

СЕЛЕКТИВНОЕ ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ В ВОДОЕМАХ

Е. А. Хорохордина¹, Л. А. Харитоновна², Л. В. Рудакова³

¹ - Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

² - Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия
им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

³ - Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко

Поступила в редакцию 08.06.2015 г.

Аннотация. Разработан способ селективного цветометрического определения двухатомных фенолов в воде. Способ отличается простотой пробоподготовки, требует недорогого оборудования, что делает его перспективным для мониторинга качества воды в водоемах в условиях малобюджетных лабораторий.

Ключевые слова: двухатомные фенолы, цифровая цветометрия

Abstract. A method for selective chromaticity determination of dihydric phenols is developed. The method is characterized by simplicity of sample preparation, requires inexpensive equipment, which makes it promising for low-budget laboratories for monitoring water quality in natural ponds.

Keywords: dihydric phenols, digital colorimetry.

Защита водных ресурсов от истощения, загрязнения и их рационального использования для нужд народного хозяйства – одна из наиболее важных проблем, требующих безотлагательного решения. В России широко осуществляются мероприятия по охране водных ресурсов, в частности, по контролю над состоянием водных бассейнов, в том числе в рыболовецких хозяйствах.

Одним из основных направлений работы по охране водных ресурсов является внедрение новых схем очистки сточных вод производств, позволяющих полностью очистить сбрасываемые загрязненные сточные воды в поверхностные водоемы.

Эффективное использование систем очистки возможно при соблюдении нормативных требований по остаточному содержанию так называемых «биологически жестких соединений», к числу которых относят фенолы.

Фенолы являются одним из наиболее распространенных загрязнителей (экотоксикантов), поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий нефтеперерабатывающей, сланце-

перерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилинокрасочной промышленности, в результате лесосплава, а также со стоками гидролизной промышленности (переработка непищевого растительного сырья целлюлозно-бумажной и отчасти текстильной промышленности) [1].

Промышленные сточные воды, содержащие фенолы, выделяются в отдельную группу и подлежат строгому контролю. Так, предельно допустимая концентрация (ПДК) двухатомных фенолов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого назначения и рыбохозяйственных целей лимитирована до 0.001 мг·дм⁻³. Это связано с токсичностью и высокой восстановительной способностью фенолов, особенно многоатомных. Фенолы обладают способностью накапливаться в мясе и жире рыбы. Превышение ПДК фенолов приводит к нарушению естественных взаимосвязей и экологического равновесия в водоемах. Фенолы в водах могут вступать в реакции конденсации и полимеризации, образуя сложные гумусоподобные и другие довольно устойчивые соединения. Они химически нестойки и подвергаются в водной среде активному распаду. Процесс самоочищения воды от фенолов протекает по пути биохимиче-

ского окисления под влиянием ферментов, вырабатываемых микроорганизмами. Быстрее всех разрушается собственно фенол. Многоатомные фенолы разрушаются в основном путем химического окисления.

Фенольные соединения принято делить на две группы:

- летучие с паром фенолы (фенол, крезолы, ксиленолы, гваякол, тимол, пирокатехин частично отгоняется с паром);
- нелетучие фенолы (резорцин, пирокатехин, гидрохинон, пирагаллол и другие многоатомные фенолы) [2].

В токсикологическом и органолептическом отношении фенолы неравноценны. Летучие с паром фенолы более токсичны, чем нелетучие, и потому их допустимые концентрации в водах водоемов чрезвычайно малы. По этой причине при анализе вод в первую очередь в них определяют содержание летучей группы фенолов, а часто ограничиваются определением только одних летучих фенолов [3, 4]. Однако для рыбохозяйственных целей ПДК в воде таких нелетучих фенолов как резорцин и гидрохинон составляют 0.001 мг/дм^3 , что требует их селективного определения (табл. 1).

Наиболее селективным методом определения остаточного содержания загрязнителей фенольного типа в водах после очистки является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) с предварительной стадией экстракционного концентрирования из водной пробы [5, 6]. Однако недостатком этого метода является необходимость применения дорогостоящего оборудования, длительность и многостадийность процесса, необходимость концентрирования пробы из-за не слишком высокой чувствительности.

