

УДК 621.3.048

DOI: 10.17277/voprosy.2023.02.pp.007-018

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

**А. В. Танеева, А. В. Дмитриева,
Ю. В. Снигирева, В. Ф. Новиков**

ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», Казань, Россия

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

Аннотация: Рассмотрены некоторые особенности газохроматографического метода контроля содержания фенолов в водной среде с использованием различных сорбционных материалов. На основе детального литературного обзора показано, 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. Установлено, что наиболее оптимальным сорбентом, на котором разделяются практически все фенолы и их производные, является полиоксипропилен бис арсенат, молекула которого содержит две арсенильные группы, способные вступать в межмолекулярные взаимодействия с анализируемыми сорбатами. Выявлены зависимости, связывающие логарифм относительно удерживаемого объема фенолов от их дипольных моментов и показателя преломления, которые имеют линейный вид для неполярного сорбента силансанового каучука SE-30. Проанализирована водная среда реки Волга на содержание фенолов, которые превышают нормы ПДК практически по всем ингредиентам. Рассмотрены особенности газохроматографического метода контроля содержания фенолов в водной среде, заключающиеся в сравнении сорбционных ха-

Танеева Алина Вячеславовна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений», e-mail: alinataneeva@mail.ru; Дмитриева Александра Витальевна – аспирант кафедры «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений»; Снигирева Юлия Вячеславовна – аспирант кафедры «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений»; Новиков Вячеслав Федорович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений», ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», Казань, Россия.

рактистик стандартных сорбентов с полиоксиэтилен бис арсенатом, способным к образованию межмолекулярной связи за счет наличия в структуре его молекулы арсенильных групп с неполярной электронной парой атома кислорода. Установлено, что как на неполярных, так и на полярных сорбентах наблюдается линейная зависимость логарифма относительного удерживаемого объема фенолов от их дипольных моментов и показателей преломления.

Введение

Хроматографические методы контроля органических примесей в различных матрицах широко применяются в энергетической отрасли промышленности, особенно в диагностике маслonaполненного 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 и требуют постоянного аналитического контроля [3 – 5].

К фенолам относятся вещества, в структуре молекул которых гидроксильная группа связана с бензольным кольцом. Они могут содержать также и другие функциональные заместители. Фенолы попадают в окружающую природную среду от антропогенных источников, а также в результате протекания биохимических процессов, которые реализуются при разложении природных растительных материалов и последующей их деструкцией [6]. При этом, попадая в организм человека, фенолы блокируют сульфогидридные 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 твердых бытовых отходов протекают процессы их биodeградации [7]. Поэтому необходимо проводить аналитический контроль за содержанием в природной среде токсичных фенолов, проблема которого заключается в определении их низких концентраций. 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].

Для концентрирования фенолов из водных растворов использовали также процедуру твердофазной экстракции. В этом случае применяли молекулярный полимер, полученный методом трафаретной печати. Изучены

изменения, влияющие на эффективность твердофазной экстракции. После промывания сорбента дихлорметаном связанные компоненты фенола десорбировали ацетонитрилом с аммиаком [11].

Из экстракта хмеля фенол выделяли с использованием поливинилпирролидона, который в дальнейшем анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием и тандемной масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением [12]. Обнаружено, что эффективность выделения фенольных соединений зависит от их структуры, а степень извлечения из образцов хмеля составила более 70 %. Более продвинутая система пробоподготовки основана на твердофазной микроэкстракции фенолов с помощью мембранной технологии [13]. В этом случае полярные сорбенты изолировали от пробы с использованием гидрофобной мембраны для твердофазной микроэкстракции, которую изготовили на основе полиэтиленгликоля и полидиметилсилоксана. Такая система оказалась более эффективной по сравнению с использованием мембран на основе полиакриловых волокон. Для экстракции фенолов из водных систем применили новые сорбционные материалы, которые получили на основе угольных нанотрубок и полимерных композиций с молекулярным импрингом [14]. Анализ полученных экстрактов наиболее часто проводили хроматографическим методом. При этом начинает развиваться такое направление в контроле фенолов и их производных, как мицеллярно-экстракционное концентрирование и их цветометрическое определение с использованием смартфонов [15].

Цель работы – определение содержания фенолов в водной среде газохроматографическим методом с использованием различных сорбционных материалов.

