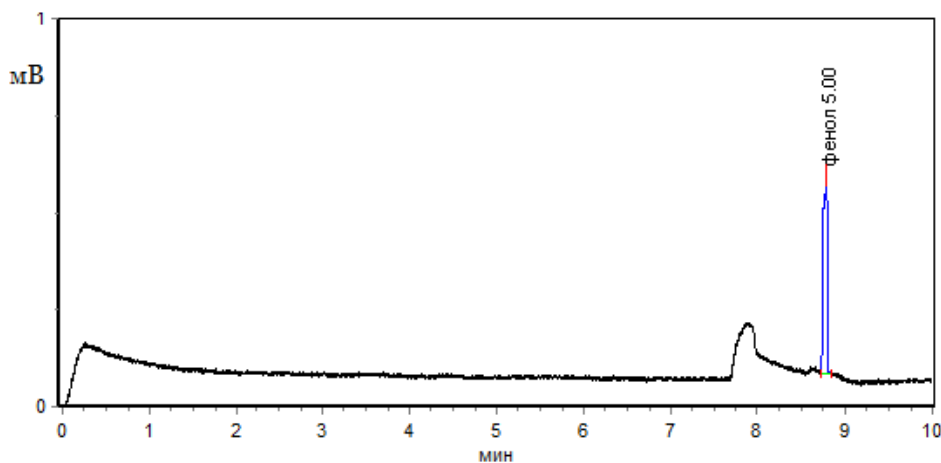


Рис. 1. Электрофореграмма раствора фенола («Капель-105М», $\lambda = 228$ нм, $U = 20$ кВ, $t = 20^\circ\text{C}$, $P = 30$ мбар, $\tau = 10$ мин, $C_{\text{фенола}} = 5,00$ мг/дм³)

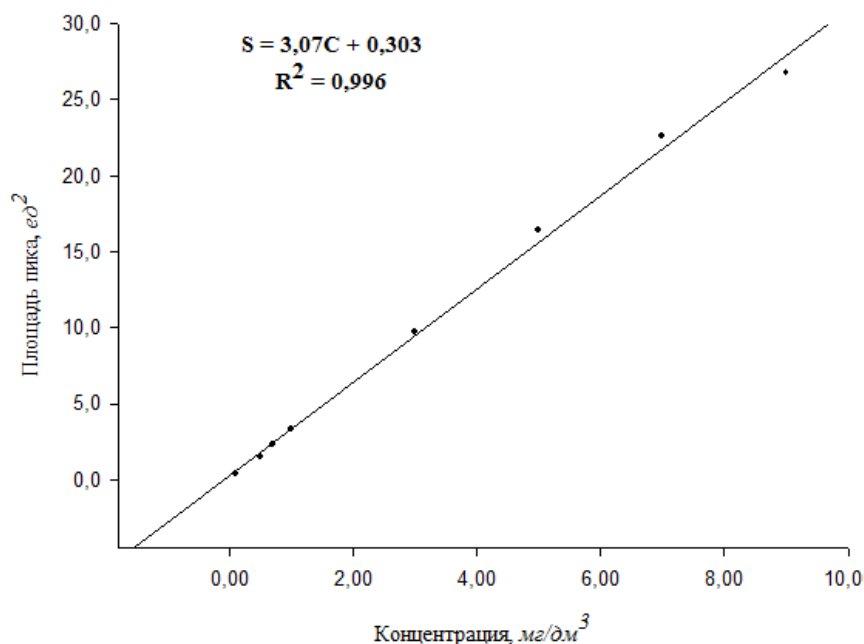


Рис. 2. Градуировочный график для определения фенола методом капиллярного электрофореза («Капель-105М», $\lambda = 228 \text{ нм}$, $U = 20 \text{ кВ}$, $t = 20^\circ\text{C}$, $P = 30 \text{ мбар}$)

После нахождения оптимальных условий электрофоретического определения фенола, был проведен анализ его смесей с другими ионами, включая Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , NH_4^+ , Co^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} ; а также с органическими соединениями: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$. Последние были выбраны как наиболее часто встречающиеся в сточных водах промышленных предприятий г. Перми и Пермского края. Вначале были исследованы электрофореграммы смесей фенола в от-

дельности с каждым анионом, катионом и органическим соединением. После этого были приготовлены модельные растворы (см. таблицу), содержащие смесь ионов и органических веществ. Результаты анализа показали, что на пик фенола не влияют введенные катионы, анионы и органические вещества. Из таблицы видно, что концентрация фенола изменяется в допустимых пределах.

