

Газохроматографическое определение фенолов в поверхностных водах с использованием полиоксиэтилен бис арсената

***А.В. Танеева, А.В. Дмитриева, В.Ф. Новиков, В.К. Ильин**

*Казанский государственный энергетический университет,
Российская Федерация, 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51*

*Адрес для переписки: Танеева Алина Вячеславовна, alinataneeva@mail.ru

Поступила в редакцию 9 июля 2020 г., после исправления – 17 сентября 2020 г.

В работе рассмотрены вопросы определения фенолов в поверхностных водах с использованием метода газо-жидкостной хроматографии на насадочных хроматографических колонках с различными по полярности сорбентами, в качестве которых исследованы силиконовые эластомеры, полиэтиленгликоль молекулярной массой 1500, а также полиоксиэтилен бис арсенат, полученный путем арсенирования полиэтиленгликоля-1500. Показано, что на полиоксиэтилен бис арсенате разделяются позиционные изомеры, пара- и мета-крезолы, которые имеют практически одинаковые температуры кипения и на стандартных сорбентах (SE-30 и ПЭГ-1000) практически не разделяются и выходят одним пиком. На полиоксиэтилен бис арсенате определены логарифмические индексы удерживания анализируемых фенолов и хроматографические факторы полярности Роршнайдера, которые экстремально высоки для этанола (фактор u), что связывается с образованием межмолекулярной водородной связи в системе сорбат-сорбент. Установлено, что на полиоксиэтилен бис арсенате наблюдается линейная зависимость логарифма времени удерживания от их температуры кипения и дипольных моментов. При этом в случае дипольных моментов наблюдается отклонение от указанной зависимости для о-хлорфенола, очевидно, в результате специфического эффекта заместителя (орто-эффект). Полиоксиэтилен бис арсенат использовали для определения фенолов в поверхностных водах Куйбышевского водохранилища. С этой целью проводили пробоподготовку, основанную на переводе фенолов в бромпроизводные, которые обладают высокой летучестью и достаточно хорошо анализируются методом газо-жидкостной хроматографии. Приведена сравнительная характеристика предела обнаружения фенолов для пламенно-ионизационного и термоионного детекторов. При использовании разработанной методики анализа поверхностных вод установлено наличие фенолов в бассейне реки Волга, концентрация которых изменяется в различные периоды времени года.

Ключевые слова: фенолы, газо-жидкостная хроматография, сорбенты, сорбаты, факторы полярности.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2020, vol. 24, no. 4, pp. 305-314

DOI: 10.15826/analitika.2020.24.4.001

Gas chromatographic determination of phenols in surface waters using polyoxyethylene bis arsenates

***A.V. Taneeva, A.V. Dmitrieva, V.F. Novikov, V.K. Ilyin**

Kazan State Power Engineering University, Krasnoselskaya, 51, Kazan, 420066, Russian Federation

*Corresponding author: Anna D. Titova, e-mail: atinet@mail.ru

Submitted 09 July 2020, received in revised form 17 September 2020

Current paper is devoted to the determination of phenols in surface waters using the method of gas-liquid chromatography on the nozzle chromatographic columns with different polarities of sorbents, in the capacity of which silicone elastomers, polyethylene glycol with the molecular weight of 1500, and polyoxyethylene bis arsenate obtained by arsenating polyethylene glycol-1500 were studied. It was shown that positional isomers, para - and meta - cresols, which have almost identical boiling points, were separated on polyoxyethylene bis

arsenate and on the standard sorbents (SE-30 and PEG-1000) they practically do not separate and come out with a single peak. The logarithmic retention indexes were determined for the analyzed phenols and chromatographic Rorschneider polarity factors on polyoxyethylene bis arsenate, which are extremely high for ethanol (factor γ) and are associated with the formation of an intermolecular hydrogen bond in the sorbate-sorbent system. It was found that polyoxyethylene bis arsenate had a linear dependence of the logarithm of the retention time on their boiling point and dipole moments. In the case of dipole moments, there was a deviation from the specified dependence for o-chlorophenol, obviously as a result of a specific substituent effect (ortho effect). Polyoxyethylene bis arsenate was used to determine phenols in the surface waters of the Kuibyshev reservoir. For this purpose, a sample preparation system based on the conversion of phenols into brominated derivatives, which have high volatility and are fairly well analyzed by gas-liquid chromatography, was used. A comparative characteristic of the limit of detection of phenols for flame ionization and thermionic detectors was given. As a result of the determination of phenols in the surface waters of the Kuibyshev reservoir, a high content of phenols was found, which fluctuates during the different seasons of the year.

Keywords: Phenols, gas-liquid chromatography, sorbents, sorbates, polarity factors, polyoxyethylene bis arsenates.

ВВЕДЕНИЕ

Фенолы относятся к органическим соединениям, в структуре молекул которых гидроксильные группы связаны с бензольным кольцом. По числу гидроксильных групп фенолы классифицируются как одноатомные, двухатомные и многоатомные. Кроме того, к фенольным соединениям относятся также ароматические вещества, которые кроме гидроксильных групп содержат также и другие функциональные заместители, непосредственно связанные с бензольным кольцом. К ним относятся алкилфенолы, галогенфенолы, нитрофенолы и др. [1].

Фенолы широко распространены и обычно загрязняют сточные воды промышленных предприятий, а также попадают в природные водные экосистемы. Фенолы входят в список приоритетных загрязняющих веществ многих стран и поэтому они должны контролироваться. Кроме того, фенолы могут попадать в окружающую среду за счет протекания биохимических процессов, связанных с деструкцией и разложением природных растительных материалов [2].

Фенолы относятся к чрезвычайно опасным веществам, механизм влияния которых основан на блокировании сульфгидрильных группировок жизненно важных ферментов организма человека, в результате чего нарушаются окислительно-восстановительные процессы в клетках [3]. При обеззараживании питьевой воды хлорорганическими соединениями фенолы могут превращаться в диоксины, которые относятся к суперэкоотоксикантам [4]. Поэтому предельно-допустимые концентрации фенолов в сточных водах составляют 0.1-0,3 мг/л, а для питьевой воды от 0.1 мг/л до 0.001 мг/л [5-6]. Это приводит к тому, что появление высокотоксичных продуктов деструкции фенолов, которые подавляют развитие микроорганизмов, служит одной из основных причин нарушения устойчивости экологической системы [7-8].

