

Влияние посторонних веществ на определение суммарного содержания фенолов методами одно- и многоволновой УФ-спектрометрии

***Н.С. Вальчук, Л.С. Баженова, В.И. Вершинин**

ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»
Российская Федерация, 644077, г. Омск, пр. Мира, 55а

*Адрес для переписки: Вальчук Наталия Сергеевна, E-mail: brilenok@list.ru

Поступила в редакцию 26 декабря 2024 г., после доработки - 03 февраля 2025 г.

Проверена селективность спектрометрического определения суммарного содержания (c_z) токсичных фенолов. Водные растворы, одновременно содержащие до 5 разных фенолов, анализировали двумя способами, основанными на переводе фенолов в азосоединения под действием диазотированной сульфаниловой кислоты (ДСК). Методика А включала измерение обобщенного сигнала фенолов при 380 нм и оценку c_z в пересчете на простейший фенол (C_6H_5OH). Методика В включала измерение обобщенных сигналов при десяти длинах волн в интервале 360-410 нм и расчет c_z по обращенной многомерной градуировочной зависимости. В отсутствие посторонних веществ (Z) методика В дает более правильные результаты, чем методика А. Для изучения влияния какого-либо Z к смеси фенолов добавляли разные количества Z, определяли c_z по обеим методикам и сопоставляли возникающие погрешности. Введение 10-кратного избытка аренов, кислот, оснований, солей щелочных и щелочноземельных металлов не влияет на сигналы фенолов и на результат их определения. Первичные ариламины реагируют с ДСК аналогично фенолам, что ведет к сильно завышенным (даже при $c_z/c_z = 1$) результатам определения c_z , независимо от выбора методики. Таким же образом влияют гуматы. Присутствие избытка окислителей и особенно восстановителей ведет к заниженным оценкам c_z , вероятно, из-за разрушения ДСК. Избыток ионов меди и алюминия также снижает результаты анализа, по-видимому, вследствие сорбции азосоединений частицами образующихся гидроксидов. При прочих равных условиях влияние большинства Z сильнее влияет на результат определения фенолов по методике В. Обсуждаются возможные способы предупреждения или учета соответствующих систематических погрешностей при оценке фенольного загрязнения природных и сточных вод.

Ключевые слова: групповой анализ, определение фенолов, УФ-спектрометрия, многомерные градуировки, влияние посторонних веществ, дополнительные систематические погрешности.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2025, vol. 29, no. 1, pp. 45 -53

DOI:10.15826/analitika. 2025.29.1.002

Effect of foreign substances on the determination of phenols total content using single-wavelength and multi-wavelength UV-spectrometry

***N.S. Valchuk, L.S. Bazhenova, V.I. Vershinin**

Dostoevsky Omsk State University
55a Mira str., Omsk, 644077, Russian Federation

*Corresponding author: Natalia S. Valchuk, E-mail: brilenok@list.ru

Submitted 28 December 2024, received in revised form 03 February 2025

The selectivity of spectrometric determination of toxic phenols total content (c_z) was tested. Water solutions, simultaneously containing up to 5 different phenols, were analyzed by two methods, based on phenols conversion to certain azodyes under the action of diazotized sulfanilic acid (DSA). Method A included the measuring of generalized signal of phenols at 380 nm and estimation of c_z in terms of phenol (C_6H_5OH). Method B included the measuring of generalized signals at 10 wavelengths in the range 360-410 nm and

calculating of c_z with inverted multivariate calibration. In the absence of foreign substances (Z) method B gives much more accurated results than method A. To study the effect of certain Z, different quantities of Z were added to the phenol mixture, c_z -values were determined using both methods, and the arising addition systematic errors were compared. Introduction of a 10-fold excess of arenes, acids, bases, salts of alkali and alkaline earth metals does not affect the generalized signals and the results of c_z determination. Primary arylamines react with DSA similarly to phenols; it leads to exceedingly overestimated results of c_z determination (even at $c_z/c_z = 1$), regardless of the method choice. Humates showed the similar effect. On the contrary, the presence of strong oxidants and especially the presence of active reductants lead to underestimation of c_z , probably due to destruction of DSA. The excesses of Cu^{2+} and Al^{3+} lead to underestimation of c_z too, obviously due to sorption of azodyes with forming hydroxides. As a rule, the influence of Z was more pronounced when method B was used for phenols determination, with all other things being equal. Possible methods for preventing or taking into account the corresponding systematic errors in assessing the phenolic contamination of natural and waste waters are discussed.

Keywords: group analysis, determination of phenols, UV-spectrometry, multivariate calibrations, effect of foreign substances, additional systematic errors.

ВВЕДЕНИЕ

Суммарные содержания (c_z) однотипных органических соединений определяют в природных и сточных водах, нефтепродуктах, пищевых продуктах и других объектах [1]. При этом однотипные аналиты (в частности, фенольные токсиканты) не разделяют, а измеряют их обобщенные сигналы. Такими сигналами обычно служат значения оптической плотности (A_z) при выбранной аналитической длине волны (АДВ). Суммарное содержание фенолов чаще всего определяют в природных и сточных водах, для этого переводят их в соответствующие хинониминные красители с помощью группового реагента 4-аминоантипирина [2]. Значения A_z измеряют при 470 нм и находят фенольный индекс (ФИ) по заранее построенной одномерной градуировочной зависимости (ГЗ) [3]. К сожалению, стандартные методики измерения ФИ ведут к заниженным (иногда в несколько раз) оценкам c_z [4-6]. Причины появления систематических погрешностей известны [7, 8], но устранить их, экстрагируя или отгоняя фенолы, не удается.

