© Танеева А.В., Дмитриева А.В., Новиков В.Ф.

УДК 621.3.048 **DOI:10.30724/1998-9903-2023-25-2-153-164**

ОСОБЕННОСТИ ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Танеева А.В., Дмитриева А.В., Новиков В.Ф.

Казанский государственный энергетический университет
г. Казань, Россия
ORCID: http:// orcid.org/0000-0001-8276-5311, alinataneeva@mail.ru

Резюме: *АКТУАЛЬНОСТЬ. Фенолы являются одним из основных загрязнителей водной сред и оказывают негативное влияние на организм человека. Поэтому их определение на сегодняшний день является актуальной проблемой. ЦЕЛЬ. Целью данной работы является определение содержания фенолов в водной среде газохроматографическим методом с использованием различных сорбционных материалов. Для этого необходимо рассмотреть некоторые особенности газохроматографического метода контроля содержания фенолов в водной среде с использованием различных сорбционных материалов. На основе детального литературного обзора показать, что фенолы и их производные относятся к высокотоксичным веществам, обладают низкими значениями норм ПДК, оказывают негативное влияние на организм человека, что обуславливает необходимость их контроля в водной среде. МЕТОДЫ. Для определения фенолов в водной среде экспериментальную часть работы проводили на газо-жидкостном хроматографе Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором и насадочными колонками, заполненными различными сорбентами, в качестве которых применяли полиэтиленгликоль-1500, SE-30 и арсенированный полиэтиленгликоль ПЭГ(As). РЕЗУЛЬТАТЫ. Для газо-хроматографического разделения фенолов и их производных использованы различные по физико-химической природе сорбционные материалы. Установлено, что наиболее оптимальным сорбентом, на котором разделяются практически все фенолы и их производные, является полиоксиэтилен бис арсенат, молекула которого содержит две арсенильные группы, способные вступать в межмолекулярные взаимодействия с анализируемыми сорбатами. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Проведено экспериментальное исследование содержания фенолов в водной среде с использованием газо-жидкостного хроматографа Кристаллюкс-4000М. Определены характеристики удерживания фенолов на различных по физико-химической природе сорбционных материалах. Показано, что наиболее полное разделение индивидуальных компонентов производных фенола осуществляется на сорбенте, приготовленном на основе полиоксиэтилен бис арсената, что объясняется наличием в структуре его молекулы неподелённых электронных пар атомов кислорода, способных вступать в межмолекулярные взаимодействия с гидроксильной группой фенолов. Установлена линейная зависимость логарифма относительного удерживаемого объёма фенолов от их дипольных моментов и показателя преломления. Отклонение от указанной зависимости наблюдается для фенолов, имеющих функциональные заместители в орто-положении бензольного кольца. Это объясняется электронным эффектом, приводящим к стерическим затруднениям при межмолекулярном взаимодействии в системе сорбент – сорбат. На основе проведенных теоретических исследований удалось полностью разделить индивидуальные компоненты фенолов, особенно имеющие близкие температуры кипения, что было апробировано на практике при контроле содержания фенолов в иловых отложениях бассейна реки Волга. Указанную методику газо-хроматографического анализа возможно использовать в системе экологического мониторинга водных экосистем.*

Ключевые слова: *фенолы; сорбционные материалы; арсенированный полиэтиленгликоль; газовая хроматография; время удерживания; разделение*

Для цитирования: Танеева А.В., Дмитриева А.В., Новиков В.Ф. Особенности газо-хроматографического метода контроля содержания фенолов в водной среде // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2023. Т.25. № 2. С. 153-164. doi:10.30724/1998-9903-2023-25-2-153-164.

FEATURES OF THE GAS CHROMATOGRAPHIC METHOD FOR MONITORING THE CONTENT OF PHENOLS IN AN AQUEOUS MEDIUM

AV. Taneeva, AV. Dmitrieva, VF. Novikov

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia
ORCID: http:// orcid.org/0000-0001-8276-5311, alinataneeva@mail.ru

Abstract: *THE RELEVANCE. Phenols are one of the main pollutants of the aquatic environment and have a harmful effect on the human body. Therefore, their determination today is an urgent problem. THE PURPOSE. The purpose of this work is to determine the content of phenols in an aqueous medium by gas chromatographic method using various sorption materials. To do this, it is necessary to consider some features of the gas chromatographic method for monitoring the content of phenols in an aqueous medium using various sorption materials. Based on a detailed literature review to show that phenols and their derivatives are highly toxic substances, have low values of MPC standards, have a negative impact on the human body, which necessitates their control in the aquatic environment. METHODS. To determine phenols in an aqueous medium, the experimental part of the work was carried out on a Crystallux-4000M gas-liquid chromatograph with a flame ionization detector and nozzle columns filled with various sorbents, as which polyethylene glycol-1500, SE-30 and arsenated polyethylene glycol PEG(As) were used. RESULTS. For gas chromatographic separation of phenols and their derivatives, sorption materials of various physicochemical nature were used. It has been established that the most optimal sorbent, which separates almost all phenols and their derivatives, is polyoxyethylene bis arsenate, the molecule of which contains two arsenyl groups capable of intermolecular interactions with the analyzed sorbates. CONCLUSION. An experimental study of the phenol content in an aqueous medium using a gas-liquid chromatograph Crystallux-4000M was carried out. The characteristics of the retention of phenols on sorption materials of different physicochemical nature are determined. It is shown that the most complete separation of the individual components of phenol derivatives is carried out on a sorbent prepared on the basis of polyoxyethylene bis arsenate, which is explained by the presence in the structure of its molecule of non-white electron pairs of oxygen atoms capable of intermolecular interactions with the hydroxyl group of phenols. The linear dependence of the logarithm of the relative volume of phenols on their dipole moments and refractive index is established. A deviation from this dependence is observed for phenols having functional substituents in the ortho- position of the benzene ring. This can be explained by the electronic effect? which leads to steric difficulties during intermolecular interaction in the sorbent – sorbate system. Based on the theoretical studies carried out, it was possible to completely separate the individual components of phenols, especially those with close boiling points. The obtained data were tested in practice when monitoring the content of phenols in the silt drains of the Volga river. This technique of gas chromatographic analysis can be used in the system of ecological monitoring of aquatic ecosystems.*