Таким образом, за содержанием таких опасных токсичных соединений как фенолы в водных объектах должен осуществляться аналитический контроль, проблема которого заключается в определении их

малых концентраций, часто находящихся за пределами чувствительности используемых детекторов. Для решения этой проблемы обычно проводят пробоподготовку воды, которая основана на переводе фенолов в их производные с использованием бромида йода или индофенольной реакции с последующим спектрофотометрическим определением продуктов деструкции [9-10]. Для концентрирования фенолов из водных растворов применяли также магнитные сорбенты на основе наночастиц железа и сверхсшитого полистирола, а также магнетита и модифицированных углеродных нанотрубок [11-12]. В том числе концентрирование проводили также на углеродном сорбенте с десорбцией сверхкритической водой [13] и низкотемпературной жидкостно-жидкостной экстракцией гидрофильными смесями [14].

Для определения фенолов в водных объектах использовали различные варианты высокоэффективной жидкостной хроматографии, включая нормально фазовый и обращенно-фазовый методы с концентрированием примесей жидкофазной экстракцией [15-16]. Наряду с определенными достоинствами метод высокоэффективной жидкостной хроматографии обладает и некоторыми недостатками, связанными в основном с низкой чувствительностью определения примесных соединений. Более эффективным методом определения фенолов в водных объектах является газо-жидкостная хроматография, которая в сочетании с высокочувствительными и селективными детекторами позволяет разделить сложные многокомпонентные смеси органических веществ, в том числе и позиционных изомеров [17-19].

Для обеспечения оптимальной селективности разделения фенолов необходимо подобрать наиболее селективный сорбент. С этой целью часто используют сорбенты, приготовленные на основе полиалкилсилоксанов или полиэтиленгликолей различной молекулярной массы [20-22]. Наряду с этим в качестве селективных сорбентов для разделения фенолов используют бинарные композиции, которые позволяют разделять также позиционные изомеры [23-25]. Однако лучшие результаты при разделении позиционных изомеров фенольных соединений были

Таблица 1

Физические свойства фенолов и их производных. n_d^{20} – показатель преломления, μ_{20} – дипольный момент [32]

Table 1

Physical properties of phenols and their derivatives. n_d^{20} – refractive index, μ_{20} – dipole moment [32]

Фенолы	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	n_d^{20}	μ_{20}
о-Хлорфенол	7.0	174.9	1.5473	1.31
Фенол	41.0	182.0	1.5425	1.46
о-Крезол	30.9	190.9	1.5453	1.41
п-Крезол	36.0	202.5	1.5359	1.57
м-Крезол	10.9	202.8	1.5438	1.54
м-Хлорфенол	32.8	214.0	1.5568	2.10
п-Хлорфенол	43.0	217.0	1.5579	2.22

получены при использовании сорбентов на основе жидкокристаллических неподвижных фаз [26-28].

Несмотря на большое количество работ, проводимых в области определения фенолов в водных средах, эта проблема остается важной, так как необходимо совершенствовать систему пробоподготовки, а также проводить исследования, связанные с повышением селективности разделения индивидуальных компонентов на различных сорбентах. Ранее было показано, что арсенированные сорбенты обладают высокой гидроксильной селективностью, обусловленной наличием в структуре их молекулы неподелённой электронной пары атома кислорода арсенильной группы [29-31]. Поэтому использование таких сорбентов является перспективным направлением, связанным с газохроматографическими методами контроля фенолов в водных средах.

Целью работы является газохроматографическое исследование селективных свойств органических сорбентов по отношению к разделению фенолов и их бромпроизводных и возможность их применения для анализа поверхностных вод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальную часть работы проводили на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-фотометрическим детектором и насадочными хроматографическими колонками, заполненными арсенированным сорбентом [32-33]. Неподвижные жидкие фазы наносили на инертный твердый носитель Хроматон N-AW с размером зерен 0.16-0.20 мм. Расход газа-носителя, в качестве которого использовали гелий, составлял от 10 до 60 мл/мин, температура колонки от 40 до 180 °С, температура испарителя – 200 °С, температура детектора – 220 °С. Дозировка пробы в хроматограф осуществлялась микрошприцем.

Для приготовления сорбентов точную навеску неподвижной жидкой фазы растворяли в изопропиловом спирте, смешивали с инертным твердым носителем Хроматон N-AW и нагревали до температуры 100 °С. Полученный сорбент загружали в насадочную хроматографическую колонку длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм и кондиционировали при температуре 120 °С в течение 5 часов.

В качестве объектов исследования использовали фенолы, физические свойства которых приведены в табл. 1.

С целью извлечения фенолов из водных систем использовали метод предварительного бромирования для последующего газохроматографического определения фенольных соединений. Для получения бромпроизводных 250 мл воды, содержащих фенолы, подкисляли концентрированной серной кислотой до pH = 3-4, затем добавляли несколько капель бромной воды до получения желтого окрашивания. Полученный раствор встряхивали в делительной воронке в течение одной минуты. После этого в течение 5 минут добавляли 1-2 капли насыщенного раствора сульфита натрия и 20 мл н-гексана до обесцвечивания полученной смеси. В течение одной минуты раствор встряхивали и через 10 минут отделялась органическая фаза, которую осушали с использованием обезвоженного сульфата натрия. Полученный таким образом экстракт упаривали на водяной бане при температуре 85 °С, затем его вводили в инжектор газо-жидкостного хроматографа. Определяли времена удерживания разделенных бромпроизводных, на основе которых рассчитывали их логарифмические индексы удерживания (J).

$$J = \frac{100(\lg t'_{Ri} - \lg t'_{Rz})}{\lg t'_{R(z+1)} - \lg t'_{Rz}} + 100z$$

где: $\lg t'_{Ri}$ – логарифм времени удерживания анализируемого соединения; $\lg t'_{Rz}$ – логарифм времени удерживания n-алкана с числом атомов углерода в молекуле z ; $\lg t'_{R(z+1)}$ – логарифм времени удерживания n-алкана с числом атомов углерода в молекуле $z + 1$.