Состав модельных растворов, концентрации компонентов и определение в них фенола

Модельный раствор	Состав раствора	Концентрация компонента, мг/дм ³	Введено фенола, мг/дм ³	Найдено фенола, мг/дм ³ $p = 0,95; n = 3$
1	Co^{2+} $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ NO_3^-	30	1,74	1,86±0,112
2	Na^+ NH_4^+ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ Cl^-	25	1,74	1,74±0,0994
3	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ PO_4^{3-} NH_4^+	30	1,74	1,76±0,239
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ Na^+ Zn^{2+} NO_3^-	25	1,74	1,89±0,0771

Для оценки предложенной методики определения фенола были исследованы реальные образцы сточной воды трех промышленных предприятий Перми и Пермского края. Анализ одной

из проб оказался положительным на наличие фенола в сточной воде. Данная электрофореграмма, на которой концентрация фенола составляет $0,19 \text{ мг/дм}^3$, приведена на рис. 3.

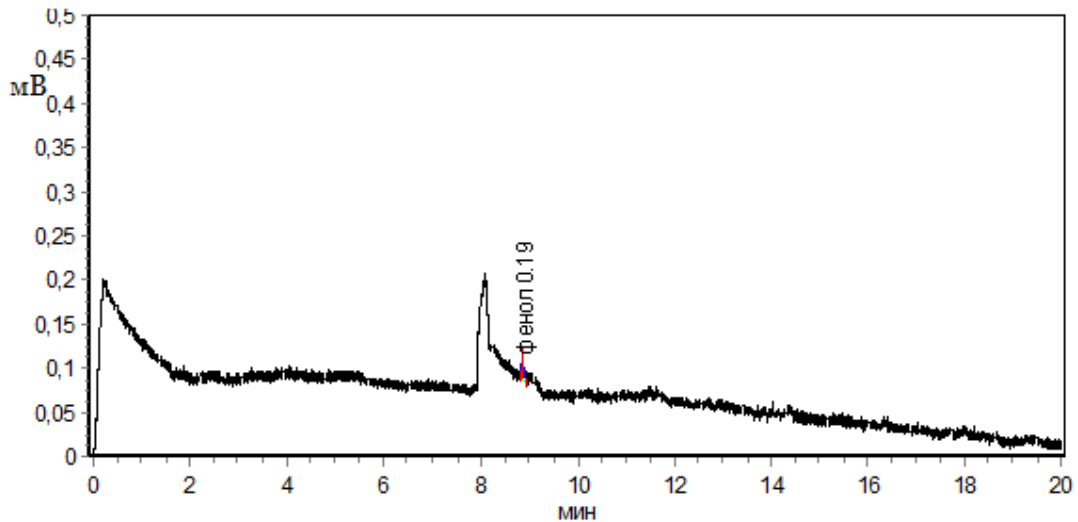


Рис. 3. Электрофореграмма пробы сточной воды, содержащей фенол («Капель-105М», $\lambda = 228 \text{ нм}$, $U = 20 \text{ кВ}$, $t = 20^\circ\text{C}$, $P = 30 \text{ мбар}$, $\tau = 20 \text{ мин}$)

Анализ всех полученных электрофореграмм показал, что определение малых концентраций фенола меньше $0,20 \text{ мг/дм}^3$ в сточных водах не представляется возможным вследствие шумового сигнала.

И только методом добавок было доказано местоположение пика фенола на электрофореграмме сточной воды, содержащей фенол (рис. 4).