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 изопропанол, смешивали с инертным твердым носителем и нагревали до улетучивания растворителя. Подготовленный таким образом сорбент загружали в хроматографическую колонку и проводили ее кондиционирование в течение 5–6 часов при температуре 100...120 °С. В качестве объектов экспериментального исследования использовали модельные смеси фенолов в водной среде, а также поверхностные воды реки Волга.

Извлечение фенолов из воды проводили с использованием процедуры бромирования. С этой целью 250 мл сточной воды подкисляли концентрированной серной кислотой. Затем 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 *n*-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 время удерживания разделяемых компонентов.

Условия газохроматографического анализа: насадочная колонка длиной 3,5 м; внутренний диаметр колонки – 3 мм; детектор – пламенно-ионизационный; расход газа-носителя азота – от 20 до 50 мл/мин; температура колонки 40...180 °С; температуры инжектора и детектора соответственно – 200 и 220 °С. Расход водорода для питания пламенно-ионизационного детектора – 25...30 мл/мин, воздуха – 300...400 мл/мин.

Хроматографическую колонку заполнили различными по физико-химической природе сорбентами. Определяли время удерживания индивидуальных компонентов анализируемых фенолов. На их основе рассчитывали относительные удерживаемые объемы [13]

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

где $V_{\text{отн}}$ – относительный удерживаемый объем фенолов; t_x , t_0 , $t_{\text{ст}}$ – время удерживания соответственно фенола, несорбирующегося в колонке компонента (метана) и вещества стандарта (*n*-гексана).

Определяли логарифмические значения индексов удерживания Ковача

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

где t_x , t_n , t_{n+1} – приведенное время удерживания соответственно анализируемого фенола, *n*-алкана с числом атомов углерода в молекуле *n* и *n* + 1.

На основе логарифмических индексов удерживания Ковача рассчитаны факторы полярности Роршнайдера

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

где J , Jn – логарифмические индексы удерживания стандартных сорбатов соответственно на исследуемом и неполярном (сквалан на инертном твердом носителе) сорбентах; a , b , c , d , e и x , y , z , u , s – факторы полярности соответственно стандартного сорбата и исследуемого сорбента.

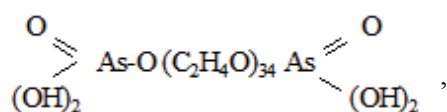
В качестве стандартных сорбатов применяли органические вещества, проявляющие электронодонорные или электроноакцепторные свойства, а также характеризующие ориентацию молекул при растворении анализируемых веществ в тонкой пленке неподвижной фазы, нанесенной на поверхность инертного твердого носителя. К ним относятся: бензол (x) – донор π -электронов; этанол (y) – характеризует способность к образованию межмолекулярной водородной связи; метилэтилкетон (z) – характеризует диполь-дипольное взаимодействие; нитрометан (u) – выступает в роли акцептора электронов; пиридин (s) – донор p -электронов.

Результаты и обсуждение

Физико-химические свойства фенолов и их производных представлены в табл. 1. Очевидно, что фенолы по структуре своих молекул имеют пара-, мета-, орто-изомеры. Пара- и мета-крезолы характеризуются близкими значениями температур кипения, что в условиях газожидкостной 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 использованы сорбенты, полученные на основе арсенированных производных, которые проявляют специфическую селективность при разделении гидроксилсодержащих соединений [13].

В качестве сорбента использовали полиоксиэтилен бис арсенат структурной формулы



который получен путем арсенирования полиэтиленгликоля с молекулярной массой 1500 и нанесен на инертный твердый носитель Хроматон-N в количестве 5 % от массы. Хроматографические факторы полярности Роршнайдера при температуре 100 °С для арсенированного сорбента имеют следующие значения: бензол (x) = 2,08; этанол (y) = 10,76; метилэтилкетон (z) = 4,12; нитрометан (u) = 7,92; пиридин (s) = 5,91. Для силикоанового каучука хроматографические факторы полярности имеют меньшие значения, так как сорбент является неполярным: бензол (x) = 0,16; этанол (y) = 0,20; метилэтилкетон (z) = 0,50; нитрометан (u) = 0,85; пиридин (s) = 0,48.