Keywords: *phenols; sorption materials; arsenated polyethylene glycol; gas chromatography; retention time; separation*

For citation: Taneeva AV., Dmitrieva AV., Novikov VF. Features of the gas chromatographic method for monitoring the content of phenols in an aqueous medium. *Power engineering: research, equipment, technology.* 2023; 25(2): 153-164. doi:10.30724/1998-9903-2023-25-2-153-164.

Введение

Хроматографические методы контроля органических примесей в различных матрицах широко применяются в энергетической отрасли промышленности, особенно в диагностике маслонаполненного электрооборудования. При этом диагностику силовых трансформаторов проводят на основании хроматографического определения содержания антиокислительной присадки [1], а также органических экстрагентов, используемых для извлечения продуктов деструкции из трансформаторного масла [2]. Часто хроматографические методы контроля применяют для определения примесей загрязняющих веществ в объектах природной среды, технологических потоках промышленных предприятий и во многих других областях. Наиболее широко распространенными загрязнителями окружающей природной среды являются фенолы и их производные, которые обладают высокой токсичностью для организма человека, входят в

перечень приоритетных загрязнителей окружающей среды и требуют постоянного аналитического контроля [3-5].

К фенолам относятся вещества, в структуре молекул которых гидроксильная группа связана с бензольным кольцом, и могут содержать также другие функциональные заместители. Фенолы попадают в окружающую природную среду от антропогенных источников, а также в результате протекания фотохимических процессов, которые реализуются при разложении природных растительных материалов и последующей их деструкцией [6]. При этом, попадая в организм человека, фенолы блокируют сульгидридные группы жизненно-важных ферментов, следствием которого является нарушение окислительно-восстановительных процессов в клетках. Под воздействием ультразвука высокой частоты происходит окислительная деструкция фенолов, а при анаэробном разложении твёрдых бытовых отходов протекают процессы их биодеградации [7].

Фенолы широко распространены и обычно загрязняют сточные воды, которые, в свою очередь, попадают в водную окружающую среду. Они входят в список приоритетных загрязнителей и поэтому они должны контролироваться. Помимо этого, фенолы могут попадать в окружающую среду в результате биохимических процессов в результате деструкции и разложения природных растительных материалов.

Это приводит к тому, что за содержанием в природной среде токсичных фенолов необходимо проводить аналитический контроль, проблема которого заключается в определении их низких концентраций. Поэтому большое значение для определения фенолов играет процедура пробоподготовки, которая проводится различными способами. С этой целью наиболее часто используют концентрирование примесных соединений фенолов с помощью жидкофазной экстракции либо путем деструкции фенолов в их производные с использованием индофенольной реакции обработкой анализируемой воды бромидом йода [8-10].

Следует отметить, что при обеззараживании питьевой воды хлорорганическими соединениями фенолы могут превращаться в диоксины, которые относят к суперэкотоксикантам. Предельно-допустимые концентрации фенолов в сточных водах составляют 0,1 – 0,3 мг/л, а для питьевой воды от 0,1 до 0,001 мг/л.

Таким образом, за содержанием фенола и его производных в водных объектах необходимо осуществлять аналитический контроль, проблема которого заключается в определении их малых концентраций, часто находящихся за пределами чувствительности используемых детекторов в газовой хроматографии [11].

Для концентрирования фенолов из водных растворов использовали также процедуру твёрдофазной экстракции. В этом случае применяли молекулярный полимер, который был получен методом трафаретной печати. Изучены изменения, влияющие на эффективность твёрдофазной экстракции. После промывания сорбента дихлорметаном связанные компоненты фенола десорбировали ацетонитрилом с аммиаком [11].

При этом большое значение отводится оптимизации условий сорбционного концентрирования фенолов из водных растворов. В частности в работе [12] рассмотрены вопросы сорбционного концентрирования фенолов из водных растворов активных углей, которые относятся к неполярным гидрофобным адсорбентам с высокой удельной поверхностью, достигающей величины 2000 $м^2/г$ и хорошо развитой микропористостью [13]. Активный уголь БАУ-А, который обладает низкой каталитической активностью, смешивали с пористым политетрафтроэтиленом, который характеризуется хорошей инертностью и высокой адгезионной способностью по отношению к углеродным материалам.

Установлено, что характеристики удерживания фенолов возрастают прямо пропорционально в случае повышения содержания активного угля. В этом случае при повышении содержания активного угля уменьшается проницаемость сорбционного слоя. Это приводит к сокращению расхода водной пробы при одинаковом давлении на входе в сорбционную колонку. Найдено оптимальное соотношение активированного угля, которое составляет 15 % от массы политетрафтроэтилена.

Из экстракта хмеля фенол выделяли с использованием поливинилполипирролидона, который в дальнейшем анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием и тандемной масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением [14]. Обнаружено, что эффективность выделения фенольных соединений зависит от их структуры и степень извлечения из образцов хмеля составляла более 70%. Более продвинутая система пробоподготовки была основана на твердофазной микроэкстракции фенолов с помощью мембранной технологии [15].

