

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский государственный энергетический университет»



На правах рукописи

Юсупова Александра Витальевна

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ФЕНОЛА И ЕГО ПОЗИЦИОННЫХ
ИЗОМЕРОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ
(НА ПРИМЕРЕ КУЙБЫШЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА)**

2.10.2. Экологическая безопасность

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Танеева Алина Вячеславовна

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1	
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
ФЕНОЛЬНЫЕ ЭКОТОКСИКАНТЫ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ	
1.1. Распространение фенолов и их производных в окружающей природной среде.....	15
1.2. Пробоподготовка фенолов и их производных	17
1.2.1. Жидкостная экстракция фенолов органическими растворителями.....	17
1.2.2. Твердофазная экстракция фенолов из водных растворов.....	18
1.2.3. Концентрирование фенолов из водных растворов дериватизацией.....	20
1.3. Инструментальные методы определения фенолов в воде	
1.3.1. Спектральные и электрохимические методы определения фенолов.....	25
1.3.2. Определение фенолов в водных системах методом высокоэффективной жидкостной хроматографией.....	27
1.3.3. Определение фенолов в водных системах методом газожидкостной хроматографии.....	29
1.4. Выводы по главе.....	43
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1. Постановка задачи исследования.....	44
2.2. Хроматографическая аппаратура.....	45
2.3. Используемые материалы и реактивы.....	50
2.4. Обработка экспериментальных результатов.....	53

ГЛАВА 3

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ВОД КУЙБЫШЕВСКОГО
ВОДОХРАНИЛИЩА

3.1. Анализ проблем загрязнения вод Куйбышевского водохранилища.....	58
3.2. Мониторинг загрязнения поверхностных вод Куйбышевского водохранилища (г. Казань).....	60
Выводы по главе 3.....	71

ГЛАВА 4.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ФЕНОЛА И ЕГО
ПРОИЗВОДНЫХ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ
КУЙБЫШЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
НОВЫХ СОРБЕНТОВ

4.1. Сорбционные материалы на основе элементов пятой группы Периодической системы.....	72
4.2. Сорбционные материалы на основе 10- акилфеноксарсинов.....	78
4.3. Сорбционные материалы на основе арсенированных производных с активным атомом кислорода в молекуле.....	86
4.4. Выбор оптимальных условий хроматографического разделения фенолов.....	97
4.5. Газо-хроматографический контроль фенола и его позиционных изомеров в водах Куйбышевского водохранилища	107
4.6. Прогнозирование динамики качества вод Куйбышевского водохранилища.....	119
4.6.1. Прогнозирование динамики качества вод Куйбышевского водохранилища по УКИЗВ на участке от г.Зеленодольска до г. Казани.....	119
4.6.2. Прогнозирование динамики изменения среднегодовых концентраций фенола в водах Куйбышевского водохранилища.....	123

4.7. Выводы по главе 4.....	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	130
СПИСОК РАБОТ АВТОРА, ОТРАЖАЮЩИХ ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	132
ЛИТЕРАТУРА.....	135
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	158

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ДТП – детектор по теплопроводности

ПЖД – пламенно-ионизационный детектор

СКО - относительное среднее квадратическое отклонение

ГСО - государственный стандартный образец

НФ - неподвижная фаза

НЖФ – неподвижная жидкая фаза

ПрО – предел обнаружения

J – логарифмический индекс удерживания;

(x, y, z, u, s) - хроматографические факторы полярности Роршнайдера

V_R – удерживаемый газо-хроматографический объем, m^3 ;

V_R' – приведенный удерживаемый объем, m^3 ;

V_g' – абсолютный удерживаемый объем, m^3 ;

V_m^T – мольный удерживаемый объем, m^3 ;

V_a – объемный расход газа-носителя, мл/мин;

V_0 – удерживаемый объем несорбирующего компонента, m^3 ;

V_N – эффективный удерживаемый объем, m^3 ;

t_R' – приведенное время удерживания, мин;

P – давление, Па;

T – температура хроматографической колонки, $^{\circ}C$;

ПДК – предельно-допустимая концентрация, mg/dm^3 ;

ПДК $_{рх}$ – предельно-допустимая концентрация водоемов рыбохозяйственного назначения;

B_i - кратность превышения ПДК;

S_{B_i} - частный оценочный коэффициент;

$B\bar{I}$ - обобщенный оценочный балл;

S_i – комбинаторный индекс загрязненности воды;

Si' - удельный комбинаторный индекс загрязненности воды;

УКИЗВ – удельный комбинаторный индекс загрязненности воды;

ХПК – химическое потребление кислорода;

БПК₂₀ – биологическое потребление кислорода;

C_{O_2} – содержание растворенного кислорода в воде;

C_{Cl} – содержание хлоридов;

C_{Fe} – содержание железа;

C_{NO_3} – содержание нитратов;

C_{NO_2} – содержание нитритов;

$C_{НП}$ – содержание нефтепродуктов;

C_{ϕ} – содержание фенола;

R^2 – коэффициент детерминации;

R – коэффициент корреляции

n_d^{20} – показатель преломления;

R_m – молекулярная рефракция;

$T_{кип}$ – температура кипения, °С;

$T_{пл}$ – температура плавления, °С;

T_{max} , °С - максимальная рабочая температура сорбента;

μ^{20} – дипольный момент;

M – молекулярная масса, г/моль;

d_n^{20} – плотность при температуре 20 °С;

ν_{20} – вязкость динамическая, мПа·с.

M – атомная масса;

A_a^0 – атомные радиусы при степени окисления =0;

Δx – доверительный интервал;

Sr – относительное стандартное отклонение;

R – степень извлечения фенолов из водной среды, %.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

К одним из наиболее распространенных органических веществ, загрязняющих окружающую природную среду, относятся фенолы, которые, как правило, обладают высокой токсичностью. Накопление фенолов в окружающей природной среде может привести к ухудшению общих показателей качества воды и впоследствии к негативному изменению экологического состояния водной среды и сокращению видового разнообразия в водоеме. Особую опасность для окружающей природной среды представляют хлорфенолы, которые в водных объектах, имеющих рыбохозяйственное, хозяйственно-питьевое и культурно-бытовое значение, нормируются. Фенол и *орто*-хлорфенол в соответствии с нормативными документами подлежат аналитическому контролю в рамках экологического мониторинга. Токсичность хлорфенолов по отношению к живым организмам определяется количеством атомов хлора и его положением в ароматическом кольце. Наиболее токсичными являются хлорфенолы с функциональными заместителями, находящимися в *орто*-положении бензольного кольца, что связано с их более легкой способностью проникать через клеточную мембрану. Так, например, *орто*-хлорфенол имеет аномально высокое значение давления насыщенных паров, относится к первому классу опасности и характеризуется низкими значениями норм ПДК, что затрудняет его определение в водной среде. Водоснабжение городов и рабочих поселков обычно осуществляется с использованием речных источников. Попадая в технологическую систему водоканала, вода подвергается дезинфекции, которая проводится с использованием хлорсодержащих реагентов. Поэтому в условиях водопроводных сетей может произойти конденсация двух молекул хлорфенолов, в результате которой образуются полихлорированные дибензо-*n*-диоксины, которые относятся к суперэкоксикантам и оказывают негативное влияние на генетический код организма человека. В этом случае обеспечение экологической

безопасности водоснабжения городов и населенных пунктов требует использования современных методов и средств эколого-аналитического контроля, к которым относятся хроматографические методы, которые позволяют определять содержание токсичных примесей фенолов. В то же время разделение производных фенола на отдельные компоненты является достаточно сложной задачей, так как они характеризуются близкими физико-химическими свойствами и на обычных сорбентах не разделяются. Поэтому необходимо провести исследования, направленные на выявление селективных сорбентов для разделения производных фенола на индивидуальные компоненты.

В этой связи работы, направленные на совершенствование системы экологического мониторинга с использованием хроматографических методов контроля являются актуальными, так как позволяют обеспечить экологическую безопасность водных объектов и предотвратить сброс в водные источники фенола и его более токсичных изомеров.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время в соответствии с нормативными документами (РД 52.24.480-2006 «Массовая концентрация летучих фенолов в водах. Методика выполнения измерений ускоренным экстракционно-фотометрическим методом без отгонки. Ростов-на-Дону. 2006. 37с.) в поверхностных и сточных водах в рамках системного экологического мониторинга проводят определение содержания фенола, который относится ко второму классу опасности. Метод газо-жидкостной хроматографии позволяет разделить изомерные фенолы на индивидуальные компоненты только при оптимальном подборе соответствующего сорбционного материала. Это связано в первую очередь с тем, что позиционные изомеры фенолов характеризуются близкими физико-химическими свойствами, что затрудняет их определение, так как некоторые из них могут элюироваться из хроматографической колонки в форме одного неразделенного пика. Поэтому в настоящей работе особое внимание было уделено подбору наиболее селективных сорбционных материалов, позволяющих разделять индивидуальные компоненты фенола и его позиционных изомеров с достаточно хорошей селективностью.

В развитие теории и практики экологического мониторинга поверхностных вод особый вклад внесли отечественные ученые Данилов-Данильян В.И., Розенталь О.М., Суханов П.Т., Тихомирова Е.И., Иванов Д.В., Тунакова Ю.А., Шагидуллин Р.Р., Сироткин А.С., Латыпова В.З., Степанова Н.Ю., Темердашев З.А., Шагидуллина Р.А. Полиоксиэтилен бис арсенат, используемый для приготовления сорбента, был синтезирован под руководством профессора КНИТУ Гамаюровой В.С.

В настоящее время недостаточно полно разработана система экологического мониторинга в рамках определения позиционных изомеров фенолов, обладающих более высокой токсичностью для живой природы.

Объекты исследования: воды Куйбышевского водохранилища; сорбенты для газо-жидкостной хроматографии.

Целью диссертационной работы является определение содержания фенола и его позиционных изомеров в воде Куйбышевского водохранилища методом газо-жидкостной хроматографии и установление динамики их сезонного изменения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**.

1. Разработать хроматографическую методику определения содержания фенола и его производных в поверхностных водах.
2. Установить оптимальные технологические условия проведения процесса хроматографического разделения фенола и его позиционных изомеров на индивидуальные компоненты, выявить наиболее селективный сорбент.
3. Найти закономерности, связывающие хроматографические свойства фенола и его позиционных изомеров с их физико-химическими характеристиками.
4. Определить содержание фенола и его производных в водах Куйбышевского водохранилища методом газо-жидкостной хроматографии, провести статистическую обработку экспериментальных данных.
5. Выявить динамику изменения содержания фенола в водах Куйбышевского водохранилища и провести комплексную оценку степени

загрязненности воды на основе методического подхода к расчету удельного комбинаторного индекса.

Методы исследования заключаются в определении фенола и его позиционных изомеров в поверхностных водах с использованием метода газожидкостной хроматографии на насадочных колонках, заполненных сорбентом, статистической обработки экспериментальных результатов.

Научная новизна

1. Разработана новая методика хроматографического определения фенола и его позиционных изомеров в водах Куйбышевского водохранилища, в рамках которой найдены зависимости, связывающие логарифмы абсолютного удерживаемого объема органических модельных соединений и энтальпии их сорбции с числом атомов углерода в молекуле сорбента, полученного на основе 10-алкилфеноксарсинов.. Установлена линейная зависимость логарифма абсолютного удерживаемого объема электроно-донорных сорбатов от числа атомов углерода в молекуле сорбента в области как четных, так и нечетных алкильных заместителей с отклонением от приведенной картины для первых членов гомологического ряда (CH_3 , C_2H_5).

2. Выявлен наиболее селективный сорбент, полученный на основе полиоксиэтилен бис арсената, на котором установлены оптимальные технологические условия процесса хроматографического разделения фенола, крезолов и хлорфенолов на индивидуальные компоненты, найдены зависимости, связывающие логарифм относительного удерживаемого объема фенола и его позиционных изомеров с их дипольными моментами и показателями преломления, которые являются линейными с отклонением от приведенной картины для *орто*-крезола и *орто*-хлорфенола в область более низких значений этих характеристик.

