

SELEKTIIVNE KOLORIMEETRILINE MEETOD RESORTSINOOLIREA FENOOLIDE MÄÄRAMISEKS

Ille JOHANNES, Leevi MÖLDER, Jelena SIDORUK, Laine TIIKMA

Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituut. Akadeemia tee 15, EE-0026 Tallinn, Eesti

Esitanud J. Kann

Toimetusse saabunud 25. jaanuaril 1994; avaldamisele lubatud 21. aprillil 1994

Annotatsioon. On välja töötatud uus meetod 1,3-benseendioolirea (resortsinoolirea) fenoolide kui Eesti fenoolse reostuse peakomponendi selektiivseks kolorimeetriliseks määramiseks. Artiklis on esitatud selle meetodi puhul moodustuvate nitroseerimisproduktide koobalokomplekside tekke summaarsed reaktsioonid, kirjeldatud optimaalse pH ja reagentide kontsentratsiooni leidmise katsete tulemusi ning mono- ja dialküülresortsinoolidest moodustuvate komplekside spektreid. On toodud analüüsi eeskiri ja põlevkivi fenoolvee peamiste fenoolsete komponentide kalibrimissirgete näitarvud.

Võtmesõnad: kolorimeetria, alküülresortsinoolid.

Kukersiitse põlevkivi üks omapärasid on, et tema termilisel töötlemisel tekkivad fenoolsed ühendid on oma põhiosas veeauruga mittelenduvad kahealuselised fenoolid, mille koostises esinevad vaid 1,3-benseendioolirea (resortsinoolirea) ühendid.

Ühe- ja kahealuseliste fenoolide toksilised omadused erinevad oluliselt. Järelikult tuleks nende looduslikesse veekogudesse suunamisel ka saastemaks kehtestada diferentseeritult. Paradoksaalsel kombel on aga fenoolse reostuse hindamisel Eestis seni piirdutud vaid ühealuseliste, nn. veeauruga lenduvate fenoolide või nn. summaarsete fenoolide (üldfenoolide) määramisega. Seetõttu on üle 80% keskkonda suunatavatest fenoolsetest ühenditest jäetud hoopis tähelepanuta või fikseeritud reostuse seisukohalt täiesti umbmäärase sisuga, ühe- ja kahealuselisi fenoolide koos esindava ühendiklassina «summaarsed fenoolid».

Kujunenud olukorral on kaks põhjust.

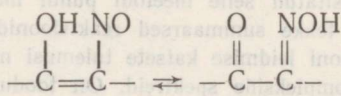
Esiteks esineb keskkonnareostust ühealuseliste fenoolidega paljudes maades ning selle mõju loodusele on põhjalikult uuritud. Ühealuseliste fenoolide kui väga keskkonnaohtlike ainete sisaldusele veekogudes on kehtestatud ülirange lubatud piirkontsentratsioon (10^{-4} mg/dm³). Seevastu reostus kukersiitse päritoluga kahealuseliste, peamiselt resortsinoolirea fenoolidega, on spetsiifiline Eesti probleem ning mujal vähe uuritud. Teave resortsinoolirea fenoolide leviku, püsivuse ja keskkonnaohtlikkuse kohta on mittetäielik ning nende lubatud piirkontsentratsioon on enamikus maades kas hoopis kehtestamata või on see 100—1000 korda suurem kui ühealuseliste fenoolide puhul.