В этом случае полярные сорбенты были изолированы от пробы с использованием гидрофобной мембраны для твердофазной микроэкстракции, которая изготовлена на основе полиэтиленгликоля и полидиметилсилоксана. Эта система оказалась более эффективной по сравнению с использованием мембраны на основе полиакриловых волокон. Экстракцию фенолов из водных растворов проводили с использованием новых сорбционных материалов, которые были получены на основе угольных нанотрубок и полимерных композиций [16]. Для анализа полученных экстрактов наиболее часто используют хроматографический анализ. При этом начинает развиваться такое направление в контроле фенолов и их производных как мицелярно-экстракционное концентрирование и их цветометрическое определение с помощью смартфонов [17].

Твёрдофазное извлечение фенолов из экстрактов лекарственного сырья с использованием различных типов сорбционных материалов было описано в работе [18]. В качестве сорбционных материалов авторы применяли октадецилсиликагель, сополимер стирола и дивинилбензола химически модифицированный N-винилпирролидоном, сополимер дивинилбензола и N-винилпирролидона. Установлено, что для извлечения фенолов из лекарственных растений наиболее эффективны сорбенты, полученные на основе октадецилсиликагеля.

Перспективным направлением извлечения фенолов из водных сред является применение магнитных жидкостей, которые являются коллоидными растворами высокодисперсных магнитных частиц с размерами от 5 до 50 нм. Эти магнитные жидкости характеризуются сочетанием хорошей текучести и возможностью взаимодействовать с магнитным полем [19-20]. Свойства магнитных жидкостей зависят от сочетания входящих в них компонентов, к которым относится твердая магнитная фаза, дисперсная среда и стабилизатор, изменяя концентрации которых можно регулировать их характеристики. Для получения магнитных жидкостей их стабилизируют в жидкой среде, которая обычно является неполярной. При этом под влиянием магнитного поля наблюдается существенное увеличение вязкости. В сильном магнитном поле возможно затвердевание магнитной жидкости.

Таким образом, при контроле фенолов в водной среде применяют различные способы пробоподготовки, основным из которых является жидкофазная или твердофазная экстракция. Количественное содержание фенолов в экстрактах проводят в основном газо-хроматографическими методами с использованием самых разнообразных сорбционных материалов.

Целью данной работы является определение содержания фенолов в водной среде газохроматографическим методом с использованием различных сорбционных материалов. Научная новизна работы заключается в установлении линейной зависимости логарифма времени удерживания. Проведена оценка влияния структуры заместителей в фенольном кольце на их характеристики удерживания. На основе детального литературного обзора показано, что фенолы и их производные относятся к высокотоксичным веществам с различными значениями классов опасности, обладают низкими значениями норм ПДК, оказывают негативное влияние на организм человека, что обуславливает необходимость их контроля в водной среде.

Научная новизна работы заключается в установлении линейной зависимости логарифма времени удерживания фенолов от их дипольных моментов. При этом показано, что отклонение от указанной зависимости характерно для заместителей в фенольном кольце, находящихся в орто-положении. При этом орто-производные фенолов характеризуются более низкими значениями времени удерживания, чем соединения, имеющие функциональные заместители в пара- и мета-положении. Найденный эффект орто-заместителей может быть использован в практике газо-хроматографического разделения фенолов в сточных и поверхностных водах, а также в иловых отложениях при разработке и совершенствовании системы экологического мониторинга поверхностных вод рек и водоемов.

Материалы и методы

Экспериментальную часть работы проводили с использованием газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М» с насадочными колонками, заполненными различными сорбентами, в качестве которых выступали арсенированные производные. Для приготовления сорбентов на инертный твердый носитель марки Хроматон-N-AW с размером зерен 0,16 ─ 0,20 мм наносили неподвижные жидкие фазы. С этой целью точную навеску неподвижной жидкой фазы растворяли в изопропаноле, смешивали с инертным твердым носителем и нагревали до улетучивания растворителя. Подготовленный таким образом сорбент загружали в хроматографическую колонку и проводили её

кондиционирование в течение 5-6 часов при температуре 100 - 120 °С. В качестве объектов экспериментального исследования использовали фенолы и их производные, а также сточные воды промышленных производств.

Извлечение фенолов из сточных вод проводили с использованием процедуры бромирования. С этой целью 250 мл сточной воды подкисляли концентрированной серной кислотой. После этого в полученный раствор дозировали несколько капель бромной воды до изменения цвета на желтый. Полученный раствор подвергали центрифугированию. Добавляли 1-2 капли насыщенного раствора сульфата натрия и 20 мл н-гексана до обесцвечивания. При этом происходило разделение органической фазы, которую сушили с помощью сульфата натрия обезвоженного. Экстракт упаривали на водяной бане и вводили в инжектор хроматографической аппаратуры. После разделения на насадочной колонке определяли времена удерживания разделяемых компонентов.

Условия газо-хроматографического анализа:

- насадочная колонка длиной 3,5 м;
- внутренний диаметр колонки − 3 мм,
- детектор − пламенно-ионизационный;
- расход газа-носителя азота − от 20 … 50 мл/мин;
- температура колонки 40 − 180 °С;
- температура инжектора − 200 °С;
- температура детектора − 220 °С.

Расход водорода для питания пламенно-ионизационного детектора − от 25 до 30 мл/мин, воздуха − 300-400 мл/мин.

Колонка заполнена арсенированными сорбентами.