3. Изучены особенности загрязнения вод Куйбышевского водохранилища фенолами. Выявлена динамика сезонных изменений содержания фенола в водной среде. Показано, что в летний период времени содержание фенола и растворенного кислорода в воде по сравнению с зимним периодом

уменьшается, что связывается с интенсификацией окислительно-восстановительных процессов, в результате которых происходит трансформация фенола в хинон, гидрохинон. На последней стадии трансформации фенола образуется комплексное соединение хингидрон, которое характеризуется более низкой растворимостью в воде ($S=0,35$ г на 100 г воды при 20 °С) по сравнению с фенолом ($S=8,3$ г на 100 г воды при 20 °С).

4. Проведена комплексная оценка степени загрязненности воды Куйбышевского водохранилища на основе методических подходов к расчету удельного комбинаторного индекса, установлено превышение норм ПДК для *орто*-, *мета*- и *пара*-хлорфенолов.

5. Проведено прогнозирование динамики изменения среднегодовых концентраций фенола в поверхностных водах Куйбышевского водохранилища за период с 2014- 2022 года, на основе которого найдена линейная корреляционная зависимость, адекватно описывающая существующую тенденцию рассматриваемых показателей с коэффициентом корреляции $R=0,7021$. На основе литературных и архивных данных многолетней гидрохимической информации (значения УКИЗВ за 2008-2020 года) осуществлен прогноз динамики его изменения, на основании которого выбрана линейная зависимость с коэффициентом корреляции $R=0,7151$.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Разработана новая методика хроматографического определения фенола и его позиционных изомеров *орто*-хлорфенола, *мета*-хлорфенола, *пара*-хлорфенола, *орто*-крезола, *мета*-крезола, *пара*-крезола в водах (на примере Куйбышевского водохранилища) с использованием нового сорбционного материала, полученного на основе полиоксиэтилен бис арсената, который по сравнению с отечественными и зарубежными аналогами позволил с более высокой селективностью разделить указанные изомеры на индивидуальные компоненты.

2. Установленные в настоящей работе закономерности величин удерживания органических сорбатов позволяют осуществлять более эффективно

подбор сорбентов для определения фенолов в водных системах, которые можно проводить на основе структурных особенностей используемых сорбционных материалов.

3. Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы в системе экологического мониторинга при контроле содержания фенола и его позиционных изомеров в поверхностных и сточных водах промышленных предприятий и очистных сооружений.

4. Результаты диссертационной работы были использованы ООО «Ферма 7» для контроля за содержанием фенолов в сточных водах предприятия в рамках экологического мониторинга.

Положения, выносимые на защиту.

1. Методика хроматографического анализа содержания фенола, *орто*-крезола, *пара*-крезола, *мета*-крезола *орто*-хлорфенола, *мета*-хлорфенола, *пара*-хлорфенола в поверхностных водах (на примере Куйбышевского водохранилища).

2. Оптимизация технологического процесса разделения на индивидуальные компоненты фенола и его позиционных изомеров с использованием различных по природе сорбционных материалов, выявление наиболее селективного сорбента.

3. Результаты изучения особенностей анализа вод Куйбышевского водохранилища в рамках экологического мониторинга, установление основных факторов, влияющих на их показатели, оценка степени загрязнения.

Достоверность полученных результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечена современными средствами обработки хроматографической информации, заключающейся в расчете характеристик удерживания сорбатов и количественной интерпретацией данных с использованием программного обеспечения хроматографической аппаратуры.

Апробация работы. Основные результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях: VII Международной научно-практической конференции Энергетика и энергосбережение: теория и практика. Кемерово, 2023;

Международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 300-летию Российской академии наук, Белгород, 2022; Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире», Казань, 2021; II Международной научно-технической конференция “SMART ENERGY SYSTEMS; Казань, 2021” (SES-2021), Международной научно-практической конференции «Энергетика транспорта. Актуальные проблемы и задачи», Рост. гос. ун-т. путей сообщения, Ростов н/Д, 2020; X Международной научно-технической конференции «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы-2019 (МНТК «ИМТОМ»-2019»)), Казань, 2019; III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием, Краснодар, 2019.

Публикации. Основное содержание работы изложено в 14 публикациях: 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК, 3 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и SCOPUS, 8 публикаций в материалах докладов всероссийских и международных научных конференций. Список публикаций автора приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора. Экспериментальные и теоретические результаты, отраженные в научных публикациях и диссертационном исследовании, получены при непосредственном участии соискателя. Личный вклад автора заключается в анализе литературных источников, вошедших в литературный обзор, разработке хроматографической методики контроля фенолов в поверхностных водах Куйбышевского водохранилища, проведении лабораторного исследования. Соискатель диссертации принимала непосредственное участие в анализе и обсуждении полученных результатов, представлении докладов на научных конференциях, написании научных публикаций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав с выводами, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Она изложена на 158 страницах печатного текста, включает в себя

33 таблицы, 49 рисунков и Приложения. Библиографический указатель содержит 188 наименований цитируемой литературы.

Соответствие паспорту специальности. Работа соответствует паспорту специальности 2.10.2. Экологическая безопасность. Пункты 1–5 научной новизны и пункты 1–5 основных результатов и выводов диссертации соответствует пункту 6 паспорта специальности «Создание и развитие системного мониторинга окружающей среды, в том числе разработка комплекса технических средств, обеспечивающих автоматические, иные методы измерения и учет показателей выбросов или сбросов загрязняющих веществ, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду».

ГЛАВА 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

ФЕНОЛЬНЫЕ ЭКОТОКСИКАНТЫ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

1.1. Распространение фенолов и их производных в окружающей природной среде

Фенолы относятся к классу органических соединений в структуре молекулы которых гидроксильные группы непосредственно связаны с бензольным кольцом и они различаются по количеству гидроксильных групп. Фенолы бывают одноатомные, двухатомные и многоатомные и они разделяются на летучие, которые перегоняются с паром и нелетучие. Наиболее сильное загрязнение окружающей природной среды оказывают летучие фенолы, к которым относятся крезолы, ксиленолы, тимолы, гваяколы. Нелетучие многоатомные фенолы представлены главным образом гидрохиноном, резорцином, пирокатехином, флороглюцином [1-3].

Наиболее широкое распространение в плане загрязнения окружающей природной среды получили летучие фенолы, так как они наиболее часто фигурируют в сточных водах различных производственных объектов, с которыми попадают в водные экосистемы. К основным источникам поступления фенолов в окружающую природную среду относятся нефтеперерабатывающие и нефтехимические заводы, производство фенола, древесно-волоконистых плит, фенолформальдегидных смол, полимерных композитных материалов, полиакрилатов, лаков, красок и эмалей. Они попадают в окружающую среду также при газификации каменных и бурых углей, торфа, антрацита, кокса, сланца, а также при переработке древесины, горнорудном и коксохимическом производстве [4].

Для летучих фенолов характерной особенностью является достаточно низкое их содержание в объектах окружающей среды. Как правило, поверхностные воды попадают в технологические системы водоканала, где подвергаются обеззараживанию, основным из которых является процесс хлорирования.

В результате этого процесса происходит деструкция фенолов в более токсичные для организма человека соединения – хлорфенолы. В дальнейшем превращении хлорфенолы синтезируются в диоксины, которые относятся к суперэкоотоксикантам. Они воздействуют на генетический код организма человека, обладают канцерогенными свойствами и являются одним из самых сильных ядов [5-6]. При этом биodeградация фенолов может происходить также при мезофильном и термофильном анаэробном разложении муниципальных бытовых отходов [7]. Деструкция фенолов может происходить под влиянием ультразвуковых колебаний. Так, например в работе [8] показано, что при воздействии высокочастотного ультразвука в комбинированных системах протекает процесс окислительной деструкции фенолов. Кроме того, окисление фенолов может происходить на поверхности силикагеля [9], а также под воздействием озона [10]. При деструкции фенолов образовавшиеся токсичные продукты попадают в водоемы и приводят к нарушению устойчивости экологической системы. Такое положение усугубляется низкими значениями норм ПДК фенолов и их производных. Так, например, нормы ПДК в природных водах (мг/л) рыбо-хозяйственного назначения составляют следующие значения: фенол - 0,001; орто-крезол - 0,003; мета-крезол - 0,004; пара-крезол - 0,004; пара-хлорфенол - 0,001; пара-нитрофенол - 0,01; орто-аминофенол - 0,010; мета-аминофенол - 0,050; 2,4-Дихлорфенол - 0,002; 2,4,6 - Трихлорфенол 0,0004 [11].

Таким образом, фенолы и их производные характеризуются различными значениями норм ПДК в природных водах. Поэтому для контроля содержания токсичных примесей фенолов в природных водах необходимы высокочувствительные методы их определения, к которым относятся хроматографические методы.

1.2. Пробоподготовка фенолов и их производных

1.2.1. Жидкостная экстракция фенолов органическими растворителями

Газохроматографический анализ фенолов и их производных в водных матрицах позволяет проводить их определение только на уровне 1,0 мкг/л. Поэтому с целью достоверного и надежного обнаружения их в водных системах представляется целесообразным существенное снижение предела обнаружения, то есть необходимо провести концентрирование примесных соединений в малом объеме. Для концентрирования примесных соединений фенолов в водной среде наиболее широко распространенным методом является жидкость-жидкостная экстракция органическими растворителями [12-16]. Как правило, эффективность жидкостной экстракции определяется коэффициентом концентрирования (k) и степенью извлечения (L). Коэффициент концентрирования определяется отношением концентрации примесного соединения фенолов (C_0) в экстракте и концентрации примесей в исходной воде ($C_в$). При этом $k=C_0/C_в$. Степень извлечения фенолов из водных растворов определяется отношением абсолютного количества примеси (m_0) в экстракте к абсолютному количеству примесей в исходной воде ($m_в$) и определяется как $L=m_0/m_в$ [17-18].

В последнее время более перспективным методом пробоподготовки является микроэкстракция, которая позволяет использовать микрообъемы экстрагентов, которые обычно не превышают 100 мкл. В этом случае объем экстрагента на несколько порядков меньше объема анализируемой воды, что приводит к существенному повышению коэффициента концентрирования примесей фенолов в водной среде [19].

Разновидностью этого метода является капельная микроэкстракция, которая основана на том, что примесные соединения концентрируют в капле экстракта объемом 1-2 мкл. Эта капля находится на кончике иглы микрошприца, который погружается в водную среду. Для улучшения концентрирования пробы получают

эмульсию экстрагента в фазе анализируемого раствора. В этом случае образуются частицы субмикронного размера, что приводит к существенному увеличению поверхности массообмена и ускорению процесса установления равновесия в системе [20-22]. Процесс диспергирования можно улучшить в случае обработки экстрагента ультразвуком в ультразвуковой ванне. В этом случае механизм диспергирования определяется кавитацией процесса, в результате которого в водной среде образуются пульсирующие микропузырьки, которые заполнены газообразной смесью [23-25].

Под воздействием ультразвука капля экстрагента сплющивается в тонкий диск, на периферийной части которого образуются капиллярные волны, которые определяются параметрической неустойчивостью образовавшегося диска. При этом амплитуда волны становится такой высокой, что она сравнивается с толщиной диска, который распадается на отдельные капли. Концентрирование примесей с использованием технологии микроэкстракции с ультразвуковым диспергированием относится к эффективным методам пробоподготовки, особенно для органических веществ, имеющих большую плотность чем вода [26-28].

Таким образом микроэкстракционное концентрирование приметных соединений в воде с ультразвуковым диспергированием экстракта является эффективным методом пробоподготовки, так как позволяет добиться более низких значений предела обнаружения примесей, сократить объемы токсичных реактивов и уменьшить потери при их испарении.