На основе логарифмических индексов удерживания стандартных сорбатов были определены хроматографические факторы полярности Поршнейдера:

$$J = J_n + ax + by + cz + du + es,$$

где: J – логарифмический индекс удерживания на исследуемом сорбенте; x, y, z, u, s – хроматографические факторы полярности сорбента; a, b, c, d, e – хроматографические факторы полярности сорбата.

Например, хроматографический фактор полярности по бензолу (x) рассчитывается как:

$$x = \frac{J - J_n}{100}$$

В качестве стандартных сорбатов были использованы: бензол (x), этанол (y), метилэтилкетон (z), нитрометан (u), пиридин (s).

Коэффициенты селективности разделения исследуемых фенолов и их производных определяли как:

$$K_c = 2 \cdot \frac{t_{R2} - t_{R1}}{t_{R2} + t_{R1}}$$

где: t_{R2} – время удерживания м-крезола; t_{R1} – время удерживания п-крезола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения идентификации фенолов в водных объектах были определены логарифмические индексы удерживания стандартных сорбатов на различных по химической структуре сорбентах, в качестве которых использовали как широко применяемые сорбционные материалы, так и новые, полученные путем арсенирования полиэтиленгликоля [33-35].

В табл. 2 приведены физико-химические характеристики исследуемых сорбентов, их структурные формулы и максимальная рабочая температура хроматографической колонки, при которой не наблюдается термическая деструкция исследуемых материалов. Как видно из данной таблицы, наиболее высокой термической устойчивостью обладает силиконовый каучук SE-30, который относится к неполярным сорбентам и разделение на нем ана-

лизируемых компонентов происходит в основном в порядке возрастания температур их кипения.

Полярным сорбентом является метил-β-цианэтил силиконовый каучук ХЕ-60 за счет наличия в структуре его молекулы атома азота, а также полиэтиленгликоль-1500, наличие в котором гидроксильной группы способствует образованию межмолекулярной водородной связи в системе сорбат-сорбент. К еще более полярным сорбентам относится полиоксиэтилен бис арсенат в результате наличия в структуре молекулы атома кислорода с неподеленной электронной парой, что обуславливает его высокую гидроксильную селективность разделения анализируемых сорбатов.

В табл. 3 приведены логарифмические индексы удерживания фенолов на различных сорбентах. Как видно из этой таблицы, на неполярных или слабополярных сорбентах логарифмические индексы удерживания изменяются в соответствии с повышением температур кипения фенолов, что свидетельствует о реализации дисперсионного механизма хроматографического разделения. При этом изомеры фенолов, имеющие близкие температуры кипения на данных сорбентах, не разделяются. Например, пара- и мета-крезолы имеют одинаковое значение логарифмических индексов удерживания на сорбентах SE-30, $J = 994$ и ХЕ-60, $J = 1228$. На полиэтиленгликоле-1500 наблюдается разделение этих изомеров, но с недостаточной селективностью. Логарифмический индекс удерживания пара-крезола равен 2200 и мета-крезола – 2250.

Наиболее полное разделение всех исследуемых фенолов наблюдается на полиоксиэтилен бис арсенате. При этом порядок выхода компонентов определяется не температурами их кипения, а способностью вступать в межмолекулярные взаимодействия электронно-донорной природы. Так,

Таблица 2

Физико-химические характеристики сорбентов (T_{max} – максимальная рабочая температура хроматографической колонки, при которой не наблюдается термическая деструкция исследуемых материалов)

Table 2

Physical and chemical characteristics of sorbents (T_{max} – the maximum operating temperature of the chromatographic column at which no thermal degradation of the materials under study was observed)

Сорбент	Название	Структура	$T_{max}, ^\circ\text{C}$
Силиконовый каучук	SE-30	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-Si-O-Si-CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	350
Метил-β-цианэтил силиконовый каучук	ХЕ-60	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-Si-O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-Si-O} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-Si-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	275
Полиэтиленгликоль-1500	ПЭГ-1500	$\text{HO-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n\text{-H}$	200
Полиоксиэтилен бис арсенат	ПЭГ-As	$\begin{array}{c} \text{O=As-O(C}_2\text{H}_4\text{O)}_{34}\text{As=O} \\ \quad \\ (\text{OH})_2 \quad (\text{OH})_2 \end{array}$	250

Таблица 3

Логарифмические индексы удерживания фенолов на различных сорбентах (температура хроматографической колонки $t_c = 100\text{ }^\circ\text{C}$)

Table 3

Logarithmic retention indices of phenols on various adsorbents (the temperature of the chromatographic column $t_c = 100\text{ }^\circ\text{C}$)

Фенолы	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Температура кипения, $^\circ\text{C}$	Логарифмические индексы удерживания ($100\text{ }^\circ\text{C}$)			
			SE-30	XE-60	ПЭГ-1500	ПЭГ-1500(As)
о-Хлорфенол	7.0	174.9	845	1170	1992	2081
Фенол	41.0	182.0	903	1208	2115	2456
о-Крезол	30.9	190.9	967	1208	2138	2360
п-Крезол	36.0	202.5	994	1228	2200	2588
м-Крезол	10.9	202.8	994	1228	2250	2420
м-Хлорфенол	32.8	214.0	1200	1357	2560	2910
п-Хлорфенол	43.0	217.0	1223	1367	2560	2948

например, мета-крезол, имеющий близкую температуру кипения с пара-крезолом, элюируется из хроматографической колонки более продолжительное время. При этом они достаточно четко разделяются друг от друга. На данном сорбенте изменяется также порядок выхода орто-крезола и фенола на обратный по отношению к неполярным сорбентам, что связывается с образованием более прочной межмолекулярной водородной связи фенола с неподеленной электронной парой арсенильного кислорода, в результате чего логарифмический индекс его удерживания повышается.