Определяли времена удерживания индивидуальных компонентов анализируемых фенолов. На их основе рассчитывали относительные удерживаемые объёмы [15]:

$$V_{отн} = \frac{t_x - t_0}{t_{ст} - t_0} \qquad (1)$$

где: $V_{отн}$ – относительный удерживаемый объём фенолов,

t_x – время удерживания фенола,

$t_{ст}$ – время удерживания вещества стандарта (н-гексан),

t_0 – время удерживания несорбирующегося в колонке компонента (метан).

Определяли логарифмические значения индексов удерживания Ковача [20]:

$$J = 100\left[\frac{\lg t_x - \lg t_n}{\lg t_{n+1} - \lg t_n}\right] + 100n \qquad (2)$$

где: J– логарифмический индекс удерживания Ковача,

t_x – приведенное время удерживания анализируемого фенола,

t_n – приведенное время удерживания н-алкана с числом атомов углерода в молекуле n,

t_{n+1} – приведенное время удерживания н-алкана с числом атомов углерода в молекуле $n+1$.

На основе логарифмических индексов удерживания Ковача были рассчитаны факторы полярности Роршнайдера:

$$J = Jn + ax + by + cz + du + es \qquad (3)$$

где: J – логарифмический индекс удерживания стандартных сорбатов на исследуемом сорбенте,

Jn - логарифмический индекс удерживания стандартных сорбатов на неполярном сорбенте (сквалан на инертном твердом носителе),

a, b, c, d, e – факторы полярности стандартного сорбата,

x, y, z, u, s – факторы полярности исследуемого сорбента.

В качестве стандартных сорбатов применяли органические вещества, проявляющие электронодонорные или электроноакцепторные свойства, а также характеризующие ориентацию молекул при растворении анализируемых веществ в тонкой пленке неподвижной фазы, нанесенной на поверхность инертного твердого носителя. К ним относятся: бензол – донор π-электронов (x), этанол – способность к образованию

межмолекулярной водородной связи (*y*), метилэтилкетон – характеризует диполь-дипольной взаимодействие (*z*), нитрометан – акцептор электронов (*u*), пиридин – донор *p*-электронов (*s*). При получении сорбента на основе арсенированного полиэтиленгликоля была определена эффективность хроматографического разделения фенолов процента пропитки твердого носителя Хроматон N неподвижной жидкой фазой (Рис.1).

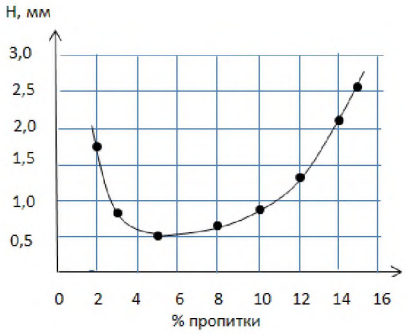


Рис.1. Зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки фенола от процента пропитки твердого носителя неподвижной жидкой фазы, арсенированной полиэтиленгликолем. Условия анализа: длина хроматографической колонки 1,5 м, внутренний диаметр 3 мм, скорость газа-носителя 25 мл/мин, температура анализа 170 °С, твердый носитель Хроматон N.

Fig.1. Dependence of the height of the equivalent theoretical plate of phenol on the percentage of impregnation of the solid carrier of the stationary liquid phase arsenic with polyethylene glycol. Analysis conditions: chromatographic column length 1.5 m, inner diameter 3 mm, carrier gas velocity 25 ml/min, analysis temperature 170 °C, Chromaton N solid support.

** Источник: составлено автором. Source: compiled by the author*

Результаты и обсуждение

Физико-химические свойства фенолов и их производных представлены в таблице 1. Как видно из таблицы, фенолы по структуре своих молекул имеют пара-, мета-, орто-изомеры, которые характеризуются близкими значениями температур их кипения, что в условиях газо-жидкостной хроматографии затрудняет их селективное разделение на известных и широко распространенных сорбентах. Поэтому необходимо использовать сорбенты, обладающие специфической селективностью разделения позиционных изомеров.

Ранее для этой цели нами были использованы сорбенты, полученные на основе арсенированных производных, которые проявляют специфическую селективность при разделении гидроксилсодержащих соединений [15].

Таблица 1

Физико-химические свойства фенолов и их производных ($T_{кип}$, °С – температура кипения; $T_{пл}$, °С – температура плавления; μ_{20} – дипольный момент, n_d^{20} – показатель преломления, ПДК – предельно-допустимая концентрация)

Table 1

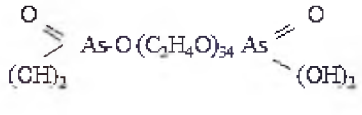
Physical and chemical properties of phenols and their derivatives ($T_{b.p}$, °C - boiling point; $T_{m.p}$, °C - melting point; μ_{20} - dipole moment, n_d^{20} - refractive index, MAC - maximum allowable concentration)

** Источник: составлено автором. Source: compiled by the author*

№пп	Фенолы	$T_{кип}$, °С	$T_{пл}$, °С	μ_{20}	n_d^{20}	ПДК, мг/л	Класс опасности
1	орто-Хлорфенол	175	7	1,31	1,5473	0,0001*	1
2	Фенол	182	41	1,46	1,5425	0,001	2
3	орто-Крезол	191	31	1,41	1,5453	0,003	2
4	пара-Крезол	202	36	1,57	1,5359	0,004	2
5	мета-Крезол	202	11	1,54	1,5438	0,004	2
6	мета-Хлорфенол	214	33	2,10	1,5568	0,001	4
7	пара-Хлорфенол	217	43	2,22	1.5579	0,001	4

* - ПДК в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения

В продолжении ранее проведенных исследований представляло определенный интерес оценить исследуемые сорбенты для разделения фенолов и их производных. С этой целью в качестве сорбента использовали Полиоксиэтилен бис арсенат структурной формулы



который был получен путем арсенирования полиэтиленгликоля с молекулярной массой 1500 и нанесен на инертный твердый носитель Хроматон –N в количестве 5% от массы. В таблице 2 приведены относительные удерживаемые объемы фенолов и их производных на различных сорбентах.