1.2.2. Твердофазная экстракция фенолов из водных растворов

Твердофазное концентрирование фенолов из водных растворов основано на их адсорбции пористыми материалами с последующей десорбцией анализируемых экстрактов в хроматографическую колонку. С этой целью наиболее часто используют сорбционные материалы, полученные на основе активированного угля [29-32]. Применяются также сорбенты для твердофазной экстракции, полученные на основе полимерных композитов, а также

широкопористых кремнезёмных материалов, в качестве которых были использованы диатомиты различных месторождений. В качестве адсорбентов для проведения пробоподготовки использовали широкопористый силикагель, на основе которого были изготовлены и исследованы монолитные хроматографические колонки [33].

Разработан способ пробоподготовки для твердофазной экстракции, основанный на том, что в качестве сорбента использовали метакрилатный полимер, в качестве насадки для робототехнического устройства [34]. Это устройство оснащено планшетом для анализа, в котором находится 96 наконечников. В этом случае монолитный сорбент обеспечивает относительно хорошую сорбционную емкость и низкое противодавление по сравнению с обычными сорбентами. Для твердофазной экстракции соединений фенола из вод окружающей среды также применяли полимерный сорбент, на который методом трафаретной печати нанесен 2,4-диметилфенол [35]. Проведена процедура оптимизации синтеза полимерной композиции с использованием различных по структуре органических растворителей, в качестве которых были использованы хлороформ, ацетонитрил и толуол. Изучены параметры, определяющие эффективность экстракции фенола из природных вод и установлены оптимальные характеристики, влияющие на процесс их десорбции. После промывки системы дихлорметаном связанные компоненты фенола десорбировали ацетонитрилом.

Для пробоподготовки использовали также как сорбционный материал полистирол, который модифицировали N-винил-2 пирролидоном. При концентрировании фенолов из воды предел их обнаружения составил от 0,3 до 2,0 мкг/дм³. При этом достоверность определения фенолов в речной и водопроводной воде была подтверждена методом «введено-найдено» [36].

Для концентрирования примесей фенолов в питьевой и природной водах применяли патроны «Диapak», пределы обнаружения которых составляли 0,5 ПДК и ниже [37]. При выделении фенольных соединений из экстрактов хмеля как сорбенты применяли поливинил пирролидоны. Образцы хмеля очищали адсорбцией из матрицы на поливинил пирролидоне. Десорбцию адсорбированных

фенолов проводили смесью ацетонитрила с водой в объемном соотношении 70:30. Затем экстракт подвергали анализу с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием диодно-матричного детектора, а также тандемной масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением [38]. Установлено, что эффективность адсорбции фенолов зависит от их структуры, а степень извлечения их из матрицы составляла более 80% [А3] Предложенный в настоящей работе сорбент характеризуется высокой эффективностью извлечения из матрицы катехина, эпикатехина, ксантокумола и кверцетина.

При определении хлорфенолов в образцах воды применяли дисперсионно-жидкостную микроэкстракцию с участием поверхностно-активного вещества в качестве которого использовали бромид цетилтриметилалюминия. Достигнута высокая степень концентрирования с относительным стандартным отклонением экспериментальных значений, не превышающим 7% [39]. Более современной является система пробоподготовки с иглой ловушкой с усреднением по массе [40]. В данном случае процесс экстракции протекает без растворителя. Использовано устройство с иглой ловушкой, которое заполнено сорбентом Carboxen-1000. Влияние различных диффузионных факторов в процессе отбора проб исследовано в неидеальных условиях. При этом наблюдается хорошая воспроизводимость и согласованность между теоретическими и экспериментальными скоростями пробоподготовки.

1.2.3. Концентрирование фенолов из водных растворов дериватизацией

В последнее время для концентрирования фенолов из водных растворов достаточно широко применяется парофазная технология, которая дает выигрыш в чувствительности определения по сравнению с экстракцией органическими растворителями до 800 раз. При концентрировании фенолов из водных систем особенно перспективным оказался метод сверхкритической флюидной экстракции. Этот метод является достаточно перспективным при анализе в

водной среде изомерных фенолов, который позволяет определять их концентрации на уровне от 0,1 до 4,0 млн. долей [41-43].

Фенолы и их производные обладают высокой полярностью, а наличие в них гидроксильной группы осложняет газохроматографический анализ. В то же время наличие в структуре фенолов гидроксильных групп, способных вступать в реакцию с различными органическими веществами с образованием менее полярных и более летучих соединений, облегчает процесс хроматографического анализа. При прямом газохроматографическом анализе фенолов в воде пределы их обнаружения составляют около 1 мкг/л, что не позволяет проводить их определение на уровне ПДК и ниже. Поэтому как правило фенолы превращают в производные, которые характеризуются более существенными различиями в физико-химических свойствах, что облегчает их хроматографический анализ [44-45]. С этой целью используют химические методы получения производных при хроматографическом определении фенолов, то есть пробы воды подвергают дериватизации. В этом случае с пробами воды, содержащими фенолы, проводят органические реакции, которые характеризуются взаимодействием с микроколичествами анализируемых веществ. При этом выходы продуктов реакции должны быть высокими с хорошей воспроизводимостью образующихся производных и минимальным образованием побочных продуктов реакции, а избыток реагента должен достаточно быстро удаляться после окончания процедуры дериватизации [46].

Для определения фенолов в водной среде с предварительной пробоподготовкой методом дериватизации разработаны несколько технологических приемов. Один из этих приемов заключается в первоначальном выделении фенолов и затем превращение их в производные, которые имеют повышенное сродство к электрону и поэтому могут определяться газохроматографическими методами с электронно-захватным детектором с высокой чувствительностью. Недостаток этого метода заключается в неполном извлечении фенолов из водной фазы экстракцией, что приводит к заниженным результатам последующего газо-хроматографического анализа. Вторым подход

характеризуется тем, что процедуру дериватизации проводят непосредственно в пробе анализируемой воды, что приводит к практически полному извлечению фенолов и их производных. Ограничение этого метода заключается в том что получаемые производные должны быть устойчивы к процессу их гидролитической деструкции [47-48].

Как правило, детектор электронного захвата характеризуется высокой чувствительностью определения фенольных соединений в виде их пентафторбензиловых эфиров. Однако в этом случае наблюдается неполное извлечение фенолов из воды, а также различная степень их деструкции. Это приводит к тому что только 25% фенолов, содержащихся в воде превращаются в пентафторбензиловые эфиры, а предел их обнаружения не превышает 100 мг/л [49].

Вопросом дериватизации фенолов в водных системах посвящен литературный обзор, опубликованный в работе [50]. Обычно при получении производных методом дериватизации используют силилирование [51-53], ацилирование [54-56] или алкилирование [57-58]. Детектирование полученных производных обычно осуществляется масс-спектрометрическим или пламенно-ионизационным детектором.

Перспективным методом пробоподготовки является превращение фенолов в триметилсилиловые эфиры, что позволяет уменьшить их адсорбцию на насадочных хроматографических колонках за счет блокирования полярных гидроксильных групп, что соответственно приводит к улучшению симметрии хроматографических пиков и уменьшению погрешности количественных определений [59-61]. Разработанный авторами метод позволяет определять также двухатомные фенолы с использованием неполярных или слабополярных сорбентов. В то же время недостаток этого метода заключается в том, что при регистрации индивидуальных компонентов фенолов с использованием пламенно-ионизационных детектора возможно уменьшение его чувствительности в результате оседания диоксида кремния на горелке детектора. Чувствительность определения данным методом существенно повышается при использовании

электронно-захватного детектора. В то же время при использовании электронно-захватного детектора наблюдается его сильная зависимость чувствительности от числа гетероатомов в фенольном остатке ацетата, что затрудняет газохроматографический анализ фенолов в виде таких производных.

С целью устранения этих недостатков авторами работы [62] предложена методика деструкции фенолов в галогенацетаты, а также в эфиры полифторкарбоновых кислот. При этом взаимодействии фенолов с хлоруксусным ангидридом приводит к образованию достаточно устойчивых сложных эфиров. Использование электронно-захватного детектора при определении фенолов в водной среде в виде монохлорацетата приводит к повышению его чувствительности более чем в 50 раз по сравнению с анализом в случае производных ацетатов.

Высокая чувствительность электронно-захватного детектора наблюдается для трифторацетатов фенолов, в то же время такие производные характеризуются малой устойчивостью к процессу гидролиза [63-64]. Для увеличения чувствительности определения фенолов их превращают в эфиры перфторкарбоновых кислот. С этой целью получают гептафторбутираты фенолов путем применения в качестве модифицирующих реагентов гептафторбутирил имидазола, а также гептафтормасляного ангидрида. При этом детектирование полученных производных осуществляется электронно-захватным детектором с пределом обнаружения от 0,5 до 2,0 ппм [65].

Среди акриловых эфиров полиортторкарбоновых кислот наибольшей устойчивостью к гидролизной деструкции обладают пентафторбензоаты фенолов, что характеризуется высокой чувствительностью их определения с применением электронно-захватного детектора. При этом чувствительность определения пентафторбензоатов фенолов этим методом слабо зависит от наличия функциональных заместителей в фенольном кольце [66-68].

Газохроматографическое определение фенолов в водных средах может производиться также путем превращения их в бромпроизводные, которые сравнительно легко определяются с использованием различных типов детекторов.

В данном случае происходит химическая модификация фенолов не по гидроксильной группе, а по бензольному кольцу. Процесс бромирования является достаточно простым и приводит к дифференциации физико-химических свойств близко кипящих фенольных соединений особенно их изомеров. Кроме того, для бромпроизводных фенолов наблюдается снижение их сорбционной способности, так как атом брома в орто-положении к гидроксильной группе фенольного кольца экранирует её, что приводит к ослаблению энергии межмолекулярного взаимодействия в системе сорбат-сорбент и уменьшению времени удерживания орто-производных фенола по отношению к мета- и пара- заместителям бензольного кольца [69-70].

Процесс получения бромпроизводных был использован и при определении монозамещенных нитрофенолов в воде методом газовой хроматографии [71-73]. Дериватизацию нитрофенолов авторы этих работ проводили до стадии их экстракционного концентрирования. Для снижения гидрофильности нитрофенолов и их полярности использовали химическую модификацию. С этой целью бромпроизводные нитрофенолов осуществляли непосредственно в воде, затем проводили жидкостную экстракцию толуолом, силилирование экстракта с последующим газохроматографическим определением эфирных производных селективным электронно-захватным детектором. Установлены оптимальные условия технологического процесса бромирования нитрозамещенных фенолов, к которым относятся продолжительность обработки бромом, концентрация бромид иона и величина рН. Показано, что в экстракционной системе толуол-вода степень извлечения бромированных нитрофенолов составляет более 80%. При этом последующее силилирование существенно улучшает их хроматографические свойства, особенно симметрию хроматографических пиков. Разработанная авторами [71] методика позволяет определять концентрации нитрофенолов в воде на уровне от 0,2 до 10,0 мкг/дм³ с нижним пределом их обнаружения от 0,05 до 0,07 мкг/дм³. При этом продолжительность анализа составляет около 90 минут, а погрешность определения не превышает 3,5%.

1.3. Инструментальные методы определения фенолов в воде

1.3.1. Спектральные и электрохимические методы определения фенолов

Для определения общего содержания фенолов в поверхностных и сточных водах достаточно широко используются фотометрические методы анализа, которые характеризуются простотой выполнения аналитических измерений и сравнительной доступностью аппаратуры. При этом как правило время проведения анализа не превышает 50 минут. Для анализа использовали также μ -аминоантипирин, нитроанилин и пирамидон [74]. Авторы работы [75] для исследования процесса десорбции фенолов из колонок, заполненных различными по физико-химической природе сорбентами, использовали также фотометрический метод. В результате был исследован процесс сорбции фенола на поверхностно-слоистых угольно-фторопластовых сорбентах. При этом наблюдается снижение предела обнаружения фенола в результате реализации больших коэффициентов концентрирования, что может быть использовано в практических целях.