Это подтверждается также результатами определения хроматографических факторов полярности. Как видно из табл. 4, для полиоксиэтилен бис арсената наблюдаются экстремально высокие значения хроматографического фактора полярности (y) по этанолу, что является следствием образования межмолекулярной водородной связи. Кроме того, проявляются и достаточно сильные межмолекулярные взаимодействия донорно-акцепторной природы (факторы полярности u и s), а также ориентационное взаимодействие (фактор полярности z по метилэтилкетону).

Для оптимизации процесса разделения была определена зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки для арсенированного полиэтиленгликоля от скорости газа-носителя. Как видно

из рис. 1, для всех исследуемых фенолов наиболее высокая эффективность разделения находится в области скорости газа-носителя от 22 до 26 мл/мин.

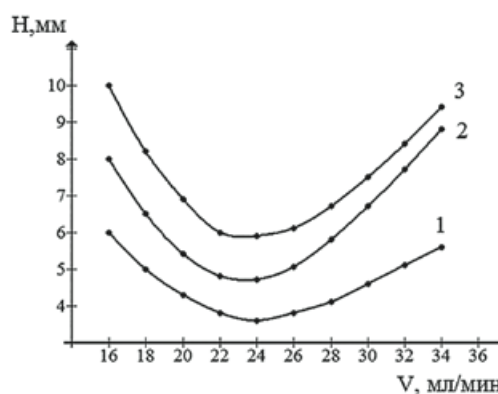


Рис. 1. Зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки (H , мм) для арсенированного полиэтиленгликоля (ПЭГ-1500) от скорости газа-носителя гелия (V , мл/мин). 1 – о-Хлорфенол; 2 – Фенол; 3 – м-Хлорфенол.

Fig. 1. Dependence of the height of the equivalent theoretical plate (H , mm) for arsenated polyethylene glycol (PEG-1500) on the speed of the helium carrier gas (V , ml/min). 1 – o-Chlorophenol; 2 – Phenol; 3 – m-Chlorophenol.

Таблица 4

Относительная характеристика чувствительности детекторов к бромпроизводным фенолов. Сорбент – полиоксиэтилен бис арсенат, температура колонки $180\text{ }^\circ\text{C}$

Table 4

Relative characteristics of detector sensitivity to brominated phenols. Sorbent-polyoxyethylene bis arsenate, column temperature $180\text{ }^\circ\text{C}$

Фенолы	Бромпроизводные	Предел обнаружения фенолов, мг/л	
		ДИП	ТИД
о-Хлорфенол	4,6-Дибром-2-хлорфенол	0.0320	0.0055
Фенол	2,4,6-Трибромфенол	0.024	0.0048
о-Крезол	4,6-Дибром-2-метилфенол	0.0039	0.0449
п-Крезол	2,6-Дибром-4-метилфенол	0.044	0.0074
м-Крезол	2,4,6-Трибром-3-метилфенол	0.127	0.0182
м-Хлорфенол	2,4,6-Трибром-3-хлорфенол	0.068	0.0105
п-Хлорфенол	2,6-Дибром-4-хлорфенол	0.046	0.0077

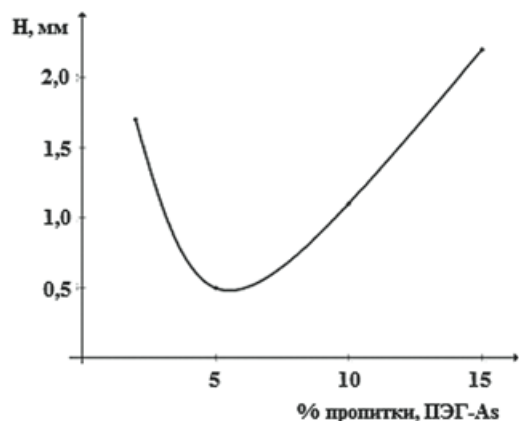


Рис. 2. Зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелке (H , мм) от степени процента пропитки твердого носителя Хроматон N-AW неподвижной фазой – Полиоксиэтилен бис арсенатом (ПЭГ-As) для фенола при температуре 170 °C и скорости газа-носителя гелия 24 мл/мин.

Fig. 2. Dependence of the height equivalent theoretical plate (H , mm) on the degree of percent impregnation of the solid carrier Chromaton N-AW with the fixed phase-Polyoxyethylene bis arsenate (PEG-As) for phenol at the temperature of 170 °C and the velocity of the helium carrier gas at 24 ml/min.

На рис. 2 приведена зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки (H) от степени пропитки твердого носителя полиоксиэтилен бис арсената. Как видно из рис. 2, наиболее высокая эффективность хроматографической колонки с полиоксиэтилен бис арсенатом наблюдается при

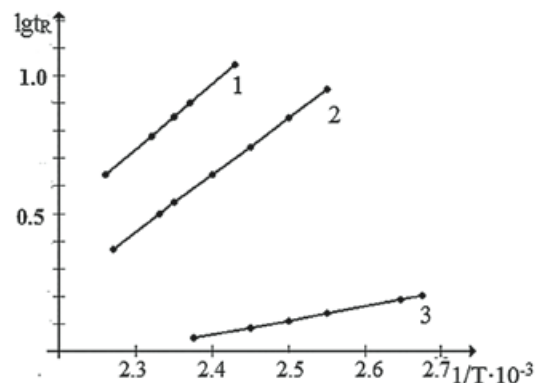


Рис. 3. Зависимость логарифма приведенного времени удерживания фенолов от обратной температуры хроматографической колонки. 1 – Полиоксиэтилен бис арсенат; 2 – Полиэтиленгликоль -1500; 3 – Силоксановый каучук SE-30.

Fig. 3. Dependence of the logarithm of the reduced retention time of phenols on the reverse temperature of the chromatographic column. 1 – Polyoxyethylene bis arsenate; 2 – Polyethylene Glycol -1500; 3 – Siloxane rubber SE-30.

степени пропитки инертного твердого носителя 5 % от его массы. При этом зависимость логарифма приведенного времени удерживания от обратной температуры хроматографической колонки является линейной (рис. 3). Аналогичная зависимость наблюдается в случае температуры кипения фенолов и их и дипольных моментов (рис. 4).