Таблица 2

Относительные удерживаемые объёмы фенолов на различных сорбентах

Table 2

Relative retention volumes of phenols on various sorbents

**Источник: составлено автором. Source: compiled by the author*

№пп	Фенолы	$T_{кип}$, °C	Относительный удерживаемый объём ($V_{отн}$) $T_{кол}$=180 °C		
			5% ПЭГ (As)	5% ПЭГ-1500	5% SE-30
1	орто-Хлорфенол	175	21,94	14,12	1,96
2	фенол	182	47,44	21,04	2,28
3	орто-Крезол	191	42,00	22,32	2,66
4	пара-Крезол	202	67,67	27,24	2,84
5	мета-Крезол	202	63,65	31,80	2,84
6	мета-Хлорфенол	214	181,68	98,78	4,98
7	пара-Хлорфенол	217	193,62	98,80	5,24

Как видно из таблицы, на неполярном сорбенте (5% SE-30) практически не разделяются пара- и мета-крезолы, так как относительные удерживаемые объёмы этих компонентов имеют одинаковые значения. На более полярном сорбенте не разделяются пара- и мета-хлорфенол, а селективность разделения пара- и мета-крезола небольшая. На арсенированном полиэтиленгликоле наблюдается достаточно четкое разделение всех компонентов производных фенола, что, очевидно, связано с разной способностью к образованию водородной связи в системе сорбат-сорбент.

Известно, что полярность сорбента может быть охарактеризована дипольным моментом сорбата, так как в молекулярных системах распределение отрицательных зарядов является функцией плотности вероятности распределения электронов. При этом определение дипольных моментов основано на нахождении ориентационного эффекта полярных молекул в случае приложения электрического поля.

На рис. 2 приведена зависимость времени удерживания фенолов на арсенированном сорбенте от их дипольных моментов. Как видно из рис., эта зависимость является линейной. Отклонение от указанной зависимости наблюдается для фенолов, имеющих функциональные заместители в орто-положении фенольного кольца. При этом для орто-хлорфенола наблюдается более существенное отклонение от указанной зависимости, чем орто-крезола. Это свидетельствует о том, что влияние, которое оказывают функциональные заместители на время удерживания фенолов, является переменной величиной, т.е. не является однородной константой. Оно, очевидно, может передаваться по различным механизмам и зависит от физико-химических свойств функциональных заместителей.

Во всех случаях орто-производные фенолов характеризуются более низкими значениями времени удерживания, чем соединения, имеющие функциональные заместители в пара- и мета-положении.

Аналогичная зависимость наблюдается для показателей преломления фенолов, которые так же, как и дипольные моменты могут характеризовать полярные свойства сорбционных материалов (Рис.3).

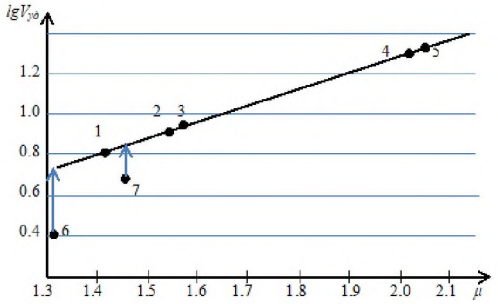


Рис. 2. Зависимость логарифма времени удерживания фенолов от их дипольных моментов для арсенированного сорбента. 1 – фенол; 2 – м-Крезол; 3 – п-Крезол; 4 - м-Хлорфенол; 5 –п – Хлорфенол; 6 - о-Хлорфенол; 7 – о –Крезол.

Fig. 2. Dependence of the logarithm of the retention time of phenols on their dipole moments for the arsenic sorbent. 1 - phenol; 2 - m-Cresol; 3 - p-Cresol; 4 - m-Chlorophenol; 5 -p -Chlorophenol; 6 - o-Chlorophenol; 7-o-Cresol.

* *Источник: составлено автором. Source: compiled by the author*

В общем случае эта зависимость выражается в определенных изменениях логарифма относительного удерживаемого объёма фенолов в соответствии с изменением их показателя преломления. При этом с ростом показателей преломления фенолов наблюдается повышение их логарифма относительного удерживаемого объема. Тангенс угла наклона соответствующей прямой значительно выше для показателей преломления по сравнению с дипольными моментами. Кроме того, также более высокой является величина отклонения от приведенной зависимости для заместителей в фенольном кольце, находящихся в орто-положении. Это отклонение для орто-Хлорфенола в случае показателей преломления составляет $\Delta lgV_{отн} = 0{,}28$, для дипольных моментов $\Delta lgV_{отн} = 0{,}30$, то есть вклады в орто-эффект являются практически равнозначными. Аналогичная картина наблюдается и для орто-Крезола.

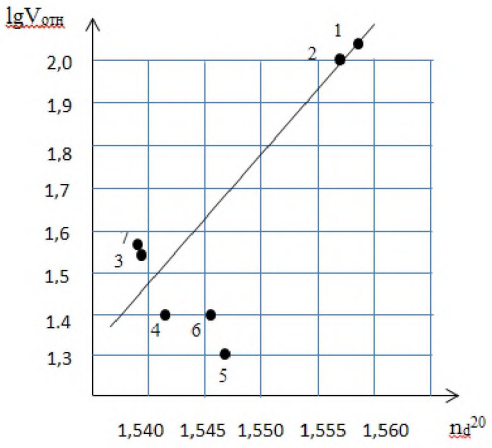


Рис.3. Зависимость логарифма относительного удерживаемого объёма ($lg\ V_{отн}$) фенолов от их показателя преломления (n_d^{20}). 1 – п-Хлорфенол; 2 – м-Хлорфенол; 3 – м-Крезол; 4 – Фенол; 5 – о-Хлорфенол; 6 –о-Крезол; 7 – п-Крезол.

