

Ю. Н. ЖИРЯКОВ, Х. А. КУНДЕЛЬ, Л. В. РОМАНЧЕНКО,
М. В. СУРНИНА, Т. А. ХАЛЕВИНА

ВЫБОР МЕТОДА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ СЛАНЦЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА

Фенолы являются одним из наиболее распространенных классов веществ, которые загрязняют окружающую среду вследствие деятельности предприятий, перерабатывающих твердое топливо. Так, при технологической переработке сланца образуется до 0,25 м³ фенольной воды на 1 т перерабатываемого сырья. После экстракционного извлечения фенолов их содержание в промышленном стоке остается на уровне 0,8 г/л. Выбросы фенолов со стоками и газообразными отходами промышленных предприятий лимитируются нормами ПДС (предельно допустимый сброс), ПДВ (предельно допустимый выброс), а также ПДК (предельно допустимая концентрация) веществ в природных объектах. Нормативы ПДС и ПДВ рассчитывают на основе ПДК, и по-скольку ограничения ПДК весьма жестки (от 1 до 0,001 мг/л для природных водоемов и 0,01 мг/м³ для воздуха), то и норм по ПДС и ПДВ невозможно достигнуть без значительных затрат на очистное оборудование, а также без обеспечения возможности точно определять микроконцентрации этих соединений.

К сожалению, количественный контроль содержания фенолов в выбросах предприятий и в природных объектах весьма затруднен по причине отсутствия универсальной и достаточно надежной для всех уровней содержания методики.

Существует ряд методов определения концентрации фенолов в сточных водах: весовой, газометрический, титриметрический, газохроматографический, спектрофотометрический, колориметрический и др. [1]. В последнее время предпочтение отдается колориметрическим методам, в которых измерению оптической плотности предшествует концентрирование различными способами как фенолов, так и их окрашенных производных соединений [2, 3]. Преимуществом колориметрии считается высокая чувствительность анализа, достигаемая за счет того, что производные соединения имеют высокий молярный коэффициент экстинкции, порядок которого с учетом концентрирования и определяет порядок достоверного обнаружения фенолов.

К трудностям этого метода, частично охарактеризованным в [4], относятся значительные различия в светопоглощении гомологов оксибензола, а также фенолов, содержащих различные функциональные группы. Например, при определении фенолов реакцией с *n*-нитроанилином интенсивность окраски, вызываемой гомологами, соответствует следующему относительному содержанию вещества, %: фенол 100, *o*-крезол 147, *m*-крезол 120, *p*-крезол 21, *o*-ксиленол 16, *m*-ксиленол 52, *p*-ксиленол 92 [4].

Колориметрическое определение с 4-аминоантипирином (4-АПП)

также не дает однозначных результатов. Если принять оптическую плотность раствора оксibenзола за 100 %, то для растворов других фенолов той же концентрации получим следующие значения оптической плотности, %: *o*-крезол 74, *m*-крезол 69, *p*-крезол 3, тимол 33, хинон 4, ксиленолы 0 [5]. Причем у разных авторов абсолютные значения указанных различий весьма существенно не совпадают (ср. [6] и [2]).

Поскольку в большинстве случаев калибровочные графики для определения фенолов строятся по оксibenзолу, возникает значительная систематическая погрешность, избежать которой можно только при условии точной количественной оценки содержания различных фенолов в исследуемом объекте. Сказанное относится и к анализу с использованием диметиламиноантипирина (пирамидона) — реактива, не рекомендуемого к применению современными руководствами по аналитической химии промышленных сточных вод (ср. [2] и [7]). Различные функциональные группы в составе молекулы фенолов тоже осложняют колориметрический анализ, поскольку для его проведения требуются особые условия [2]. Кроме того, определению мешает наличие окислителей, восстановителей, сернистых, цианистых соединений, нефтепродуктов и пр.

Большое количество мешающих факторов не может не быть причиной того, что при колориметрическом определении фенолов в промышленных сточных водах результат анализа будет зависеть не только от специфики конкретного предприятия и особенностей технологического потока, но и от выбора соответствующего реагента и условий анализа.