Хорошей альтернативой измерению ФИ является методика [9, 10], включающая перевод фенолов в азосоединения (азокрасители) с помощью диазотированной сульфаниловой кислоты (ДСК), измерение A_z в УФ-области спектра и оценку c_z в пересчете на $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Коэффициенты поглощения разных азокрасителей довольно близки, а их суммарное светопоглощение аддитивно. В оптимизированных условиях относительные погрешности оценки c_z могут составлять 30-50 % (по модулю). Чтобы снизить их до 10-15 %, после перевода фенолов в азосоединения можно измерять A_z при нескольких АДВ, а результат анализа вычислять по обращенной многомерной градуировочной зависимости (ОМГ) без пересчета на стандартное вещество [11]. Дополнительное преимущество методики [11] по сравнению с [3] и [10] – метрологическая корректность результата группового анализа [1], а недостаток – усложнение методики.

При спектрометрическом определении фенолов в природных и сточных водах надо учитывать наличие посторонних веществ, сопутствующих фенолам

[12-14] и способных к взаимодействию с фенолами или групповым реагентом [15, 16]. Селективность методик определения фенолов в виде азосоединений исследована недостаточно, в отличие от методик измерения ФИ. Влияние посторонних веществ (Z) на результаты определения фенолов по многомерной градуировочной зависимости ранее вообще не изучали.

Цель данной работы – изучение влияния посторонних веществ на результаты УФ-спектрометрического определения суммарного содержания фенолов в виде азосоединений. Для достижения этой цели мы анализировали по методикам [10] и [11] водные растворы, содержащие смеси фенолов и взятые в избытке посторонние вещества, в частности кислоты, основания, окислители, восстановители, соли металлов, амины, арены, гуматы и некоторые другие соединения. Результаты исследования намечено использовать для разработки селективных методик группового анализа природных и сточных вод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и модельные смеси.

Применяли следующие фенольные соединения: фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (Ф), м-крезол (МК), п-крезол (ПК), гваякол (ГВ), пирокатехин (ПИР), резорцин (РЗ), 1-нафтол (Н1) и 2-нафтол (Н2). Исходные водные или водно-этанольные растворы фенолов готовили по точным навескам реактивов х.ч или ч.д.а. произведенных фирмой «Acros organics», без их дополнительной очистки. Рабочие растворы фенолов готовили, разбавляя исходные растворы дистиллированной водой. Модельные смеси, содержащие от 2 до 5 фенолов, готовили, смешивая в мерной колбе рассчитанные объемы рабочих растворов и добавляя воду до метки. Суммарные содержания фенолов в этих смесях (C_z) находились в интервале 10^{-4} – 10^{-2} М. Молярные соотношения разных фенолов в единичной смеси не превышали 10:1. Десять таких смесей составляли обучающую выборку, а другие 10 смесей того же типа – тест-выборку.

Посторонние вещества. В ходе эксперимента использовали вещества (реактивы х.ч или

Таблица 1

Соединения, использованные для изучения влияния посторонних веществ (Z) на обобщенные сигналы фенолов и результаты их определения

Table 1

Compounds used to study the effect of foreign substances on the generalized signals of phenols and on the results of phenols determination

Группа Z	Предполагаемый механизм влияния Z	Исследованные Z
Кислоты и основания	Сдвиг равновесия протолиза фенолов или азосоединений и последующий сдвиг спектра	HCl, NaOH
Окислители и восстановители	Разрушение группового реагента (ДСК)	$K_2Cr_2O_7$, $NaVO_3$, Na_2S , Na_2SO_3
Амины	Взаимодействие с ДСК с образованием аминокрасителей и наложение их спектров на спектры фенольных азосоединений	Анилин, дифениламин, метиламин
Арены и другие хромофоры	Появление фона за счет собственного светопоглощения Z	Бензол, толуол, гуamat калия, $K_2Cr_2O_7$
Соли металлов	Образование комплексов Z с фенолами или азосоединениями и последующий сдвиг спектра	$MgCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$
	Сорбция азокрасителей частицами образующихся малорастворимых гидроксидов	

ч.д.а.), присутствие которых могло бы помешать получению правильных результатов определения фенолов. С учетом предполагаемых механизмов влияния посторонних веществ (Z) выделили пять групп таких веществ (табл.1). Проверяли влияние не менее двух соединений каждой группы, при их отборе учитывали состав природных и сточных вод разного типа. Исходные растворы этих соединений готовили по точным навескам реактивов х.ч., рабочие растворы готовили в день эксперимента путем разбавления.

Получение окрашенных растворов, измерение сигналов. В мерную колбу вместимостью 50.0 см³ вводили 5.0 см³ 0.10 М раствора $NaHCO_3$ (для установления pH $\approx$ 7.4) и V см³ раствора, содержащего какую-либо смесь фенолов. Для исследования влияния некоторого Z в ту же колбу вводили W см³ раствора с известной концентрацией Z. Затем в колбу добавляли 1.0 см³ раствора ДСК с концентрацией $5.0 \cdot 10^{-3}$ М, дистиллированную воду до метки и перемешивали. Суммарные молярные концентрации фенолов (в форме азосоединений) в конечном разбавлении обозначаются как c_z , а молярные концентрации Z в тех же растворах как c_z . Как правило, c_z входили в интервал от 15 до 70 микромоль/дм³ (далее мкМ). Значения V подбирали так, чтобы оптические плотности полученных («окрашенных») растворов в области 360–410 нм входили в интервал от 0.05 до 1.0. Значения W подбирали так, чтобы получить желаемое молярное соотношение c_z/c_z , например, 1, 5 или 10.

Ровно через 10 мин после добавления ДСК регистрировали спектры поглощения окрашенных растворов с помощью спектрофотометра СФ-2000 в интервале 300 – 600 нм. Использовали кварцевые кюветы (l = 1.00 см). Раствором сравнения служил «холостой раствор», не содержащий фенолов. Значения A_z измеряли в интервале 360–410 нм с

шагом 5 нм. Каждый окрашенный раствор готовили и фотометрировали три раза, результаты измерений усредняли. Усредненную оптическую плотность растворов, полученных из i-ой фенольной смеси и измеренных при j-ой АДВ в отсутствие Z, обозначали символом A_{ij} . В присутствии Z фотометрируемый раствор с тем же набором и той же суммарной концентрацией фенолов имел несколько иную оптическую плотность, ее новое значение обозначается как A_{ij}^Z . С учетом сходимости измерений влияние Z считали статистически достоверным, если разность A_{ij}^Z и A_{ij} по модулю превышала 0.10 A_{ij} .

