ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1970

Seria: INŻYNIERIA SANITARNA z. 16 Nr kol. 278

Zbigniew Gregorowicz, Ryszard Baranowski, Jerzy Ciba
Katedra Chemii Analitycznej i Ogólnej

UWAGI O OZNACZANIU FENOLI W ŚCIEKACH PRZEMYSŁOWYCH

Oznaczanie fenoli w ściekach przemysłowych stwarza trudne problemy dla laboratoriów analitycznych przy doborze właściwych metod. Poszukiwania odczynników wysoce specyficznych tylko dla fenoli są trudne ze względu na bogactwo pochodnych fenolowych. Oznaczenie podstawowego fenolu, naftoli i krezoli nie przedstawia większych trudności, natomiast pochodne i wyższe fenole są trudne do identyfikacji i ilościowego oznaczania.

Większe zawartości fenolu oznacza się wagowo lub objętościowo metodą bromową. Dla mniejszych zawartości fenolu poniżej 5 mg/l stosuje się kolorymetryczną metodę oznaczania odczynnikiem molibdenowo-wolframowym lub kwasem fosforo-molibdenowym. Zalecane metody charakteryzują się małą selektywnością oznaczeń i mimo stosowania procesu destylacji w celu oddzielenia fenoli od zanieczyszczeń wyniki obarczone są dużymi błędami.

Do technik o dużej czułości oznaczeń zalicza się metody kolorymetryczne, stosujące dwuazowaną paranitroanilinę jako odczynnik sprzęgający fenol [1], metodę GIBBSA [2] (sprzęganie fenoli z 2,6 dwubromochinonochlorimidem) oraz ekstrakcyjną metodę stosującą 4 aminoantypirynę [3] lub dwumetyloaminoantypirynę (piramidon) [4].

W przedstawionych metodach [1-4] otrzymuje się związki barwne, które w określonych warunkach stosują się do praw Lamberta-Beera.

Istotnym czynnikiem przy oznaczaniu fenoli jest sposób wzbogacania próbek. Duży wpływ posiadają substancje towarzyszące a nie-

właściwe dobranie metody oddzielania i wzbogacania fenolu może powodować znaczne błędy ich oznaczeń.

Wpływ niektórych substancji towarzyszących na oznaczanie fenolu w roztworach wodnych

Często występującymi substancjami w ściekach przemysłowych zawierających fenol są: amoniak, sole amonowe, organiczne zasady jak pirydyna oraz inne substancje organiczne. W celu przebadania wpływu amoniaku, soli amonowych, pirydyny i niektórych substancji organicznych na oznaczanie fenolu w roztworze wodnym przeprowadzono szereg oznaczeń.

Przygotowano próbki zawierające po 0,5 mg fenolu w 500 ml roztworu, które otrzymywano przez rozcieńczanie roztworów wzorcowych. Do przygotowywanych roztworów fenolu dodawano określone ilości substancji towarzyszących w stosunkach podanych w tablicy 1. Tak przygotowane roztwory w celu zatężenia próbek poddawano destylacji stosując standartowe warunki podane w przepisach (roztwór zakwaszono do pH 4,0 kwasem fosforowym oraz dodawano siarczanu miedziowego w ilości 1 g/l. Z 500 ml roztworu poddanego destylacji odbierano 250 ml destylatu, z którego pobierano odpowiednią objętość do oznaczeń fenolu. Prowadzono również destylację ze środowiska alkalicznego (pH 11) oznaczając fenol w pozostałości po destylacji, a destylat odrzucano. W niektórych przypadkach przeprowadzano wstępną destylację ze środowiska zasadowego, a następnie po zakwaszeniu roztworu destylowanego i uzupełnieniu wodą destylowaną do objętości początkowej przeprowadzano destylację jak ze środowiska kwaśnego.

Fenol oznaczano fotometrycznie na fotometrze Pulfricha po uprzednim sprzęgnięciu z dwuazowaną paranitroaniliną. Krzywą wzorcową sporządzano z rozcieńczonego roztworu wzorcowego fenolu dla zawartości 0,3-0,02 mg fenolu w 100 ml roztworu badanego. Pomiary prowadzono w kiuwetach o długości l = 5 cm, przy filtrze świetlnym ´-42.