Широко используемые «бюджетные» способы определения фенолов - фотоколориметрия и цифровая цветометрия [7,8] обладают высокой чувствительностью. Эти методы пригодны для определения цветности окрашенных жидких сред, растворов [9-11], и даже водопроводной воды [12]. Недостатком этих способов является их неселективность. Этот недостаток в некоторой мере по-

зволяет устранить разработанный и испытанный нами способ цветометрического определения двухатомных фенолов (ДФ), основанный на использовании интенсивности компонент цветности двух хромофорных реакций, характерных для фенолов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Цветометрическое определение ДФ осуществляли с применением цифрового фотоаппарата, регистрирующего аналитический сигнал в виде электронного изображения и компьютерной обработки данных после проведения двух цветных реакций: реакции азосочетания ДФ при $\text{pH} = 9$ с хромогенным агентом, полученным диазотированием *para*-нитроанилина (реакция 1), и реакции с хлоридом железа (III) (FeCl_3) (реакция 2) [11,13].

Для анализа отбирали 5 см^3 водной пробы в химический стакан, подщелачивали раствором карбоната натрия до $\text{pH}=9$, добавляли 1 см^3 фотометрического реагента, наблюдали желто-оранжевое окрашивание (реакция 1). Для приготовления диазотирующего реагента взвешивали 2.8 г *para*-нитроанилина, растворяли в 32 см^3 концентрированной HCl ($d = 1.183 \text{ г/см}^3$) в мерной колбе на 250 см^3 и доводили раствор до метки водой. К 20 см^3 полученного раствора прибавляли 5 см^3 раствор нитрита натрия (1 % мас.) и 3-4 капли бромида калия (0.7 % мас.) (фотометрический реагент).

Для проведения реакции с FeCl_3 готовили реагент, растворяя 5 г безводного FeCl_3 или 8.25 г гексагидрата хлорида железа(III) в 100 см^3 дистиллированной воды. К 5 см^3 водной пробы ДФ прибавляли 0.1 см^3 раствора FeCl_3 . При добавлении реагента к раствору появлялось фиолетовое окрашивание (реакция 2).

Для регистрации видеосигнала использовали цифровую фотокамеру Nikon D3000, установленную в специальном боксе, позволяющем стандартизировать условия освещения. Кювету, заполненную исследуемым раствором, помещали в бокс и регистрировали изображение. Для уменьшения нежелательных засветок внутренняя поверхность бокса имела матовую черную окра-

Таблица 1

Физико-химические показатели исследуемых веществ

Наименование вещества	Растворимость в воде, г/дм^3	ПДК, мг/дм^3	ПДК, $\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ (в рыболовеских хозяйствах)	pK_a
Гидрохинон	59.0	0.2	0.001	9.9
Резорцин	229.0	0.1	0.001	9.2
Пирокатехин	45.1	0.2	0.1	9.5

ску. Для освещения бокса использовали две галогеновые лампы общей мощностью 80 Вт. Условия съемки: формат сохранения графической информации – JPEG, размер изображения – 1 мегапиксель, вспышка – отключена, светочувствительность – 100 ISO или «Авто», параметры баланса белого – «Лампа накаливания».

Для компьютерной обработки цифрового изображения применяли графический редактор Adobe Photoshop (версия CS3). Обобщенные цветометрические данные представляли в виде лепестковых диаграмм (ЛД) с 6-ю осями в полярных координатах, отражающими значения интенсивности (F_i) цветовых координат в модели RGB в одинаковой последовательности $R_1, G_1, B_1, R_2, G_2, B_2$, где индекс 1 и 2 относятся к одной из цветных реакций. ЛД строили в оболочке электронных таблиц Microsoft Excel и в оболочке MathCAD, в которой реализованы алгоритмы расчета геометрических размеров диаграмм (табл. 2., рис. 1).

Фрактальность (D) лепестковых диаграмм рассчитывали в программе Fractall 2, в ПО MathCAD рассчитывали площадь (S) и периметр (P), а в Microsoft Excel определяли коэффициент близости векторных массивов ε (табл. 3). В качестве эталонной фигуры взяли ЛД фенола ($\varepsilon = 0$). Фрактальность D и коэффициент векторных массивов ε количественно характеризуют различия геометрических фигур. Среднее время единичного анализа – 15 мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 3 приведены полученные значения геометрических параметров для изомерных ДФ с примерно одинаковыми концентрациями растворов. Площадь и периметр этих фигур, как было установлено [11,13], обратно пропорционально зависят от концентрации ДФ в водном растворе (табл. 4), что позволяет предложенным способом проводить количественный анализ ДФ в водных средах.