Однако применение фотометрических методов при определении фенолов в водных системах ограничивается, так как этот метод не позволяет отдельно определять индивидуальные компоненты фенольных соединений, особенно позиционных изомеров. Это объясняется тем, что нормы ПДК для этих соединений различны. В этой связи является значимым их отдельное индивидуальное обнаружение. Следует отметить тот факт, что некоторые изомеры фенольных соединений не реагируют с веществами, применяемыми для проведения фотометрического анализа. Кроме того, при пробоподготовке водных растворов фенолов путем перегонки с водяным паром часть фенольных соединений может окисляться, что приводит к ухудшению точности фотометрического анализа и достоверности получаемых результатов.

Для определения примесей летучих фенолов в водных системах достаточно широко используются также спектрофотометрические методы анализа. В качестве

пробоподготовки для анализа этим методом использовали реакцию с бромидом йода [76]. При этом предел обнаружения соединений фенола в воде составляет 1 млрд⁻¹. Для повышения чувствительности спектрофотометрического анализа фенолов авторы работы [77] использовали индофенольную реакцию с солью арилдиазония.

Из электрохимических методов анализа фенолов в воде были использованы варианты кулонометрического метода с нижним пределом обнаружения 10⁻⁵ моль/л [78], а также полярографического, когда использовали способ дифференциальной импульсной полярографии [79]. В этом случае нижний предел обнаружения фенолов составил 10⁻⁶ моль/л. Для определения концентраций соединений фенола в водной среде был использован метод инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса [80].

Имеются также работы, связанные с определением фенолов и их соединений на основе потенциометрического метода анализа с применением различных биосенсоров, полученных из ферментов: лактазы, тирозиназы, дифенилоксидазы [81-85].

Рассмотренные методы инструментального контроля в водной среде не нашли широкого применения, так как они обладают относительно низкой чувствительностью определения малых концентраций, затрудненностью пробоподготовки, слабой доступностью аналитического оборудования, а также невозможностью отдельного определения компонентов состава фенольных соединений. Все эти указанные недостатки устраняются при определении концентрации фенолов в водных системах хроматографическими методами, которые позволяют проводить идентификацию и количественное определение индивидуальных компонентов фенольных соединений с хорошей чувствительностью и селективностью. Кроме того, эти методы в большинстве случаев являются экспрессными и хорошо поддаются автоматизации процедуры пробоподготовки воды для извлечения примесных соединений фенолов и их последующего хроматографического анализа.

1.3.2. Определение фенолов в водных системах методом высокоэффективной жидкостной хроматографией

К одним из наиболее распространённых методов определения фенола и его производных в водной среде относится высокоэффективная жидкостная хроматография, которая применяется как в нормально фазовом [86], так и обращенно-фазовом вариантах [87].

Высокоэффективная жидкостная хроматография была использована в сочетании с многомодальной микротвердофазной экстракцией в режиме реального времени [88]. Система пробоподготовки включает в себя заменяемые сорбенты с молекулярной памятью, а также обращенную фазу с жидкостной хроматографией для реализации автоматических анализов исследуемых объектов. Извлечение органических токсикантов из сложных матриц осуществляли в аппаратуре, которая состояла из соединенного в линию тандема сменных микроколонок для твердофазной экстракции, которые заполнены полимерами с молекулярной памятью, а также сополимером винилпирролидона и дивинилбензола, интегрированных в проточную сеть для многомодальной экстракции органических примесей токсичных соединений. Органические соединения, которые мешали определению, удаляли толуолом, а уширение полосы аналита в высокоэффективной жидкостной хроматографии обходили за счет слияния элюата с потоком воды. После этого весь содержащий аналит элюат вводили в жидкостной хроматограф. По этой методике была достигнута абсолютная степень извлечения более 79%, с коэффициентным концентрированием около 49% и точностью количественной интерпретации от 1,4 до 5,5%.

При определении фенолов в водных системах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии решающее значение имеет чувствительность хроматографических детекторов. Так, например, при использовании метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с амперометрическим

детектором было установлено, что предел обнаружения фенола составляет 25 нг/л [89].

Однако для определения фенолов в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии наиболее широкое распространение получили спектрофотометрические детекторы с использованием, которых пределы обнаружения варьируются от 0.01 до 0,1 мкг/дм³ [90-91].

В последнее время для анализа фенолов стали применять такие методы как обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография, высокоэффективная тонкослойная хроматография, электрофоретический капиллярный зонный электрофорез, а также мицелярная электрокинетическая хроматография [92-97]. При этом разрабатываются подходы, связанные с получением характеристических профилей аналитов, которые обрабатываются хемометрическим методом с целью выявления и установления качества исследуемого объекта анализа. Хемометрическая обработка результатов анализа, полученных методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии, способствует выделению отличительных черт профиля, на основании которых представляется возможным провести классификацию анализируемых образцов проб воды.

В тоже время наряду с указанными достоинствами метод высокоэффективной жидкостной хроматографии имеет и определенные недостатки, которые определяются относительно низкой чувствительностью этого метода к анализу фенолов и их производных, поэтому обязательно требуется предварительное концентрирование примесных соединений в водной среде. Метод газо-жидкостной хроматографии характеризуется более высокой чувствительностью и поэтому широко применяется для анализа фенолов и их производных в водных объектах.

1.3.3. Определение фенолов в водных системах методом газо-жидкостной хроматографии

На сегодняшний день метод газо-жидкостной хроматографии является основным при анализе фенолов в воде. Это связано с тем, что он позволяет определять малые концентрации фенолов в промышленных и природных объектах в процессе однократного ввода пробы в инжектор хроматографической аппаратуры с детальным разделением анализируемой смеси на индивидуальные компоненты [98-101].

При этом для определения хлорфенолов в водной среде применяли метод реакционной газовой хроматографии, в результате чего их превращали в ацетильные производные [102-103]. Для разделения фенола и его производных на индивидуальные компоненты использовали капиллярную газо-жидкостную хроматографию с определением концентрации сорбатов с помощью пламенно-ионизационного и масс-спектрометрического детекторов [104-106].

При определении фенолов в водных системах большое значение имеет выбор оптимального сорбента на котором необходимо разделить индивидуальные компоненты, особенно с близкими значениями физико-химических свойств. В настоящее время для газовой хроматографии предлагается относительно большой ассортимент сорбентов, которые характеризуются широким диапазоном селективных характеристик и различной термической устойчивостью. Все известные сорбенты характеризуются константами полярности Роршнайдера или Мак-Рейнольдса на основе которых обычно выбирается тот или иной сорбент для конкретного разделения и анализа органических смесей [107-112].

При приготовлении сорбентов как правило используют различные по структуре органические жидкости, которые наносят на поверхность инертного твердого носителя в количестве от 0,5 до 25% масс. Обычная степень пропитки твердого носителя неподвижной жидкой фазой составляет от 5 до 20%. При этом основные требования к неподвижным жидким фазам заключаются в следующем [113-114]: неподвижная жидкая фаза должна обладать достаточно хорошей

селективностью разделения индивидуальных компонентов анализируемой смеси за достаточно короткое время проведения эксперимента, относительно низкой летучестью при рабочих температурах хроматографической колонки, характеризоваться химической инертностью и химической стабильностью, которая определяет верхний рабочий температурный предел ее использования. Кроме того, неподвижная жидкая фаза должна иметь относительно низкую вязкость при рабочих температурах хроматографической колонки, что повышает скорость массообмена в системе сорбат-сорбент, хорошую смачиваемость поверхности инертного твердого носителя или внутренние стенки капиллярной или поликапиллярной хроматографической колонки и также должна хорошо растворяться в наиболее распространенных органических растворителях, что является особо важным при приготовлении сорбентов.

В газовой хроматографии в качестве неподвижных жидких фаз, используемых для приготовления сорбента, применяют практически все основные классы органических соединений, которые разделяются на семь типов:

1. Неполлярные неподвижные жидкие фазы, в которых величины удерживания определяются межмолекулярным взаимодействием дисперсионной и индукционной природы.
2. Слабополярные неподвижные жидкие фазы в которых процесс хроматографического разделения определяется дисперсионными, индукционными и ориентационными составляющими.
3. Полярные неподвижные жидкие фазы межмолекулярное взаимодействие в которых осуществляется за счет дисперсионного, индукционного и ориентационного взаимодействия.
4. Полярные неподвижные фазы с гидроксильной селективностью, межмолекулярное взаимодействие в которых определяется действием дисперсионной, индукционной, ориентационной сил, а также способностью к образованию межмолекулярной водородной связи в системе сорбат-сорбент.

5. Специфические селективные неподвижные жидкой фазы, разделение на которых основано на донорно-акцепторном взаимодействии и комплексообразовании с анализируемыми сорбатами.
6. Неподвижные жидкие фазы с геометрическим фактором, разделение сорбатов на которых существенно зависит от пространственной структуры взаимодействующих молекул в системе сорбат-сорбент.
7. Хиральные неподвижные жидкие фазы, которые предназначены для разделения оптических изомеров.

К основным преимуществам метода газо-жидкостной хроматографии относится получение термических и гидролитических стабильных сорбентов с иммобилизованными неподвижными жидкими фазами. Такие сорбенты позволяют проводить хроматографические анализы с достаточно хорошей воспроизводимостью параметров удерживания что является полезным при идентификации индивидуальных компонентов в различных матрицах [115].

Наиболее широкое применение при приготовлении сорбентов нашли кремнийорганические жидкости, которые как правило являются неполярными или слабо полярными веществами, но характеризуются высокой термической устойчивостью. Показано, что максимально допустимая рабочая температура насадочной хроматографической колонки, заполненной сорбентом, приготовленном на основе кремнийорганических соединений составляет от 750 до 400 °С и зависит от природы исходных материалов [116-118].

В качестве полярных сорбентов, в которых селективность обусловлена способностью к образованию межмолекулярной водородной связи наиболее часто используют полиэтиленгликоли различной молекулярной массы. Недостаток этих сорбентов заключается в том, что в процессе разделения компонентов протекают термодеструкционные процессы в тонком слое неподвижной фазы на инертном твердом носителе. Это приводит к тому, что в интервале температур от 125 С до 175 С потеря массы неподвижной жидкой фазы может достигать 30%, что способствует ухудшению селективных характеристик применяемого сорбента [119].

Для увеличения термической стабильности сорбентов и улучшения их хроматографических характеристик как правило используют бинарные неподвижные фазы переменной емкости. В этом случае под воздействием бинарной неподвижной жидкой фазы время удерживания анализируемого сорбата может как увеличиваться, так и уменьшаться. Это влияние зависит от природы неподвижной жидкой фазы, структуры и физико-химических свойств инертного твердого носителя, на поверхность которого наносится неподвижная фаза, а также от свойств анализируемых сорбатов. Как правило при использовании бинарных сорбентов наблюдается увеличение времени удерживания анализируемых сорбатов [120-123].

Широко используются в газо-жидкостной хроматографии также полимерные сорбенты, которые как правило модифицируют путем нанесения на его поверхность различных соединений. Так, например, в работах [124-127], изучено влияние 6-метилурацила 5-гидрокси-6-метилурацила, наносимых на полимерную матрицу в различных концентрациях, на хроматографические свойства исследуемых сорбционных материалов. Установлено образование сетчатой структуры полимерной композиции при нанесении 10% модификатора в случае 6-метилурацила. Для 5-гидрокси-6-метилурацила, который имеет большую упорядоченность сетки, эта концентрация составляет всего 1%. Показано, что в случае модификации полимерной композиции 6-метилурацилом его полярность существенно повышается, что авторы объясняют донорно-акцепторным взаимодействием в системе сорбат-сорбент. При этом супрамолекулярная сетчатая структура сильно влияет на полярность исследуемых сорбционных материалов. В этом случае с использованием в качестве сорбционных материалов супрамолекулярных сетчатых структур удалось разделить энантимеры ментола. Получены кинетические кривые сорбции энантимеров на основе которых детально изучен характер сорбционных процессов, протекающих в условиях газохроматографического процесса. Установлено существенное различие во времени достижения

равновесного состояния оптически активных изомеров на исследованных в качестве сорбентов супмолекулярных сетчатых структурах [128-129].

