

Fenoly

Stanovení fenolů

Termínem „fenoly“ se označuje konvenční analytický ukazatel. Představují skupinu aromatických sloučenin, z nichž za daných podmínek vznikají s činidlem barevné kondenzační produkty. Analytický výsledek se vyjadřuje jako hmotnostní koncentrace čistého fenolu. Fenoly se dělí na jednosytné a vícesytné v závislosti na počtu hydroxylových skupin v molekule. Analyticky se dají poměrně snadno odlišit jednosytné fenoly od vícesytných. Z vodohospodářského hlediska jsou nejvýznamnější fenoly jednosytné a proto jim byla z analytického hlediska věnována zvýšená pozornost. *Obvykle se pod pojmem celkové fenoly rozumí právě fenoly jednosytné.* Rozvojem analyzátorové techniky je již možné rozlišovat jednotlivá individua, např. samostatně stanovit různé nitrofenoly a také chlorfenoly a alkylfenoly. O stanovení fenolů těchto typů bude pojednáno v samostatných článcích. V tomto článku bude věnována pozornost stanovení jednosytných fenolů.

- ČSN ISO 6439 (75 7528) Jakost vod – Stanovení jednosytných fenolů – Spektrofotometrická metoda se 4-aminoantipyrinem po destilaci. Datum vydání: Únor 1995.

Toto stanovení zahrnuje fenoly reagující za určitých podmínek se 4-aminoantipyrinem za vzniku barvených sloučenin. Složitější fenolové sloučeniny reagují s činidlem s různou citlivostí. Výsledky se vyjadřují jako fenol. Některé fenolové sloučeniny se substituenty, jako je aryl, alkyl nebo nitroskupina v para poloze nereagují se 4-aminoantipyrinem. Tato norma specifikuje *stanovení fenolů těkajících s vodní parou (jednosytných fenolů)* v pitné vodě, povrchových vodách a odpadních vodách. Fenoly se předem oddělují destilací a v destilátu se stanovují přímo spektrofotometricky (pro koncentrace větší než 0,1 mg/l) nebo po extrakci trichlormethanem (pro koncentrační rozmezí od 0,002 mg/l do 0,1 mg/l. Oddestilované fenolové sloučeniny reagují se 4-aminoantipyrinem při hodnotě pH 10 v přítomnosti hexakynoželezitanu draselného za vzniku antipyrinových barviv. Při extrakční metodě se vzniklá antipyrinová barviva extrahují z vodné fáze trichlormethanem a absorbance se měří při 460 nm. Koncentrace fenolových sloučenin se vyjadřuje v miligramech fenolu na 1 litr.

- ČSN EN ISO 14402 (75 7567) Jakost vod – Stanovení fenolů průtokovou analýzou (FIA a CFA). Datum vydání: Září 2000.

Tato norma popisuje dvě metody: stanovení fenolů (bez destilace) po extrakci, a stanovení fenolů (bez extrakce) po destilaci. Metoda je vhodná pro všechny druhy vod obsahujících fenoly v koncentracích od 0,01 mg/l do 1,0 mg/l (neředěný vzorek).

Při stanovení fenolů (bez destilace) po extrakci je vzorek přiváděn do kontinuálně protékajícího nosného roztoku a mísen rovněž s kontinuálně protékajícím roztokem 4-aminoantipyrinu a peroxidisíranu draselného. Z fenolů vzniklé chinony reagují za vzniku kondenzačních produktů, které se extrahují v průtočném extraktoru do trichlormethanu. Měří se absorbance organické fáze.

Při stanovení fenolů (bez extrakce) po destilaci se vzorek přivádí do kontinuálně protékajícího nosného roztoku, mísí se s kyselinou fosforečnou a souběžně destiluje při hodnotě pH 1,4.

Destilát se pak smísí s kontinuálně protékajícími roztoky 4-aminoantipyrinu a hexakvanoželezitanu draselného. Vzniklé zbarvení se měří v průtokovém spektrofotometru. Výsledky se vyjadřují jako fenol na dvě platné číslice.

Kromě stanovení celkových fenolů jsou k dispozici postupy, kterými lze stanovit *jednotlivé jednosytné fenoly*. Jde o samostatné stanovení alkylfenolů, nitrofenolů a chlorfenolů. Z těchto postupů lze uvést:

- ČSN ISO 8165-1 (75 7529) Jakost vod – Stanovení vybraných jednosytných fenolů – Část 1: Metoda plynové chromatografie po extrakčním zkoncentrování. Datum vydání: Únor 1996.

Extrakční postup, který je popisován v této normě, lze v podstatě použít pro všechny druhy vod. Tato část ISO 8165 specifikuje metodu stanovení 35 vybraných jednosytných fenolů uvedených v normě v koncentračním rozmezí od 0,1 µg/l do 1 µg/l. Koncentrační rozmezí závisí na druhu stanovovaných fenolů a na použité metodě plynové chromatografie. Toto rozmezí ovlivňuje také druh detektoru. Tímto postupem lze stanovit i další jednosytné fenoly, ale jeho použitelnost musí být v každém případě vyzkoušena.

Pro stanovení vybraných alkylfenolů je k dispozici norma:

- ČSN EN ISO 18857-1 (75 7568) Jakost vod – Stanovení vybraných alkylfenolů – Část 1: Metoda pro nefiltrované vzorky s využitím extrakce kapalina-kapalina a plynové chromatografie s hmotnostně selektivní detekcí. Datum vydání: Říjen 2006.