Tablica 1

Kolorymetryczne oznaczanie fenolu
w obecności substancji towarzyszących

Wprowadzono mg/l		Oznaczono fenol[x)] mg/l		
fenol	subst. towarzysz.	A	B	AB
1,00	-	0,90	0,84	-
0,50	-	0,43	0,39	-
0,10	-	0,09	0,08	-
	amoniak			
1,00	10	1,00	0,88	0,94
1,00	100	0,70	0,98	0,85
1,00	1000	0,43	0,94	0,90
	siarczan amonu			
1,00	10	0,90	1,04	-
1,00	100	0,75	0,86	-
1,00	1000	0,75	0,60	-
	pirydyna			
1,00	10	1,00	0,90	-
1,00	100	0,94	0,94	-
1,00	1000	0,91	1,00	0,45
	chlorek sodu			
1,00	1.10^5	1,03	1,05	-
	cykloheksanol			
1,00	10	0,84	0,95	-
1,00	100	0,84	0,75	-
1,00	1000	0,80	0,56	-
	cykloheksanon			
1,00	10	0,92	0,88	-
1,00	100	0,76	0,35	-
1,00	1000	0,60	0,22	-
	kaprolaktam			
1,00	10	0,82	1,02	
1,00	100	0,61	0,74	
1,00	1000	0,74	0,42	
1,00	1.10^5 NaCl 1000 NH_3 100 $(NH_4)_2SO_4$ 100 pirydyna	0,80	1,26	

Cd. tablicy 1

Wprowadzono mg/l		Oznaczono fenol[x)] mg/l		
fenol	subst. towarzysz.	A	B	AB
1,00	1000 NH_3 100 $(NH_4)_2SO_4$ 100 pirydyna	2,09	-	1,06
1,00	1.10^5 NaCl 1000 NH_3 100 $(NH_4)_2SO_4$ 100 pirydyna 100 cykloheksanol 100 cykloheksanon 100 kaprolaktam	1,28	1,54	

[x)] Destylowano ze środowiska kwaśnego (A), zasadowego (B) oraz kolejno zasadowego i kwaśnego (AB).

Celem porównania wyników oznaczeń fenolu otrzymanych przy zastosowaniu destylacji próbek, przeprowadzono oznaczenia metodą ekstrakcyjną po uprzednim sprzęgnięciu [4] dwumetyloaminoantypiryną. Ekstrakcję prowadzono bezpośrednio z roztworu bez uprzedniego oddzielania fenolu. Do ekstrakcji pobierano 100 ml roztworu zawierających 0,2-0,05 mg fenolu. Po zadaniu próbki roztworem buforowym (pH 8,3) oraz roztworami piramidonu i żelazicyjanku potasu, po 30 minutach ekstrahowano chloroformem i natychmiast fotometrowano. Absorpcję światła roztworów oznaczano na fotometrze Pulfricha w warunkach uprzednio podanych. Przebadano wpływ substancji organicznych na wyniki oznaczeń fenolu (tabl. 2).

Z danych przytoczonych w tablicach 1 i 2 wynika, że zarówno jakość jak i ilość substancji towarzyszących posiada duży wpływ na wyniki oznaczeń fenolu, pomimo stosowania procesów destylacji i

ekstrakcji. Do oddzielania fenolu od substancji towarzyszących w literaturze polecane są metody chromatograficzne.

Tablica 2

Ekstrakcyjne oznaczanie fenolu w obecności substancji towarzyszących

Wprowadzono mg/l		Oznaczono fenol mg/l
fenol	subst. towarzysz.	
	pirydyna	
1,00	10	0,40
1,00	100	0,75
1,00	1000	1,40
	cykloheksanol	
1,00	10	1,37
1,00	100	1,86
1,00	1000	2,00
	cykloheksanon	
1,00	10	0,50
1,00	100	1,15
1,00	1000	1,37
	Kaprolaktam	
1,00	10	1,00
1,00	100	0,75
1,00	1000	0,10