С использованием различных сорбционных материалов методом газо-жидкостной хроматографии исследуются механизмы межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент, а также определяются термодинамические характеристики, так как они непосредственно влияют на селективность и эффективность разделения сложных органических смесей [130-132]. Методом газо-жидкостной хроматографии развит теоретический подход, основанный на описании механизма распределения анализируемых молекул сорбата в неподвижной фазе. Показано, что поверхность полимерной неподвижной фазы деформируется под влиянием молекулы адсорбата. При этом реализуется механизм «поглощения макромолекулой» с последующим растворением в неподвижной жидкой фазе. Установлено, что найденный эффект обусловлен конформационной перестройкой макромолекулы поверхности неподвижной фазы, в результате которой вокруг молекулы адсорбата образуется сферическая полость. Предложенный механизм распределения молекул в неподвижной жидкой фазе заключается в обволакивании и захвате молекулы сорбата макромолекулярной поверхности сорбента с переходом образованного клубка внутрь неподвижной жидкой фазы [133-134].

Перспективным направлением в газо-жидкостной хроматографии является применение монолитных сорбентов, которые обладают высокой удельной эффективностью. В тоже время к одним из недостатков монолитных сорбентов следует отнести их низкую проницаемость, в результате которой процесс газо-хроматографического разделения следует проводить при высоком давлении газ-носителя, что существенно затрудняет дозировку пробы анализируемого сорбата в инжектор хроматографа [135]. Обычно монолитные сорбенты получают на основе пористых полимеров в виде дисков или капилляров. Эффективность разделения на монолитных сорбентах обусловлена достаточно хорошей гидродинамической проницаемостью монолитов и относительно быстрой кинетикой межфазного массообмена. Для получения монолитных сорбентов

обычно используют полимерные композиции на основе сополимеров дивинилбензола, винилэтилбензола, 2-гидроксиэтилметакрилата, с помощью термоинициируемой свободнорадикальной полимеризации в атмосфере азота. Показано, что получение монолитных сорбентов под давлением позволяет улучшить симметрию хроматографических пиков, воспроизводимость количественных характеристик и эффективность разделения сорбатов [136-137].

В газо-жидкостной хроматографии для разделения позиционных изомеров применяются сорбционные материалы, приготовленные на основе жидких кристаллов. Одним из первых сорбентов, полученных на основе жидких кристаллов был исследован 4, *n*-метокси-этокси азоксибензол, относящийся к классу азоксиэфиров. Установлено, что азоксиэфиры обладают высокой структурной селективностью к разделению позиционных изомеров в области нематической мезофазы. В ряду азоксиэфиров структурная селективность сильно зависит от ширины температурного интервала нематической мезофазы. Показано, что при повышении температуры сорбента из твердокристаллической области и охлаждении его из изотропно жидкого состояния, в интервале температур от 70 до 100 °С наблюдается гистерезис, что объясняется тем, что селективность разделения позиционных изомеров связана с памятью хроматографической колонки [138-139]. При этом установлено, что понижение температуры жидкокристаллического сорбента в области фазовых переходов приводит к уменьшению удерживаемого объема, что авторы объясняют изменением структуры неподвижной фазы, обусловленной переходом из жидкого состояния в твердое. Обнаружено, что в области мезофазы наблюдается достаточно высокая мета-пара селективность разделения позиционных изомеров.

При изучении гистерезисных явлений для жидкокристаллических сорбентов было установлено, что в случае сжатия монослоя идет образование многослойной пленки, которая препятствует кристаллизации. При этом при постепенном понижении температуры жидкокристаллического сорбента процесс кристаллизации замедляется. Очевидно, это обусловлено уменьшением вязкости

смектической мезофазы, в результате чего облегчается массообмен между анализируемыми сорбатами [140-141].

Поэтому при использовании жидкокристаллических сорбентов расширяются возможности регулирования селективности разделения. Это обусловлено тем, что жидкокристаллические вещества характеризуются структурными свойствами, промежуточными между твердокристаллическим телом и изотропной жидкостью. Жидкокристаллическое состояние вещества является характерным для молекул, имеющих удлиненную прямолинейную форму. В структурном каркасе их молекул имеются поляризуемые группы, которые ориентированы в пространстве. При этом расположение их продольных осей параллельно друг другу [142]. При термическом воздействии на жидкокристаллическое вещество в первый момент образуется смектическая фаза. В этом случае молекулы неподвижной фазы располагаются параллельно друг другу и закрепляются в слоях. При повышении температуры происходит переход жидкокристаллического вещества из смектической в нематическую фазу, когда эта дополнительная упорядоченность молекулы теряется, а при дальнейшем повышении температуры – изотропная жидкость. Таким образом, в жидкокристаллической системе «сорбент-анализируемый сорбат» протекает межмолекулярное взаимодействие, которое обусловлено упорядоченным расположением молекул в температурной области мезофазы. В этой области жидкокристаллического состояния как правило разделяются близко кипящие позиционные изомеры органических соединений [143].

Жидкие кристаллы используются также как модификаторы адсорбентов, в качестве которых наиболее часто применяется графитированная термическая сажа [144-145]. Графитированную термическую сажу модифицируют монослоями жидких кристаллов нематического и холестерического типов. Для модифицирования графитической термической сажой использовали нематический жидкий кристалл 4-октилоксифенил-4'-пентилоксибензат с температурой перехода из нематической фазы в изотропную жидкость 81,5 °С. Использовали

также холестерилловый эфир *n*-амилоксибензойной кислоты с температурой перехода из холестерической фазы в изотропную 235,5 °С. На исследованных модифицированных адсорбентах авторам удалось разделить орто-, мета- и пара-изомеры ксилола [146].

На графитированной термической саже, модифицированной монослоем дискотических молекул - производных трифенилена была изучена адсорбция предельных и ароматических углеводородов. Показано, что для адсорбентов с плоской однородной поверхностью зависимость молярной теплоты адсорбции алканов от их поляризуемости в пределах гомологического ряда является линейной. Установлено, что механизм адсорбции алканов на графитированной термической саже, модифицированной мономолекулярным слоем дискотических жидких кристаллов, полученных на основе трифенилена определяется толщиной монослоя модификатора, его химической природой, а также его упорядоченностью слоя на поверхности подложки. Кроме того, описано поведение адсорбированных молекул углеводородов в поле модифицированного адсорбента. Показано, что оно может зависеть от химической природы периферийных радикалов молекулы дискотического жидкого кристалла, а также от возможности взаимопроникновения боковых радикалов соседних молекул [145-147].

Таким образом, мы можем наблюдать различные типы упорядочения боковых радикалов таких дискотических жидкокристаллических модифицированных соединений в зависимости от их длины. Показано, что производные трифенилена с 8 до 12 атомами углерода в боковой цепи молекулы имеют параллельную ориентацию каждые два боковых радикала. Здесь трифениленовое ядро молекулы модификатора неподвижно. Оно ориентировано параллельно плоской поверхности подложки, а ориентация попарно боковых заместителей приводит к взаимопроникновению периферийных радикалов соседних молекул дискотика. Образующаяся однородная по толщине структура плотного монослоя жидкокристаллического модификатора может способствовать сильному экранированию поверхности графитированной термической сажи. В

тоже время жесткая структура циклогексановых концевых групп, а также их взаимная ориентация меньше способствуют взаимопроникновению коротких боковых цепей и образованию плотного монослоя модификатора. Очевидно, что в монослое циклогексановые радикалы молекулы 2,3,6,7,10,11-гексациклогексанбензоата трифенилена приподняты над поверхностью углеродной подложки. В этом случае монослой имеет более рыхлые свойства, чем 2,3,6,7,10,11-гекса(4-н-октилооксибензоилокси трифенилен [148-149].

Интересным направлением в исследовании жидкокристаллических сорбентов является воздействие на них электрического поля. В этом случае изменяется хроматографическое поведение полярных соединений. Так для жидкокристаллического сорбента, полученного на основе 4-метокси-4'-этоксизоксибензола под воздействием электрического поля возникает необратимая адсорбция молекул полярных соединений на межфазных границах сорбентов. В результате часть вещества в пробе удерживается и площадь хроматографического пика, что ведет к удерживанию части вещества, содержащегося в пробе. В итоге площадь пика на хроматограмме уменьшается. Этот эффект зависит от физико-химической природы жидкокристаллического сорбента и строения анализируемых сорбатов. Он не зависит от объема дозируемой пробы в инжектор газового хроматографа и наличия в анализируемой смеси других веществ [150-153].

Установлено, что растворение анализируемых сорбатов из-за наличия упорядоченной нематической структуры в объеме неподвижной фазы затруднено, что приводит к тому, что в суммарную величину хроматографического удерживания сорбатов большой вклад вносят адсорбционные явления на межфазных границах, к которым относятся: газовая фаза – жидкий кристалл, а также активный твердый носитель – жидкий кристалл. При этом обнаруживается асимметрия хроматографического пика с размытым тылом. Это свидетельствует о существенном вкладе в величины удерживания адсорбции на межфазных границах в том числе и под действием электрического поля. Такое влияние

способствует задержки части вещества пробы сорбата и приводит к уменьшению площади хроматографического пика.

Таким образом внешнее электрическое поле ориентирует полярные молекулы сорбента 4-метокси-4'-этоксиязоксibenзола, который имеет дипольный момент $\mu=3,1$ Д, вдоль направления электрического поля. В этом случае возникает преимущественная ориентация удлиненных осей молекулы жидкого кристалла, которая отличается от ориентации, задаваемой твердой подложкой. На межфазных поверхностях жидкокристаллического сорбента 4-метокси-4'-этоксиязоксibenзола начинают возникать поляризационные заряды за счет его поляризации. В результате этого процесса под воздействием электрического поля возникает необратимая адсорбция полярных молекул сорбатов на межфазных границах. Все исследования, проводимые по жидкокристаллическим сорбентам обобщены в работе [154].

Интересные результаты получены при исследовании сорбционных свойств жидкокристаллического полипропиленминового дендримера, который представляет собой полностью разветвленные глобулярные макромолекулы с центрально-симметричной архитектурой. Дендримеры сочетают высокую молекулярную массу с наличием пространственной структуры и объемной формулы. Дендримеры являются перспективными жидкокристаллическими веществами и могут применяться при создании сенсорных устройств, систем сбора, хранения и передачи информации, а также в качестве катализаторов различных технологических процессов. При исследовании дендримеров в качестве жидкокристаллических сорбентов показано, что в гомологическом ряду алканов, которые растворены в колончатых и изотропных фазах дендримера, удлинение цепи молекулы анализируемого сорбата приводит к увеличению коэффициентов активности в результате возрастающих потерь вращательной и конформационной энтропии.

В случае растворения алифатических спиртов в колончатых и изотропных фазах жидкокристаллического дендримера было установлено уменьшение

значений коэффициентов активности анализируемых сорбатов при удлинении цепи молекулы алкильного заместителя низкомолекулярных соединений [155]. Авторы объясняют такой эффект усилением притяжения между молекулами мезоморфного и немезоморфного компонентов в результате увеличения молекулярной поляризуемости алифатических спиртов. При этом в бинарных системах дендример-спирт ослабление способности к специфическим межмолекулярным взаимодействиям в гомологическом ряду не приводит к понижению интенсивности взаимодействия между индивидуальными компонентами, что подтверждается понижением парциальной молярной энтальпии растворения.

