



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.XII.1967 (P 124 021)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.XI.1971

Kl. 42 I, 3/50

MKP G 01 n, 33/18

UKD

Twórca wynalazku: Jadwiga Grajnerowa

Właściciel patentu: Główny Instytut Górnictwa, Katowice (Polska)

Sposób kolorymetrycznego oznaczania stężenia fenoli w wodzie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób kolorymetrycznego oznaczania fenoli w wodzie o stężeniu poniżej 1 mg/l.

Znane są kolorymetryczne sposoby oznaczania fenoli występujących w wodach ściekowych o stężeniu poniżej 1 mg/l, na przykład sposoby: Gibbsa, Folin-Denisa i Emersona. Pierwszy z tych sposobów, pomimo stosunkowo dużej czułości i możliwości oznaczania występujących w wodzie fenoli w niewielkim stężeniu, wykazuje szereg wad. Wymaga on długiego czasu — do 6 godzin, konieczności utrzymywania stałego pH roztworu oraz uprzedniego oddzielenia zanieczyszczeń przez destylację próbki. Ponadto stosowany jako odczynnik alkoholowy roztwór 2,6 dwubromochinonchlorimidu jest nietrwały, co dodatkowo komplikuje ten sposób.

Sposób Folin-Denisa oparty jest na niespecyficznej dla fenoli reakcji i wymaga dokładnego oddzielenia związków redukujących przez destylację. Ponadto dużą niedogodnością tego sposobu jest tak samo długi czas reakcji, który wynosi od 1,5 do 4 godzin. Z kolei sposób Emersona pozwala oznaczać również zawartości fenoli kolorymetrycznie. Wykorzystuje się w nim barwną reakcję fenoli z czteroaminoantypiryną, przy czym jako utleniacz stosowany jest żelazicyjanek potasu, a jako bufor chlorek amonu.

Wadą tego sposobu jest występujące czerwone zabarwienie w roztworze wodnym żelazicyjanku

2

potasu, oraz fakt, że produkt reakcji barwnej jest mało trwały. Wad tych nie posiada modyfikacja tego sposobu zaproponowana przez Ochyńskiego, która polega na zastąpieniu żelazicyjanku potasu przez nadsiarczany amonu oraz wprowadzenie roztworu boraksu jako buforu. Z kolei niedogodnością zmodyfikowanej metody jest słaba rozpuszczalność boraksu w wodzie oraz mała prędkość rozpuszczania w temperaturze pokojowej.

Stosowanie roztworu nasyconego w temperaturze otoczenia pozwala uzyskać w krótkim czasie wyniki analizy, jednak ze względu na parokrotne rozcieńczanie odczynnikami analizowanej próbki wody zmniejsza się czułość reakcji i możliwości wykrywalności fenoli o stężeniu 1 mg/l i niżej. Z tego też powodu jest ona nieprzydatna w analizie wód ściekowych, gdzie wymagane jest oznaczanie fenoli w stężeniach już od 0,5 mg/l a nawet niżej.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie przedstawionych powyżej wad i opracowanie sposobu szybkiej analizy obecności fenoli w wodzie w stężeniach poniżej 1 mg/l.

Sposób według wynalazku oznaczania kolorymetrycznego fenoli w wodzie o małych stężeniach, opierający się na stosowaniu czteroaminoantypiryny jako odczynnika dającego barwną reakcję, polega na dodaniu do badanej próbki wody w ilości 0,55 części objętościowych zestawu odczynników stanowiących 0,45 części objętościowych, przy czym odczynniki te lub tylko wodny roztwór boraksu

są dodawane w temperaturze wyższej od 20°C. Zestaw ten zawiera nie więcej niż 0,06 części wagowych czteroaminoantypiryny jako odczynnika dającego barwną reakcję, nie więcej niż 0,04 części wagowych nadsiarczuanu amonu jako utleniacza, oraz co najmniej 0,9 części wagowych boraksu jako buforu, przy czym odczynniki te do badanej próbki dodawane są w kolejności jeden po drugim.