Таблица 1

Физико-химические свойства фенолов и их производных

Фенолы	$T_{\text{кип}}$, °С	$T_{\text{пл}}$, °С	μ_{20}	n_d^{20}	ПДК, мг/л	Класс опасности
<i>орто</i> -Хлорфенол	174,9	7	1,31	1,5473	0,001	1
Фенол	182,0	41	1,46	1,5425		
<i>орто</i> -Крезол	190,9	31	1,41	1,5453	0,003	2
<i>пара</i> -Крезол	202,5	36	1,57	1,5359		
<i>мета</i> -Крезол	202,8	11	1,54	1,5438		
<i>мета</i> -Хлорфенол	214,0	33	2,10	1,5568	0,001	4
<i>пара</i> -Хлорфенол	217,0	43	2,22	1,5579		

Примечание: $T_{\text{кип}}$, $T_{\text{пл}}$ – температуры соответственно кипения и плавления, °С; μ_{20} – дипольный момент; n_d^{20} – показатель преломления; ПДК – предельно-допустимая концентрация.

В таблице 2 приведены относительные удерживаемые объемы фенолов и их производных на различных сорбентах. Как видно из таблицы, на неполярном сорбенте (5 % SE-30) практически не разделяются пара- и мета-крезолы, так как относительные удерживаемые объемы этих компонентов имеют одинаковые значения. На более полярном сорбенте, к которому относится полиэтиленгликоль, не разделяются пара- и мета-Хлорфенол, а селективность разделения пара- и мета-Крезол небольшая. На полиоксиэтилен бис арсенате 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.

Для сорбента, полученного на основе полиоксиэтилен бис арсената, также наблюдается линейная зависимость логарифма относительного удерживаемого объема производных фенола от их дипольных моментов (рис. 1). При этом отклонение от указанной зависимости наблюдается для орто-Хлорфенола и орто-Крезол, что, очевидно, связано с тем, что помимо дисперсного взаимодействия на полиоксиэтилен бис арсенате их разделение происходит в основном в результате образования межмолекулярной водородной связи в системе «сорбат–сорбент». Наличие в молекуле сорбента атома кислорода арсенильной группы с неподеленной электронной парой, которая является активным сорбционным центром молекулы, позволяет использовать различия в структуре π -электронной связи ароматического кольца для разделения. Это связано в первую очередь с различиями в индукционных эффектах метильного заместителя в моле-

Таблица 2

Относительные удерживаемые объемы фенолов на различных сорбентах

Фенолы	Относительный удерживаемый объем $V_{отн}$ при температуре колонки $T_{кол} = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$		
	5 % ПЭГ (As)	5 % ПЭГ-1500	5 % SE-30
<i>орто</i> -Хлорфенол	21,94	14,12	1,96
Фенол	47,44	21,04	2,28
<i>орто</i> -Крезол	42,00	22,32	2,66
<i>пара</i> -Крезол	67,67	27,24	2,84
<i>мета</i> -Крезол	63,65	31,80	2,84
<i>мета</i> -Хлорфенол	181,68	98,78	4,98
<i>пара</i> -Хлорфенол	193,62	98,80	5,24

куле фенолов, которые зависят от их положения. Данный эффект позволил разделить производные фенолов с близкими температурами кипения с достаточно хорошей селективностью. Такая же зависимость является характерной и в случае показателя преломления (рис. 2), когда интенсивность различий во времени удерживания производных фенолов является более существенной, чем для дипольных моментов (см. рис. 1). Так, например, в случае дипольных моментов $\Delta \lg V_{\text{отн}}$ для *орто*-Хлорфенола равен 0,3 ед., *орто*-Крезола – 0,1 ед. Для показателя преломления эти значения следующие: для *орто*-Хлорфенола – 0,57 ед., *орто*-Крезола – 0,28 ед.