Построение градуировочных зависимостей и расчет результатов анализа. Реализуя методику А, одномерную ГЗ строили по данным о светопоглощении окрашенных растворов, приготовленных из простейшего фенола и не содержащих Z. При АДВ = 380 нм ГЗ вида $A_{ij} = f(c_z)$ линейна (коэффициент корреляции $r > 0.99$) вплоть до $c_z = 70$ мкМ. По этой ГЗ находили суммарное содержание фенолов в окрашенных растворах, выражая его в пересчете на C_6H_5OH . Далее эти оценки обозначаются символами c_z^* (в отсутствие Z) или c_z^{**} (при наличии Z в фотометрируемом растворе). Результаты анализа модельных смесей вычисляли с учетом способа приготовления окрашенных растворов. Так, при $V = 5.0$ см³ и $W = 0$ $C_z^* = 10 c_z^*$.

Реализуя методику В, обращенную многомерную градуировочную зависимость строили, используя данные о светопоглощении 10 окрашенных растворов при 10 АДВ. Эти растворы были получены из фенольных смесей, входящих в обучающую выборку и не содержали каких-либо Z. Искомая многомерная ГЗ отвечала общей формуле (1):

$$c_\Sigma = \sum_{j=1}^{j=10} b_j A_{ij}. \quad (1)$$

Регрессионные коэффициенты b_j рассчитывали методом наименьших квадратов (алгоритм OLS [17]), применяя программу Microsoft Excel. После подстановки найденных значений b_j в (1) и исключения слагаемых, для которых b_j оказались равны нулю, искомая градуировка получила вид неполной линейной регрессии (2).

$$C_z^* = -263.1A_{360} + 1067.2A_{365} - 939.1A_{380} - 163.6A_{385} + 347.9A_{390} + 396.5A_{395} - 346.2A_{410} \quad (2)$$

Используя методику В, формулу (2) применяли для расчета результатов анализа всех окрашенных растворов, независимо от наличия или отсутствия в них Z. Результаты анализа модельных смесей (C_z^*) рассчитывали по C_z^* так же, как в методике А. Статистическую обработку результатов повторных анализов проводили с использованием t -критерия Стьюдента ($n=3$, $P=0.95$).

Оценки погрешностей. Относительные погрешности группового анализа фенольных смесей в отсутствие Z рассчитывали по формуле (3), а дополнительные погрешности, вызванные влиянием Z, находили по формуле (4).

$$\delta C = 100 (C_z^* - C_z) / C_z \quad (3)$$

$$\delta C_z = 100 (C_z^{**} - C_z^*) / C_z \quad (4)$$

Обобщенную абсолютную погрешность анализа 10 модельных смесей, входивших в тест-выборку и проанализированных по одной и той же методике, характеризовали параметром RMSEP [17], выраженным в мкМ. Обобщенную относительную погрешность анализа характеризовали отношением RMSEP к среднему содержанию фенолов в тех же смесях, выражая ее в %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ фенольных смесей в отсутствие Z. В табл. 2 приведены результаты и погрешности определения суммарного содержания фенолов в модельных смесях, входивших в тест-выборку. Результаты выражены в миллимоль/дм³ (мМ). Видно,

что в отсутствие Z методика В позволяет получать намного более правильные оценки C_z , чем методика А. При использовании методики В погрешности по модулю не превышали 15 %, причем систематическая составляющая погрешности для большинства смесей была статистически незначима. Погрешности анализа модельных смесей по методике А, как правило, составляли 20-50 % отн. Обобщенные относительные погрешности составляли 8.4 % (В) и 46 % (А).

Обе методики определения суммарного содержания фенолов давали хорошо воспроизводимые результаты, но в этом отношении методика В несколько уступает методике А. В отсутствие Z значения относительного стандартного отклонения повторяемости S_r для методики В доходили до 5 %, тогда как для методики А они не превышали 4 %. Однако проверка по критерию Фишера [18] показала, что различия в сходимости результатов для большинства фенольных смесей незначимы (уровень значимости $\alpha=0.05$).

Приведенные в табл. 2 данные подтвердили ранее сделанный омскими аналитиками вывод о большей точности спектрометрического анализа неразделенных смесей с помощью обращенных многомерных градуировочных зависимостей по сравнению с традиционным расчетом интегральных показателей [1,11,19]. Следовало лишь проверить, сохраняется ли преимущество многоволновых измерений и многомерных ГЗ в присутствии посторонних веществ.

Отбор наиболее мешающих веществ.

Исследования проводили спектрометрическим методом, не рассчитывая содержания фенолов. На первом этапе регистрировали спектры поглощения нейтральных (рН 7.4) водных растворов, содержащих индивидуальные Z на уровне $C_z = 10^{-5}$ М, без введения фенолов и ДСК. При 380 нм светопоглощение этих растворов оказалось статистически незначимо ($A < 0.02$). При увеличении C_z до 10^{-4} М оптическая плотность растворов $K_2Cr_2O_7$ и Na_2S стала значимой, в соответствии с известными молярными коэффициентами поглощения этих соединений [20]. Наблюдалось

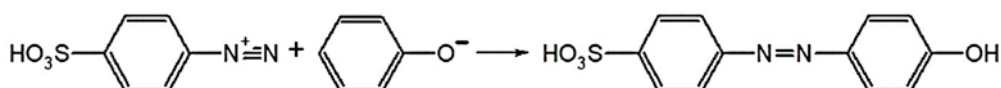
Таблица 2

Результаты и погрешности анализа некоторых фенольных смесей из тест-выборки по методикам А и В в отсутствие мешающих веществ

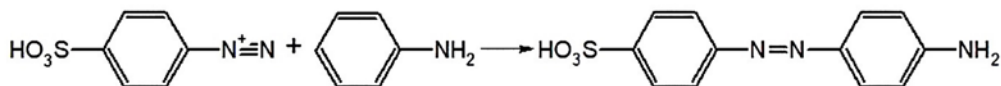
Table 2

The results and the errors of certain phenol mixtures analyses with A and B methods in the absence of foreign substances