С целью повышения чувствительности анализа и уменьшения предела обнаружения фенолов их подвергали бромированию. При этом, как видно из табл. 4, в результате бромирования существенно

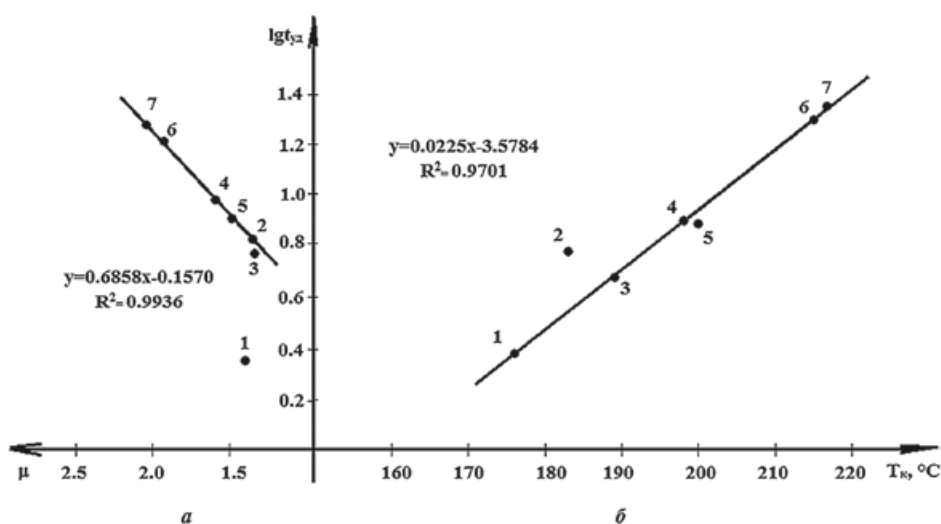


Рис. 4. Зависимость логарифма абсолютного времени удерживания фенолов от их дипольного момента (а) и температуры кипения (б) для Полиоксиэтилен бис арсената. 1 – о-Хлорфенол; 2 – Фенол; 3 – п-Хлорфенол; 4 – п-Крезол; 5 – м-Крезол; 6 – м-Хлорфенол; 7 – п-Хлорфенол. Где $y = ax + b$ – уравнение прямой; R^2 – среднеквадратичное отклонение.

Fig. 4. Dependence of the logarithm of the absolute retention time of phenols on their dipole moment (a) and boiling point (b) for Polyoxyethylene bis arsenate. 1 – o-Chlorophenol; 2 – Phenol; 3 – p-Chlorophenol; 4 – p-Cresol; 5 – m-Cresol; 6 – m-Chlorophenol; 7 – p-Chlorophenol. Where $y = ax + b$ is the equation of the straight line; R^2 is the standard deviation.

Таблица 5

Логарифмические индексы удерживания бромпроизводных фенолов. Сорбент – полиоксиэтилен бис арсенат, температура колонки $t_k = 180^\circ\text{C}$

Table 5

Logarithmic retention indices of brominated phenols. Sorbent - polyoxyethylene bis arsenate, column temperature 180°C

Фенолы	Бромпроизводные	Индексы удерживания ($t_k = 180^\circ\text{C}$)	
		SE-30	ПЭГ (As)
о-Хлорфенол	4,6-Дибром-2-хлорфенол	1544	2450
Фенол	2,4,6-Трибромфенол	1652	2695
о-Крезол	4,6-Дибром-2-метилфенол	1423	2230
п-Крезол	2,6-Дибром-4-метилфенол	1521	2379
м-Крезол	2,4,6-Трибром-3-метилфенол	1822	2788
м-Хлорфенол	2,4,6-Трибром-3-хлорфенол	1859	2860
п-Хлорфенол	2,6-Дибром-4-хлорфенол	1578	2561

Примечание: коэффициенты селективности разделения мета и пара крезоло на сорбенте SE-30 равен 0,08, а на арсенированном полиэтиленгликоле 0,16.

Таблица 6

Результаты газохроматографического определения фенолов в поверхностных водах Куйбышевского водохранилища в районе пос. Шеланга, республика Татарстан, РФ (июнь, июль, август, сентябрь 2012 г)

Table 6

Results of gas chromatographic determination of phenols in surface waters of the Kuibyshev reservoir in the area of the Shelanga village, Republic of Tatarstan, Russia (June, July, August, September 2012)

Фенолы	Температура кипения, $^\circ\text{C}$	ПДК, мг/л [35]	Концентрация, мг/л			
			Июнь	Июль	Август	Сентябрь
о-Хлорфенол	174.9	0.200	0.021	0.028	0.029	0.018
Фенол	182.0	0.001	0.016	0.018	0.024	0.012
о-Крезол	190.9	0.050	0.047	0.054	0.068	0.028
п-Крезол	202.5	0.050	0.032	0.038	0.046	0.024
м-Крезол	202.8	0.004	0.018	0.020	0.012	0.080
м-Хлорфенол	214.0	0.200	0.020	0.024	0.029	0.014
п-Хлорфенол	217.0	0.200	0.024	0.029	0.032	0.078

уменьшается предел обнаружения фенолов, который для термоионного детектора (ТИД) значительно меньше, чем для пламенно-ионизационного (ДИП).

Определены логарифмические индексы удерживания для бромпроизводных фенолов, которые, как видно из табл. 5, имеют более высокие значения для полиоксиэтилен бис арсената по сравнению с силиконовым каучуком SE-30. При этом коэффициент селективности (K_s) пара- и мета-изомеров является более высоким для полиоксиэтилен бис арсената ($K_s = 0.16$) по сравнению с силиконовым каучуком SE-30 ($K_s = 0.08$). Коэффициенты селективности разделения мета- и пара-крезола на сорбенте SE-30 равен 0,08, а на арсенированном полиэтиленгликоле 0,16.

В табл. 6 приведены результаты газохроматографического определения фенолов в поверхностных водах Куйбышевского водохранилища в районе пос. Шеланга, республика Татарстан, РФ (июнь, июль, август, сентябрь 2012 г), полученные с использованием методики превращения фенолов в бромпроизводные с анализом на насадочных хроматографических колонках с новыми сорбционными материалами. Из таблицы видно, что по многим

исследованным фенолам наблюдается превышение норм ПДК, которые зависят от времени года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показывают, что полиоксиэтилен бис арсенат является перспективным сорбентом, обладающим достаточно высокой гидроксильной селективностью разделения, что позволит его использовать для анализа фенолов в водных средах.