Teiseks pole senini lihtsat ja odavat meetodit kahealuseliste fenoolide usaldusväärseks määramiseks lahjades lahustes. Kõik traditsioonilisel kolorimeetrilisel analüüsil kasutatavad reagentid (4-aminoantipüriin,

4-nitroaniliin, amidopüriin jt.) annavad värvusreaktsiooni nii ühe- kui ka kahealuseliste fenoolidega ning eri ühenditel varieerub värvuse intensiivsus laiades piirides. Seetõttu tuleb ühe- ja kahealuseliste fenoolide eraldi määramiseks need ühendiklassid lahutada veeauruga destilleerimisel. Lisaks sellele moonutavad eriti kahealuseliste fenoolide määramise tulemusi vees sisalduvad õlid, vaigud, mitmed hapniku- ja väävlüühendid, aromaatsed amiinid ja teised ained. Meetodika nende ühendite segava mõju vältimiseks kas hoopis puudub või alandab analüüsi täpsust ning on töö- ja reaktiivimahukas. Eriotstarbelise polarograafi klaasjast süsinikust elektroodiga varustatud kõrgsurve-vedelikukromatograafi kasutamine [1] jääb vähemalt lähiaastatel suuremale osale Eestis fenoolset reostust kontrollivatele laboratooriumidele kättesaamatuks ja sobib pigem eriuuringuteks kui massanalüüsiks.

Käesoleva töö eesmärk on luua põhimõtteliselt uus selektiivne kolorimeetiline analüüsimeetod 1,3-benseendioolirea fenoolide kvantitatiivseks määramiseks heitvees.

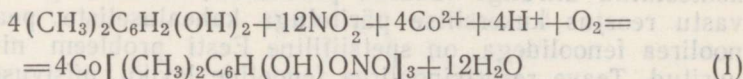
Meetodi olemus. Uue analüüsimeetodi aluseks on resortsinoolirea ühendite molekuli ehitusest tulenev eripära: nende elektrofiilses asendusreaktsioonis toimub substituatsioon kahest hüdroksüülrühmast ühe suhtes alati ortoasendisse. Seetõttu tekivad resortsinoolirea fenoolide nitroseerimisel tautomeersele tasakaalule alluvat rühmitust



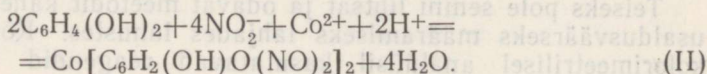
sisaldavad üendid, mis on üldjuhul koobaltekatiooni selektiivsed ligan did. Seevastu ühealuseliste fenoolide nitroseerimisel läheb nitrosorühm OH-rühma suhtes eelistatult paraasendisse [2] ning saadusel puudub võime moodustada kompleksühendit koobaltiooniga.

On teada, et nitroseerimisel happelises vesilahuses, milles fenoolse komponendi kontsentratsioon on lähedane küllastuskontsentratsioonile, tekib resortsinoolist 2,4-dinitrosoresortsinool (DNR), 5-metüülresortsinoolist (5-MR) 2,4-dinitroso-5-metüülresortsinool (DNMR), kuid 2,5-dimetüülresortsinoolist (2,5-DMR) 4-nitroso-2,5-dimetüülresortsinool (NDMR) [3]. Dissotsiatsiooni *o*-hüdroksünitrosorühmitustes iseloomustavad dinitrosoühendite puhul konstandid pK_{a1} ja pK_{a2} , mis on DNR-il vastavalt 4,66 ja 7,9 ning DNMR-il 4,62 ja 9,48. Mononitrosoühendi NDMR-i konstant pK_a on 3,46 [4]. Uurides NDMR-i kasutamist koobalti eraldamiseks lahustest on leitud, et nõrgalt happelises lahuses moodustub kompleksühend NDMR ja koobalti moolisuhtega 3:1 ning püsivuskonstandiga $3,8 \cdot 10^{12}$ (mol/dm³)⁻³ [5]. On teada, et DNR moodustab samades tingimustes koobaltiga sademe moolisuhtes 2:1 [6]. DNMR-i ja koobalti kompleksi kohta andmed puuduvad.