На рисунке 3, а приведена хроматограмма разделения производных фенолов, полученная на неполярном сор-

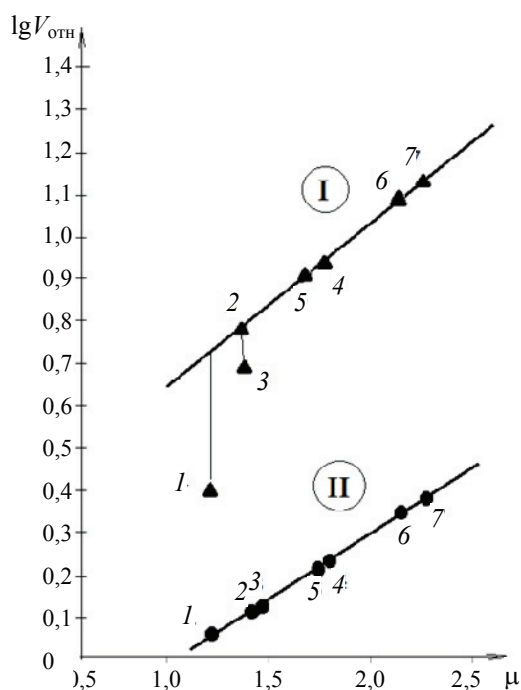


Рис. 1. Зависимость логарифма относительного удерживаемого объема фенолов от их дипольных моментов для сорбентов:

I – полиоксиэтилен бис арсенат; II – силоксановый каучук SE-30; 1 – *орто*-Хлорфенол; 2 – фенол; 3 – *орто*-Крезол; 4 – *пара*-Крезол; 5 – *мета*-Крезол; 6 – *мета*-Хлорфенол; 7 – *пара*-Хлорфенол

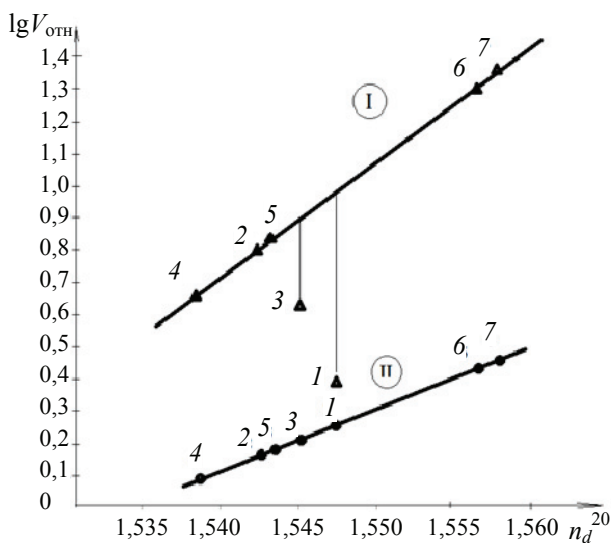


Рис. 2. Зависимость логарифма относительного удерживаемого объема фенолов от показателя преломления фенолов для сорбентов:

I – полиоксиэтилен бис арсенат; II – силоксановый каучук SE-30; 1 – *орто*-Хлорфенол; 2 – фенол; 3 – *орто*-Крезол; 4 – *пара*-Крезол; 5 – *мета*-Крезол; 6 – *мета*-Хлорфенол; 7 – *пара*-Хлорфенол

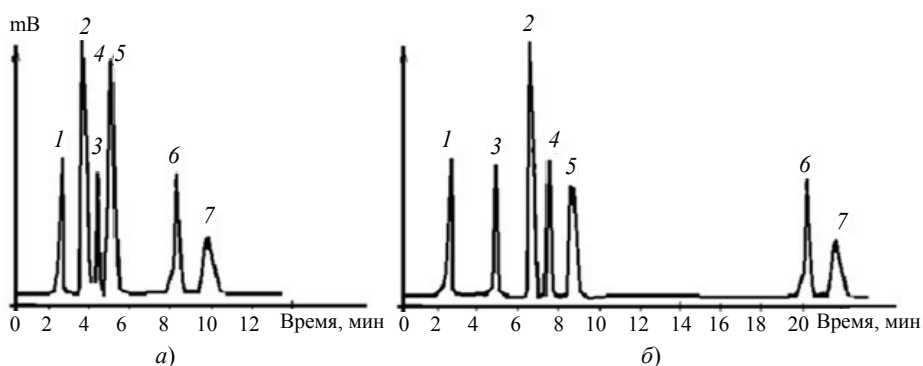


Рис. 3. Хроматограмма разделения фенолов:

а – сорбент 5 % силиконовый каучук SE-30 на Хроматоне-N;

б – сорбент 5% полиоксиэтилен бис арсенат на Хроматоне-N.