Для выявления оптимальных условий анализа нами проведена сравнительная оценка колориметрических методов определения фенолов в сточных и биоочищенных водах сланцеперерабатывающих предприятий. Оказалось, что все колориметрические методы с применением фенола в качестве эталона допускают значительную условность определения и что сравнительно меньшая погрешность наблюдается при анализе с 4-ААП. В ходе дальнейших исследований было проведено сравнение традиционного — колориметрического метода анализа с современными — дифференциальной УФ-спектроскопией (УФ) и жидкостной хроматографией (ЖХ).

Хроматографирование выполняли на приборе фирмы «Du Pont», серия 8800 с УФ-детектором при длине волны 275 нм. Колонка: Зорбакс C_8 , 4,6 мм×25 см. Скорость сольвента 1 мл/мин. Сольвентная система: сольвент А — вода—метанол 60 : 40, сольвент В — метанол. Градиент — линейный; при определении суммарного содержания фенолов содержание В изменялось от 0 до 40% в течение 25 мин, для летучих фенолов от 20 до 40% в течение 15 мин (в препаративном режиме: колонка 9,2 мм×25 см, скорость сольвента 4 мл/мин; остальные параметры идентичны перечисленным выше).

УФ-спектры снимали на приборе «Specord M40», при этом метод вычитания использовали следующим образом: пробу, содержащую более 100 мг/л фенолов, разбавляли дистиллированной водой так, чтобы их содержание в ней составляло от 1 до 100 мг/л. В две пробирки пипеткой помещали по 9 мл фильтрованной через обеззоленный фильтр неразбавленной или, при необходимости, разбавленной пробы анализируемой воды. К одной пробе приливали 1 мл 40%-ного раствора гидроокиси натрия (рН 10 по индикаторной бумаге). Если проба имела рН 10, то вместо раствора щелочи добавляли 1 мл дистиллированной воды. К другой пробе приливали 1 мл концентрированной соляной кислоты. При снятии спектров эту пробу принимали в качестве раствора сравнения. Если при добавлении к пробе щелочи или

кислоты образовывался осадок, пробу фильтровали через фильтр Шотта.

Содержимое обеих пробирок переносили в кюветы с толщиной слоя 1 см и снимали УФ-спектр. Полученное значение оптической плотности в диапазоне 287—296 нм посредством калибровочного графика переводили в единицы концентрации. В качестве стандартных образцов для построения калибровочного графика использовали смесь оксибензола и 5-метилрезорцина. График, построенный таким образом, имеет следующие статистические параметры: коэффициент корреляции 0,99, стандартное отклонение 0,016.

При определении летучих фенолов стадии измерения предшествует их отгонка с водяным паром. Дальнейший ход анализа соответствовал описанию. Если в пробе содержалось менее 1 мг/л фенолов, их концентрировали в щелочной среде с помощью ротационного испарителя ИР-1М2. Относительная погрешность метода (включая стадии подготовки к измерению и измерение) зависит от диапазона исследуемой концентрации и в области 1 мг/л составляет около 10%. Характерные УФ-спектр и хроматограмма реальных проб воды представлены на рисунках 1 и 2.

С целью практического опробования УФ-спектроскопического и ЖХ-метода было проведено сравнительное исследование реальных проб воды. Из колориметрических выбрали метод с 4-ААП. Содержание фенолов определяли в хозяйственно-бытовых стоках г. Сланцы, в промышленном стоке СПЗ «Сланцы», а также в смешанном потоке этих вод на различных этапах очистки.