Ülaltoodu põhjal võiks 2,5-DMR-i ja teiste dialküülresortsinoolidega kulgevat protsessi kirjeldada summaarse reaktsioonivõrrandiga



ning resortsinooli ja arvatavasti ka monoalküülresortsinoolidega kulgevat protsessi võrrandiga



On selge, et heitvee analüüsi seisukohalt huvi pakkuvast fenoolide lahjas lahuses (alla 10^{-4} mol/dm³) tuleb resortsinooli alküülnderivaatide võimalikult täielikuks nitroseerimiseks ja koobaltkompleksi sidumiseks lisada reagente märgatavas liias. Paraku puuduvad selliste tingimuste puhul andmed nii nitroseerimise kui ka kompleksimoodustamise kohta. Ilmselt ei tohi ühegi reagenti kontsentratsioon olla liiga suur. Happe kontsentratsiooni suurendamine kiirendab küll nitroseerimist, kuid soodustab samal ajal nitriti lagunemist ja takistab koobaltkompleksi tekkimist. Liia puhul võib nitritioon nitrosoligandi kompleksist välja tõrjuda. Kui koobaltiooni kontsentratsioon on ülemäärane suur, kasvab fooni optiline tihedus.

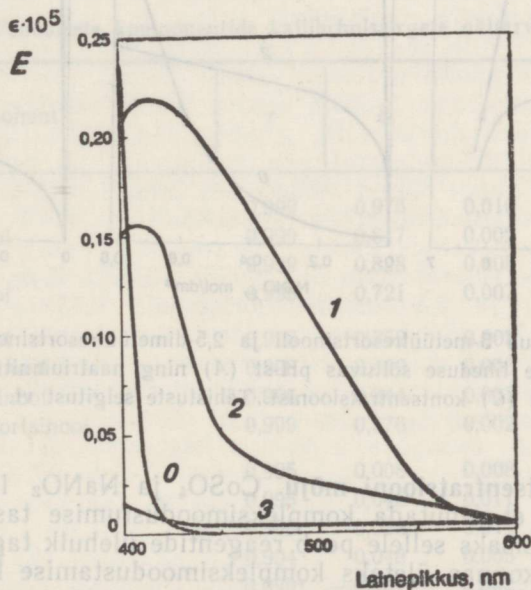
Nende asjaolude tõttu on vaja analüüsi optimaalsed tingimused määrata katselisel teel.

EKSPERIMENTAALNE OSA

Ained ja meetodika. Töös kasutatud resortsinoolirea fenoolid olid varem sünteesitud Eesti TA Keemia Instituudis ja Tallinna Tehnikaülikoolis või eraldatud põlevkivi veeslahustuvatest fenoolidest [7, 8] ning sisaldasid vähemalt 98 massiprotsenti põhiainet. Enamik katsetest tehti 5-MR-i ja 2,5-DMR-iga kui mono- ja dialküülresortsinoolirea fenoolide peamiste esindajatega põlevkivitöötlemisettevõtete heitvees. Reagentid — koobaltsulfaat ja naatriumnitrit — olid analüütilise puhtusega.

Lahuste optilist tihedust mõõdeti spektrofotomeetrial «SPEKOL 11», happelisust pH-meetriga «pH 262».

Spektraalne iseloomustus. Koobaltkompleksis olevate nitroseeritud fenooli, 5-MR-i ja 2,5-DMR-i molaarsete efektiivneeldumistegurite (ϵ) sõltuvus lainepikkusest määrati lahustes, milles oli $4 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ fenoolset komponenti, $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ CoSO₄ ja 0,2 mol/dm³ NaNO₂. Lahuste pH hoiti atsetaathapet abil 4,5.