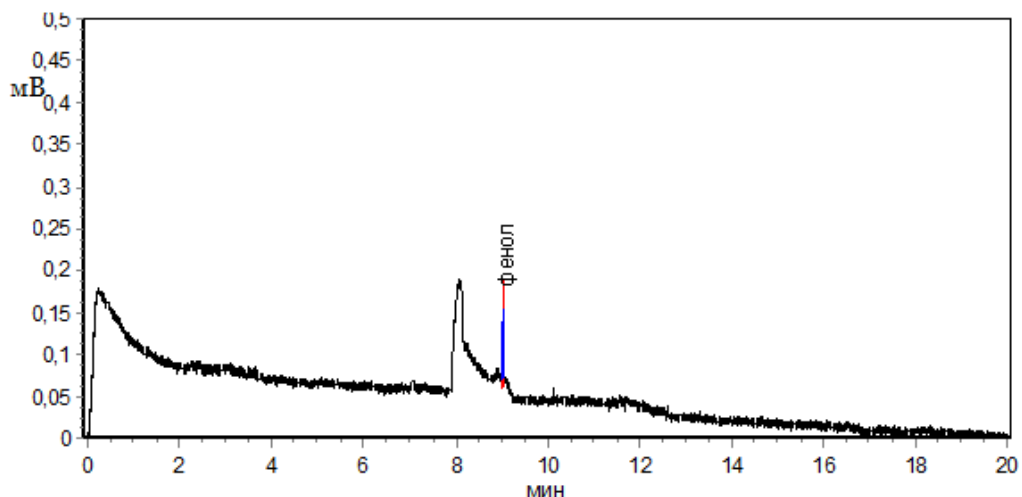


Рис. 4. Электрофореграмма пробы сточной воды, содержащей фенол. Определение местоположения пика фенола методом добавок («Капель-105М», $\lambda = 228 \text{ нм}$, $U = 20 \text{ кВ}$, $t = 20^\circ\text{C}$, $P = 30 \text{ мбар}$, $\tau = 20 \text{ мин.}$)

Заключение

Таким образом, изучены практические основы определения фенола методом капиллярного

электрофореза на приборе «Капсель-105М». Определены оптимальные условия (напряжение (20 кВ), оптимальная длина волны $\lambda = 228$ нм, температура 20°C, давление для ввода пробы (30 мбар) и наиболее эффективный буферный раствор.

Показано, что определению фенола не мешают катионы, анионы и органические вещества, которые наиболее часто встречаются в сточных водах промышленных предприятий Перми и Пермского края.

Способ определения фенола предложенным методом отработан на модельных растворах и реальных образцах сточных вод предприятий Пермского края.

Библиографический список

1. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-вятское книжное издательство, 1973. 216 с.
2. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
3. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав РФ, 2002. 104 с.
4. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Издание официальное. М.: Минздрав РФ, 2004.
5. Илларионова Е.А., Сыроватский И.П. Анализ сточных вод: учеб. пособие; ГБОУ ВПО ИГМУ Минздрава РФ. – Иркутск, 2013. 53 с.
6. Шачнева Е.Ю., Онькова Д.В., Серекова С.М. Способы определения фенолов в объектах окружающей среды // Астраханский вестник экологического образования. 2013. Т.26, №4. С.415–420.
7. Другов Ю.С., Родин А.А. Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик: практическое руководство. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 893с.
8. Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Разработка методик определения фенолов в питьевой и природной водах методами капиллярного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журнал Сибирского федерального университета. 2010. Т.3, №3. С.268–277.
9. Беленький Б.Г., Белов Ю.В., Касалайнен Г.Е. Высокоэффективный капиллярный электрофорез в экологическом мониторинге // Журнал аналитической химии. 1996. Т.51, №8. С.817–824.
10. *Handbook of capillary and microchip electrophoresis and associated techniques* / Ed. By J.P.Landers. CRS Press. P.1598.
11. ГСО состава раствора на хлорид-ион, 1,0 г/дм³, № Госреестра 6687-93.
12. ГСО состава раствора на фосфат-ион, 1,0 г/дм³, № Госреестра 7018-93.
13. ГСО состава раствора на нитрат-ион, 1,0г/дм³, № Госреестра 6696-93.
14. ГСО состава раствора на ион аммония, 1,0г/дм³, № Госреестра 7015-93.
15. ГСО состава раствора на ион натрия, 1,0г/дм³, № Госреестра 8062-94.
16. ГСО состава раствора на ион кобальта, 1,0г/дм³, № Госреестра 8089-94.
17. ГСО состава раствора на ион цинка, 1,0 г/дм³, № Госреестра 8053-94.
18. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». СПб.: ООО «Веда», 2006. 212с.

References

1. Korenman Ya.I. (1973), *Ekstraktsiya fenolov* [Extraction of phenols], Gorkiy: Volgo-vyatskoe knizhnoe izdatelstvo, Russia. (In Russ.).
2. Harlampovich G.D. and Churkin Yu.V. (1974), *Fenolyi* [Phenols], Himiya, Moscow, Russia. (In Russ.).
3. The sanitary and epidemiological rules and norms (2002), *SanPiN 2.1.4.1074-01: Pitevaya voda. Gigenicheskie trebovaniya k kachestvu vodyi tsentralizovannyih sistem pitevogo vodosnabzheniya. Kontrol kachestva* [SanPiN 2.1.4.1074-

