

## KOLORIMEETRILINE MEETOD VEEAURUGA MITTELENDUVATE FENOOLIDE ÜLDSISALDUSE MÄÄRAMISEKS PÕLEVKIVITÖÖTLEMISETTEVÖTETE HEITVETES

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. jaanuari 1994; avaldamisele lubatud 21. aprillil 1994

**Annotatsioon.** Ühe- ja kahealuselisi fenoolide sisaldavas põlevkivitööstuse heitvees saab koobaltnitrosoresortsinolaatmeetodil selektiivselt määrata resortsinoolirea fenoolide üldsisaldust  $\sum C_R$ , kui mõõta lahuste optilist tihedust  $E(I)$  ja  $E(II)$  kahel naatriumnitriti kontsentratsiooni ja lainepikkuse kombinatsioonil. Leitud ja tegelike  $\sum C_R$  võrdlemise põhjal on hinnatud valemi  $\sum C_R = pE(I) - qE(II)$  tegurite  $p$  ja  $q$  määramiseks kasutatud viit etalonainete varianti. On toodud analüüsi eeskiri.

**Võtmesõnad:** kolorimeetria, alküülresortsinoolid.

Artiklis [1] on kirjeldatud uut kolorimeetrilist meetodit resortsinoolirea fenoolide määramiseks koobaltnitroso(alküül)resortsinolaatidena. Võrreldes traditsiooniliste kolorimeetriliste meetoditega on see meetod mittelenduvate fenoolide puhul palju selektiivsem. Nimelt moodustub värviline nitrosokoobaltnitroso kompleks ainult nende ligandidega, milles hüdroksüül- ja nitrosorühm on omavahel ortoasendis. Selline rühmade paigutus on iseloomulik vaid resortsinoolirea fenoolide nitroseerimisproduktidele. Veeauruga lenduvad fenoolirea (hüdroksübenseenirea) ühendid moodustavad paranitrosoprodukte ning analüüsi ei sega. Heitvees sisalduvad õlid, vaigud, oksüdeerijad ja muud ained ei ole analüüsitingimustel nitroseeritavad ning nende segav mõju on tühine. Meetod on piisavalt tundlik: põlevkivitööstuse fenoolvees sisalduvate peamiste resortsinoolirea fenoolide tundlikkustegur varieerub 5 cm paksuse kihi korral piirides 0,344—0,975 dm<sup>3</sup>/mg.

Uuritava lahuse optiline tihedus ( $E$ ) sõltub lisaks resortsinoolirea ühendite üldsisaldusele ( $\sum C_R$ ) ka määratavate ühendite segu komponentkoostisest, sest individuaalühendite tundlikkustegurid e. kaliibrimis-sirgete tõusud ( $B_i$ ) võivad üksteisest erineda kuni 2,8 korda. Sama olukord esineb ka traditsiooniliste fenooli määramise reagentide — 4-aminoantipüriini ja 4-nitroaniliini — kasutamisel [2]. Sel puhul on aga probleem veelgi komplitseeritum, sest nende reagentidega annavad värvust ka veeauruga lenduvad fenoolid ning individuaalsete ühendite tundlikkustegurite erinevus on märgatavalt suurem ja sõltub oluliselt lainepikkusest, mille juures optilist tihedust mõõdetakse.

Koobaltnitrosoresortsinolaatmeetodiga oleks  $\sum C_R$  määramine laitmatu, kui kaliibrimissirge tõusu leidmisel kasutada etalonina segu, mille üksikkomponendid  $i$  on samas proportsioonis kui analüüsitavas proovis sisalduvates fenoolides. Siis

$$\sum C_R = \frac{E}{\bar{B}_i}. \quad (1)$$

Komponentide osakaalu määramine igas analüüsitavas fenoolide segus on massanalüüside korral ülimalt töömahukas ning muudaks koobaltnitrosoresortsinolaatmeetodi lihtsusest tuleneva eelise praktiliselt olematuks. Põhimõtteliselt oleks segu koostist võimalik määrata tundliku vedelikukromatograafi abil [3]. Paraku on see moodne analüsaator lähiaastatel enamikule fenoolset reostust kontrollivatele laboratooriumidele kättesaamatu. Pealegi võib ju sel juhul määrata kromatograafiliselt mitte ainult komponentide suhteid, vaid ka summaarset kontsentratsiooni (näit. kasutades sisemist standardit) ning puudub üldse vajadus muu meetodi kasutamiseks.