№ смеси	C_z , мМ	C_z^* , мМ ($n = 3$, $P = 0.95$)		δC , %		S_r , %	
		А	В	А	В	А	В
1	2.52	3.88 ± 0.05	2.6 ± 0.3	54	4.8	0.5	4.4
2	2.26	2.69 ± 0.08	2.3 ± 0.3	19	3.1	1.3	4.9
3	1.02	1.56 ± 0.04	1.1 ± 0.1	53	9.8	1.0	4.0
4	0.76	0.98 ± 0.01	0.65 ± 0.06	29	-14.5	0.3	3.8
5	1.79	1.04 ± 0.06	1.6 ± 0.1	-42	-10.6	2.4	2.5
6	2.04	1.74 ± 0.04	2.2 ± 0.3	-15	6.9	0.9	5.0
7	2.53	1.1 ± 0.1	2.3 ± 0.2	-56	-10.7	4.0	3.3



Реакция 1



Реакция 2

Рис. 1. Схемы реакций азосочетания ДСК с фенолом (реакция 1) и анилином (реакция 2) в нейтральных водных растворах [21]

Fig. 1. Schemes of azo coupling reactions of DSA with phenol (reaction 1) and with aniline (reaction 2) in neutral aqueous solutions [21]

также помутнение растворов CuSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, что можно объяснить образованием в нейтральной среде (pH 7.4) суспензий малорастворимых гидроксидов меди и алюминия. Собственное светопоглощение гуматов при 380 нм было статистически значимо, начиная с 5 мг/дм³. Выразить концентрации гуматов в моль/дм³ нельзя, так как реактив «гумат калия» не является индивидуальным соединением с известной молярной массой.

На втором этапе отбора готовили и фотометрировали растворы, одновременно содержащие разные Z и ДСК. В отсутствие фенолов взаимодействие ароматических аминов (например, анилина) с ДСК при $c_z > 10^{-6}$ М приводило к образованию окрашенных аминоазосоединений (рис.1, реакция 2). Окрашенные продукты образовывались также при взаимодействии ДСК и гуминовых кислот.

Спектры поглощения азосоединений, образованных при взаимодействии фенолов или анилина с ДСК, довольно похожи и налагаются друг на друга в широком интервале длин волн (рис.2).

На третьем этапе проверки готовили растворы, содержащие смеси фенолов, ДСК и Z. После 10-минутной выдержки раствора регистрировали их спектры поглощения. При изучении влияния $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2S , CuSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ светопоглощение этих Z компенсировали, вводя их как в исследуемый раствор, так и в раствор сравнения. Добавление 10-кратного избытка кислот или оснований, солей щелочных и щелочноземельных металлов, аренов и некоторых других Z практически не влияло на светопоглощение растворов азосоединений. Отсутствие влияния кислот и щелочей объясняется буферными свойствами фотометрируемого раствора. Взаимодействие гуматов и аминов с ДСК в присутствии фенолов приводило к повышению оптической плотности растворов, содержащих фенольные азосоединения. Наоборот, введение 10-кратного избытка восстановителей (сульфит, сульфид, тиосульфат), а также 25-кратного избытка окислителей (дихромат, ванадат) достоверно снижало обобщенные сигналы фенолов, что можно объяснить восстановлением или

окислением неустойчивого группового реагента ДСК [16, 21]. Снижение оптической плотности раствора азосоединений наблюдалось также в присутствии избытка солей меди, алюминия и некоторых других металлов. Этот эффект наблюдался на всех длинах волн. Таким образом, определению фенолов в природных и сточных водах в наибольшей степени должны мешать амины, восстановители, ионы некоторых металлов и гуматы.

Оценка и сопоставление погрешностей.

Следовало выявить и сопоставить между собой дополнительные систематические погрешности, возникающие при определении суммарного содержания фенолов по методикам А и В в присутствии мешающих веществ. Для корректного сравнения погрешностей, возникающих при введении в фотометрируемый раствор разных Z, далее приведены данные, полученные в ходе анализа одной и той же фенольной смеси. Она содержала простейший фенол и гваякол в соотношении 1:1, $c_z = 20.4$ мкМ.

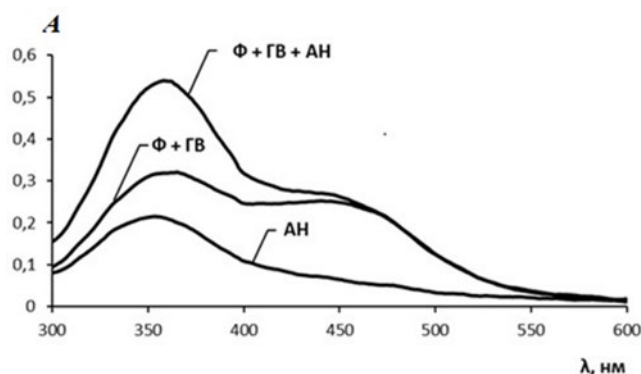


Рис. 2. Спектры поглощения продуктов взаимодействия фенолов (Ф+ГВ), анилина (АН) и их смеси (Ф+ГВ+АН) с ДСК в нейтральных водных растворах. $c_z = 20.4$ мкМ, $c_z = 20.4$ мкМ

Fig. 2. Absorption spectra of the interaction products of phenols (Ф + ГВ), aniline (АН) and their mixture (Ф+ГВ+АН) with DSA in neutral aqueous solutions. $c_z = 20.4$ mcM, $c_z = 20.4$ mcM

Таблица 3

Влияние некоторых аминов на результат определения суммарного содержания фенолов по методикам А и В

Table 3

The effect of certain amines on the results of determination of phenols total content with methods A and B