Таким образом, несмотря на наличие сильных сорбционных центров в молекуле жидкокристаллического дендримера, он характеризуется как слабоспецифический сорбент, так как химически активные группы «в жестком ядре» макромолекулы жидкокристаллического дендримера слабо доступны молекулам анализируемых сорбатов. При этом сорбционные свойства дендримера определяются наличием в его структуре концевых алкильных групп.

Перспективным направлением в исследовании характеристик новых сорбционных материалов является применение краун-эфиров в газовой хроматографии. Макроциклические полиэфиры, к которым относятся краун-эфиры характеризуются уникальными свойствами, которые могут быть использованы в газовой хроматографии для разделения органических смесей различной физико-химической природы. Например, краун-эфиры способны образовывать комплексы с солями щелочных металлов, а также с органическими соединениями, проводить перенос ионных реагентов из водной фазы в органическую, изменять состояние ионных пар в растворе, а также повышать растворимость труднорастворимых соединений в слабополярных органических растворителях [156-158]. При этом краун-эфиры связывают определенные ионы путем включения их во внутреннюю полость, в результате чего образуются различные структурные комплексы. Эти комплексы как правило образуются с полярными молекулами и могут состоять из удерживаемых совместно двух или

более молекул, структурная связь которых поддерживается электростатическими силами. Получены сорбаты на основе бензимидазола, а также содержащие полимерно-связанные краун-эфиры, которые способны к образованию комплексов с ионами металлов. Газохроматографическим методом установлен механизм межмолекулярного взаимодействия краун-эфиров с органическими молекулами по типу «гость-хозяин» [159-160].

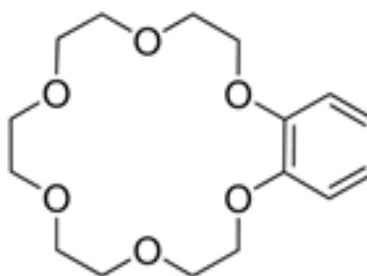
Из краун-эфиров наиболее широкое применение в газовой хроматографии нашел 18-краун-6, который имеет температуру плавления 43 – 44 °С, а размер полиэфирного кольца составляет от 2,6 до 3,2 Å. Это позволяет веществам, имеющим меньший диаметр полости полиэфирного кольца проникать в него и задерживаться более длительное время, что позволяет регулировать селективность хроматографического разделение [161-162].

Структура некоторых макроциклических краун-эфиров:

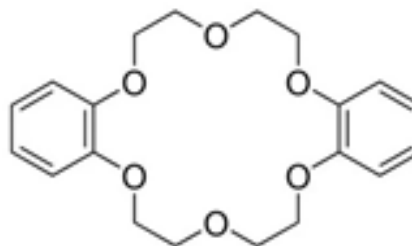
1. 18-краун-6



2. Бензо-18-краун-6



3. Дибензо-18-краун-6



Из них наиболее высокой полярностью обладает дибензо-18-краун-6, для которого константы Мак-Рейнольдса (ΔJ) а составляют следующие величины: Бензол – 303; Бутанол – 510; Нитронпропан – 472; Пиридин – 472; Метилэтимитон – 396. Средняя хроматографическая полярность составляет 452 единицы константы Мак-Рейнольдса.

Для увеличения полярных характеристик макроциклических краун-эфиров к ним прививают различные функциональные группы. Для газовой хроматографии особый интерес представляют фосфорилированные краун-эфире на основе которых можно получить сорбенты с регулируемой селективностью разделения за счёт наличия в цепи молекулы электроннодонорных или электронноакцепторных заместителей. В работе [163] проведена оценка вклада межмолекулярных взаимодействий для фосфорилированных краун-эфиров, которые были получены на основе макроциклического соединения диаза-18-краун-6. Структура одного из этой серии соединений приведена ниже:



Для этого соединения хроматографические факторы полярности Мак-Рейнольдса имеют следующие значения: бензол 422; этанол 837; нитрометан 897; пиридин 684; метилэтилкетон 529.

Установлено, что наличие парных функциональных заместителей в боковой цепи молекулы фосфорилированного краун-эфира снижает энергию межмолекулярного взаимодействия в системе сорбат-сорбент по сравнению с диаза-18-краун-6. В тоже время наличие ассиметричных заместителей усиливает этот эффект. Показано, что фосфорилированные краун-эфире характеризуются

достаточно сильной протоноакцепторной способностью, которая связана с наличием в этих соединениях неподеленной электронной пары атома кислорода, способной образовывать межмолекулярную водородную связь с анализируемыми сорбатами.

К одной из важных характеристик сорбционных материалов, используемых в газовой хроматографии, относится степень разделения двух соседних пиков на хроматограмме. Она определяется разностью времени удерживания (t_R) или удерживаемых объемов (ΔR) и шириной пиков у их основания (μ).

В том случае, когда хроматографические пики имеют вид кривой распределения Гаусса, то при полном разделении двух компонентов $R \geq 1$.

Практически селективность разделения компонентов (α) определяют путём отношения исправленных удерживаемых объемов или времен удерживания двух соседних пиков:

$$\alpha = \frac{t_2'}{t_1'} = \frac{V_2'}{V_1'}, \quad (1)$$

Если коэффициент селективности (α) более единицы, компоненты разделяются [164-169].

Разработан новый способ характеристики селективности хроматографических сорбентов, основанный на теоретическом описании межмолекулярных взаимодействий [170-172]. С использованием теории обобщенных зарядов установлено, что энергия межмолекулярного взаимодействия включает в себя характеристику неполярной энергии, которая определяется обобщёнными зарядами, энергию полярную, характеризуемую ориентационными и индукционными взаимодействиями, связанную с наличием в молекулах дипольных моментов, а также проявленных водородных связей.

Для характеристик полярности сорбента предложен параметр полярности [173]. Кроме того, определен параметр гидрофильности, который определяется вероятностью образования водородной связи к обобщенному заряду молекулы

сорбента. При этом полярность возрастает с увеличением количества замещенных метильных радикалов. Такая оценка энергии водородной связи предполагает тот факт, когда водородное связывание молекул сопровождается ростом электронной плотности. Для удержания электрона, который создает эту плотность, необходима потенциальная энергия, зависящая от размера области распределения электрона. Таким образом, в системе сорбат-сорбент энергия водородной связи рассматривается в качестве величины, которая обратно-пропорциональна квадрату её длины между связанными электроотрицательными атомами [174-176].

1.4. Выводы по главе 1

Рассмотрены литературные данные по распространению фенола и его производных в окружающей природной среде, а также метод контроля за их содержанием. Показано, что многие фенолы обладают высокой токсичностью для организма человека, поэтому их содержание в окружающей природной среде необходимо постоянно контролировать.

Установлено, что для контроля за содержанием фенолов в водной среде широко применяются хроматографические методы анализа, которые характеризуются высокой точностью количественной интерпретации. Выявлено, что для разделения методом газовой хроматографии изолоро-фенолов необходимо использовать сорбенты, обладающие специфической селективностью разделения, например, жидкие кристаллы или краун эфиры.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Постановка задачи исследования

Фенол и его изомеры относятся к приоритетным загрязнителям водной среды. В соответствии с нормативными документами в настоящее время осуществляется контроль содержания только фенола. Однако у фенола имеется большое количество позиционных изомеров, которые обладают более высокой токсичностью для организма человека, чем фенол. Эти изомеры в настоящее время в водной среде не контролируются, что приводит к неучтенной экологической опасности позиционных изомеров фенола и к не контролируемому риску возникновения различных заболеваний организма человека, связанные с экологическим фактором. Для определения концентрации фенолов в водной среде применяются газохроматографические методы анализа с использованием как насадочных, так и капиллярных хроматографических колонок и селективных детекторов. Позиционные изомеры фенола характеризуются близкими физическими свойствами, поэтому их разделение на обычно применяемых сорбентах затруднено. В этом отношении необходим поиск сорбентов, позволяющих осуществить селективное разделение позиционных изомеров, особенно имеющих близкие температуры кипения. Нами найдены такие сорбенты и проведено детальное исследование хроматографических свойств.

Показано, что исследованные сорбенты, полученные на основе арсенированных производных способны образовывать межмолекулярные водородные связи, что обуславливает их высокую гидроксильную селективность и позволяет достаточно полно разделять анализируемые изомеры фенола на отдельные компоненты. В ходе настоящих исследований намечалось изучить хроматографическое поведение фенола и его позиционных изомеров на различных сорбентах, выявить наиболее оптимальные по селективности

материалы, с использованием которых разработать методику контроля содержания токсичных примесей в поверхностных водах на примере Куйбышевского водохранилища.

2.2. Хроматографическая аппаратура

Экспериментальную часть работы выполняли на газожидкостном хроматографе Кристаллюкс-4000 с пламенно-ионизационным и термоионным детекторами, принципиальная схема которого приведена на рисунке 1.

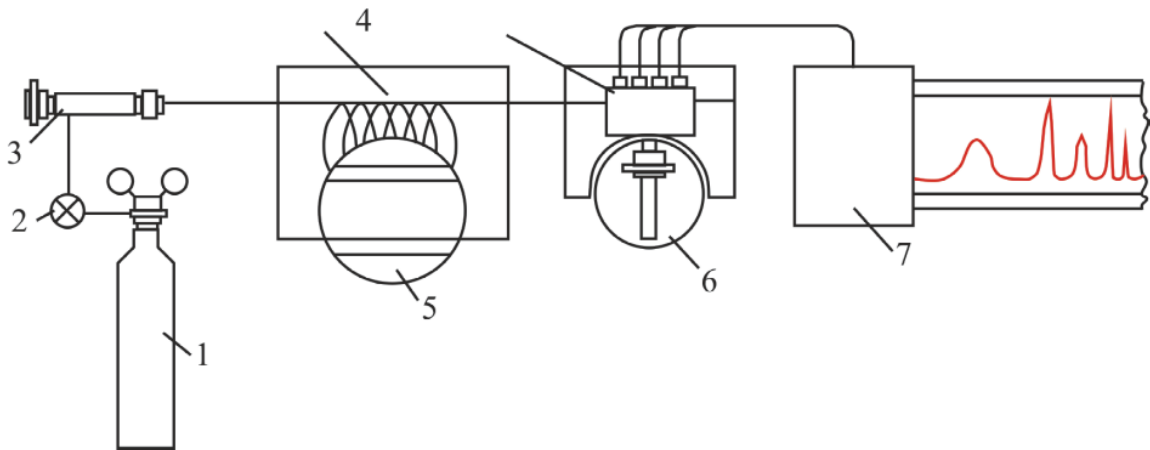


Рисунок 1. Принципиальная схема газожидкостного хроматографа.

1. Газ-носитель (ГН); 2. Генератор водорода; 3. Генератор воздуха;
 4. Хроматографическая колонка; 5. Испаритель пробы; 6. Регулятор расхода ГН; 7. Измеритель расхода ГН; 8. Фильтр очистки ГН;
 9. Электрометрический усилитель; 10. Терморегулятор термостата колонки;
 11. Программатор температуры термостата колонки; 12. Аналоговый цифровой преобразователь; 13. Компьютер; 14. Блок питания детектора; 15. Редуктор;
 16. Пламенно-ионизационный детектор
 I. Блок подготовки газа-носителя; II. Блок термостата колонки

Как видно из рисунка, газ-носитель, в качестве которого использовали газообразный азот высокой чистоты из баллона 1 через редуктор 15, регулятор и измеритель расхода поступал в испаритель пробы хроматографа 5, затем в хроматографическую колонку 4, где проходил процесс разделения

анализируемой пробы на отдельные компоненты. Затем анализируемая проба органических веществ вместе с газом носителем поступала в пламенно-ионизационный детектор 16, который регистрировал присутствие разделенных компонентов. Аналоговый сигнал усиливался усилителем 9, преобразовывался в цифровой и выходил на дисплей компьютера, где сигналы регистрировались в виде выходных кривых или пиков. Интерпретацию получаемых результатов проводили по измерению площади или высоты хроматографических пиков, которые были зарегистрированы на дисплее компьютера.