Температура анализа 180 °С, скорость газа-носителя азота 34 мл/мин;

порядок элюирования компонентов: 1 – *орто*-Хлорфенол; 2 – *орто*-Крезол; 3 – фенол;

4 – *пара*-Крезол; 5 – *мета*-Крезол; 6 – *пара*-Хлорфенол; 7 – *мета*-Хлорфенол

бенте, силиконовым каучуком SE-30 и полиоксиэтилен бис арсената (рис. 3, *б*), способном к проявлению специфических сил межмолекулярного взаимодействия. Как видно из рисунка, на неполярном сорбенте SE-30 анализируемые компоненты производных фенолов элюируются из хроматографической колонки в порядке возрастания их температур кипения, при этом *пара*- и *мета*-Крезол имеют практически одинаковую температуру кипения, следовательно, на данном сорбенте не разделяются и выходят в форме одного пика (см. рис. 3, *а*, пики 4, 5).

На полиоксиэтилен бис арсенате происходит полное разделение производных фенолов с достаточной хорошей селективностью. При этом по сравнению с неполярным сорбентом SE-30 на полиоксиэтилен бис арсенате изменяется порядок выхода компонентов. Так, *орто*-Крезол имеет температуру кипения 190,9 °С, а фенол 182,0 °С. Несмотря на это, *орто*-Крезол элюируется из хроматографической колонки раньше фенола, то есть в данном случае проявляется ортоэффект заместителя. В то же время следует отметить, что время удерживания компонентов производных фенола на сорбенте, приготовленном из полиоксиэтилен бис арсената, примерно в два раза больше, чем на SE-30, что связывается с образованием межмолекулярной водородной связи производных фенола с молекулой сорбента.

В таблице 3 приведены результаты газохроматографического определения фенолов в поверхностных водах реки Волги. Отбор проб воды проводили на дебаркадере, расположенном на правом берегу реки Волги у поселка Шеланга Верхнеуслонского района республики Татарстан.

Как видно из таблицы, концентрации фенолов в поверхностных водах реки Волги находится на уровне норм ПДК, а в некоторых случаях превышают эти нормы.

**Результаты газохроматографического определения фенолов
в водной среде реки Волги**

Фенолы	ПДК, мг/л	C, мг/л
<i>орто</i> -Хлорфенол	0,001	0,0024
Фенол		0,0012
<i>орто</i> -Крезол	0,003	0,0119
<i>пара</i> -Крезол	0,004	0,0035
<i>мета</i> -Крезол		0,0026
<i>мета</i> -Хлорфенол	0,001	0,0022
<i>пара</i> -Хлорфенол		0,0026

Заключение

Рассмотрены особенности газохроматографических методов контроля содержания фенолов в водной среде. Установлена линейная зависимость логарифма времени удерживания фенолов от их дипольных моментов, что обуславливает научную значимость работы. 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 газохроматографического разделения фенолов в сточных и поверхностных водах, а также в иловых отложениях при разработке и совершенствовании системы экологического мониторинга поверхностных вод рек и водоемов.

Список литературы

1. Нгуен, Зуи Хынг. Влияние природы органических растворителей на процесс разделения антиокислительной присадки в трансформаторном масле газохроматографическими методами / Нгуен Зуи Хынг, В. Ф. Новиков // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2020. – Т. 22, № 6. – С. 211 – 220.
2. Ву, Нгок Зан. Хроматографические методы исследования органических экстрагентов трансформаторного масла / Ву Нгок Зан, В. Ф. Новиков // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2020. – Т. 22, № 6. – С. 202 – 210.
3. Analyses of Monophenols. In book: Recent advances in Natural Product Analysis / A. Kabir, A. Mocan, M. Santoleri, M. De Simone [et al.] // Edition 1, Chapter 2. Elsevier. – 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 / Y. Higashi // Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation. – 2017. – Vol. 7, No. 1. – P. 18 – 28.
5. New Coatings for Stir-Bar Sorptive Extractions of Polar Emerging Organic Contaminants / N. Gilart, R. M. Marse, F. Borrull, N. Fontanals // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2014. – Vol. 54. – P. 11 – 23. doi: 10.1016/j.trac.2013.10.010