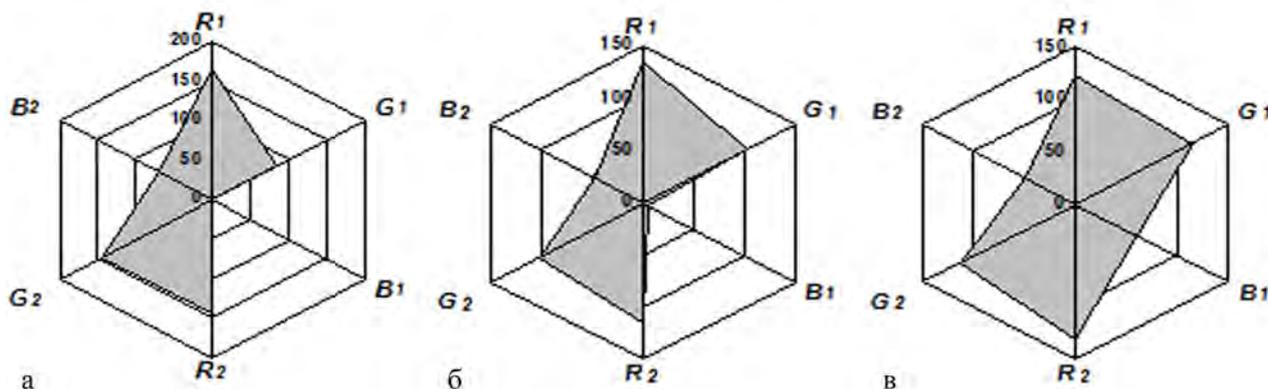


Рис.1 Цветометрические показатели в виде лепестковых диаграмм фенолов для концентраций, приведенных в табл. 2: а – резорцин, б – гидрохинон, в – пирокатехин

Таблица 2

Значения $F(R, G, B)$ для цветной реакции 1 и 2

Соединение	$C, \text{ мг/дм}^3$	R_1	G_1	B_1	R_2	G_2	B_2
Пирокатехин	0.168	164	85	0	143	146	71
Резорцин	0.166	136	101	5	114	101	45
Гидрохинон	0.183	123	113	61	130	113	50

Таблица 4

Градуировочные зависимости площади S и периметра P ЛД от концентрации C для различных фенольных соединений ($n=5, \alpha=0.05$)

Соединение	Уравнение	R	S_r
Резорцин	$S = (-215468 \pm 12180) C + (54500 \pm 1260)$	0.987	10596
	$P = (-1557 \pm 86) C + (913 \pm 10)$	0.987	74.8
Гидрохинон	$S = (-234700 \pm 3490) C + (69880 \pm 410)$	0.999	3036
	$P = (-2084 \pm 32) C + (1034 \pm 4)$	0.999	27.8
Пирокатехин	$S = (-239400 \pm 5870) C + (70650 \pm 680)$	0.997	5106
	$P = (-1533 \pm 43) C + (1012 \pm 5)$	0.996	37.4

Установлено, что в диапазоне $C=0.014-0.2$ г/дм³ имеет место практически линейное уменьшение площадей и периметров ЛД.

Задача идентификации ДФ сводится к сравнению величин D и ε полученных ЛД. В этом случае наибольшая визуальная похожесть проявляется в меньшем значении коэффициента ε . Все геометрические параметры ДФ заметно отличаются от значений для одноатомных фенолов, что связано с наличием двух фенольных групп, несколько различно участвующих в сопряжении с ароматическим кольцом. Причем величины геометрических параметров ЛД для трех БФ между собой отличаются на 9-10%, что позволяет по форме ЛД предположить, какой из изомеров находится в пробе или преобладает, если проба смешанная.

Разработанный цветометрический способ качественного и количественного анализа водных растворов двухатомных фенолов в водах, в том числе рыбохозяйственного назначения, реализуется на более доступном для малобюджетной лаборатории, чем высокоэффективный жидкостный хроматограф или фотоэлектроколориметр, или спектрофотометр. Вместе с тем, этот способ имеет более высокую информативность и селективность, чем фотоколориметрический или цветометрический с применением 1-й цветной реакции, при этом не требует многостадийной специальной пробоподготовки. Вычисления обобщенных параметров цветности легко автоматизируются и не занимают много времени. Следует отметить особо, что при проведении реакции 1 необходимо поддерживать $pH=9$, так как при уменьшении или увеличении pH желто-оранжевое окрашивание водного раствора ДФ не устойчиво, что не позволяет проводить дальнейший цветометрический анализ.

Цифровой фотоаппарат в комплекте с боксом, набором химической посуды и реактивов может быть использован в малобюджетной лаборатории рыбоводческого хозяйства, либо в мобильной лаборатории, размещенной на специально оборудованном автомобиле, в полевых условиях.

Правильность способа проверена на модельных растворах изомеров ДФ методом «введено-найдено».

Способ применим при содержании двухатомных фенолов в водном растворе в интервале $0.001 - 0.2$ г/дм³. Относительная ошибка определения гидрохинона и его изомеров не превышает $\pm 5\%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ цветометрического определения двухатомных фенолов в воде, который отличается простотой эксперимента, недорогим единичным анализом и экспрессностью.