Käesolevas töös on näidatud, et põlevkivitöötlemistehaste heitvetes on võimalik veeauruga mittellenduvate fenoolide üldsisaldust rahuldava täpsusega määrata ka kolorimeetriliselt koobaltnitrosoresortsinolaatmeetodi abil, ilma et oleks teada nende fenoolide komponentkoostis. Määratavate ühendite segu puhul baseerub selle meetodi kasutamise põhiidee asjaolul, et tundlikkusteguri alusel jaotuvad põlevkivi fenoolvetes sisalduvad peamised resortsinoolirea fenoolid kahte selgelt piiritletud rühma:

1) dinitrosoderivaate moodustavad ühendid (resortsinool ning 4- ja 5-alküülresortsinoolid);

2) mononitrosoderivaate moodustavad ühendid (2-alküül- ja dialküülresortsinoolid).<sup>1</sup>

Mõlemat ühendirühma sisaldava vee analüüsil mõõdeti uuritava lahuse optiline tihedus kahel juhul: 1) kui mõlema rühma keskmised tundlikkustegurid on maksimaalsed ning 2) kui rühmade keskmiste tundlikkustegurite erinevus on maksimaalne. Tähistades kummagi ühendirühma summaarse kontsentratsiooni vastavalt  $\sum C_{i1}$  ja  $\sum C_{i2}$  ning mõõdetud optilised tihedused  $E(I)$  ja  $E(II)$ , saadi võrrandisüsteem

$$E(I) = \bar{B}_{i1}(I) \sum C_{i1} + \bar{B}_{i2}(I) \sum C_{i2}, \quad (2)$$

$$E(II) = \bar{B}_{i1}(II) \sum C_{i1} + \bar{B}_{i2}(II) \sum C_{i2}, \quad (3)$$

$$\sum C_R = \sum C_{i1} + \sum C_{i2}, \quad (4)$$

kus  $\bar{B}_i$  on vastava ühendirühma komponentide  $i$  keskmine tundlikkustegur, mille indeksid 1 ja 2 tähistavad vastavat ühendirühma ning (I) ja (II) tingimuste kombinatsiooni.

Võrranditest (2)–(4) tuleneb, et

$$\sum C_R = \frac{E(I) [\bar{B}_{i1}(II) - \bar{B}_{i2}(II)] - E(II) [\bar{B}_{i1}(I) - \bar{B}_{i2}(I)]}{\bar{B}_{i2}(I) \bar{B}_{i1}(II) - \bar{B}_{i1}(I) \bar{B}_{i2}(II)}. \quad (5)$$

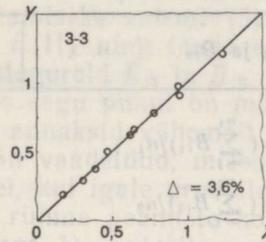
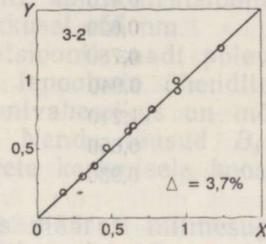
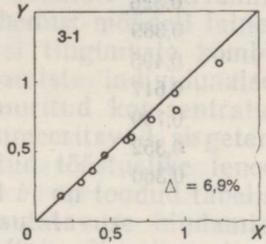
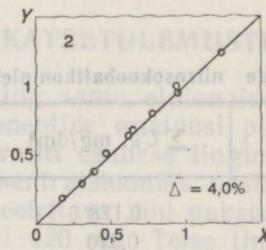
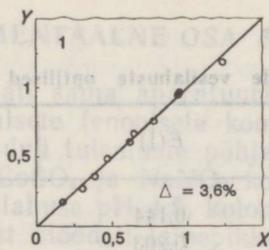
<sup>1</sup> Põhimõtteliselt kuuluvad sellesse rühma ka trialküülresortsinoolid, kuid nende tundlikkustegurid on väiksemad kui teistel sama rühma ühenditel. Trialküülresortsinoolide osakaal põlevkivi summaarsetes vees lahustuvates fenoolides ei ületa 5% ning on heitvetes sisalduvates fenoolides tavaliselt alla 1–2%. Seetõttu võib need suurt viga kartmata jätta arvestamata.