ЛИТЕРАТУРА

- Analyses of Monophenols // Recent Advances in Natural Products Analysis / Kabir A. [et al.] / 1st edition. Chapter 2. 2020. P. 19-27.
- Темерев С.В., Петров Б.И., Егорова Л.С. Химический мониторинг фенолов в водах // Известия АлтГУ. 2014. № 3 (83). С. 230-235.
- Будников Г.К. Снова фенол // Химия и жизнь. 1991. № 11. С. 61.
- Gilart N., Marse R.M., Borrull F., Fontanals N. New Coatings for Stir-Bar Sorptive Extractions of Polar Emerging Organic Contaminants // Trends Anal. Chem. 2014. V. 54. P. 11-23.
- Шачнева Е.Ю., Онькова Д.В., Сереева С.М. Способы определения фенолов в объектах окружающей сре-

- ды // Астраханский вестник экологического образования. 2013. № 4(26). С.138-142.
6. Халиков И.С., Баранов В.И. Определение фенола в воде с использованием динамической сорбции и метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием // Вода: химия и экология. 2018. № 10-12. С.146-150.
 7. Higashi Y. Simple HPLC-UV Analysis of Phenol and its related Compounds in Tap Water after Pre-Column Derivatization with 4-nitrobenzoyl Chloride // J. of Analyt. Sci., Methods and Instrumentation. 2017. V. 7, № 1. P. 2164-2753.
 8. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. М.: Химия. 1996. 319 с.
 9. Груздев И.В., Кузванов И.М., Зенкевич И.Г., Кондратенок Б.М. Определение метилзамещенных фенолов в воде методом газовой хроматографии с предварительным йодированием // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68, № 2. С.161-169.
 10. Adam O.E.A.A., Al-Dujaili A.H. The Removal of Phenol and Its Derivatives from Aqueous solutions by Adsorption on Petroleum Asphaltene // Journal of Chemistry. 2013. V. 2913. P. 8.
 11. Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А., Проскурякова Е.Д. Применение магнитного сорбента на основе наночастиц Fe₃O₄ и сверхсшитого полистирола для концентрирования фенолов из водных растворов // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91, № 10. С. 1431-1440.
 12. Магнитный сорбент на основе магнетита и модифицированных углеродных нанотрубок для извлечения некоторых токсичных элементов / Гражулене С.С. [и др.] // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91, № 11. С.1642-1648.
 13. Борисова Д.Р., Статкус М.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Проточное сорбционно-жидкостное хроматографическое определение фенолов, включающее концентрирование на углеродном сорбенте и десорбцию сверхкритической водой // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 3. С. 223-232.
 14. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Преображенский М.А., Рудакова Л.В. Низкотемпературная жидкостно-жидкостная экстракция фенолов из водных растворов гидрофильными смесями экстрагентов // Журнал физической химии. 2010. Т. 90, № 8. С.1257-1260.
 15. Advances in organic-inorganic hybrid sorbents for the extraction of organic and inorganic pollutants in different types of food and environmental samples / Ng N-T. [et al.] // Journal of Separation Science. 2018. V. 41, I. 1. P. 195-208.
 16. Cha D., Qiang N. Chromatography: Determining o-nitrophenol in wastewater // Filtration @ Separation. 2012. V. 49(2). P. 38-41.
 17. Груздев И.В., Кондратенок Б.М., Зуева О.М., Лю-Лян-Мин Е.И. Особенности пробоподготовки при определении фенола в высокоцветных природных водах методом газовой хроматографии // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23, № 2. С. 229-236.
 18. Новиков В.Ф., Карташова А.А., Танеева А.В. Инструментальные методы анализа. В трех ч. Ч. III. Газохроматографический контроль производственных процессов в энергетике: монография. Под ред. проф. Новикова В.Ф. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2018. 328 с.
 19. Другов Ю.С. Газовая хроматография в контроле загрязнений окружающей среды // Заводская лаборатория. 1993. Т. 59, № 3. С. 8-16.
 20. Nakamura S., Takino M., Daishima S. Trace level determination of phenols as pentafluorobenzyl derivatives by gas chromatography – negative-ion chemical ionization mass spectrometry // Analyst. 2001. I. 126(6). P. 835-839.
 21. Ballesteros E., Gallego M., Valcarcel M. Gas chromatographic determination of phenol compounds with automatic continuous extraction and derivatization // Gas Chromatography. 1990. V. 518, № 1. P. 59-67.
 22. Yadav D.K., Harjit J. Determination of phenol compounds in waste water by using compelling agent: N-Phenyl-benzoic-hydroxamic acid // Journal of Applied Chemistry. 2014. V. 7, I. 4. P. 06-12.
 23. Farajzadeh M.A., Nouri N., Khorram P. Derivatization and Microextraction Methods for Determination of Organic Compounds by Gas Chromatography // Trends Anal. Chem. 2014. № 55. P. 14-23.
 24. Ramos L. Critical Overview of Selected Contemporary Sample Preparation techniques // Journal of Chromatography A. 2012. № 1221. P. 84-98.
 25. Hu C., Chen B., He M., Hu B. Amino Modified Multi-Walled Carbon nanotubes/polydimethylsiloxane Coated Stir Bar Sorptive Extraction Coupled to High Performance Liquid Chromatography – Ultraviolet Detection for the Determination of Phenols in Environmental Samples // Journal of Chromatography A. 2013. № 1300. P. 165-172.
 26. Бурмакина Г.В., Рубайло А.И., Сурсякова В.В. Разработка методик определения фенолов в питьевой и природной водах методами капиллярного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2010. Т. 3, № 3. С. 268-274.
 27. Padron M.E.T., Afonso-Olivares C., Sosa-Ferrera Z., Santana-Rodriges J.J. Microextraction on Techniques Coupled to Liquid Chromatography with Mass Spectrometry for the Determination of Organic Micropollutants in Environmental Water Samples // Molecules. 2014. V. 19(7). P. 10320-10349.
 28. Вигдергауз М.С. Применение жидких кристаллов в хроматографии // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 1993. Т. 36, № 1. С. 3-12.
 29. Новиков В.Ф. Органические производные фосфора и мышьяка в качестве неподвижных фаз для газовой хроматографии // Журнал физической химии. 1993. Т. 67, № 4. С. 848-853.
 30. Оценка межмолекулярных взаимодействий трифенильных производных элементов пятой группы Периодической системы методом газо-жидкостной хроматографии / Танеева А.В. [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19, № 5. С. 566-573.
 31. Халитов К.Ф., Халитов Ф.Г., Новиков В.Ф. Оценка электрооптических параметров молекул ЭХЗ в основном и в возбужденном состояниях на основе эмпирических корреляционных уравнений // Журнал общей химии. 2016. Т. 86, № 10. С. 1640-1646.
 32. RU №2496572 С1. Способ получения сорбента для газовой хроматографии / Танеева А.В., Карташова А.А., Федоренко О.И., Макаров А.Н., Новиков В.Ф. (РФ), заявл. 13.07.12., опубл. 27.10.2013. Бюлл. № 30. 5 с.
 33. RU №2446008 С1. Способ получения сорбента для газовой хроматографии / Танеева А.В., Карташова А.А., Левин И.С., Новиков В.Ф. (РФ), заявл. 13.10.10, опубл. 23.03.2012. Бюлл. № 9. 4 с.
 34. RU №2037825 С1. Неподвижная фаза для газовой хроматографии / Маклакова А.Ф., Гималетдинов Р.М., Гамаюрова В.С., Новиков В.Ф. (РФ), заявл. 14.07.92. опубл. 19.06.1995. Бюлл. № 17. 4 с.
 35. Танеева А.В. Анализ очистки сточных вод от фенолов методом озонирования // Поволжский научный вестник. 2017. № 3. С. 8-15.