Fig.3. Dependence of the logarithm of the relative retained volume (lg Vrel) of phenols on their refractive index (nd20). 1 – p-Chlorophenol; 2 - m-Chlorophenol; 3 - m-Cresol; 4 - Phenol; 5 – o-Chlorophenol; 6 - o-Cresol; 7 - p-Cresol.

* *Источник: составлено автором. Source: compiled by the author*

При этом во всех случаях наблюдается линейная зависимость логарифма относительного удерживаемого объёма от обратного значения температуры хроматографической колонки. Для арсенированных полиэтиленгликолей тангенс угла наклона соответствующей прямой существенно выше (Рис. 4, кривые 1,2), чем для неполярного сорбента SE-30. Слабая зависимость сорбента, полученного на основе кремнийорганической неподвижной фазы (SE-30) приводит к плохому разделению фенола и хлорфенола, так как в этом сорбенте отсутствуют полярные функциональные группы, способные к различным типам межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат – сорбент.

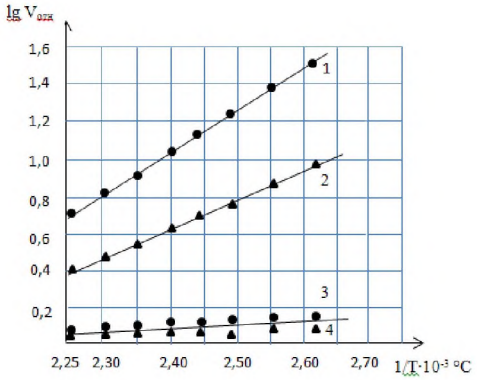


Рис.4. Зависимость логарифма относительного удерживаемого объема фенола и орто-Хлорфенола от обратного значения температур хроматографической колонки. Сорбент As (ПЭГ): 1. – Фенол, 2 – о-Хлорфенол. Сорбент SE-30: 3. – Фенол, 4 – о-Хлорфенол.

Fig.4. Dependence of the logarithm of the relative retention volume of phenol and ortho-Chlorophenol on the reciprocal of the temperatures of the chromatographic column. Sorbent As (PEG): 1. - Phenol, 2 - o-Chlorophenol. Sorbent SE-30: 3. - Phenol, 4 - o-Chlorophenol.

** Источник: составлено автором. Source: compiled by the author*

В качестве примера в таблице 3 приведены результаты анализа фенолов в иловых отложениях бассейна реки Волга. Извлечение фенолов из иловых отложений проводили с использованием водяного пара. Как видно из таблицы, практически по всем индивидуальным компонентам фенолов наблюдается существенное превышение норм ПДК.

Таблица 3

Определение фенолов в донных отложениях бассейна реки Волга методом газожидкостной хроматографии (n=5, P=0,95). R, % - степень извлечения фенолов; $\bar{c}$, мг/л - средняя концентрация фенола; Sr – относительное стандартное отклонение; ПрО – предел обнаружения фенолов; ПДК – предельно-допустимая концентрация.

Table 3

Determination of phenols in bottom sediments of the Volga River basin by gas-liquid chromatography (n=5, P=0.95). R, % - degree of extraction of phenols; , mg/l - average concentration of phenol; Sr is the relative standard deviation; PrO is the detection limit for phenols; MPC - maximum permissible concentration.

** Источник: составлено автором. Source: compiled by the author*

№пп	μ_{20}	$T_{кип}$, °C	Введено, $\bar{c}$, мг/л	Найдено $\bar{c} \pm \Delta\bar{c}$, мг	R, %	Sr	ПрО, мг	ПДК, мг/л
1	орто-Хлорфенол	175	0,10	0,090±0,004	90,25	0,037	0,0015	0,0001*
2	Фенол	182	0,10	0,090±0,005	89,72	0,049	0,0013	0,001
3	орто-Крезол	191	0,10	0,089±0,004	88,66	0,040	0,0014	0,003
4	пара-Крезол	202	0,10	0,086±0,004	85,81	0,038	0,0022	0,004
5	мета-Крезол	202	0,10	0,081±0,003	80,64	0,029	0,0056	0,004
6	мета-Хлорфенол	214	0,10	0,080±0,004	79,85	0,036	0,0033	0,001
7	пара-Хлорфенол	217	0,10	0,086±0,005	86,42	0,045	0,0022	0,001

* - ПДК в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения

Заключение

Проведено экспериментальное исследование содержания фенолов в водной среде с использованием газо-жидкостного хроматографа Кристаллюкс-4000М. Определены характеристики удерживания фенолов на различных по физико-химической природе сорбционных материалах. Показано, что наиболее полное разделение индивидуальных компонентов производных фенола осуществляется на сорбенте, пьриготовленном на основе полиоксиэтилен бис арсената, что объясняется наличием в структуре его молекулы неподелённых электронных пар атомов кислорода, способных вступать в межмолекулярные взаимодействия с гидроксильной группой фенолов. Установлена линейная зависимость логарифма относительного удерживаемого объёма фенолов от их дипольных моментов и показателя преломления. Отклонение от указанной зависимости наблюдается для фенолов,

имеющие функциональные заместители в орто-положении бензольного кольца. Это объясняется электронным эффектом, приводящим к стерическим затруднениям при межмолекулярном взаимодействии в системе сорбент – сорбат. На основе проведенных теоретических исследований удалось полностью разделить индивидуальные компоненты фенолов, особенно имеющие близкие температуры кипения, что было апробировано на практике при контроле содержания фенолов в иловых отложениях бассейна реки Волга. Указанную методику газо-хроматографического анализа возможно использовать в системе экологического мониторинга водных экосистем.