Tabel 1

Resortsinoolirea fenoolide individuaalsed  $B_i$  ja partsiaalsed  $b_i$  tundlikustegurid ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ ) tingimuste kombinatsioonidel I ja II

Ühend	% fenooli-dest*	% antud rühma fenoolidest	$B_i(1)$	$b_i(1)$	$B_i(II)$	$b_i(II)$
Resortsinool (R)	$3,2 \pm 0,2$	7,1	$0,975 \pm 0,016$	0,0692	$0,593 \pm 0,007$	0,0421
4-metüülresortsinool (4-MR)	$1,9 \pm 0,1$	4,2	$0,721 \pm 0,012$	0,0303	$0,482 \pm 0,005$	0,0202
5-metüülresortsinool (5-MR)	$29,8 \pm 1,2$	66,1	$0,847 \pm 0,003$	0,5599	$0,608 \pm 0,005$	0,4019
5-etüülresortsinool (5-ER)	$10,2 \pm 0,6$	22,6	$0,828 \pm 0,013$	0,1871	$0,610 \pm 0,005$	0,1379
$\bar{B}_{i1}$			0,843	0,846	0,573	0,602
2-metüülresortsinool (2-MR)	$1,8 \pm 0,1$	6,7	$0,352 \pm 0,007$	0,0236	$0,139 \pm 0,002$	0,0093
2,5-dimetüülresortsinool (2,5-DMR)	$10,6 \pm 0,9$	39,7	$0,432 \pm 0,005$	0,1715	$0,107 \pm 0,003$	0,0425
4,5-dimetüülresortsinool (4,5-DMR)	$9,2 \pm 0,4$	34,5	$0,344 \pm 0,011$	0,1187	$0,132 \pm 0,002$	0,0455
2-metüül-5-etüülresortsinool (2-M5ER)	$5,1 \pm 0,4$	19,1	$0,376 \pm 0,003$	0,0718	$0,089 \pm 0,002$	0,0171
$\bar{B}_{i2}$			0,376	0,386	0,117	0,114

\* Ühealuselisi fenooli  $10,8 \pm 1,3\%$ , ülejäänud alküülresortsinoole (AR, umbes 50 ühendit)  $17,4 \pm 3,0\%$ .



Leitud ( $Y$ ,  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) ja teglike ( $X$ ,  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) kontsentratsioonide võrdlus. Joonise osade numbrid tähistavad resortsinoolirea fenoolide summaarse kontsentratsiooni arvutamise variante vastavalt tabelile 4.

Tabel 2

Fenoolide sisaldus veeproovides  $\text{mg}/\text{m}^3$

Ühend	Segu number									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fenool	10	100	65	25	200	125	50	400	17	1070
R	10	25	25	25	50	50	50	100	39	17
4-MR	6	15	15	15	30	30	30	60	51	76
5-MR	50	125	188	250	250	375	500	500	175	215
5-ER	50	25	25	25	50	50	50	100	—	—
2-MR	2	20	12,5	5	40	25	10	80	31	150
2,5-DMR	20	25	37,5	50	50	75	100	100	199	295
4,5-DMR	20	25	37	50	50	75	100	100	6	5
2-M5ER	10	25	25	25	50	50	50	100	39	2
2-E5MR	10	25	25	25	50	50	50	100	50	70
Ülejäänud AR	—	—	—	—	—	—	—	—	60	100
Kokku	188	410	455	495	820	905	990	1640	667	2000
Sealhulgas:										
$\sum C_{f1}$	116	190	253	315	380	505	630	760	265	308
$\sum C_{f2}$	62	120	137	155	240	275	310	480	385	622