- 01: Drinking water. Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control], RF Ministry of Health, Moscow, Russia. (In Russ.).
4. Hygienic standards (2004), *GN 2.1.5.1315-03: Predelno dopustimyye kontsentratsii (PDK) himicheskikh veshchestv v vode vodnykh ob'ektov hozyaystvenno-pitevogo i kulturno-byitovogo vodopolzovaniya. Izdanie ofitsialnoe* [GN 2.1.5.1315-03: Maximum permissible concentration (MPC) of chemicals in water bodies drinking and cultural and community water use. Official publication], RF Ministry of Health, Moscow, Russia. (In Russ.).
 5. Illarionova E.A. and Syirovatskiy I.P. (2013), *Analiz stochnykh vod* [Analysis of wastewaters], GBOU VPO IGMU Minzdrava RF, Irkutsk, Russia. (In Russ.).
 6. Shachneva E.Yu., Onkova D.V. and Serekova S.M. (2013), "Methods for determination of phenols in the environment", *Astrahanskiy vestnik ekologicheskogo obrazovaniya*, vol. 26, no. 4, pp. 415–420. (In Russ.).
 7. Drugov Yu.S. and Rodin A.A. (2009), *Monitoring organicheskikh zagryazneniy prirodnoy sredy. 500 metodik: prakticheskoe rukovodstvo* [Monitoring of organic pollution of the environment. 500 techniques: a practical guide], BINOM. Knowledge Lab, Moscow, Russia. (In Russ.).
 8. Sursyakova V.V., Burmakina G.V. and Rubaylo A.I. (2010), "Development of methods for determination of phenols in drinking and natural waters by capillary electrophoresis and HPLC", *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta*, vol. 3, no. 3, pp. 268–277. (In Russ.).
 9. Belenkiy B.G., Belov Yu.V. and Kasalaynen G.E. (1996), "Highly efficient capillary electrophoresis in environmental monitoring", *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 51, no. 8, pp. 817–824. (In Russ.).
 10. Landers J.P. (ed.), *Handbook of capillary and microchip electrophoresis and associated techniques*, CRS Press.
 11. State standard sample, *State Register number 6687-93: GSO solution composition for chloride ion, 1,0 g/dm³*, Russia.
 12. State standard sample, *State Register number 7018-93: GSO solution composition for phosphate ion, 1,0 g/dm³*, Russia.
 13. State standard sample, *State Register number 6696-93: GSO solution composition for nitrate ion, 1,0 g/dm³*, Russia.
 14. State standard sample, *State Register number 7015-93: GSO solution composition for ammonium ion, 1,0 g/dm³*, Russia.
 15. State standard sample, *State Register number 8062-94: GSO solution composition for sodium ion, 1,0 g/dm³*, Russia.
 16. State standard sample, *State Register number 8089-94: GSO solution composition for cobalt ion, 1,0 g/dm³*, Russia.
 17. State standard sample, *State Register number 8053-94: GSO solution composition for zinc ion, 1,0 g/dm³*, Russia.
 18. Komarova N.V. and Kamentsev Ya.S. (2006), *Prakticheskoe rukovodstvo po ispolzovaniyu sistem kapillyarnogo elektroforeza «Kapel»* [Practical guidance on the use of capillary electrophoresis systems "Capel"], OOO «Veda», St. Petersburg, Russia. (In Russ.).

Поступила в редакцию 24.05.2016

Об авторах

Кощеева Мария Витальевна,
студент,
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
mashakoshheeva@yandex.ru

About the authors

Koscheeva Mariya Vital'evna,
student,
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.
mashakoshheeva@yandex.ru

Дегтев Михаил Иванович,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой аналитической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный на-
циональный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
anchem@psu.ru

Degtev Mikhail Ivanovich,
doctor of chemistry, professor,
Head of the Department of analytical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.
anchem@psu.ru

Аликина Екатерина Николаевна
кандидат химических наук, доцент
кафедра аналитической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный на-
циональный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
alikina-en@yandex.ru

Alikina Ekaterina Nikolaevna,
candidate of chemistry, associate professor of the
Department of analytical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.
alikina-en@yandex.ru

Информация для цитирования

Косщева М.В., Дегтев М.И., Аликина Е.Н. Определение фенола в сточных водах методом капиллярного электрофореза // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 2(22). С. 102–109.

Koscheeva M.V., Degtev M.I., Alikina E.N. *Opredelenie fenola v stochnykh vodakh metodom kapillyarnogo elektroforeza* [Determination of fenol in wastewater by capillary electrophoresis] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2016. № 2(22). P. 102–109. (In Russ.)