2. Обобщенные цветометрические данные по двум цветным реакциям, представленные в виде лепестковых диаграмм с шестью осями, на которых зарегистрированы в одинаковой последовательности интенсивности параметров цветности в цветовой шкале RGB позволяют количественно и селективно определять двухатомные фенолы в воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хорохордина Е.А. Методы экстракции фенольных экотоксикантов и их определение в материалах и объектах окружающей среды (обзор) / Е.А. Хорохордина, Чан Хай Данг // Научный Вестник ВГАСУ «Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения». — 2014. — № 8. — С. 93-105.

2. Экологический энциклопедический словарь. — М.: Издательский дом «Ноосфера», 2002. — 930 с.

3. Нарушение экологического равновесия. Медицинский портал KRASGMU.NET (<http://krasgmu.net/publ/1/2-1-0-1>). 07/06/2014

4. Алесковский В.Б. Физико-химические методы анализа / В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, М.И. Булатов. — Л.: Химия, 1988. — 376 с.

5. Применение ацетонитрила для извлечения двухатомных фенолов из водно-солевых растворов и анализа методом ВЭЖХ / Е.А. Подолина [и

Таблица 5

Результаты определения концентраций цветометрическим способом

Вещество	Введено, г/дм ³	Найдено	
		$C(S)$, г/дм ³	$C(P)$, г/дм ³
пирокатехин	0.080	0.082 ± 0.003	0.077 ± 0.002
резорцин	0.085	0.091 ± 0.002	0.088 ± 0.001
гидрохинон	0.091	0.092 ± 0.004	0.090 ± 0.003

др.] // Журнал аналитической химии. — 2008. — Т. 63, № 5. — С. 514-518.

6. Курганов А.А. Хроматография на благо России. — М.: Граница, 2007. — 688 с.

7. Усовершенствование экстракционно-инструментальных методик определения парацетамола с применением ВЭЖХ, ТСХ, фотоколориметрии и цифровой цветометрии / Л.В. Рудакова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2013. — Т. 13, № 4. — С. 482-491.

8. Хорохордина Е.А. Жидкостная экстракция смешанными растворителями. Применение в химическом анализе фенолов / Е.А. Хорохордина, Е.А. Подолина, О.Б. Рудаков. — LAP Lambert Academic Publishing, 2012. — 240 с.

9. Определение цветности растительных масел с применением цифровой фотографии / В.В. Хрипушин [и др.] // Масложировая промышленность. — 2007. — № 2. — С. 14-16.

10. Байдичева О.В. Цифровой метод определения цвета пива / О.В. Байдичева, О.Б. Рудаков, В.В. Хрипушин // Пиво и напитки. — 2008. — № 6. — С. 44-46.

11. Рудакова Л.В. Определение парацетамола и салицилата натрия с применением ТСХ, фотометрии и цифровой цветометрии / Л.В. Рудакова, О.Б. Рудаков // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2015. — №2. — С.35-41.

12. Определение цветности воды с использованием цифровых технологий / О.В. Байдичева [и др.] // Безопасность жизнедеятельности. — 2009. — № 1. — С. 23-25.

13. Способ определения дигидроксibenзолов в водных растворах / Харитоновна Л.А. [и др.] // Патент РФ 2315994. — 2008. — Бюл. № 3.

10. Каганов В.И. Компьютерные вычисления в средах Excel и Mathcad / В.И. Каганов. — М.: Горячая линия — Телеком, 2003. — 328 с

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Хорохордина Е. А., к.х.н., доцент кафедры химии

E-mail: chorochordina@mail.ru

Тел.: (473) 2-71-76-17

Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина

Харитоновна Л. А., к.х.н., преподаватель кафедры физики и химии

E-mail: h_l_a@mail.ru

Тел.: (473) 2-72-04-71

Воронежский государственный медицинский университет

Рудакова Л. В., д.х.н., заведующая кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии

E-mail: e-mail:pharmchem.vgma@mail.ru

Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering

Khorokhordina E. A., Ph.D. (Chem.), Assistant professor of the Department of chemistry

E-mail: chorochordina@mail.ru

Ph.: +7 (473) 2-71-76-17

*Military training and research center
Kharitonova L. A., Ph.D. (Chem.), teacher of the Department of physics and chemistry*

E-mail: h_l_a@mail.ru

Ph.: +7 (473) 2-72-04-71

*Voronezh State Medical University
Rudakova L. V., Dr Sc. (Chem.), professor
Head of the chair of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology*

E-mail: e-mail:pharmchem.vgma@mail.ru