Tabel 3

## Fenoolisegude nitrosokoobaltkomplekside vesilahuste optilised tihedused

Segu number tabeli 2 järgi	$\sum C_R, \text{mg/dm}^3$	$E(I)$	$E(II)$
1	0,178	0,144	0,096
2	0,310	0,203	0,128
3	0,390	0,260	0,163
4	0,470	0,326	0,195
5	0,620	0,389	0,226
6	0,780	0,495	0,292
7	0,940	0,617	0,363
8	1,240	0,739	0,421
9	0,650	0,352	0,173
10	0,930	0,360	0,103

Tabel 4

Tegurite  $p$  ja  $q$  väärtused võrrandis (8)

Variant	Etalonaine	$B_{i1}$ ja $B_{i2}$	$p$	$q$
1	Ainete segu vastavalt tabelile 1	$\bar{B}_{i1} = (\sum_{i=1}^{n_1} B_{i1})/n_1$ $\bar{B}_{i2} = (\sum_{i=1}^{n_2} B_{i2})/n_2$	3,77	3,80
2	Sama, mis variandis 1	$\bar{B}_{i1} = \sum_{i=1}^{n_1} b_{i1}$ $\bar{B}_{i2} = \sum_{i=1}^{n_2} b_{i2}$	3,58	3,34
3-1	$k=5\text{-MR}$ $l=2,5\text{-DMR}$	$\bar{B}_{i1} = B_k$ $\bar{B}_{i2} = B_l$	2,91	2,42
3-2	Sama, mis variandis 3-1	$\bar{B}_{i2}(I) = 0,894 B_i(I)$ $\bar{B}_{i1}$ ja $\bar{B}_{i2}(II)$ samad, mis variandis 3-1	3,48	3,20
3-3	$k=5\text{-MR}$ $l=2\text{-M5ER}$	$\bar{B}_{i1} = B_k$ $\bar{B}_{i2} = B_l$	3,39	3,08

Tabel 5

Tegelike ( $X$ ) ja määratud ( $Y$ ) kontsentratsioonide ( $\text{mg/dm}^3$ ) vahelist sõltuvust kirjeldava regressioonisirge  $Y = a + bX$  parameetrid

Parameeter	Variant				
	1	2	3-1	3-2	3-3
$a$	-0,001	0,014	0,027	0,015	0,017
$b$	0,987	1,004	0,890	0,987	0,972
$s_a$	0,019	0,018	0,026	0,019	0,019
$s_b$	0,026	0,024	0,036	0,027	0,026
$r$	0,997	0,998	0,993	0,997	0,997
$s$	0,026	0,024	0,036	0,027	0,026

## EKSPERIMENTAALNE OSA JA KATSETULEMUSTE ARUTELU

Töös kasutati sama aparatuuri ning samu etalonaineid ja reagente kui individuaalsete fenoolsete komponentide analüüsi puhul [1]. Selles uurimuses saadud tulemuste põhjal valiti esimese tingimuste kombinatsiooni puhul  $\text{CoSO}_4$  ja  $\text{NaNO}_2$  kontsentratsiooniks vastavalt  $1 \cdot 10^{-3}$  ja  $0,20 \text{ mol/dm}^3$ , lahuse pH 4,5, kolorimeetritava kihi paksuseks 5 cm ning optilist tihedust mõõdeti lainepikkusel 420 nm. Teise tingimuste kombinatsiooni korral jäeti  $\text{CoSO}_4$  kontsentratsioon, lahuse pH ja kihi paksus samaks, kuid kasutati naatriumnitriti kontsentratsiooni  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  ning optilist tihedust mõõdeti lainepikkusel 455 nm.

Nendel kahel tingimuste kombinatsioonil saadi põlevkivi fenoolvees sisalduvate peamiste individuaalsete fenoolsete ühendite  $i$  kaliibrimiskõverad, mis uuritud kontsentratsioonivahemikus on mõõteva täpsuse piirides aproksimeeritavad sirgetena. Nende tõusud  $B_i$  ning autorite poolt analüüsitud tööstuslike fenoolvete keskmisele koostisele vastavad partsiaaltõusud  $b_i$  on toodud tabelis 1.