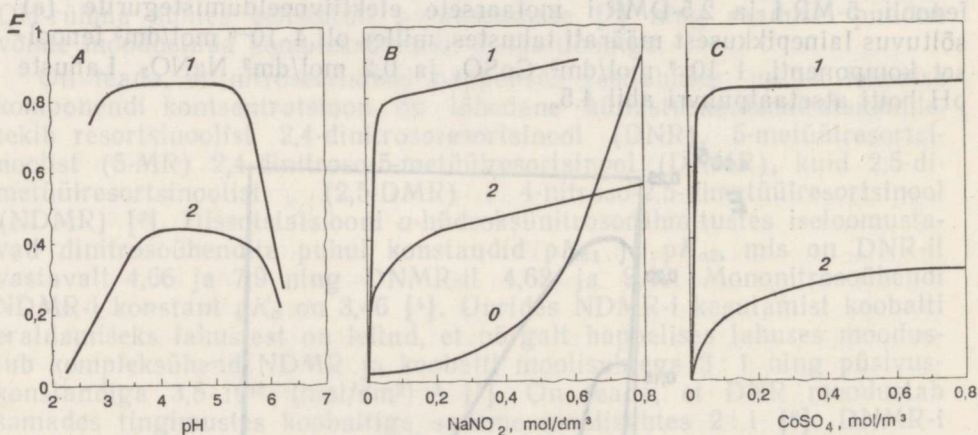
Joon. 1. 5-metüülresortsinooli (1), 2,5-dimetüülresortsinooli (2) ja fenooli (3) molaarsete efektiivneeldumistegurid (ϵ , dm²/mol·cm) nende nitroseerimisproduktide koobaltkompleksides ning fooni (0) optiline tihedus (E) spektri nähtavas osas.

Tulemusest (joon. 1) on näha, et kirjeldatud tingimustel neelavad 5-MR-i ja 2,5-DMR-i nitrosoderivaatide koobaltkompleksid intensiivselt valgust spektri piirkonnas 400—500 nm. Seevastu nitroseeritud hüdroksübenseen värvilist koobaltkompleksi praktiliselt ei moodusta (valguse neeldumine piirkonnas alla 420 nm on tingitud aroomaatses tuumast ja koobalti nitritkompleksist).

Lainepikkuse vähenemisel spektri nähtavas piirkonnas lahuste optiline tihedus E suureneb. Seejuures lainepikkustel alla 560 nm on koobaltkompleksis oleva nitroseeritud 5-MR-i molaarne efektiivneeldumistegur oluliselt suurem kui 2,5-DMR-i analoogne tegur. Lainepikkusel umbes 420 nm on kompleksi ja reagentidest tingitud fooni optilise tiheduse vahe kõige suurem.

pH mõju. Koobaltkompleks tekib kõige täielikumalt nõrgalt happelises lahuses. Kui lahuses on 1 dm³ kohta 1 mg resortsinoolirea fenooli, 0,2 mooli NaNO₂ ja 1·10⁻³ mooli CoSO₄, on kompleksi moodustumiseks optimaalne pH vahemik 3,5—5,5 (joon. 2, A). See seaduspärasus seletub asjaoluga, et happelises lahuses väheneb kompleksimoodustumine nii nitriti lagunemise kui ka nitrosoühendi reaktsioonivõimelise anioonse vormi sisalduse vähenemise tõttu. Seevastu leeliselises lahuses ei ole piisavalt nitroseerimiseks vajalikku nitrosoniumkatiooni ning koobalti hüdroolüüsi tõttu on koobaltkompleksi teke samuti tagasi tõrjutud. Nii fenoolse komponendi kui ka koobalti kontsentratsiooni suurendamisel laieneb pH optimaalne vahemik happelisemate, NaNO₂ kontsentratsiooni suurendamisel — neutraalsemate lahuste suunas.

Analüüsi jaoks optimaalset pH-d võib hoida atsetaatpuhvri abil.



Joon. 2. Nitroseeritud 5-metüülresortsinooli ja 2,5-dimetüülresortsinooli koobaltkomplekside lahuste optilise tiheduse sõltuvus pH-st (A) ning naatriumnitriti (B) ja koobaltsulfaadi (C) kontsentratsioonist. Tähistuste selgitust vt. joon. 1.

Reagentide kontsentratsiooni mõju. CoSO₄ ja NaNO₂ liig on eelkõige vajalik selleks, et nihutada kompleksimoodustumise tasakaalu võimalikult paremale. Lisaks sellele peab reagentide ülehulk tagama, et nõrgalt happelises keskkonnas ületaks kompleksimoodustamise kiirus nitroseerimisreagenti HNO₂ lagunemiskiiruse.