Для проведения экспериментальных работ применяли насадочные хроматографические колонки. Характеристика: длина 1 – 3 м.; внутренний диаметр – 3 мм. Колонки заполняли различными по физико-химической природе сорбционными материалами. При приготовлении сорбентов применяли органические вещества различной физико-химической природы, которые наносили на поверхность инертного твердого носителя марки Хроматон-N-AW с диаметром зерен от 0,16 до 0,20 мм., насыпной плотностью 23,5 г/100 мл., удельной поверхностью 1,0 мг/г и объемом пор от 1,3 до 1,4 см²/г.

В качестве газа-носителя использовали азот высокой степени чистоты, расход которого через насадочную хроматографическую колонку составил от 20 до 60 мл/мин. при температуре термостата колонок от 40 до 200 °С и температуре инжектора от 120 до 240 °С. Дозировку анализируемой пробы в испаритель газо-жидкостного хроматографа осуществляли микрошприцом МШ 10М, величина которого составляет от 0,2 до 10,0 мкл.

Для регистрации хроматографических пиков использовали пламенно-ионизационный детектор, принципиальная схема которого приведена на рисунке 2.

Механизм регистрации хроматографических пиков с использованием пламенно-ионизационного детектора основан на том, что при горении водородного пламени количество образующихся ионов мало. При введении в пламя детектора органических веществ количество ионов существенно возрастает, что приводит к уменьшению сопротивления пламени и возрастанию

ионного тока приблизительно на 10^{-9} А. В электрическую цепь электродов введено измерительное сопротивление R , на котором создается падение напряжения, пропорциональное ионному току водородного пламени.

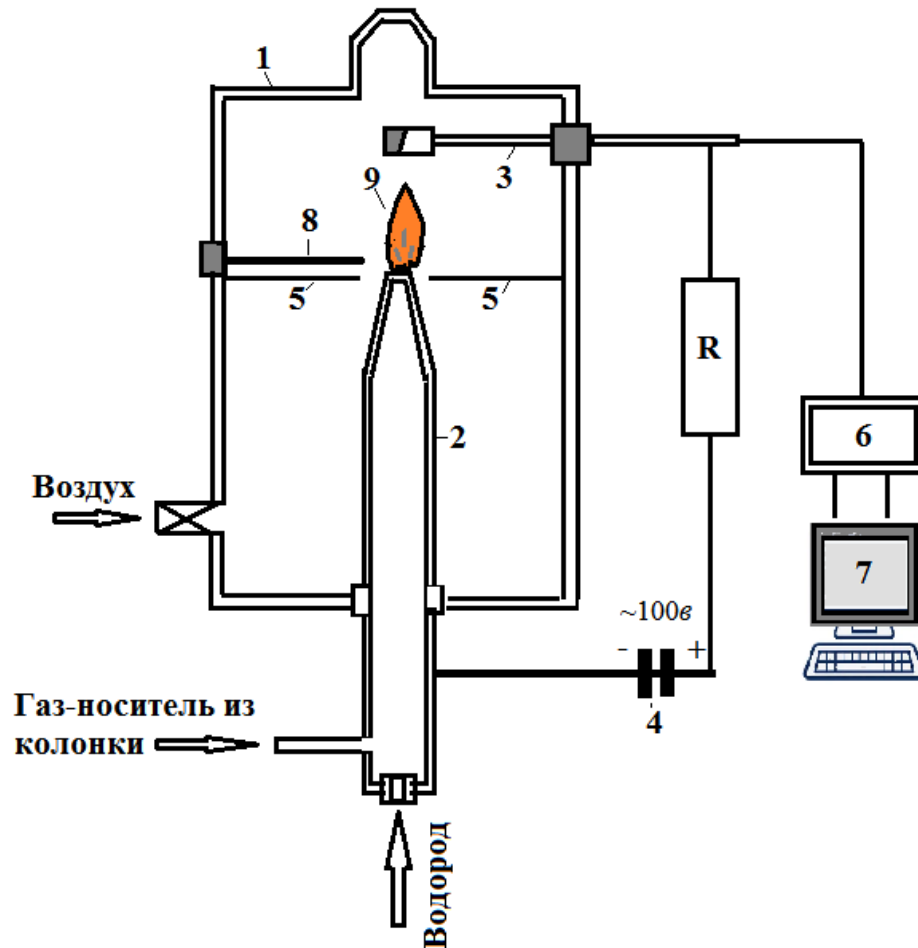


Рисунок 2. Схема пламенно-ионизационного детектора. 1. Корпус детектора; 2. Горелка; 3. Электрод; 4. Батарея напряжения 100 в; 5. Диффузор; 6. Усилитель постоянного тока; 7. Компьютер; 8. Элемент зажигания пламени детектора; 9. Водородное пламя.

В этом случае количество электричества, которое образуется в процессе ионизации пламени, является прямо пропорциональным ионному току, протекающему между электродами детектора. В этом случае ионный ток детектора можно определить в соответствии с работой [177]:

$$i = \varphi_i \cdot j = \varphi_i \frac{dg}{dt}, \quad (2)$$

где: φ_i – постоянная, которая характеризует чувствительность пламенно-ионизационного детектора к органическим соединениям, а·сек./мг;

j – поток органического вещества, прошедшего через детектор мг/сек.

Относительная чувствительность детектора (C) приближенно характеризуется множителем:

$$C = \frac{12n}{m}, \quad (3)$$

где: n - число атомов углерода в молекуле;

m – молекулярная масса

Основной частью пламенно-ионизационного детектора является горелка, которая служит также одним из электродов. В корпусе пламенно-ионизационного детектора установлены подводящий и собирательный электроды. Собирательный электрод соединяется высокоомным кабелем с усилителем детектора, при этом подводящий электрод укладывается на горелку, к которой подведены водопроводный и воздушный трубопроводы. При этом для поджога пламени детектора необходимо соблюдать следующие расходы газов: водород от 20 до 30 см³/мин, воздух от 200 до 300 см³/мин. газ-носитель 20 до 30 см³/мин.

Работа пламенно-ионизационного детектора основана на увеличении фонового тока водородного пламени при попадании в него органического вещества. В случае горения чистого водорода в пламени детектора фоновый ток имеет небольшую величину, от 10⁻¹² до 10⁻¹² А. Этот ток, который возникает в результате ионизации органических примесей, содержащихся в газе-носителе, водорода и воздуха является постоянным фоновым током пламенно-ионизационного детектора.

Образование ионов в пламенно-ионизационном детекторе происходит в результате хемионизации радикалом CH^\bullet , который возникает в результате химического взаимодействия радикалов CH^\bullet и O^\bullet . [176]





Оценку чувствительности пламенно ионизационного детектора к разным классам органических соединений проводят на основе эффективного числа атомов углерода в молекуле (ECN).

$$ECN_i = \frac{ECN_s}{\frac{A_i \cdot m_s \cdot M_i}{A_s \cdot m_i \cdot M_s}}, \quad (7)$$

где: ECN_s – эффективное число атомов углерода в стандартном соединении;

m_s и m_i – масса стандартного и исследуемого вещества;

M_i и M_s – молекулярная масса исследуемого и стандартного вещества;

A_i и A_s – площадь хроматографических пиков исследуемого и стандартного вещества.

Ионизационная эффективность пламенно-ионизационного детектора является абсолютной характеристикой, она определяется током I , который возникает в детекторе при прохождении через него единицы потока j вещества (Кл/мл).

$$A_D = \frac{I}{j} \quad (8)$$

Преимущество пламенно-ионизационного детектора заключается в его высоком линейном диапазоне, хорошим быстродействием, обусловленной большой скоростью сбора ионов в режиме насыщения, а также низкой инерционностью и устойчивостью режима работы [178].

Механизм ионизации термоионного детектора заключается в том, что в случае попадания молекулы соли щелочного металла в пламя водорода происходит их ионизация. В результате этого процесса резко увеличивается

фоновый ток. В этом случае происходит разрушение молекулы в пламени водорода с образованием свободных радикалов с гетероатомами.

Чувствительность термоионного детектора зависит от природы соли щелочного металла, расхода газов, температуры ячейки, расстояния между электродами и напряжения питания [178].

2.3. Используемые материалы и реактивы

Для приготовления сорбентов в качестве инертного твердого носителя применяли Хроматон N-AW, который предварительно проливали слабым раствором соляной кислоты, бидистиллированной водой и сушили при температуре 160 °С в течение 5 часов. Хроматон N-AW по своему неорганическому составу состоит из очищенной дистомитовой глины с различными щелочными добавками. Главный компонент хроматона N-AW – диоксид кремния. Его содержание достигает до 93% масс. Кроме того, в хроматоне N-AW имеются примесные неорганические соединения, к которым относятся: Al_2O_3 – 3,3%; Fe_2O_3 – 0,04 %; TiO_2 – 0,02%; $\text{CaO}+\text{Mg}$ – 0,5%; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 3,4%.

Для получения сорбентов точное количество органического вещества растворяли в подходящем органическом растворителе и смешивали с соответствующим количеством инертного твердого носителя. Затем эту смесь помещали в термостат, где нагревали до температуры 120-150 °С до полного испарения органического растворителя. Высушенный сорбент загружали в колонку хроматографа с применением вакуумного насоса и технологии вибрации. Термостатирование осуществляли при 150-180°С в течении 5 часов с продувкой инертным газом носителем.

Для пропитки инертного твердого носителя использовали органические вещества с разными физико-химическими свойствами. В качестве неполярных сорбентов применяли силоксановый каучук SE-30, метил-β-циансилоксановый каучук ХЕ-60. Исследовали также полярные сорбенты, полученные на основе

органических производных фосфора и мышьяка, которые способны к проявлению специфических сил межмолекулярных взаимодействий, что обуславливает их селективность при разбавлении сложных органических смесей, в том числе и изомеров.

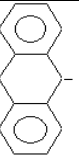
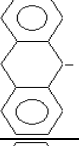
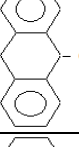
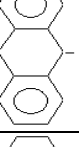
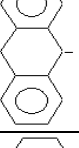
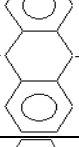
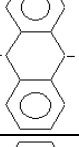
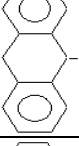
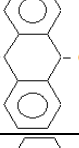
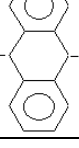
Для сравнения хроматографических характеристик полученных сорбционных материалов с отечественными и зарубежными аналогами использовали литературные данные, в которых опубликованы хроматографические факторы полярности для большого ассортимента сорбентов, используемых в газовой хроматографии [107, 109, 110, 177, 178, 179]. Оценку хроматографических свойств полученных сорбентов проводили на основе пятимерного пространства с проекцией на плоскость, соответствующую хроматографическим факторам полярности Поршнейдера [180].

В работе были исследованы сорбенты, полученные на основе трифенильных производных элементов пятой группы Периодической системы Д.И. Менделеева формулы $(C_6H_5)_3 Э$, где: Э-фосфор, мышьяк, сурьма, висмут, азот; эфиры фосфорных кислот $R_2 OP(O)R'$, где: $R=C_2H_5$; $R'-C_6H_5$; оксиды третичных фосфинов $(C_2H_5)P(O)CH(R)CH_2C(O)XR'$, где: $R=H, CH_3$; $R' - CH_2CH=CH_2$; $x-O, S$; третичные арсины $(4XC_6H_4)_{3-n}As(C_2H_5)_n$, где: $X=F, Cl, Br, COOH, H, CH_3, CH_3O$, $(CH_3)_2$ $n=0-3$.

В таблице 1 отображены физико-химические свойства 10-алкилфеноксарсинов, применяемые как неподвижные жидкие фазы [178].