Литература

1. Нгуен Зуи Хынг, Новиков В.Ф. Влияние природы органических растворителей на процесс разделения антиокислительной присадки в трансформаторном масле газо-хроматографическими методами // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2020. Т.22. №6. С.211-220.

2. Ву Нгок Зан, Новиков В.Ф. Хроматографические методы исследования органических экстрагентов трансформаторного масла // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2020. Т.22. №6. С.202-210.

3. Kabir A., Mocana A., Santoleri M., Simone M.D. et al. Analyses of Monophenols. In book: Recent advances in Natural Product Analysis. Edition 1, Chapter 2. Elsiever, 2020, pp.19-27. DOI:10.1016/b978-0-12-816455-6.00002-0

4. Higashi Y. Simple HPLC-UV Analysis of Phenol and its related compounds in Tap Water after Pre-Column Derivatization with 4-nitrobenzoyl Chloride // G. of Analyt. Sci., Methods and Instrumentation. 2017. V.7. N.1. pp.2164-2753.

5. 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.

6. Adam O.E.A., Al-Dujaili A.H. The removal of Phenol and its Derivatives from Aqueous solutions by Absorption on Petroleum Asphaltene // Journal of Chemistry. 2013. V. 2013. 8 P. https://doi.org/10.1155/2013/694029

7. Асеев Д.Г., Сизых М.Р., Батоева А.Н. Окислительная деструкция фенолов в комбинированных соно-фентон подобных системах при воздействии высокочастотного ультразвука // Журнал физической химии. 2017. Т.91. №12. С.2044-2049.

8. Ng N.T., Kamaruddin A.F., Wan Ibrahim W.A., Sanagi M.M., Abdul Keyon A.S. 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. V.41. pp.195-208. DOI:10.1002/jssc.201700689

9. Cha D., Qiang N. Chromatography: Determing o-nitrophenol in wasterwater // Filtration @ Separation. 2012. V. 49(2). pp. 38-41. DOI: 10.1016/S0015-1882(12)70113-1

10. 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. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.2.004

11. Танеева А.В., Дмитриева А.В., Новиков В.Ф., Ильин В.К. Газохроматографическое определение фенолов в поверхностных водах с использованием полиоксиэтилен бис арсената // Аналитика и контроль. 2020. Т.24. № 4. С. 305-314. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.4.001

12. Peiper Q., Jincheng W., Jing J., Fan S., Jiping. C. 2,4-Dimethylphenol imprinted polymers as a soilid-phase extraction sorbent for class-selective extraction of phenolic compounds from environmental water // Talanta. 2010. V.81. N5. Pp.1630-1635. doi: 10.1016/j.talanta.2010.03.015

13. Медведев Е.И., Родинков О.В. Оптимизация условий сорбционного концентрирования фенола из водных растворов на активном угле// Вестник СПбГУ. 2016. Сер.4. Т.3 (61). Вып.2. С.224-230

14. Щербакова К.Д., Яшин Я.И. Углеродные адсорбенты в хроматографии // 100 лет хроматографии. 2003. С.670-697

15. Magalhaes J.P., Vieira J.S., Goncalves L.M. et al. Isolation of phenolic compounds from hop extracts using polyvinylpolypyrrolidone: characterization by high-performance liquid chromatography-diode array detection – electrospray tandem mace spectrometry // G. Chromatography. 2010. V.1217. N.9. pp.3258-3268. DOI:10.1016/j.chroma.2009.10.068

16. Танеева А.В., Дмитриева А.В., Новиков В.Ф., Ильин В.К. Газохроматографическое определение фенолов в поверхностных водах с использованием полиоксиэтилен бис арсената // Аналитика и контроль. 2020. Т.24. №4. С.305-314.

17. Груздев И.В., Кондратёнок Б.М., Лю-Лян Мин Е.И. Определение монозамещенных нитрофенолов в воде методом газовой хроматографии // Аналитика и контроль. 2020. Т.24. №2. С. 142-151.

18. Доронин С.Ю., Жестовская Е.С., Цыгулева З.И. Мицелярно-экстракционное концентрирование и цветометрическое определение некоторых фенолов // Журнал аналитической химии. 2020. Т.75. №6. С. 502-509.

19. Шилко Е.А., Темердашев З.А., Милевская В.В., Киселева Н.В. Сорбционные характеристики сорбентов для твердофазной экстракции фенольных соединений из экстрактов лекарственных растений // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. N19(2). С.157-167. DOI: 10.1738 sorpehzon 2019.19/733

20. Sherer C., Figueiredo Neto A.M. Ferrofluids: Properties and Applications // Brazilian Journal of Physics.2005. V.35. N.3A. P.718-727.

20. Макаров В.М., Калаева С.З., Шипилин А.М. и др. Переработка железосодержащих отходов с получением наночастиц для изготовления магнитной жидкости // Нанотехника. 2004. Т.4. №12. С.66-69

Авторы публикации

Танеева Алина Вячеславовна – канд. хим. наук, доцент кафедры «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений», Казанский государственный энергетический университет.