Przeprowadzone badania wykazały, że dodawanie nasyconego roztworu wodnego boraksu, spełniającego rolę buforu w temperaturze powyżej 20°C, znacznie podnosi czułość reakcji i przyspiesza jej przebieg. Pozwala to na rozszerzenie zakresu stosowania sposobu według wynalazku dla małych stężeń fenoli w wodzie, a szczególnie poniżej 1,0 mg/l, aż do oznaczania stężenia 0,1 mg/l, przy czym czas ustalania barwy nie przekracza 5 minut.

Uzyskane na drodze laboratoryjnej wyniki tłumaczą się tym, że dodawany roztwór wodny boraksu o temperaturze powyżej 20°C do badanej próbki powoduje wzrost jej temperatury do granic 20 do 30°C, a to zapewnia utrzymanie najkorzystniejszego stężenia boraksu w roztworze, ze względu na przebieg reakcji kolorymetrycznej, to jest stężenia 1,7%. Między innymi ta cecha sposobu różni ją od zmodyfikowanego sposobu Ochyńskiego, w którym wzrost stężenia boraksu uzyskuje się przez zwiększenie udziału objętościowego jego roztworu wodnego, co z kolei zmniejsza udział objętościowy próbki wody w roztworze kolorymetrycznym i zmniejsza czułość reakcji oraz wydłuża jej czas. I tak w sposobie według wynalazku udział w roztworze badanym próbki wody wynosi 55,6% a roztworu boraksu 37,0%, natomiast według znanego sposobu Ochyńskiego analogiczne stężenie uzyskane być może przy udziale próbki wody wynoszącej tylko 18,5% a roztworu boraksu 74,1%, przy stałym udziale pozostałych składników po 7,4%.

Sposób według wynalazku znajduje zastosowanie w warunkach badań polowych, a więc gdy próbki pobieranej wody mogą mieć temperatury bliskie 0°C. W tym przypadku, termostatowanie wszyst-

kich odczynników dodawanych do próbki w temperaturze powyżej 20°C, pozwala na ustalenie średniej temperatury roztworu kolorymetrycznego w granicach powyżej 17°C, co jest wystarczające dla uzyskania odpowiedniego stężenia boraksu w roztworze i zapewnienia dostatecznej czułości oraz prędkości reakcji.

Opisane cechy sposobu pozwalają na wykorzystanie go do ciągłej analizy wód w rzekach, w zbiornikach oraz w ściekach zanieczyszczonych fenolami. Przy tym prostota sposobu, jego czułość i szybkość oznaczania pozwalają na stosowanie do ciągłych pomiarów przy zastosowaniu odpowiedniej aparatury. Aparaturę taką ustawioną w miejscu pobierania prób stanowić może mechanizm dozymetryczny do pobierania próbek wody w stałych odstępach czasu, termostat i zespół dozymetryczny do dozowania odczynników, kolorymetr z analizatorem widma, oraz rejestrator stężeń i układ alarmowy.

Przykład: Do 15 ml badanej próbki wody ściekowej dodaje się w temperaturze 35°C kolejno 1 ml czteroaminoantypiryny, 1 ml nadsiarczuanu amonu spełniającego rolę utleniacza oraz 10 ml nasyconego roztworu boraksu około 4,5% spełniającego rolę buforu. Objętość całkowita próbki z odczynnikami wynosi 27 ml, a końcowe stężenie boraksu 1,68%. W tak sporządzonym roztworze oznacza się w fotokolorymetrze stężenie fenoli w odniesieniu do wzorca.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób kolorymetrycznego oznaczania fenoli w wodzie o stężeniu poniżej 1 mg/l za pomocą czteroaminoantypiryny, **znamienny tym**, że do próbki wody w ilości 0,55 części objętościowych dodaje się zestaw odczynników w ilości 0,45 części objętościowych, które wprowadza się kolejno w ilościach co najmniej 0,9 części wagowych boraksu, do 0,06 części wagowych 4-aminoantypiryny, oraz do 0,04 części wagowych nadsiarczuanu amonu, przy czym roztwory odczynników lub tylko wodny roztwór boraksu dodawane są w temperaturze wyższej od 20°C.