Oznaczanie ilościowe fenolu techniką chromatografii cienkowarstwowej

Celem oznaczenia możliwie najdokładniej zawartości fenolu w ściekach przydatną okazuje się metodyka chromatografii cienkowarstwowej, która umożliwia rozdział poszczególnych składników oraz oznaczenie każdej substancji oddzielnie. Według danych literaturowych w oznaczeniach fenolu metodą chromatografii cienkowarstwowej stosowano jako adsorbenty żele krzemionkowe, tlenek glinu i poliamid. Do rozwijania chromatogramów używa się różnych miesza-

nin rozpuszczalników [5]. Celem detekcji fenolu na płytce chromatograficznej stosuje się szereg odczynników jak: 2,6 dwuchlorochinonochlorimid, dwuazowaną benzydynę, nadmanganian potasu, mieszaninę chlorku żelazowego i żelazicyjanku potasu i inne [5].

W czasie przeprowadzonych badań zauważono nierównomierne zabarwianie plam fenolu na płytce chromatograficznej oraz słabszy kontrast między brzegiem plamy a tłem płytki. W tych warunkach nie jest możliwa ilościowa analiza fenolu metodą planimetrowania. Do ilościowego oznaczenia fenolu zastosowano metodę preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej, która umożliwia wydzielenie czystego fenolu z płytki chromatograficznej, a następnie oznaczenie znanymi, bardzo czułymi metodami kolorymetrycznymi.

Ze względu na duże różnice w stężeniach fenolu w oznaczanych próbkach stwierdzono, że roztwory zawierające powyżej 50 mg/l fenolu można bezpośrednio nanosić na płytki chromatograficzne celem ilościowego oznaczenia fenolu. Przy zastosowaniu metodyki chromatografii cienkowarstwowej dla roztworów o zawartości mniejszej niż 50 mg/l fenolu należy próbki odpowiednio zatężyć.

Poniżej przedstawiono sposób oznaczenia fenolu z roztworu sporządzonego o zawartości 1 mg/l fenolu wraz z innymi zanieczyszczeniami organicznymi. Ze względu na małą zawartość fenolu należy roztwór zatężyć. W tym celu przeprowadzono szereg prób ekstrakcji zakwaszonych roztworów za pomocą benzenu, chloroformu, eteru etylowego i octanu etylu. Uzyskane wyniki nie były zadowalające ze względu na dużą ilość ekstraktu koniecznego do całkowitego wydzielenia fenolu z roztworu. W wyniku badań stwierdzono, że najkorzystniejszą techniką dla zatężania roztworów o małej zawartości fenolu jest metoda dwustopniowego zatężania. W tym celu próbkę badaną alkalizowano do pH 11 za pomocą wodorotlenku sodu i poddawano destylacji. Zatężony roztwór do 1/5 objętości początkowej zakwaszano do pH 2 kwasem siarkowym i następnie wysalano i ekstra-

howano dwukrotnie octanem n-butylu zużywając każdorazowo 10 ml octanu. W ten sposób uzyskano 20 ml ekstraktu zawierającego fenol oraz towarzyszące mu zanieczyszczenia.

Płytki szklane o wymiarach 20 x 20 cm powlekano żelem krzemionkowym G (Serva, o grubości warstwy 0,3 mm. Substancje nanoszono na płytki chromatograficzne za pomocą mikrostrzykawki. Na płytkę naniesiono obok ekstraktu z roztworu fenolu wraz z zanieczyszczeniami kolejno roztwory wzorcowe: fenolu, kaprolaktamu,cykloheksanolu i cykloheksanonu. Chromatogramy rozwijano na odległość 12 cm w układzie rozpuszczalników benzen - kwas octowy (5:1). Do wywoływania fenolu, cykloheksanolu i cykloheksanonu stosowano mieszaninę 1% roztworu $FeCl_3$ i 1% roztworu $K_3Fe(CN)_6$ w stosunku 1:1. Natomiast do uwidaczniania plamy kaprolaktamu stosowano odczynnik Dragendorffa. Wyznaczono następujące wartości R_f: kaprolaktam R_f = 0,40, fenol R_f = 0,51, cykloheksanon R_f = 0,77, cykloheksanol R_f = 0,81.