Meetodi kasutatavuse hindamiseks määrati mitmesuguse koostisega fenoolisegude (tab. 2) nitrosokoobaltkomplekside vesilahuste optilised tihedused kahel ülalkirjeldatud tingimuste kombinatsioonil (tab. 3).

$\sum C_R$  arvutamiseks valemi (5) abil on vaja määrata optilised tihedused  $E(I)$  ja  $E(II)$  ning teada esimese ja teise rühma ühendite keskmisi tundlikkustegureid  $\bar{B}_{i1}$  ja  $\bar{B}_{i2}$ . Viimaste määramine iga analüüsitava proovi fenoolide segu puhul on mõeldamatu ning tuleb kasutada muid lähendusi, mis annaksid vähemalt tehnilist analüüsi rahuldava täpsuse.

Järgnevas on vaadeldud, missugune on erinevus tegeliku ja määratud  $\sum C_R$  vahel, kui igale proovile vastavate  $\bar{B}_i$  väärtuste asemel kasutada kumbagi rühma peamiste komponentide  $B_i$  väärtuste aritmeetilist keskmist (variant 1), autorite poolt analüüsitud fenoolvete keskmisele koostisele vastavat kaalutud keskmist (variant 2) või ainult kahe sobival valitud, kumbagi ainerühma esindava etalonaine  $k$  ja  $l$  tundlikkustegureid  $B_k$  ja  $B_l$  (variant 3). Rakendamiseks mugavaim on viimane variant, kusjuures erilist huvi pakub võimalus kasutada etalonainetena kõige enam kättesaadavaid 5-metüülresortsinooli ja 2,5-dimetüülresortsinooli (variant 3-1).

Tähistame valemis (5)

$$\frac{\bar{B}_{i1}(II) - \bar{B}_{i2}(II)}{\bar{B}_{i2}(I)\bar{B}_{i1}(II) - \bar{B}_{i1}(I)\bar{B}_{i2}(II)} = p, \quad (6)$$

$$\frac{\bar{B}_{i1}(I) - \bar{B}_{i2}(I)}{\bar{B}_{i2}(I)\bar{B}_{i1}(II) - \bar{B}_{i1}(I)\bar{B}_{i2}(II)} = q. \quad (7)$$

Sõltuvalt  $\bar{B}_{i1}$  ja  $\bar{B}_{i2}$  arvutamiseks valitud variandist saavad tegurid  $p$  ja  $q$  valemi (5) üldkujus

$$\sum C_R = pE(I) - qE(II) \quad (8)$$

tabelis 4 toodud väärtusi.

Tabelis 2 toodud koostisega fenoolilahuste tegeliku  $\sum C_R$  kõrvutamine  $E(I)$  ja  $E(II)$  alusel eri variantide järgi arvutatuga (joon.) näitab, et mitte ühegi kasutatud  $\bar{B}_{i1}$  ja  $\bar{B}_{i2}$  lähenduse puhul ei ületa keskmine erinevus 7%. Sellinegi erinevus esineb vaid variandi 3-1 korral, ülejäänud juhtudel on erinevus 3,6–4,0%.

Tähelepanuväärne on, et tegeliku ja leitud sisalduse rahuldav kokkulangevus esineb ka proovide 9 ja 10 puhul, mis olid valmistatud väliselt tökatitaoliste tööstuslike fenoolisegude lahustamisel (segud analüüsiti varem gaasikromatograafiliselt, kasutades töös [4, 5] kirjeldatud metoo-

dikat). Ootuspäraselt langevad tegelik ja leitud  $\sum C_R$  kokku ka sel juhul, kui fenoolid sisaldavad resortsinoolirea fenoolide kõrval märkimisväärses koguses ühealuselisi fenole (näit. proov 10).