Амины	c_z / c_z	Найдено, мкМ		$\delta c_z \%$	
		А	В	А	В
--	0.0	31.3 ± 0.7	22 ± 3	-	-
Анилин	1.2	52.4 ± 0.5	45 ± 2	103	111
	1.5	58.3 ± 0.1	58 ± 2	132	173
	1.8	63.3 ± 1.2	70 ± 2	157	235
	2.0	67.1 ± 0.7	79 ± 1	176	277
Дифениламин	1.0	30,4 ± 1,0	23 ± 2	-3.4	3.9
	2.0	30.9 ± 0.5	23 ± 2	-1.0	1.5
	5.0	31.4 ± 0.2	24 ± 3	1.5	2.5
Метиламин	1.0	31.1 ± 0.7	22 ± 3	0.0	0.0
	2.0	34.3 ± 0.7	25 ± 3	15.8	11.8

Эта смесь выбрана лишь в качестве примера; введение тех же Z в другие фенольные смеси приводило к приблизительно таким же дополнительным погрешностям (как по знаку, так и по значению). В табл. 3-5 статистически значимые дополнительные погрешности выделены жирным шрифтом. Во всех случаях они были тем выше по модулю, чем больше был избыток Z.

Влияние аминов. Рассмотрим по очереди влияние разных Z, начиная с наиболее мешающих соединений – первичных аминов (табл.3). Присутствие аминов особенно опасно при спектрометрическом определении суммы фенолов в сточных водах нефтехимических и коксохимических предприятий, где амины и фенолы обычно сопутствуют друг другу [22].

По нашим данным, в присутствии первичных ариламинов (например, анилина) результаты определения фенолов оказывались достоверно завышенными даже при $c_z < c_z$. В случае избытка анилина результаты могли быть завышены в несколько раз, особенно при использовании методики В. В отсутствие аминов она дает гораздо меньшие погрешности, чем методика А, но в присутствии избытка первичных ариламинов это преимущество теряется.

Как видно из табл.3, вторичные ариламины (например, дифениламин) не мешают определению фенолов. Избыток алкиламинов (например, метиламина) приводил к формированию дополнительных погрешностей, но алкиламины влияют на результат анализа гораздо слабее, чем первичные ариламины. Так как алкиламинов в сточных водах нефтехимических и коксохимических предприятий довольно мало, главной проблемой является устранение или учет влияния анилина и его гомологов. Возможно, эту проблему в дальнейшем удастся решить путем проведения азосочетания при двух разных значениях pH. Известно, что азосочетание фенолов лучше идет в слабощелочных, а аминов – в слабокислых средах [21], теоретически это позволяет рассчитывать суммарные содержания этих групп по отдельности, решая систему линейных

уравнений. Однако проверка этой возможности требует специального исследования.

Влияние гуминовых кислот (гуматов).

Определение суммарного содержания фенолов в природных водах, содержащих гуматы, – актуальная проблема экологического мониторинга [12]. Суммарное содержание гуматов в речных водах обычно находится в интервале от 0.1 до 20 мг/дм³ [23]. По нашим данным, спектрометрическое определение суммарного содержания фенолов в присутствии гуматов дает систематически завышенные результаты, особенно при использовании методики В. Возникающие при этом дополнительные погрешности статистически значимы даже при $c_z = 1$ мг/дм³ (табл.4).

Механизм формирования систематических погрешностей в присутствии гуматов пока не ясен. Возможны два объяснения: 1) частичный гидролиз гуматов с образованием фенолов и последующее взаимодействие фенолов с ДСК [24]; 2) прямое взаимодействие ДСК с гуматами, ведущее к образованию высокомолекулярных азопроизводных гуматов. Так как самопроизвольный гидролиз гуматов при комнатной температуре идет медленно, а спектры поглощения продуктов взаимодействия гуматов с ДСК сильно отличаются от спектров поглощения фенольных азокрасителей (рис.3), второе объяснение более вероятно.

Таблица 4

Влияние содержания гуматов на правильность определения суммарного содержания фенолов по методикам А и В

Table 4

The effect of humates content (c_z) on the results accuracy for phenols total content determination using methods A and B

c_z , мг/дм ³	$\delta c_z \%$	
	А	В
1.0	3.1	15
5.0	17	23
10.0	32	44

Исключить погрешности, создаваемые гуматами при определении фенолов, можно путем сорбционного выделения гуматов из исследуемой пробы [14]. Часто используемая в практике гидрохимического анализа отгонка летучих фенолов [2] при отделении фенолов от гуматов нежелательна, так как при нагревании гуматы гидролизуются с образованием дополнительного количества летучих фенолов [24].

Влияние восстановителей. В присутствии активных восстановителей (в частности, сульфитов и сульфидов) сумму фенолов приходится определять в сточных водах предприятий целлюлозно-бумажной промышленности [25]. Известно, что неустойчивые диазотирующие реагенты, в частности ДСК, активно взаимодействуют с восстановителями [21], что должно приводить к снижению выхода азокрасителей. По нашим данным, даже эквимольные количества сульфит-ионов достоверно снижают результат определения фенолов, особенно при использовании методики В (табл.5). Слабее действуют микроколичества сульфидов, но в присутствии большого избытка сульфидов азокрасители вообще не образуются.

Для предотвращения негативного влияния сульфитов и сульфидов перед определением фенолов в водах можно пропускать через подкисленную пробу воздух или кислород. Этот способ (окислительная аэрация) применяется для очистки сточных вод от сульфидов [26]. Фенолы в этих условиях окисляются довольно медленно, и, вероятно, этим процессом в ходе анализа можно будет пренебречь.