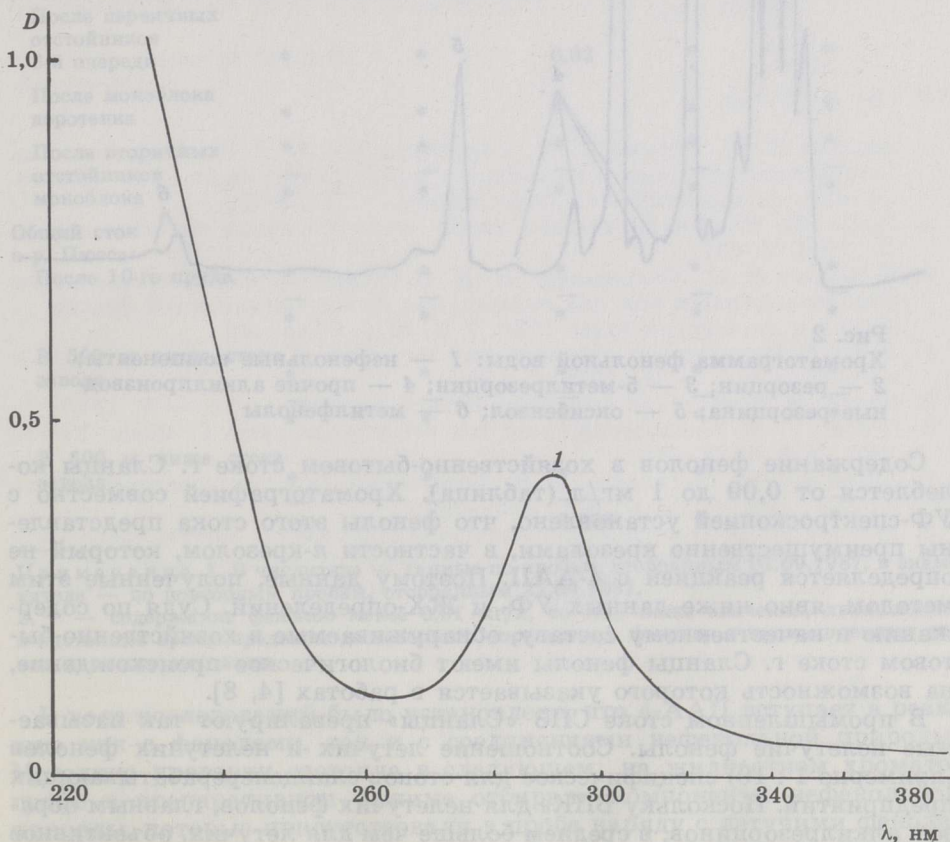


Рис. 1
УФ-спектр фенольной воды. 1 — суммарный пик поглощения фенолов

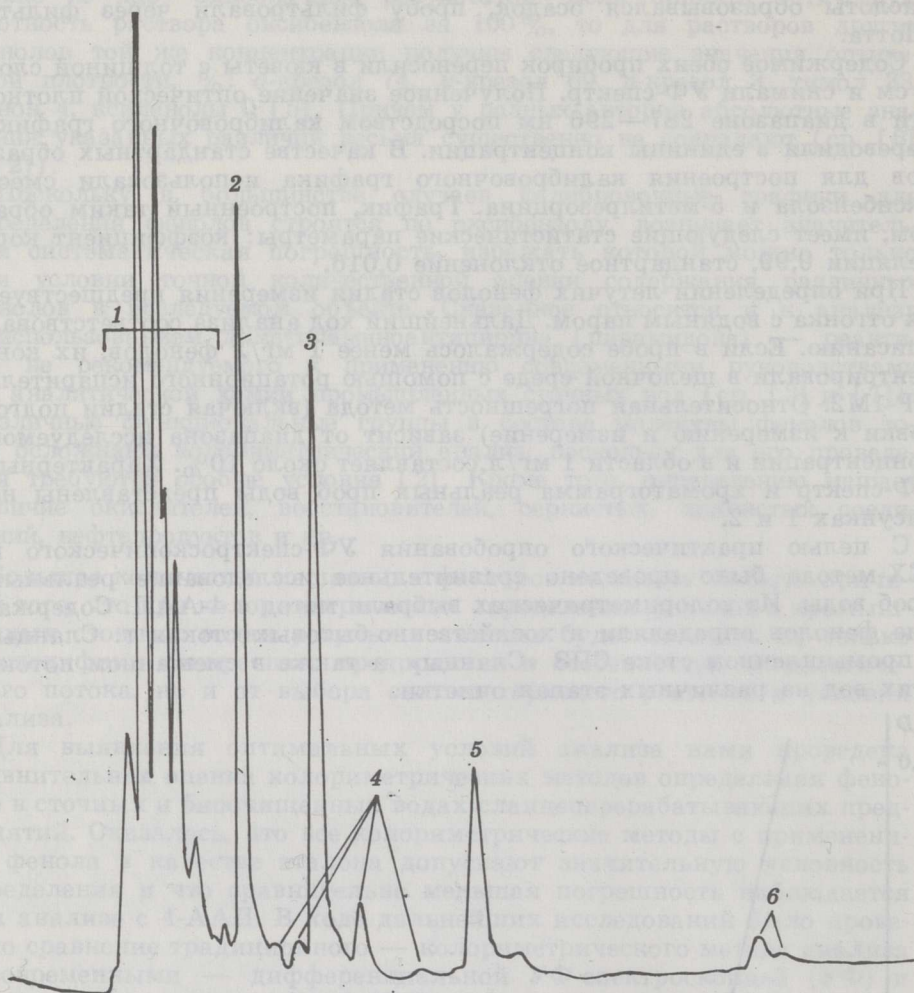


Рис. 2
Хроматограмма фенольной воды: 1 — нефенольные компоненты; 2 — резорцин; 3 — 5-метилрезорцин; 4 — прочие алкилпроизводные резорцина; 5 — оксибензол; 6 — метилфенолы