Tegelike ( $X$ ) ja leitud ( $Y$ ) kontsentratsioonide vahelist sõltuvust kirjeldava regressioonisirge parameetrid (tab. 5) kinnitavad, et mitte ühegi arvutusvariandi puhul ei esine tulemuste olulist paralleelnihet ( $a < s_a$ ). Süstemaatiline viga ületab juhuslikku ainult variandis 3-1. Erinevus tegeliku ja määratud kontsentratsiooni vahel selles variandis tuleneb asjaolust, et  $\bar{B}_{i2}(I)$  määramisel valiti etaloniks 2,5-dimetüülresortsinool, mille tundlikkustegur on rühmas suurim (tab. 1). Variandis 3-2 on sama etaloni abil sobivama  $\bar{B}_{i2}(I)$  leidmiseks kasutatud parandustegurit 0,894, mis vastab rühma kaalutud keskmise tundlikkusteguri (0,386) ja 2,5-dimetüülresortsinooli tundlikkusteguri (0,432) suhtele (tab. 1).

Määratavate ühendite jaoks eksperimentaalsel teel saadud tundlikkustegurid sõltuvad mitmest faktorist (lahuse pH-st, reagentide kontsentratsioonist, ajast reagentide lisamise ja mõõtmise vahel, lahuse ioonjõust, lainepikkusest, mille juures optilist tihedust mõõdetakse ja muust). Seetõttu ei tohiks koefitsienti 0,894 absolutiseerida. Mõnes teises laboratooriumis (määratuna teist tüüpi kolorimeetriga) võib selle väärtus siinkirjutajate poolt leitud mõnevõrra erineda. Põhimõtteliselt parim on variant 3-3, mille puhul  $p$  ja  $q$  määramiseks kasutatakse etalonainetena 5-metüülresortsinooli ja 2-metüül-5-etüülresortsinooli.

Ülal esitatud tulemused on aluseks uuele selektiivsele kolorimeetrialisele meetodile resortsinoolirea fenoolide üldsisalduse määramiseks vees koobaltnitrosoalküülresortsinolaatidena. Meetodit võib kasutada nn. mittelenduvate fenoolide määramiseks Eesti kukersiitese põlevkivi töötlemistehaste heitvees või mis tahes muus vees, mis on reostatud kukersiitese põlevkivi töötlemissaadustega.

## ANALÜÜSI EESKIRI

Reagentid:

Lahus A — 7,0 g/dm<sup>3</sup> CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 75,6 g/dm<sup>3</sup> (72 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>) CH<sub>3</sub>COOH; 161 g/dm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O.

Lahus B — 172 g/dm<sup>3</sup> NaNO<sub>2</sub>.

Kahte 25 cm<sup>3</sup> mahuga mõõtkolbi võetakse analüüsitavat vett koguses, mis sisaldab 0,003—0,30 mg määratavaid kahealuselisi fenole. Lisatakse umbes 20 cm<sup>3</sup>-ni destilleeritud vett ja 2 cm<sup>3</sup> lahust A. Seejärel lisatakse esimesse kolbi 2 cm<sup>3</sup> ja teise 0,5 cm<sup>3</sup> lahust B ning täidetakse mõõtkolvid kriipsuni destilleeritud veega. 60 minuti pärast mõõdetakse viiesentimeetristes küvettides esimese lahuse optiline tihedus  $E(I)$  lainepikkusel 420 nm ja teise lahuse optiline tihedus  $E(II)$  lainepikkusel 455 nm.

Veeauruga mittelenduvate fenoolide üldsisaldus  $\sum C_R$  lahuses arvutatakse valemiga

$$\sum C_R = pE(I) - qE(II).$$

Tegurid  $p$  ja  $q$  leitakse 5-metüülresortsinooli ( $k$ ) ja 2-metüül-5-etüülresortsinooli ( $l$ ) kaliibrimissirgete tõusude  $B_k$  ja  $B_l$  abil mõlemal tingimuste kombinatsioonil vastavalt avaldistele

$$p = [B_k(II) - B_l(II)]/\Delta,$$

$$q = [B_k(I) - B_l(I)]/\Delta,$$

kus (I) ja (II) tähendavad vastavalt lainepikkusi 420 ja 455 nm, ning

$$\Delta = B_l(I)B_k(II) - B_k(I)B_l(II).$$

2-metüül-5-etüülresortsinooli asemel võib etalonainena *l* kasutada ka 2,5-dimetüülresortsinooli. Siis

$$q = [B_k(I) - 0,894B_l(I)]/\Delta$$

ja

$$\Delta = 0,894B_l(I)B_k(II) - B_k(I)B_l(II).$$

Projekti on toetanud Eesti Teadusfond.