Kui pH hoida 4,5 juures, on 5-MR-i nitroseerimiseks vajalik NaNO₂ kontsentratsioon vähemalt 0,05 mol/dm³, 2,5-DMR-i puhul — 0,2 mol/dm³ (joon. 2, B). NaNO₂ sisalduse edasisel suurendamisel tõuseb koobalti

nitritkompleksi moodustumise tõttu järsult fooni optiline tihedus. NaNO_2 kontsentratsioonil $0,2 \text{ mol/dm}^3$ võib CoSO_4 optimaalseks kontsentratsiooniks pidada monoalküülresortsinoolide määramise puhul $(1-2) \cdot 10^{-4}$ ja dialküülresortsinoolide puhul kuni viis korda kõrgemat sisaldust $(5-10) \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (joon. 2, C).

Maksimaalse efektiivneeldumisteguri saamiseks tuleb uuritavale lahusele lisada esiteks koobaltsulfaati ja seejärel naatriumnitritit. Nii vältitakse nitrosoprodukti lagunemist enne ajaliselts püsiva koobaltkompleksi teket.

Tasakaalu saavutamise aeg ja värvuse püsivus. Kompleksi moodustumise optimaalsetel tingimustel kulub maksimaalse optilise tiheduse saavutamiseks 5-MR-i määramisel 20 ja 2,5-DMR-i määramisel 60 minutit. Lahuste värvuse intensiivsus on mõõtmisvea piirides püsiv vähemalt 6 tundi.

Meetodi tundlikkus, ülemine ja alumine määramispiir. Optimaalsete tingimuste puhul (pH 4,5, NaNO_2 $0,2 \text{ mol/dm}^3$, CoSO_4 $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, lainepikkus 420 nm) määratud põlevkivitöötlemise heitvetes sisalduvate peamiste fenoolide kaliibrimisgraafikute näitarvud on esitatud tabelis. Lahuste optilist tihedust mõõdeti 1 tund pärast reagentide lisamist kasutades küvette optilise tee pikkusega $l=5 \text{ cm}$.

Saadud tulemuste põhjal kehtib kõikide uuritud fenoolide puhul (välja arvatud 2-metüülfenool ja 2,3,4-trimetüülfenool) kontsentratsiooni ja optilise tiheduse vahel lineaarne seos ($r > 0,99$). Need fenoolid jaotuvad nitroseerimisprodukti koobaltkompleksis tundlikkusteguri e. kaliibrimissirge tõusu B ($B \equiv \epsilon l$) järgi kolme rühma:

- 1) resortsinool ning 4- ja 5-alküülresortsinoolid,
 $B=0,72-0,97 \text{ dm}^3/\text{mg}$;
- 2) 2-alküül-, 2,5- ja 4,5-dialküülresortsinoolid,
 $B=0,35-0,43 \text{ dm}^3/\text{mg}$;
- 3) ühealuselised (veeauruga lenduvad) fenoolid,
 $B < 0,048 \text{ dm}^3/\text{mg}$.

Fenoolsete komponentide kaliibrimissirgete näitarvud

Komponent	r	B	S_A	S_B	$C_{99, \text{ min}}$ mg/dm^3
Resortsinool	0,999	0,975	0,010	0,016	0,059
5-metüülresortsinool	0,999	0,847	0,002	0,003	0,029
5-etüülresortsinool	0,999	0,828	0,008	0,013	0,060
4-metüülresortsinool	0,999	0,721	0,007	0,012	0,026
2-metüülresortsinool	0,998	0,352	0,005	0,007	0,076
2,5-dimetüülresortsinool	0,998	0,432	0,003	0,005	0,056
4,5-dimetüülresortsinool	0,996	0,344	0,007	0,011	0,110
2-metüül-5-etüülresortsinool	0,999	0,376	0,002	0,003	0,030
Fenool	0,995	0,008	0,008	0,001	17
2,3-dimetüülfenool	0,995	0,046	0,011	0,002	7
2,6-dimetüülfenool	0,985	0,023	0,011	0,002	13
3,4-dimetüülfenool	0,994	0,048	0,005	0,008	6
2-metüülfenool	0,099*	-0,001	0,002	0,003	—
2,3,4-trimetüülfenool	0,439*	0,007	0,003	0,005	—