Содержание фенолов в хозяйственно-бытовом стоке г. Сланцы колеблется от 0,09 до 1 мг/л (таблица). Хроматографией совместно с УФ-спектроскопией установлено, что фенолы этого стока представлены преимущественно крезолами, в частности *n*-крезолом, который не определяется реакцией с 4-ААП. Поэтому данные, полученные этим методом, явно ниже данных УФ- и ЖХ-определений. Судя по содержанию и качественному составу, обнаруживаемые в хозяйственно-бытовом стоке г. Сланцы фенолы имеют биологическое происхождение, на возможность которого указывается в работах [4, 8].

В промышленном стоке СПЗ «Сланцы» преобладают так называемые нелетучие фенолы. Соотношение летучих и нелетучих фенолов (примерно 1 : 10) специфическое для стоков сланцеперерабатывающих предприятий. Поскольку БПК_п для нелетучих фенолов, главным образом алкилрезорцинов, в среднем больше чем для летучих, объективное определение суммарного содержания фенолов в стоках сланцеперерабатывающих производств, отводимых в природные водоемы, не менее важно, чем определение только летучих фенолов.

**Содержание фенолов в сточных водах СПЗ «Сланцы»
и г. Сланцы, определенное различными методами**

Место отбора пробы	Суммарные фенолы			В том числе летучие	
	УФ	ЖХ	4-ААП	УФ	ЖХ
Хозяйственно-бытовые стоки СПЗ и пос. Большие Лучки	Не опр.	8,0	0,88	0,9	0,91
	5,25	Не опр.	0,95	0,83	0,83
Промышленный сток СПЗ:					
Исходный	154,0	132,0	32,5	31,5	28,8
	532,0	599,0	38,8	38,5	46,8
После усреднителя 1-й очереди	33,0	21,7	3,35	3,5	3,8
После аэротенков 1-й очереди	*	*	0,05	*	*
После вторичных отстойников 1-й очереди	*	*	0,06	*	*
	—	—	—	—	—
	*	*	0,035	*	*
Хозяйственно-бытовые стоки г. Сланцы:					
Исходный	1,0	0,1	0,065	0,073	0,07
	—	—	—	—	—
	—	0,2	0,09	0,19	0,2
После первичных отстойников 2-й очереди	*	*	0,02	*	*
После моноблока аэротенка	*	*	*	*	*
После вторичных отстойников моноблока	*	*	*	*	*
	—	—	—	—	—
	*	*	*	*	*
Общий сток в р. Плюсса:					
После 10-го пруда	*	*	*	*	*
	—	—	—	—	—
	*	*	*	*	*
В 500 м выше стока завода	*	*	*	*	*
	—	—	—	—	—
	*	*	*	*	*
В 500 м ниже стока завода	*	*	*	*	*
	—	—	—	—	—
	*	*	0,006	*	*

Примечание. 1. В числителе — данные по пробам, отобраным 01.09.1987, в знаменателе — по повторным пробам, отобраным 22.09.1987.

2. * — содержание фенолов менее 0,01 мг/л, то есть ниже значения, являющегося в настоящее время пределом достоверного определения фенолов в промышленных стоках данными методами.

В ходе исследований было установлено, что 4-ААП вступает в реакцию как с фенолами, так и с соединениями нефенольной природы. Методика проверки состояла в следующем: на жидкостном хроматографе в препаративном режиме отбирали компоненты нефенольной природы, которые присутствовали в пробе наряду с летучими фенолами. Полученную таким образом пробу анализировали по методике определения летучих фенолов. Параллельно контролировали сольвентную систему, используемую для элюирования. Для проб со значи-

тельным содержанием фенолов было установлено, что нефенольные продукты могут обуславливать погрешность результатов колориметрического анализа, достигающую десятков процентов. Выполнить подробный анализ нефенольной части пробы в настоящей работе не представилось возможным. Однако на основании общих закономерностей данного хроматографического метода разделения веществ можно предположить, что это продукты небольшой молекулярной массы, более полярные, чем фенолы.