6. Adam, O. E. A. The Removal of Phenol and Its Derivatives from Aqueous Solutions by Absorption on Petroleum Asphaltene / O. E. A. Adam, A. H. Al-Dujaili // *Journal of Chemistry*. – 2013. – Vol. 2013. – 8 P. doi: 10.1155/2013/694029
7. Асеев, Д. Г. Окислительная деструкция фенолов в комбинированных соно-фентон-подобных системах при воздействии высокочастотного ультразвука / Д. Г. Асеев, М. Р. Сизых, А. Н. Батоева // *Журнал физической химии*. – 2017. – Т. 91, № 12. – С. 2044 – 2049. doi: 10.7868/S0044453717110024
8. Advances in Organic-Inorganic Hybrid Sorbents for the Extraction of Organic and Inorganic Pollutants in Different Types of Food and Environmental Samples / N. T. Ng, A. F. Kamaruddin, W. A. Wan Ibrahim [et al.] // *Journal of Separation Science*. – 2018. – Vol. 41, No. 1. – P. 195 – 208. doi: 10.1002/jssc.201700689
9. Cha, D. Chromatography: Determing *o*-Nitrophenol in Wasterwater / D. Cha, N. Qiang // *Filtration & Separation*. – 2012. – Vol. 49, No. 2. – P. 38 – 41. doi: 10.1016/S0015-1882(12)70113-1
10. Груздев, И. В. Особенности пробоподготовки при определении фенола в высокоцветных природных водах методом газовой хроматографии / И. В. Груздев, Б. М. Кондратенко, О. М. Зуева, Е. И. Лю-Лян-Мин // *Аналитика и контроль*. – 2019. – Т. 23, № 2. – С. 229 – 236. doi: 10.15826/analitika.2019.23.2.004
11. 2,4-Dimethylphenol Imprinted Polymers as a Soild-Phase Extraction Sorbent for Class-Selective Extraction of Phenolic Compounds from Environmental Water / P. Qi, J. Wang, J. Jin, F. Su, J. Chen // *Talanta*. – 2010. – Vol. 81, No. 4-5. – P. 1630 – 1635. doi: 10.1016/j.talanta.2010.03.015
12. Isolation of Phenolic Compounds from Hop Extracts Using Polyvinylpolypyrrolidone: Characterization by High-Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detection – Electrospray Tandem Mace Spectrometry / P. J. Magalhaes, J. S. Vieira, L. M. Goncalves [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2010. – Vol. 1217, No. 19. – P. 3258 – 3268. doi: 10.1016/j.chroma.2009.10.068
13. Танеева, А. В. Газохроматографическое определение фенолов в поверхностных водах с использованием полиоксипропилен бис арсената / А. В. Танеева, А. В. Дмитриева, В. Ф. Новиков, В. К. Ильин // *Аналитика и контроль*. – 2020. – Т. 24, № 4. – С. 305 – 314.
14. Груздев, И. В. Определение монозамещенных нитрофенолов в воде методом газовой хроматографии / И. В. Груздев, Б. М. Кондратенко, Е. И. Лю-Лян Мин // *Аналитика и контроль*. – 2020. – Т. 24, № 2. – С. 142 – 151.
15. Доронин, С. Ю. Мицеллярно-экстракционное концентрирование и цветометрическое определение некоторых фенолов / С. Ю. Доронин, Е. С. Жестовская, З. И. Цыгулева // *Журнал аналитической химии*. – 2020. – Т. 75, № 6. – С. 502 – 509.

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], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Problemy energetiki* [Power engineering: research, equipment, technology], 2020, vol. 22, no. 6, pp. 211-220. (In Russ., abstract in Eng.)
2. Vu Ngok Zan, Novikov V.F. [Chromatographic methods of investigation of organic extractants of transformer oil], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Problemy energetiki* [Power engineering: research, equipment, technology], 2020, vol. 22, no. 6, pp. 202-210. (In Russ., abstract in Eng.)
3. Kabir A., Mocan A., Santoleri M., De Simone M. [et al.]. Analyses of Monophenols. In book: *Recent advances in Natural Product Analysis*, 2020, Edition 1, Chapter 2, Elsevier, 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. *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation*, 2017, vol. 7, no. 1, pp. 18-28.

5. Gilart N., Marse R.M., Borrull F., Fontanals N. New Coatings for Stir-Bar Sorptive Extractions of Polar Emerging Organic Contaminants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2014, vol. 54, pp.11-23. doi: 10.1016/j.trac.2013.10.010

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, vol. 2013, 8 P. doi: 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, vol. 91, no. 12, pp. 2044-2049. doi: 10.7868/S0044453717110024 (In Russ., abstract in Eng.)