Дмитриева Александра Витальевна – апирант кафедры «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений», Казанский государственный энергетический университет.

Новиков Вячеслав Федорович – д-р хим. наук, профессор кафедры «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений», Казанский государственный энергетический университет.

References

1. Nguen Zui Khyng, Novikov V.F. Influence of the nature of organic solvents on the process of separation of an antioxidant additive in transformer oil by gas chromatographic methods. *Power engineering: research, equipment, technology.* 2020; 22 (6): 211-220.

2. Vu Ngok Zan, Novikov V.F. Chromatographic methods of investigation of organic extractants of transformer oil. *Power engineering: research, equipment, technology.* 2020; 22 (6): 211-220. *Power engineering: research, equipment, technology.* 2020; 22 (6): 202-210.

3. Kabir A., Mocana A., Santoleri M., Simone M.D. et al. *Analyses of Monophenols*. In book: *Recent advances in Natural Product Analysis.* Edition 1, Chapter 2. Elsiever, 2020, p.19-27. DOI:10.1016/b978-0-12-816455-6.00002-0

4. Higashi Y. Simple HPLC-UV Analysis of Phenol and its related compounds in Tap Water after Pre-Column Derivatization with 4-nitrobenzoyl Chloride. *G. of Analyt. Sci., Methods and Instrumentation.* 2017; 7(1): 2164-2753.

5. 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; 54: 11-23.

6. Adam O.E.A., Al-Dujaili A.H. The removal of Phenol and its Derivatives from Aqueous solutions by Absorption on Petroleum Asphaltene. *Journal of Chemistry.* 2013; 2013: 8 P. https://doi.org/10.1155/2013/694029

7. Aseev D.G., Sizykh M.R., Batoeva A.N. Oxidative degradation of phenols in combined sono-fenton-like systems under the influence of high frequency ultrasound. *Journal of physical chemistry.* 2017; 91(12): 2044-2049.

8. Ng N.T., Kamaruddin A.F., Wan Ibrahim W.A., Sanagi M.M., Abdul Keyon A.S. 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; 41: 195-208. DOI:10.1002/jssc.201700689

9. Cha D., Qiang N. Chromatography: Determing o-nitrophenol in wasterwater. *Filtration @ Separation.* 2012; 49(2): 38-41. DOI: 10.1016/S0015-1882(12)70113-1

10. Gruzdev I.V., Kondratenok B.M., Zueva O.M., Lyu Lyan Min E.I. Features of sample preparation for the determination of phenol in high-color natural water by gas chromatography. *Analytica and control.* 2019; 23(2):.229-236. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.2.004

11. Taneeva A.V., Dmitrieva A.V., Novikov V.F., Ilyin V.K. Gas chromatographic determination of phenols in surface waters using polyoxyethylene bis arsenate // Analytica and control. 2020. 24(4):. 305-314. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.4.001

12. Peiper Q., Jincheng W., Jing J., Fan S., Jiping. C. 2,4-Dimethylphenol imprinted polymers as a soilid-phase extraction sorbent for class-selective extraction of phenolic compounds from environmental water. *Talanta*. 2010; .81(5): 1630-1635. DOI:10.1016/j.talanta.2010.03.015

13. Medvedev E.I., Rodinkov O.V. Optimization of conditions for sorption concentration of phenol from aqueous solutions on activated carbon. *Bulletin of St. Peterburg state university.* 2016; .3 (61). 224-230

14. Shcherbakova K.D., Yashin Ya.I. Carbon adsorbents in chromatography. *100 years of chromatography*. 2003; 670-697

15. Magalhaes J.P., Vieira J.S., Goncalves L.M. et al. Isolation of phenolic compounds from hop extracts using polyvinylpolypyrrolidone: characterization by high-performance liquid chromatography-diode array detection – electrospray tandem mace spectrometry. *G. Chromatography.* 2010; 1217(9): .3258-3268. DOI:10.1016/j.chroma.2009.10.068

16. Taneeva A.V., Dmitrieva A.V., Novikov V.F., Il'n V.K. Танеева Gas chromatographic determination of phenols in surface waters using polyoxyethylene bis arsenate. *Analytics and control.* 2020; 24(4). 305-314.

17. Gruzdev I.V., Kondratenok B.M., Lyu Lyan Min E.I. Determination of monosubstituted nitrophenols in water by gas chromatography. *Analytics and control.* 2020; 24(2). 142-151.

18. Doronin S.U., Zhestovskaya E.S., Tsyguleva Z.I. Micellar extraction concentration and colorometric determination of some phenols. *Journal of analytical chemistry.* 2020; 75(6): 502-509.

19. Shilko E.A., Temerdashev Z.A., Milevskaya V.V., Kiseleva N.V. Sorption characteristics of sorbents for soild-phase extraction of phenolic compounds from extracts of medicinal plants. *Sorption and chromatographic processes.* 2019; 19(2). 157-167. DOI: 10.1738 sorpehzon 2019.19/733

20. Sherer C., Figueiredo Neto A.M. Ferrofluids: Properties and Applications. *Brazilian Journal of Physics.*2005. 35(.3A). 718-727.

20. Makarov V.M., Kalaeva S.Z., Shipilin .M. et al. Processing of iron-containing waste to produce nanoparticles for the manufacture of magnetic fluid. *Nanotechnology*. 2004. 4 (12). 66-69.

Authors of the publications

Alina V. Taneeva – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia.

Alexandra V. Dmitrieva – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia.

Vyacheslav F. Novikov – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia.

Шифр научной специальности:

2.2.8. Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды.

Получено ***02.02.2223г.***

Отредактировано ***16.02.2023г.***

Принято ***17.02.2023г.***