* — lineaarne sõltuvus puudub,

Vastavalt tabelis esitatud tundlikkustegureile varieerub optimaalsetel tingimustel resortsinoolirea fenoolide määratava sisalduse ülemine piir (optilisel tihedusel 1) vahemikus 1—3 mg/l, kui kolorimeetrida kihipaksusel 5 cm ja lainepikkusel 420 nm. Kuid optilise tiheduse sõltuvus kontsentratsioonist jääb reagentide lisatud koguste puhul lineaarseks väga laias diapasoonis, isegi 50—100 korda kangemate lahuste puhul, kui vähendada kihipaksust ja tõsta lainepikkust.

Alumine määramispiir leiti tuntud valemi [9] abil

$$C_{\min} = \frac{t_{P, f}(s_A + \bar{C}s_B)}{B + t_{P, f}s_B}$$

kus s_A ja s_B on sirge vabaliikme ja tõusu dispersioonid ning \bar{C} keskmine kontsentratsioon.

Tabelis esitatud kaliibrimissirgete näitarvud saadi tingimustel: tõenäosus $P=99\%$, katsepunktide arv $n=10$ ja vabadusastmete arv $f=n-2$, $\bar{C}=0,5$ mg/dm³ resortsinoolirea fenooli või $\bar{C}=50$ mg/dm³ fenoolirea fenooli.

Meetodi selektiivsus. Esitatud tulemuste põhjal on meetod resortsinoolirea fenoolide suhtes selektiivne ja suure tundlikkusega. Veeauruga lenduvad ühealuselised fenoolid ja heitvetes sisalduvad mittefenoolised lisandid värvilist koobaltnitrosokompleksi üldse ei moodusta või on nende komplekside tundlikkustegurid oluliselt väiksemad kui resortsinoolirea ühenditel. Kuna kompleksi moodustumise aste sõltub mõningal määral ioonjõust, tuleb väga suure soolasisaldusega lahuste puhul kaliibrimisgraafik teha lisandite meetodil.

KOKKUVÖTE

1. On välja töötatud uus selektiivne kolorimeetriline meetod resortsinoolirea fenoolide määramiseks ühealuselisi fenoolide sisaldavas lahuses koobaltnitrosoalküülresortsinolaadina.

2. Meetod on lihtne, reagentid kättesaadavad. Vastavalt meetodikale viiakse 25 cm³ mõõtkolbi uuritavat lahust mahus, mis sisaldab 0,001—0,025 mg resortsinoolirea fenooli, 1 cm³ 2,5·10⁻²-molaarset koobaltsulfaadilahust atsetaatpuhvrts (161 g/dm³ CH₃COONa·H₂O, 75,6 g/dm³ CH₃COOH), 2 ml 2,5-molaarset naatriumnitritit ja destilleeritud vett mahuni 25 cm³. 1 tunni pärast mõõdetakse lahuse optilist tihedust lainepikkusel 420 nm viiesentimeetristes küvettes.

3. Kaliibrimissirge tõus sõltub määratavast ühendist ja on viiesentimeetrise küveti korral resortsinoolil 0,975(±0,016), 5-metüülresortsinoolil 0,847(±0,003) ja 2,5-dimetüülresortsinoolil 0,432(±0,005) dm³/mg. Minimaalne 99%-lise tõenäosusega määratav kontsentratsioon on 0,01—0,06 mg/dm³. Meetodi kasutamist veeauruga mittelenduvate fenoolide üldsisalduse määramiseks heitvetes on käsitletud artiklis [10].

Projekti on toetanud Eesti Teadusfond.