Tato část normy specifikuje metodu stanovení 4-nonylfenolu (směsi isomerů) a butyl(tetramethyl)fenolu v pitné, podzemní a povrchové vodě v desetinách až tisícinách µg/l v závislosti na stanovované látce. Metodu lze použít i pro analýzu odpadních vod obsahujících analyzované sloučeniny v koncentračním rozmezí od 0,1 µg/l do 50 µg/l. U odpadních vod se uvádějí výsledky v jednotkách µg/l nejvýše na dvě platné číslice.

V návrhu je norma podle které lze stanovit *jednotlivé isomery nonylfenolu nebo jejich sumu*:

- ISO/DIS 24293 Water quality – Determination of individual isomer of nonylphenol – Method using solid phase extraction (SPE) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Zkratka DIS znamená, že jde o návrh dokumentu („enquiry draft“) 2007.

Metoda specifikuje normu na stanovení vybraných individuálních isomerů nonylfenolu ve všech druzích vod. Lze stanovit 10 různých isomerů na bázi dimethylheptylfenolu (nonylfenolu). Tyto isomery lze stanovit v koncentracích od 0,001 µg/l do 0,1 µg/l a také sumu 4-nonylfenolu.

Dále lze stanovit individuálně *nitrofenoly* podle normy:

- ČSN EN ISO 17495 (75 7546) Jakost vod – Stanovení vybraných nitrofenolů - Metoda plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí po extrakci tuhými fází.
- Datum vydání: Květen 2003.

Tato norma specifikuje metodu stanovení vybraných nitrofenolů (14) plynovou chromatografií po extrakci tuhou fází v pitné, podzemní a povrchové vodě v hmotnostních koncentracích > 0,5 µg/l. Lze stanovit isomery nitrofenolu, methylnitrofenolu, dinitrofenolu, dichlornitrofenolu a dimethylnitrofenolu. Nitrofenoly se extrahují tuhou fází z okyseleného roztoku, následuje eluce rozpouštědlem, derivatizace diazomethanem a stanovení plynovou chromatografií. Výsledky se uvádějí v µg/l na dvě platné číslice. U koncentrací pod 0,5 µg/l se uvádí je jedna platná číslice.

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

V porovnání s výše uvedenými normami pro stanovení celkových fenolů těkajících s vodní parou nepřinášejí americké standardy žádné podstatné změny. Je také založena na 4-aminoantipyrinové metodě, která nepostihuje p-substituované fenoly obsahující jako substituent aryl, alkyl, nitroso, benzoyl a aldehydickou skupinu. Není např. stanoven p-kresol obsažený často v průmyslových odpadech. Opět je prvním krokem destilace oddělující jednosytné fenoly od ostatních látek. Fenoly se v destilátu stanovují buď přímo nebo po extrakčním kroku pro zvýšení citlivosti. Po extrakci trichlormethanem lze stanovit jednosytné fenoly asi od 1 µg/l výše.

Kromě stanovení celkových fenolů jsou popsány postupy instrumentální analýzy pro stanovení individuálních fenolů. Jde o metodu plynové chromatografie s různou identifikací jednotlivých fenolů. Lze stanovit různé jednosytné alkylfenoly, nitrofenoly a chlorfenoly.

Pro toto stanovení jsou k dispozici také normy U.S. EPA:

- U.S. EPA 420.1 Phenolics, Total Recoverable, Spectrophotometric, Manual 4-AAP With Distillation
- U.S. EPA 420.2 Phenolics, Total Recoverable, Colorimetric, Automated 4-AAP With Distillation
- U.S. EPA 420.3 Phenolics, Total Recoverable, Spectrophotometric, MBTH With Distillation

Zdroje informací:

ČSN ISO 6439 (75 7528) Jakost vod – Stanovení jednosytných fenolů – Spektrofotometrická metoda se 4-aminoantipyrinem po destilaci. ČNI Praha 1995.

ČSN EN ISO 14402 (75 7567) Jakost vod – Stanovení fenolů průtokovou analýzou (FIA a CFA). ČNI Praha 2000.

ČSN ISO 8165-1 (75 7529) Jakost vod – Stanovení vybraných jednosytných fenolů – Část 1: Metoda plynové chromatografie po extrakčním zkoncentrování. ČNI Praha .

ČSN EN ISO 18857-1 (75 7568) Jakost vod – Stanovení vybraných alkylfenolů – Část 1: Metoda pro nefiltrované vzorky s využitím extrakce kapalina-kapalina a plynové chromatografie s hmotnostně selektivní detekcí. ČNI Praha 2006.

ISO/DIS 24293 Water quality – Determination of individual isomers of nonylphenol – Method using solid phase extraction (SPE) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). ISO Geneva 2007.

ČSN EN ISO 17495 (75 7546) Jakost vod – Stanovení vybraných nitrofenolů - Metoda plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí po extrakci tuhou fází. ČNI Praha 2003.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

U.S. EPA 420.1 Phenolics, Total Recoverable, Spectrophotometric, Manual 4-AAP
With Distillation

U.S. EPA 420.2 Phenolics, Total Recoverable, Colorimetric, Automated 4-AAP
With Distillation

U.S. EPA 420.3 Phenolics, Total Recoverable, Spectrophotometric, MBTH
With Distillation

Metody EPA jsou dostupné na CD:
EPA Methods and Guidance For Analysis of Water
CD-ROM Version 2.0
United States Environmental Protection Agency
Office of Water
Washington, D.C. 20460