Влияние солей металлов. В сточных водах многих промышленных предприятий фенолам сопутствует избыток ионов переходных металлов, а также Al^{3+} и Mg^{2+} . В наших опытах присутствие

Таблица 5

Влияние некоторых восстановителей и солей металлов на правильность определения суммы фенолов по методикам А и В

Table 5

The effect of certain reductants and metal salts on the results accuracy for phenols total content determination using methods A and B

Группа Z	Z	c_z/c_z	$\delta c_z, \%$	
			A	B
Восстановители	Na_2SO_3	1	-11	-16
		10	-44	-59
	Na_2S	1	-6.4	-5.4
		10	Сигналы фенолов отсутствуют.	
Соли металлов	$NaCl$	10	3.0	2.7
	$MgCl_2$	10	-3.7	-1.6
	$Al_2(SO_4)_3$	1	-2.3	-3.8
		10	-15	-17
	$CuSO_4$	1	1.2	-2.2
		10	-14	-24

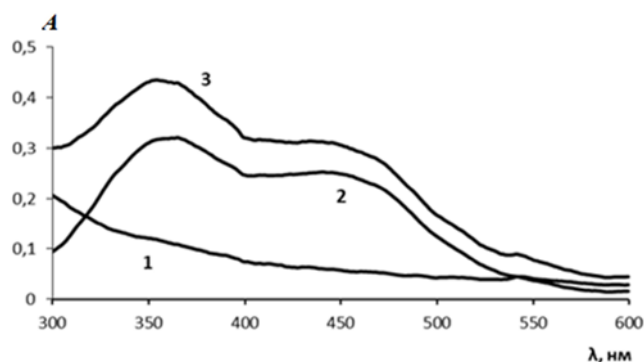


Рис 3. Спектры поглощения продуктов взаимодействия с ДСК гуматов (кривая 1), фенолов (кривая 2) и их смеси (кривая 3) в нейтральных растворах. $c_z = 20.4$ мкМ, $c_z = 10$ мг/дм³

Fig. 3. Absorption spectra of the interaction products of humate (curve 1), phenols mixture (curve 2) and their mixture (curve 3) with DSA in neutral aqueous solutions. $c_z = 20.4$ mcM, $c_z = 10$ mg/dm³

эквимольных количеств Cu^{2+} и Al^{3+} не вызывало появления значимых погрешностей, как и введение избытка Na^+ или Mg^{2+} (табл.5, внизу). Однако десятикратный избыток Cu^{2+} и Al^{3+} приводил к достоверному снижению результата анализа. Как и при введении других Z, методика В давала большие (по модулю) дополнительные погрешности.

Наше первоначальное предположение о механизме влияния металлов (образование комплексов металлов с азокрасителями и последующий сдвиг их спектров поглощения) не подтвердилось, так как сдвиг спектров поглощения при введении металлов обнаружен не был. Снижение оптической плотности раствора азокрасителей при всех АДВ можно объяснить образованием при pH 7.4 суспензии малорастворимых гидроксидов и частичной сорбцией азокрасителей частицами этих гидроксидов. Это предположение согласуется с отсутствием влияния ионов магния на результаты определения фенолов. Как известно, при pH 7.4 гидроксид магния не образуется, т.е. сорбция азокрасителей невозможна. Если наше предположение о причинах появления вышеуказанных погрешностей правильно, то для предотвращения образования суспензии и последующей сорбции азокрасителей можно вводить в анализируемый раствор реагенты, маскирующие ионы металлов, например, ЭДТА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный эксперимент показал, что некоторые вещества, сопутствующие фенолам в природных и сточных водах, сильно искажают результаты УФ-спектрометрического определения суммы фенолов в виде азосоединений. Знак возникающей при этом систематической погрешности не зависит от способа измерения обобщенных сигналов (одно- или многоволновая спектрометрия) и способа расчета результатов анализа. Если при

измерении ФИ наибольшее мешающее влияние оказывают кислородсодержащие органические вещества и гуматы [4, 23], то в методиках типа [9-11], основанных на переводе фенолов в азосоединения, наибольшую опасность представляют первичные ариламины, реагирующие с групповым реагентом аналогично фенолам. Независимо от выбора методики с использованием одномерной (методика А) или многомерной (методика В) градуировочной зависимости, присутствие аминов и гуматов приводит к систематически завышенным результатам определения фенолов в виде азосоединений, а присутствие восстановителей и солей некоторых металлов – к заниженным результатам. От выбора той или иной методики зависит лишь абсолютное значение возникающей в присутствии Z дополнительной систематической погрешности. По нашим данным, влияние мешающих веществ сильнее проявляется при использовании многоволновых измерений и многомерных градуировок. В этих случаях спектр окрашенного раствора пробы отличается от спектров смесей из обучающей выборки не только по значению сигнала при выбранной АДВ, но и по форме результирующей спектральной кривой, то есть по соотношению сигналов, измеренных при разных АДВ. Очевидно, расчет суммарного содержания одготипных фенолов по методике А, не учитывающей форму спектральных кривых, в присутствии Z может дать более точные результаты, чем анализ той же пробы по методике В. Таким образом, многоволновые измерения и многомерные градуировки нельзя считать универсальным средством устранения любых систематических погрешностей группового анализа. Преимущество методик типа В бесспорно в тех случаях, когда проба изначально не содержит мешающих веществ (см. данные табл.2) или их действие было каким-либо образом устранено или учтено в ходе анализа (например, путем введения Z в градуировочные смеси обучающей выборки). В остальных случаях разработка методик определения суммарного содержания фенолов в природных и сточных водах требует проведения дополнительных исследований с учетом ожидаемого состава исследуемых проб.

БЛАГОДАРНОСТИ

Профессор А.С. Фисук и профессор И.В. Власова приняли участие в обсуждении итогов данного исследования и дали ценные советы по тексту статьи. Авторы приносят им глубокую благодарность.

ACKNOWLEDGMENTS

Prof. A.S. Fisyuk and prof. I.V. Vlasova took part in the discussion of this investigation results and dished out valuable advice. The authors deeply thank both of them.