KIRJANDUS

1. Tanner, R. Fenoolid ja reostuskontrolli viletsus Eestis. — Eesti Loodus, 1991, 5, 274—278.
2. Беляев Е. Ю., Гидаспов Б. В. Ароматические нитрозосоединения. Химия, Ленинград, 1989.

3. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Springer, Berlin-Heidelberg, 1925, 887.
4. Иоханнес И., Мельдер Л. Некоторые свойства нитрозорезорцинов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1989, 38, 1, 17—20.
5. Иоханнес И., Мельдер Л. Нитрозопроизводные алкилрезорцинов — новые реагенты для извлечения кобальта (II) из водных растворов. — Ж. прикл. хим., 1990, 2, 2716—2721.
6. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта. Наука, Москва, 1965.
7. Мельдер Л. И., Арро Я. В., Вяйнасте И. Ю., Забеллевич И. В., Тамвелиус Х. Я., Тийкма Л. В., Хунт Э. А. Способ выделения 5-метилрезорцина и 2,5-ди- C_1 — C_2 -алкилрезорцинов. Авт. свид. СССР № 1048678, 1983.
8. Мельдер Л. И., Забеллевич И. В., Роокс И. Х., Тийкма Л. В., Хунт Э. А. Способ выделения 2,5-диметилрезорцина. Авт. свид. СССР № 1267742, 1986.
9. Булатов М. И., Калинин И. К. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Химия, Ленинград, 1986.
10. Johannes, I., Mölder, L., Sidoruk, J., Tiikma, L. Kolorimeetiline meetod veeauruga mittelenduvate fenoolide üldsisalduse määramiseks põlevkivitöötlemisettevõtete heitvetes. — Eesti TA Toim. Keemia, 1994, 43, 3, 98—106.

A SELECTIVE COLORIMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF RESORCINOL AND ITS ALKYL DERIVATIVES

Ille JOHANNES, Leevi MÖLDER, Jelena SIDORUK, and Laine TIHKMA

A colorimetric method for the determination of resorcinol and its derivatives as cobaltnitroso(alkyl)resorcinolates is proposed. Optimum conditions for the analysis were found: 1×10^{-3} mol/dm³ CoSO₄; 0.2 mol/dm³ NaNO₂, pH 3.5—5.5; wavelength 420 nm, cell length 5 cm. The sensitivity of the method was determined for 14 mono- and twobasic phenols, among them for resorcinol (0.975 ± 0.016 dm³/mg), 5-methylresorcinol (0.847 ± 0.003 dm³/mg), 2,5-dimethylresorcinol (0.432 ± 0.005 dm³/mg), and phenol (0.008 ± 0.001 dm³/mg). Beer's law is obeyed within the range 0.05—50 mg/dm³. Phenols, oil, tar, oxidizers etc. do not interfere with the analysis in case of the method developed.

СЕЛЕКТИВНОЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ РЕЗОРЦИНОВОГО РЯДА

Илле ИОКАННЕС, Лееви МЕЛЬДЕР, Елена СИДОРУК,
Лайне ТИЙКМА

Предложен колориметрический метод определения фенолов резорцинового ряда в виде нитрозоалкилрезорцината кобальта. Установлены оптимальные условия анализа (0,1—1 мг/дм³ резорцина или его алкилпроизводного, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ сульфата кобальта, 0,2 моль/дм³ нитрита натрия, pH 3,5—5,5, ширина кюветы 5 см), найдены коэффициенты чувствительности для 14 фенольных компонентов, в частности для резорцина $0,975 (\pm 0,016)$; 5-метилрезорцина $0,847 (\pm 0,003)$; 2,5-диметилрезорцина $0,432 (\pm 0,005)$ и фенола $0,008 (\pm 0,001)$ дм³/мг. Калибровочные кривые линейны в пределах 0,05—50 мг/дм³. Присутствие в сточных водах одноатомных фенолов, масел, смол, окислителей и прочих примесей не препятствует анализу фенолов резорцинового ряда разработанным методом.