Do ilościowych oznaczeń sporządzono krzywe wzorcowe fenolu ekstrahowanego z płytki chromatograficznej. Przygotowano metanolowy roztwór fenolu o stężeniu 2 mg/l. Naniesiono na płytkę chromatograficzną 5-35 μl roztworu, co odpowiada 10-70 μl fenolu. Po rozwinięciu chromatogramów przeprowadzono ekstrakcję fenolu z żelu przeniesionego ilościowo na sączek spiekowy G-5. Ekstrakcję prowadzono za pomocą 10 ml gorącego 0,01 n roztworu wodorotlenku sodu, następnie 10 ml buforu amonowego i 10 ml wody. Przesącz przeniesiono ilościowo do rozdzielacza, zadano 1 ml 7% etylowego roztworu piramidonu i 2 ml 30% roztworu wodnego żelazicyjanku potasu. Po upływie 30 minut ekstrahowano 10 ml chloroformu i ekstrakt chloroformowy fotometrowano w kiuwecie o długości l = 2 cm. Wyniki absorpcji światła dla stężeń fenolu od 10-70 μg stosują się do praw Lamberta-Beera.

Ilościowe oznaczenie fenolu w ściekach po produkcji kaprolaktamu

W celu ilościowego oznaczenia małej zawartości fenolu w ściekach po produkcji kaprolaktamu zastosowano metodę dwustopniowego zatężania, tzn. destylację ze środowiska zasadowego i następnie ekstrakcję octanem n-butylu ze środowiska kwaśnego. Określone ilości ekstraktu nanoszono liniowo za pomocą mikrostrzykawki na płytki chromatograficzne uzyskując po rozwinięciu chromatogramu oddzielne pasma fenolu i innych zanieczyszczeń. Pasmo na wysokości wzorca fenolu zeskrobano z płytki, fenol eluowano z żelu i oznaczono fotometrycznie po uprzednim przeprowadzeniu reakcji z piramidonem i żelazicyjankiem potasu. Ilość fenolu odczytywano z krzywej wzorcowej.

Wnioski

Z przedstawionych badań wynika, że wzbogacenie zawartości fenolu w próbce metodą destylacyjną i ekstrakcyjną nie eliminuje wpływu zanieczyszczeń w oznaczeniach fenolu. W oznaczeniach ilościowych fenolu w ściekach przemysłowych mają wpływ rodzaj i stężenie zanieczyszczeń. W celu wyeliminowania niekorzystnych zanieczyszczeń należy przeprowadzić rozdzielenie substancji oznaczanej od składników zanieczyszczających, a fenol oznaczać czułymi metodami kolorymetrycznymi. Do rozdzielania substancji w ściekach przemysłowych zastosowano z pozytywnym rezultatem technikę chromatografii cienkowarstwowej.

LITERATURA

[1] ЛУРЬЕ Ю.Ю., РЫБНИКОВА А.И., Химический анализ производственных сточных вод. Изд. Химия Москва 1966.

[2] RODIER J.: L'analyse chimique et physicochimique de l'eau Paris 1960.

[3] PASYNKIEWICZ J.: Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 3, 77 (1967).

[4] CSANADY M.: Hidrol.Kozl. 44, 371 (1964) Chem.Abstr. 64, 4790.

[5] STALH E.: Dunnsehichtehromatographie Springer-Verlag Berlin 1962.

S t r e s z c z e n i e

Przebadano wpływ niektórych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych na ilościowe oznaczanie fenolu w ściekach przemysłowych. Do rozdziału zanieczyszczeń zaproponowano technikę chromatografii cienkowarstwowej, a fenol oznaczano kolorymetrycznie.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ

Р е з ю м е

Исследовано влияние некаторых органических и неорганических загрязнений на количественное определение фенола в сточных водах. Загразнения разделяно методом тонкослойной хроматографии фенол определено колориметрически.

NOTICE AT THE FENOLS DETERMINATION
IN THE INDUSTRIAL WASTES

S u m m a r y

The influence of some organic and inorganic impurities on the quantitative analysis of phenol in industrial wastes has been investigated.

The technique of thin layer - chromatography for the distribution of impurities has been proposed and phenol has been determined colorimetrically.