ЛИТЕРАТУРА

- Вершинин В.И. Методологические аспекты группового анализа органических веществ // Ж. аналит. химии. 2023. Т.78, № 2. С. 129-143.
- Воробьева Т.В., Терлецкая А.В., Куцевская Н.Ф. Стандартные и унифицированные методы определения фенолов в природных водах и основные направления их совершенствования // Химия и технология воды. 2007. Т. 29, № 4. С. 370-390.
- РД 52.24.480-2022. Суммарная массовая концентрация фенолов в водах. Методика измерений экстракционно-фотометрическим методом с 4-аминоантипирином. (Дата введения 01.03.2023).
- Влияние сопутствующих органических соединений на величину фенольного индекса / Магасумова А.Т. [и др.] // Ж. аналит. химии. 2014. Т. 69, № 3. С. 254-259.
- Goerlitz D.F., Brown E. Methods for analysis of organic substances in water. Washington: US Geological Survey, 1984. P. 22.
- Kochana J., Adamski J., Parczewski A.A. Critical view on the phenol index as a measure of phenol compounds content in waters. Application of a biosensor // Ecol. Chem. Eng. S. 2012. V. 19, № 3. P. 383-391.
- К вопросу о точности спектрофотометрических оценок суммарного содержания фенолов / Антонова Т.В. [и др.] // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 4. С. 343-349.
- Хатмуллина Р.М., Сафарова В.И., Латыпова В.З. Достоверность оценки загрязненности вод нефтяными углеводородами и фенолами с помощью некоторых интегральных показателей // Ж. аналит. химии. 2018. Т. 73, № 7. С. 545-551.
- Патент РФ 2533322. МКИ С1. А.с. 351847 СССР, МКИЗ G01N 21/78. Способ определения суммарного содержания фенолов в водах / Антонова Т.В., Вершинин В.И., Видимкина Ю.И. Заявл. 12.07.2013; опубл. 20.11.2014. БИ № 32.
- Бриленок Н.С., Бахарева М.В., Вершинин В.И. УФ-спектрометрическое определение суммы фенолов с применением диазотированной сульфаниловой кислоты // Ж. аналит. химии. 2018. Т.73, № 6. С. 446-454.
- Вершинин В.И., Баженова Л.С. Применение обращенных многомерных градуировок для определения суммарного содержания фенолов // Завод. лаб. Диагностика. 2023. Т. 89, № 9. С. 5-12.
- Объекты окружающей среды и их аналитический контроль. В 2 кн. Кн.1. Объекты окружающей среды. Методы отбора и подготовки проб. Методы разделения и концентрирования: Учебное пособие / под. ред. Т.Н. Шеховцовой. Краснодар: Арт-Офис, 2007. с. 57-105.
- Soniassy P., Sandra P., Schlett C. Water analysis: Organic micropollutants. Waldbronn (Germany): Hewlett-Packard Company, 1994, 278 p.
- Особенности пробоподготовки при определении фенола в природных водах методом газовой хроматографии / И.В. Груздев [и др.] // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23, № 2. С. 229-236.
- Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975. 360 с.
- Synthetic routes of azo derivatives: A brief overview / H.U. Rehman Shah [et al.] // J. Mol. Struct. 2021. Vol. 1244. Article 131181.
- Brereton R.G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry // Analyst. 2000. V.125, № 11. P. 2125-2154.
- Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов: Феникс, 2012. С. 68-72.
- Антонова Т.В., Власова И.В., Вершинин В.И. Экстракционно-спектрометрическое определение суммарного содержания аренов в сточных водах // Ж. аналит. химии. 2021. Т.76, № 7. С. 603-611.
- Иванов В.М., Фигуровская В.Н., Щербакова Я.И. Цветометрические характеристики растворов хрома (VI) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2013. Т. 54, № 4. С. 216-220.

21. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Ч. 3. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. С. 385-392.

22. Wada S., Ichikawa H., Tastsumi K. Removal of phenols and aromatic amines from wastewater by a combination treatment with tyrosinase and a coagulant // *Biotechnol. Bioeng.* 1995. V. 45, № 4. P. 304-309.

23. Barloková D., Ilavský J., Sedláková J., Matis A. Removal of humic substances from water with granular activated carbons // *Eng. Proc.* 2023, V.57, №1. P. 22-31.

24. Проточно-инжекционное фотометрическое определение «фенольного индекса» в природных водах в присутствии гуминовых кислот / Москвин А.П. [и др.] // *Ж. аналит. химии.* 2005. Т. 60, № 1. С. 79-84.

25. Научные основы эколого-аналитического контроля промышленных сточных вод ЦБП / Боголицын К.Г. [и др.] // Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 167 с.

26. Тихонова Н.А., Мукминова Ю.Н., Ручкина О.И. Анализ методов очистки сточных вод от сульфидов // *Вестник ПНИПУ.* 2011. № 4. С.138-151.