REFERENCES

- Kabir A., Mocan A., Santoleri M., Simone M., Cacciagrano F., Tartaglia A., Ulusoy H.I., Locatelli M. *Analyses of Monophenols. In book: Recent Advances in Natural Products Analysis*. 1st edition. Chapter 2. Elsevier. 2020, pp.19-27.
- Temerev S. V., Petrov B. I., Egorova L. S. [Chemical monitoring of phenols in water]. *Izvestiia AltSU [AltSU News]*, 2014, no. 3 (83), pp. 230-235 (in Russian).
- Budnikov G. K. [Again phenol]. *Khimiia i zhizn' [Chemistry and life]*, 1991, no. 11, pp. 61 (in Russian).
- Gilart N., Marse R.M., Borrull F., Fontanals N. New Coatings for Stir-Bar Sorptive Extractions of Polar Emerging Organic Contaminants. *Trends Anal. Chem.*, 2014, vol. 54, pp. 11-23.
- Shachneva E. Yu., Konkova D. V., Serikova S. M. [Methods for determining phenols in environmental objects]. *Astrahanskii Vestnik Ekologicheskogo obrazovaniia [Astrakhan Bulletin of environmental education]*, 2013, no. 4(26), pp. 138-142 (in Russian).
- Khalikov I. S., Baranov V. I. [Determination of phenol in water using dynamic sorption and the method of high-performance liquid chromatography with fluometric detection]. *Voda: khimiia i ekologiia [Water: chemistry and ecology]*, 2018, no.10-12, pp.146-150 (in Russian).
- Higashi Y. Simple HPLC-UV Analysis of Phenol and its related Compounds in Tap Water after Pre-Column Derivatization with 4-nitrobenzoyl Chloride. *Journal of Analytical Science, Methods and Instrumentation*, 2017, vol. 7, no. 1, pp. 2164-2753. doi: 10.4236/jasmi.2017.71002
- Maistrenko V.N., Khamitov R.Z., Budnikov G.K. *Ekologicheskii i analiticheskii monitoring superecotoxicantov [Ecological and analytical monitoring of superecotoxicants]*. Moscow: Chemistry. 1996, 319 c. (in Russian).
- Gruzdev I.V., Kuzivanov I.M., Zenkevich I.G., Kondratenok B.M. Determination of methyl-substituted phenols in water by gas chromatography with preliminary iodization. *Journal of Analytical Chemistry*, 2013, vol.68, pp.161-169. doi: 10.1134/S106193481302010X.
- Adam O.E.-A.A., Al-Dujaili A.H. The Removal of Phenol and Ots Derivatives from Aqueous solutions by Adsorption on Petroleum Asphaltene. *Journal of Chemistry*, 2013, vol. 2013, pp. 8. doi: org/10.1155/2013/694029.
- Gubin A. S., Sukhanov P. T., Kushnir A. A., Proskuryakova E. D. Application of magnetic sorbent based on Fe_3O_4 nanoparticles and super-stitched polystyrene for the concentration of phenols from aqueous solutions. *Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol.91, no.10, pp.1431-1440.
- Grazhulens S. S., Zolotareva N. I., Red'kin A. N., Shilkina N. N., Mitina A. A., Kolesnikova A.M. Magnetic sorbent based on magnetite and modified carbon nanotubes for the extraction of certain toxic elements. *Journal of Applied chemistry*, 2018, vol.91, no.11, pp.1849-1855. doi: 10.1134/S0044461818110154.
- Borisova D. R., Statkus M. A., Tsysin G. I., Zolotov Y. A. [Flow-through sorption and liquid chromatographic determination of phenols, including concentration on the carbon sorbent and desorption of the supercritical water]. *Analitika i kontrol' [Analytics and control]*, 2012, vol.16, no.3. pp. 223-232 (in Russian).
- Rudakov O.B., Khorokhordina E.A., Preobrazhenskii M.A., Rudakova L.V. Low-Temperature liquid-liquid extraction of phenols from aqueous solutions by hydrophilic extractants mixtures. *Russian Journal of physical chemistry A*, 2016, vol. 90, no.8, pp. 1665-1668. doi: 10.7868/S0044453716080264.
- Ng N.-T., Kamaruddin A.F., Ibrahim W.A.W., Sanagi M.M., Keyon A.S.A. Advances in organic-inorganic hybrid sorbents for the extraction of organic and inorganic pollutants in different types of food and environmental samples. *Journal of Separation Science*, 2018, vol. 41, no. 1, pp. 195-208. doi: 10.1002/jssc.201700689.
- Cha D., Qiang N. Chromatography: Determining o-nitrophenol in wastewater. *Filtration @ Separation*, 2012, vol. 49(2), pp. 38-41. doi: 10.1016/S0015-1882(12)70113-1.
- Gruzdev I. V., Kondratenok B. M., Zueva O. M., Liu-Liang-Ming E. I. [Features of sample preparation for determining phenol in high-color natural waters 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.
- Novikov V.F., Kartashova A.A., Taneeva A.V. *Instrumental'nye metody analiza. V trekh chastyakh. Chast' III. Gazokhromatograficheskii kontrol' proizvodstvennykh protsessov v energetike: monografiia [Instrumental methods of analysis. In three parts, Part III. Gas chromatographic control of production processes in power engineering: monography]*. Ed. Novikov V. F. Kazan: Kazan state energy. uni-ty. 2018. 328 c. (in Russian).
- Drugov Yu.S. [Gas chromatography in the control of environmental pollution]. *Zavodskaiia laboratoriia [Factory laboratory]*, 1993, vol. 59, no. 3, pp. 8-16 (in Russian).
- Nakamura S., Takino M., Daishima S. Trace level determination of phenols as pentafluorobenzyl derivatives by gas chromatography – negative-ion chemical ionization mass spectrometry. *Analyst*, 2001, i. 126(6), pp. 835-839. doi:10.1039/b1011940.
- Ballesteros E., Gallego M., Valcarcel M. Gas chromatographic determination of phenol compounds with automatic continuous extraction and derivatization. *Gas Chromatography*, 1990, vol. 518, no. 1, pp. 59-67.
- Yadav D.K., Harjit J. Determination of phenol compounds in waste water by using compelling agent: N-Phenyl-benzoic-hydroxamic acid. *Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 7, i.4, pp. 06-12. doi: 10.9790/5736-07420612.
- Farajzadeh M.A., Nouri N., Khorrarn P. Derivatization and Microextraction Methods for Determination of Organic Compounds by Gas Chromatography. *Trends Anal. Chem.*, 2014, no. 55, pp. 14-23. doi: 10.1016/J.TRAC.2013.11.006.
- Ramos L. Critical Overview of Selected Contemporary Sample Preparation techniques. *Journal of Chromatography A*, 2012, no. 1221, pp. 84-98. doi: 10.1016/j.chroma.2011.11.011.
- Hu C., Chen B., He M., Hu B. Amino Modified Multi-Walled Carbon nanotubes/polydimethylsiloxane Coated Stir Bar Sorptive Extraction Coupled to High Performance Liquid Chromatography – Ultraviolet Detection for the Determination of Phenols in Environmental Samples. *Journal of Chromatography A*, 2013, no. 1300, pp. 165-172. doi: 10.1016/j.chroma.2013.05.004.
- Burmakina G. V., Rubaylo A. I., Sursyakova V. V. [Development of methods for determining phenols in drinking and natural waters by methods of capillary electrophoresis and high-performance liquid chromatography]. *Journal of the Siberian Federal University. Chemistry*, 2010, vol. 3, no. 3, pp. 268-274 (in Russian).
- Padron M.E.T., Afonso-Olivares C., Sosa-Ferrera Z., Santana-Rodriges J.J. Microextraction on Techniques Coupled to Liquid Chromatography with Mass Spectrometry for the Determination of Organic Micropollutants in Environmental Water Samples. *Molecules*, 2014, vol. 19(7), pp. 10320-10349. doi:10.3390/molecules190710320.
- Vigdergauz M.S. [Application of liquid crystals in chromatography]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologia [zv. higher educational. Chemistry and chemical technology]*, 1993, vol. 36, no. 1, pp. 3-12 (in Russian).