Кроме того, при УФ-спектроскопическом исследовании проб воды, прошедших биохимическое окисление, нами были обнаружены вещества, которые являются продуктами конденсации фенолов. При этом реакция этих веществ на изменение рН среды позволяет предположить возможность их взаимодействия с 4-ААП, которое может быть причиной систематического завышения результатов определения фенолов в воде, сбрасываемой после биоочистки в природные водоемы. Для уточнения степени экологического риска, возникающего при сбросе биоочищенных вод сланцеперерабатывающих производств в природные водоемы, необходимо тщательно исследовать продукты биоокисления.

Таким образом, исследование, проведенное современными методами, подтвердило известные представления [9, 10] о том, что сланцевые фенолы достаточно легко авто- и биоокисляются. Из существующих методов анализа фенолов в сточных водах сланцеперерабатывающих производств более объективные результаты, в сравнении с колориметрией, дает жидкостная хроматография и УФ-спектроскопия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карасев И. С., Шкатов Е. Ф., Серебрянников Н. Д. Унифицированные методы анализа фенолов в промышленных сточных водах. (Сер. «Нефтехимия и сланцеперераб.»: Темат. обзор). — М., 1976.
2. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод // М., 1984. С. 447.
3. Коренман Я. И., Сельманщук Н. Н. Предварительное галогенирование фенолсодержащих вод для определения микроконцентраций фенола // Химия и технология воды. 1986. Т. 8, № 4. С. 46—48.
4. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. — М., 1975. С. 199.
5. Dannis M. Sewage and Industrial Wastes // 1951. — 23. — P. 1516.
6. Drabek V. B. Phenolbestimmung mit 4-Aminoantipyrin // Chem. Techn. 1957. N 2. S. 77—81.
7. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. — М., 1974. С. 256—264.
8. Шпилев А. В. Газохроматографическое определение состава фенолов в моче как показателе воздействия сланцевых фенолов на организм: Тез. 17-й науч. сессии «Вопр. гигиены труда и профпатологии в сланцевой пром-сти.» Таллинн, 1985. С. 29.
9. Берновская Н. А. Кинетические закономерности окисления фенолов разного строения на активных илах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Таллинн, 1973.
10. Раудсепп Х. Т., Киппер Х. Я. К вопросу автоокисления фенолов // Тр. Таллин. политехн. ин-та. 1961. № 185. С. 155—160.

Научно-исследовательский институт сланцев
г. Кохтла-Ярве

Представил Т. А. Пурре
Поступила в редакцию
22.11.88

DETERMINATION OF PHENOLS CONTENT IN OIL SHALE PROCESS WATER

Determination of the phenols content in waste water is sometimes accompanied by numerous difficulties caused by the very method of analysis employed. Optimal conditions of analytical procedures were determined using different colorimetric techniques. All the methods based on the application of oxybenzene as a reference substance are within relative quantitative accuracy. A comparative study of conventional colorimetric techniques and up-to-date methods — differential UV spectroscopy and liquid chromatography — has also been carried out on the biologically treated process water from the Slantsy Oil-Shale Processing Plant, and municipal sewage. Of colorimetric techniques, a method employing 4-amino-antipyryne as a reagent was under investigation. Waste water samples, containing less than 1 mg/l phenols, were pre-concentrated in a rotary evaporator under alkaline conditions.

The phenols content of municipal waste varies in the range of 0.09—1 mg/l, whereas that of industrial waste is as high as 130—600 mg/l. The use of the colorimetric method affords a decreased content of volatile phenols in municipal waste (Table, line 6) and increased readings for the biologically treated waste (lines 4, 5, 7). The results obtained may be accounted for a low selectivity of 4-amino-antipyryne used as a reagent for the determination of waste water phenols content. Modern analytical procedures enable data recording and more detailed analysis of the phenols content in waste water. The relative error of the total phenols content in waste water (1 mg/l) was determined by differential UV spectroscopy and made up 10%. The study confirmed the easy auto- and biooxidizability of oil shale phenols.

*Oil Shale Research Institute
Kohla-Järve*