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, vol. 41, no. 1, pp. 195-208. doi: 10.1002/jssc.201700689

9. Cha D., Qiang N. Chromatography: Determining *o*-nitrophenol in Wasterwater, *Filtration & Separation*, 2012, vol 49, no. 2, pp. 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]. *Analitica i control* [Analytics and control], 2019, vol. 23, no. 2, pp. 229-236. doi: 10.15826/analitika.2019.23.2.004 (In Russ., abstract in Eng.)

11. Qi P., Wang J., Jin J., Su F., Chen J. 2,4-Dimethylphenol imprinted polymers as a solid-phase extraction sorbent for class-selective extraction of phenolic compounds from environmental water. *Talanta*, 2010, vol. 81, no. 5, pp. 1630-1635. doi: 10.1016/j.talanta.2010.03.015

12. Magalhaes J.P., Vieira J.S., Goncalves L.M. [et al.] Isolation of Phenolic Compounds from Hop Extracts Using Polyvinylpyrrolidone: Characterization by High-Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detection – Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A.*, 2010, vol. 1217, no. 19, pp. 3258-3268. doi: 10.1016/j.chroma.2009.10.068

13. Taneeva A.V., Dmitrieva A.V., Novikov V.F., Il'n V.K. Gas chromatographic determination of phenols in surface waters using polyoxyethylene bis arsenate, *Analitica i control* [Analytics and control], 2020, vol. 24, no. 4, pp. 305-314. (In Russ., abstract in Eng.)

14. Gruzdev I.V., Kondratenok B.M., Lyu Lyan Min E.I. Determination of monosubstituted nitrophenols in water by gas chromatography. *Analitica i control* [Analytics and control], 2020, vol. 24, no. 2, pp. 142-151. (In Russ., abstract in Eng.)

15. Doronin S.Yu., Zhestovskaya E.S., Tsyguleva Z.I. Micellar extraction concentration and colorimetric determination of some phenols. *Zhurnal analiticheskoy khimii* [Journal of analytical chemistry], 2020, vol. 75, no. 6, pp. 502-509. (In Russ., abstract in Eng.)

Features of the Gas Chromatographic Method for Monitoring the Content of Phenols in an Aqueous Medium

A. V. Taneeva, A. V. Dmitrieva, Yu. V. Snigireva, V. F. Novikov

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

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

Abstract: The study aims to determine the content of phenols in an aqueous medium by gas chromatographic method using various sorption materials. For this purpose, some features of the gas chromatographic method for monitoring the content of phenols in an aqueous medium using various sorption materials are considered. Based on a detailed literature review, it is shown that phenols and their derivatives are highly toxic substances; they have low values of MPC standards, and have a negative impact on the human body, which necessitates their control in the aquatic environment. To determine the content of phenols in an aqueous medium, the experimental part of the work was carried out on a gas-liquid chromatograph Crustallux-4000M with packing columns filled with various physicochemical sorbents. For gas chromatographic separation of phenols and their derivatives, various sorption materials of 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. The dependences linking the logarithm relative to the retained volume of phenols on their dipole moments and refractive index, which have a linear form for the nonpolar sorbent of silaxane rubber SE-30, are revealed. A deviation from this dependence is observed when polyoxyethylene bis arsenate is used as a sorbent for ortho-Chlorophenol and ortho-Chrysol, which is associated with the screening of the hydroxyl group of phenols by functional substituents during the formation of an intermolecular hydrogen bond in the sorbate-sorbent system. Based on the developed methods, the water environment of the Volga River was analyzed for the content of phenols that exceed the MPC standards for almost all ingredients. The features of the gas chromatographic method for monitoring the content of phenols in an aqueous medium are considered, which consist in comparing the sorption characteristics of standard sorbents with polyoxyethylene bis arsenate, capable of forming an intermolecular bond due to the presence of arsenyl groups in the structure of its molecule with a nonpolar electron pair of an oxygen atom. It is found that both nonpolar and polar sorbents have a linear dependence of the logarithm of the relative retained volume of phenols on their dipole moments and refractive indices.

© А. В. Танеева, А. В. Дмитриева,
Ю. В. Снигирева, В. Ф. Новиков, 2023