REFERENCES

- Vershinin V.I. Methodological aspects of group analysis of organic substances. *Zh. analit. khimii. [J. Anal. Chem.]*, 2023, vol. 78, no. 2, pp. 129-143. doi: 10.31857/S0044450223020147. (in Russian).
- Vorob'eva T.V., Terletskaia A.V., Kushchevskaya N.F. [Standard and unified methods to determine phenols in natural and waste waters]. *Khim. Tekhnol. Vody [J. Water Chem. Technology]*. 2007, vol. 29, no. 4, pp. 370-390. (in Russian).
- RD 52.24.480-2022. *Summarnaiia massovaia kontsentratsiia fenolov v vodakh. Metodika izmerenii ekstraktsionno-fotometricheskim metodom s 4-aminoantipirinom. (Data vvedeniia 01.03.2023) [RD 52.24.480-2022. Total mass concentration of phenols in waters. Methodology for measurements by the extraction-photometric method with 4-aminoantipyrine. (Date of introduction 01.03.2023)]*. (in Russian).
- Magasumova A.T., Safarova V.I., Kitaeva I.M., Khatmullina R.M., Kudasheva F.Kh. Effect of concomitant organic compounds on the value of phenolic index. *Zh. analit. khimii. [J. Anal. Chem.]*, 2014, vol. 69, no. 3, pp. 254-259. doi:10.1134/S1061934814030113. (in Russian).
- Goerlitz D.F., Brown E. Methods for analysis of organic substances in water. Washington: US Geological Survey, 1984. P. 22.
- Kochana J., Adamski J., Parczewski A.A. Critical view on the phenol index as a measure of phenol compounds content in waters. Application of a biosensor. *Ecolog. Chem. Engineering S.* 2012, vol. 19, no 3, pp. 383-391. doi:10.2478/v10216-011-0028-5.
- Antonova T.V., Vershinin V.I., Ivanova V.A., Shiligin P.V. [To the problem of precision spectrophotometric assessments of the total content of phenols]. *Analitika i kontrol [Analytics and Control]*. 2012, vol. 16, no 4, pp. 343-349. (in Russian).
- Khatmullina R.M., Safarova V.I., Latypova V.Z. Reliability of the assessment of water pollution by petroleum hydrocarbons and phenols using some of total indices. *Zh. analit. khimii. [J. Anal. Chem.]*, 2018, vol.73. no. 7, pp. 545-551. doi:10.1134/S1061934818070080. (in Russian).
- Antonova T.V., e.a. Sposob opredeleniia summarnogo soderzhaniia fenolov v vodah [Method of determining total content of phenols in waters]. *Patent RF*, no. 2533322, 2013 (in Russian).
- Brilenok (Valchuk) N.S., Bakhareva M.V., Vershinin V.I. UV-Spectrometric determination of total phenols using diazotized sulfanilic acid. *Zh. analit. khimii. [J. Anal. Chem.]*, 2018, vol.73, no. 6. pp. 446-454. doi:10.1134/S1061934818060047. (in Russian).
- Vershinin V.I., Bazhenova L.S. [Application of inverted multivariate calibrations to determine the total content of phenols]. *Zavodskaiia laboratoriia. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2023, vol. 89, no. 9, pp. 5-12. doi:10.26896/1028-6861-2023-89-9-5-12. (in Russian).
- Shekhovtsova T.N. (ed.). *Ob"ekty okruzhaiushchei sredy i ikh analiticheskii kontrol'. V 2 kn. Kn. 1: Ob"ekty okruzhaiushchei sredy. Metody otbora i podgotovki prob. Metody razdeleniia i kontsentrirvaniia [Environmental objects and their analytical control. In 2 books. Book 1. Environmental objects. Methods of sampling and sample preparation. Methods of separation and concentration]*. Ed by T.N. Shekhovtsova. Krasnodar: Art-Ofis Publ. 2007. Pp. 57-105. (in Russian).
- Soniassy P., Sandra P., Schlett C. *Water analysis: Organic micropollutants*. Waldbronn (Germany): Hewlett-Packard Company, 1994, 278 p.
- Gruzdev I.V., Kondratenok B.M., Zueva O.M., Lyu-Lyan-Min E.I. [Sample preparation features in phenol determination in high-color natural water by gas-chromatography]. *Analitika i kontrol [Analytics and Control]*. 2019, vol. 23, no. 2. pp. 229-236. doi:10.15826/analitika.2019.23.2.004 (in Russian).
- Korenman I.M. Fotomercheskii analiz. *Metody opredeleniia organicheskikh soedinenii. [Photometric analysis. Methods for the determination of organic compounds]*. M.: Khimiia [Chemistry], 1975. 359 p. (in Russian).
- Rehman Shah H.U., Ahmad K., Naseem H.A., Parveen S., Ashfaq M., Aziz T., Shaheen S., Babras A., Shahzad A. Synthetic routes of azo derivatives: A brief overview. *J. Mol. Struct.*, 2021, vol. 1244, article 131181. doi: 10.1016/j.molstruc.2021.131181.
- Brereton R.G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. *Analyst*, 2000, vol.125, no. 11, pp. 2125-2154. doi:10.1039/B003805I.
- Smagunova A.N., Karpukova O.M. *Metody matematicheskoi statistiki v analiticheskoi khimii [Mathematical statistics methods in analytical chemistry]*. Rostov: Fenix. Pp 68-72. (in Russian).
- Antonova T.V., Vershinin V.I., Vlasova I.V. UV-Spectrometric determination of total concentration of arenes in wastewaters. *Zh. analit. khimii. [J. Anal. Chem.]*, 2021, vol.76, no. 7., pp. 603-611. doi: 10.1134/S1061934821070042. (in Russian).
- Ivanov V.M., Figurovskaya V.N., Shcherbakova Y.I. [Chromaticity characteristics of Chrome(VI) solutions]. *Vestnik Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiia [Vestnik Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry]*, 2013, vol. 34, no. 4, pp. 216-220 (in Russian).
- Reutov O.A., Kurts A.L., Butin K.P. *Organicheskaiia khimiia Ch. 3 [Organic chemistry Part 3]*, Moscow: BINOM Publ., 2004. Pp. 385-392. (in Russian).
- Wada S., Ichikawa H., Tastsumi K. Removal of phenols and aromatic amines from wastewater by a combination treatment with tyrosinase and a coagulant. *Biotechnol. Bioeng.*, 1995, vol. 45, no. 4, pp. 304-309. doi: 10.1002/bit.260450404.
- Barloková D., Ilavský J., Matis A. Removal of humic substances from water with granular activated carbons. *Eng. Proc.*, 2023, vol.57, no.1, pp. 22-31. <https://doi.org/10.3390/engproc2023057022>.
- Moskvin A.L., Mozzhukhin A.V., Mukhina E.A., Moskvin L.N. Flow-injection photometric determination of the phenol index of natural waters in the presence of humic acids. *Zh. analit. khimii. [J. Anal. Chem.]*, 2005, vol. 60, no. 1. pp. 79-84. (in Russian).
- Bogolitsyn K.G., Soboleva T.V., Gusakova M.A., Pochtovalova A.S., Lichutina T.F. *Nauchnie osnovi ekologo-analiticheskogo kontroliia promishlennih stochnih vod [Scientific basis of ecological and analytical control of industrial wastewaters of pulp and paper industry]*. Ekaterinburg: UrO RAS, 2010, 167 p. (in Russian).
- Tikhonova N.A., Mukminova Ju.N., Ruchkina O.I. [Analytical review of methods for wastewater cleansing from sulfides]. *Vestnik PNIPU [Herald of PNIPU]*, 2011, no. 4, pp.138-151. (in Russian).