29. Novikov V.F. [Organic derivatives of phosphorus and arsenic as fixed phases for gas chromatography]. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, vol. 67, no. 4, pp. 848-853 (in Russian).
30. Taneeva A.V., Vu Ngoc Zan, Nguyen Zui Hing, Dmitrieva A.V., Novikov V. F. [Estimation of intermolecular interactions of triphenyl derivatives of elements of the fifth group of the Periodic system by gas-liquid chromatography]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy [Sorption and chromatographic processes]*, 2019, vol. 19, no. 5, pp. 566-573 (in Russian) doi: 10.17308/sorpchrom.2019.19/1171.
31. Khalitov K.F., Novikov V.F., Khalitov F.G. Estimation of Electrooptical Parameters of EX3 Molecules in Ground and Excited States from Empirical correlation Equations. *Russian J. of General Chem*, 2016, vol. 86, pp. 2288-2294. (doi: 10.1134/S1070363216100078).
32. RU №2496572 C1. *Sposob polucheniia sorbenta dlia gazovoi khromatografii [Method for obtaining sorbent for gas chromatography]*. Taneeva A.V., Kartashova A. A., Fedorenko O. I., Makarov A. N., Novikov V. F. (RF), declared 13.07.12., publ. 27.10.2013. Bull. No. 30. 5 c.
33. RU №2446008 C1. *Sposob polucheniia sorbenta dlia gazovoi khromatografii. [Method for obtaining sorbent for gas chromatography]*. Taneeva A.V., Kartashova A. A., Levin I. S., Novikov V. F. (RF), declared 13.10.10, publ.23.03.2012. Bull. No. 9. 4 c.
34. RU №2037825 C1. *Nepodvizhnaya faza dlia gazovoi khromatografii [Stationary phase for gas chromatography]*. Maklakova A. F., himaletdinov R. M., Gamayurova V. S., Novikov V. F. (RF), stated. 14.07.92. publ. 19. 06. 1995. Bull. no. 17. 4 c.
35. Taneeva A.V. [Analysis of wastewater treatment from phenols by ozonation]. *Povolzhskii nauchnyi vestnik [Volga scientific Bulletin]*, 2017, no.3, pp. 8-15 (in Russian).