## KIRJANDUS

1. Johannes, I., Mölder, L., Sidoruk, J., Tiikma, L. Selektiivne kolorimeetriline meetod resortsinoolirea fenoolide määramiseks. — Eesti TA Toim. Keemia, 1994, **43**, 3, 91—97.
2. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. Химия, Москва, 1984.
3. Tanner, R. Fenoolid ja reostuskontrolli viletsus Eestis. — Eesti Loodus, 1991, 5, 274—278.
4. Забеллевич И. В. О кристаллизации смесей алкилрезорцинов. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, 543, 55.
5. Mölder, L., Tiikma, L., Kuslapuu, H., Raude, U. Regularities of the partition of alkyl resorcinols. — Oil Shale, 1984, **1**, 1, 99—103.

## A COLORIMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE TOTAL CONTENT OF UNVOLATILE PHENOLS IN WASTE WATER

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

A colorimetric method for the determination of unvolatile by water vapour phenols total content  $\sum C_R$  as cobaltnitroso(alkyl)resorcinolate, which considers the components' different sensitivity, is developed. The optical density of the solutions is measured at two combinations of  $\text{NaNO}_2$  concentration and wavelength:  $E(I)$  — 0.2 mol/dm<sup>3</sup>, 420 nm,  $E(II)$  — 0.05 mol/dm<sup>3</sup>, 455 nm. In both solutions, the pH is 4.5 and the  $\text{CoSO}_4$  concentration is 0.001 mol/dm<sup>3</sup>.  $\sum C_R$  is found according to the equation

$$\sum C_R = pE(I) - qE(II),$$

where the coefficients are approximated as

$$p = [B_k(II) - B_l(II)]/\Delta,$$

$$q = [B_k(I) - B_l(I)]/\Delta,$$

$$\Delta = B_l(I)B_k(II) - B_k(I)B_l(II),$$

and  $B$  is the slope of the calibration curve for the standard reagent marked by indexes  $k$  and  $l$  under the conditions shown in the brackets. It was proved that for Baltic oil shale phenol water the best  $k$  was 5-methylresorcinol and the best  $l$  was 2-methyl-5-ethylresorcinol.

# КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ НЕЛЕТУЧИХ ФЕНОЛОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ СЛАНЦЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Илле ИОХАННЕС, Лееви МЕЛЬДЕР, Елена СИДОРУК,  
Лайне ТИЙКМА

Разработан метод определения суммарного содержания фенолов резорцинового ряда  $\sum C_R$ , учитывающий разницу в коэффициентах чувствительности отдельных компонентов. Метод заключается в следующем: сначала измеряется оптическая плотность  $E$  нитрозоалкилрезорцинов кобальта при  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{CoSO}_4$  и pH 4,5 в условиях двух концентраций  $\text{NaNO}_2$  и двух длин волн:  $E(I)$  — 0,2 моль/дм<sup>3</sup> и 420 нм;  $E(II)$  — 0,05 моль/дм<sup>3</sup> и 455 нм. Затем находится величина  $\sum C_R$  по уравнению

$$\sum C_R = pE(I) - qE(II),$$

где

$$p = [B_k(II) - B_l(II)]/\Delta,$$

$$q = [B_k(I) - B_l(I)]/\Delta,$$

$$\Delta = B_l(I)B_k(II) - B_k(I)B_l(II),$$

$B$  — наклон калибровочной кривой (в скобках указаны условия измерения), индекс  $k$  — 5-метилрезорцин, индекс  $l$  — 2-метил-5-этилрезорцин. Последние вещества оказались наиболее подходящими эталонами для фенольных вод прибалтийских горячих сланцев.