Для приготовления сорбционных материалов и их хроматографической оценки использовали органические растворители различной физико-химической природы, которые выполняют транспортные функции в неподвижном слое сорбента [A5]. Используемые органические растворители характеризуются различной температурой кипения $T_{кип}$, °C, показателем преломления при температуре 20°C, дипольным моментом (μ), плотностью d_n^{20} , г/см³, вязкостью мПа. Также использовали бидистиллированную воду.

Таблица 1. Физические свойства 10-алкилфеноксарсинов

№ п/п	Алкилфеноксарсины	Структура	d_n^{20}	n_d^{20}	R_m	$T_{кип}^{\circ C}$	As%
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Метилфеноксарсин	$CH_3 As-$ 	1,3972	1,6530	68,2	160	28,1
2	Этилфеноксарсин	$C_2H_5 As-$ 	1,3397	1,6356	72,6	176	27,5
3	Пропилфеноксарсин	$C_3H_7 As-$ 	1,3045	1,6250	77,5	206	26,2
4	Бутилфеноксарсин	$C_4H_9 As-$ 	1,2765	1,6145	82,1	200	25,0
5	Амилфеноксарсин	$C_5H_{11} As-$ 	1,2414	1,6040	86,7	227	23,8
6	Гексилфеноксарсин	$C_6H_{13} As-$ 	1,2147	1,5974	91,4	240	22,6
7	Гептилфеноксарсин	$C_7H_{15} As-$ 	1,1934	1,5878	96,0	245	21,8
8	Октилфеноксарсин	$C_8H_{17} As-$ 	1,1911	1,5840	100,6	246	20,0
9	Нонилфеноксарсин	$C_9H_{19} As-$ 	1,1146	1,5845	105,3	202	20,2
10	Децилфеноксарсин	$C_{10}H_{21} As-$ 	—	—	—	—	—

В таблице 2 приведены физические свойства органических растворителей.

Таблица 2. Физические свойства органических растворителей [178].

№ _{п/п}	Растворитель	Формула	T _{кип} , °C	n _d ²⁰	μ ²⁰	M г/моль	d _n ²⁰	cП ₂₀
1	Ацетон	C ₃ H ₆ O	56,0	1,36	2,70	58,1	0,79	0,32
2	Хлороформ	CHCl ₃	61,2	1,45	1,15	119,4	1,49	0,57
3	н-Гексан	C ₆ H ₁₄	68,0	1,42	0,05	86,2	0,66	0,32
4	Тетрахлорметан	CCl ₄	76,7	1,46	0	153,8	1,59	0,99
5	Этилацетат	C ₄ H ₈ O ₂	77,1	1,37	2,48	88,1	0,90	0,45
6	Этанол	C ₂ H ₆ O	78,4	1,36	1,68	46,1	0,81	1,20
7	Бензол	C ₆ H ₆	80,1	1,50	0	78,1	0,88	0,65
8	Метилэтилкетон	C ₄ H ₈ O	79,6	1,38	2,84	72,1	0,80	0,30
9	изо-Пропанол	C ₃ H ₈ O	82,6	1,38	1,78	60,1	0,78	1,38
10	Дихлорэтан	C ₂ H ₄ Cl ₂	83,6	1,44	1,75	99,0	1,26	0,84
11	Трихлорэтилен	C ₂ HCl ₃	87,2	1,48	0,85	131,4	1,46	0,36
12	изо-Октан	C ₈ H ₁₈	99,0	1,39	0	114,2	0,69	0,30
13	изо-Бутанол	C ₄ H ₁₀ O	108,0	1,40	1,79	74,1	0,80	3,95
14	Толуол	C ₇ H ₈	110,6	1,50	0,06	92,1	0,87	0,58
15	н-Бутанол	C ₄ H ₁₀ O	117,4	1,39	1,62	74,1	0,81	3,80
16	н-Бутилацетат	C ₆ H ₁₂ O ₂	126,0	1,49	1,85	116,2	0,88	0,68
17	изо-Аминол	C ₅ H ₁₂ O	132,0	1,41	1,82	88,1	0,81	3,69
18	пара-Ксилол	C ₈ H ₁₀	138,3	1,50	0,60	106,2	0,86	0,64
19	мета-Ксилол	C ₈ H ₁₀	139,1	1,50	0,37	106,2	0,86	0,61
20	орто-Ксилол	C ₈ H ₁₀	144,0	1,50	0,52	106,2	0,88	0,81

Для проведения исследований были использованы фенолы и их производные, которые предварительно подвергали очистке от сопутствующих примесей загрязняющих вещества путем их перекристаллизации из ацетона, а также дистилляции с использованием вакуумной техники. Растворы фенолов готовили путем растворения точной навески очищенного вещества в соответствующем растворителе, в качестве которого применяли бидистиллированную воду и органические композиции.

2.4. Обработка экспериментальных результатов

Основным источником информации в методе газо-жидкостной хроматографии является время удерживания (t_R). Его определяют путем измерения интервала времени от времени дозировки пробы сорбата в инжектор хроматографа до времени элюирования максимальной концентрации аналита. На

основе полученных экспериментальных данных определяли абсолютный удельный удерживаемый объем при конкретной температуре хроматографической колонки [114-116]:

$$V_g^T = \frac{(t_R - t_0) \cdot V_a \cdot j}{g}, \quad (9)$$

где: t_R – время удерживания анализируемого вещества, с;

t_0 – время удерживания несорбирующегося компонента, с;

V_a – объемная скорость газа носителя из хроматографической колонки, мл/мин;

j – фактор градиента давления;

g – масса неподвижной жидкой фазы, г.

Фактор градиента давления (j) рассчитывали по формуле:

$$j = \frac{3}{2} \frac{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^3 - 1}, \quad (10)$$

где: P_1 – давление газа носителя на входе в хроматографическую колонку;

P_0 – давление газа носителя на выходе из хроматографической колонки

Определяли относительный удерживаемый объем:

$$V_{отн} = \frac{(t_R - t_0)}{(t_{ст} - t_0)}, \quad (11)$$

где: $t_{ст}$ – время удерживания стандартного вещества, с.

В качестве стандартного вещества применяли н-гексан. Рассчитывали также интерполяционные характеристики удерживания, которые основаны на использовании в качестве стандартов двух или более веществ. С этой целью определяли логарифмические индексы удерживания Ковача, где в качестве стандартных веществ рассматриваются нормальные парафиновые углеводороды с

числом атомов углерода в молекуле (z) и ($z+1$). В этом случае расчет проводили по формуле:

$$J = \frac{100(\log t_{R_x} - \log t_{R_z})}{\log t_{R_{(z+1)}} - \log t_{R_z}} + 100z, \quad (12)$$

где: J – логарифмический индекс удерживания

Логарифмический индекс удерживания соответствует умноженному на 100 числу атомов углерода в молекуле гипотетического алкана, который мог бы элюироваться совместно с анализируемым веществом.

Для оценки селективных характеристик исследуемых сорбционных материалов определяли хроматографические факторы полярности Роршнайдера, которые позволяют провести их оценку по характеру донорно-акценторного и ориентационного межмолекулярного взаимодействия:

$$J_x - J_n = ax + by + cz + du + es, \quad (13)$$

где: J_x – индекс удерживания анализируемого сорбата на хроматографической колонке с исследуемым сорбентом;

J_n – индекс удерживаемого анализируемого сорбата на хроматографической колонке, заполненной неполярным сорбентом, скваланом;

a, b, c, d, e – характеристики полярности анализируемых сорбатов;

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

Хроматографические факторы полярности Роршнайдера соответствуют следующим сорбатам: x - бензол, y - этанол, z - метилэтилкетон, u - нитрометан, s - пиридин.

Например, хроматографический фактор полярности x (по бензолу) рассчитывается как разность индексов удерживания бензола на хроматографической колонке с исследуемым сорбентом и неполярным скваланом.

$$x = \frac{J_x - J_H}{100} \quad (14)$$

Как известно, к одним из наиболее значимых свойств сорбента относится его селективность, которая характеризуется как способность анализируемых сорбатов к смещению максимумов зон хроматографических пиков относительно друг друга.

В соответствии с уравнением Хюккеля относительные объемы удерживания сорбатов определяются отношением давлений насыщенных паров разделяемых компонентов P_2/P_1 и их коэффициентов активности в сорбенте γ_2^0/γ_1^0 . В этом случае:

$$\log V_{отн} = \log \frac{P_2^0}{P_1^0} + \log \frac{\gamma_2^0}{\gamma_1^0}, \quad (15)$$

где: $\log(P_2^0/P_1^0)$ – характеристика относительной летучести двух компонентов;
 $\log(\gamma_2^0/\gamma_1^0)$ – характеристика относительной активности двух компонентов.

Расчет коэффициента активности при бесконечном разбавлении проводили на основе абсолютного удельного удерживания объема [178]:

$$\gamma_0 = \frac{273,16R}{M \cdot P_1 \cdot V_g^0}, \quad (16)$$

где: γ_0 – коэффициент активности при бесконечном разбавлении;

V_g^0 – абсолютный удельный удерживаемый объем;

R – универсальная газовая постоянная;

M – молекулярная масса неподвижной жидкой фазы;

P_1 – давление пара анализируемого сорбата.

Селективность разделения компонентов определяется коэффициентом активности в случае бесконечного разбавления. При равных коэффициентах активности селективность разделения будет зависеть от различия давлений насыщенных паров анализируемого компонента, например, в случае разделения членов гомологического ряда. При разделении веществ, относящихся к различным гомологическим рядам с близкими значениями давления насыщенных паров селективность разделения будет характеризоваться различием в коэффициентах активности. При этом селективность разделения двух компонентов смеси рассчитываем как:

$$K_c = 2 \frac{(t_2 - t_0) - (t_1 - t_0)}{(t_2 - t_0) + (t_1 - t_0)}, \quad (17)$$

где: t_1 и t_2 – время удерживания первого и второго компонента.

Для расчета парциальной мольной энтальпии сорбции фенолов использовали формулу:

$$\Delta H^0 = 2,3026R \frac{\lg V_{g(1)} - \lg V_{g(2)}}{T_1^{-1} - T_2^{-1}}, \quad (18)$$

где ΔH^0 – парциальная мольная энтальпия сорбции;

R – универсальная газовая постоянная.

$V_{g(1)}, V_{g(2)}$ – удельные объемы удерживания при температуре колонки T_1, T_2 .

В определенном температурном интервале, равном от 100 до 180°C зависимость между логарифмом удерживаемого объёма и обратной абсолютной температуры является линейной.

ГЛАВА 3

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ВОД КУЙБЫШЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

3.1. Анализ проблем загрязнения вод Куйбышевского водохранилища

Для решения экологических проблем Куйбышевского водохранилища важное значение имеет информация о критических факторах антропогенного воздействия на окружающую природную среду и её фактическое состояние. Решение этой проблемы может быть осуществлено в случае наличия системы регулярных наблюдений за экологическим состоянием природной среды в местах антропогенного воздействия на экосистему. Такое наблюдение реализуется в системе экологического мониторинга, для реализации которого необходимо соответствующее методическое обеспечение [181].

В рамках системы экологического мониторинга проводятся регулярные наблюдения за содержанием загрязняющих веществ, в том числе и фенола в водной среде Куйбышевского водохранилища. За индивидуальными компонентами фенола и его производными регулярные наблюдения не проводятся, однако для окружающей природной среды и организма человека они представляют более высокую степень опасности, чем фенол, особенно хлорпроизводные.

Анализ проблемы загрязнения водной среды Куйбышевского водохранилища фенолом и его позиционными изомерами можно представить следующей схемой, приведенной на рисунке 3.

Как видно из рисунка 3, поверхностные воды загрязняются как за счет антропогенных источников, к которым относятся промышленные предприятия, так и в результате гниения органических отходов, расположенным по берегам рек и водоемов с последующим их поступлением в водную среду.

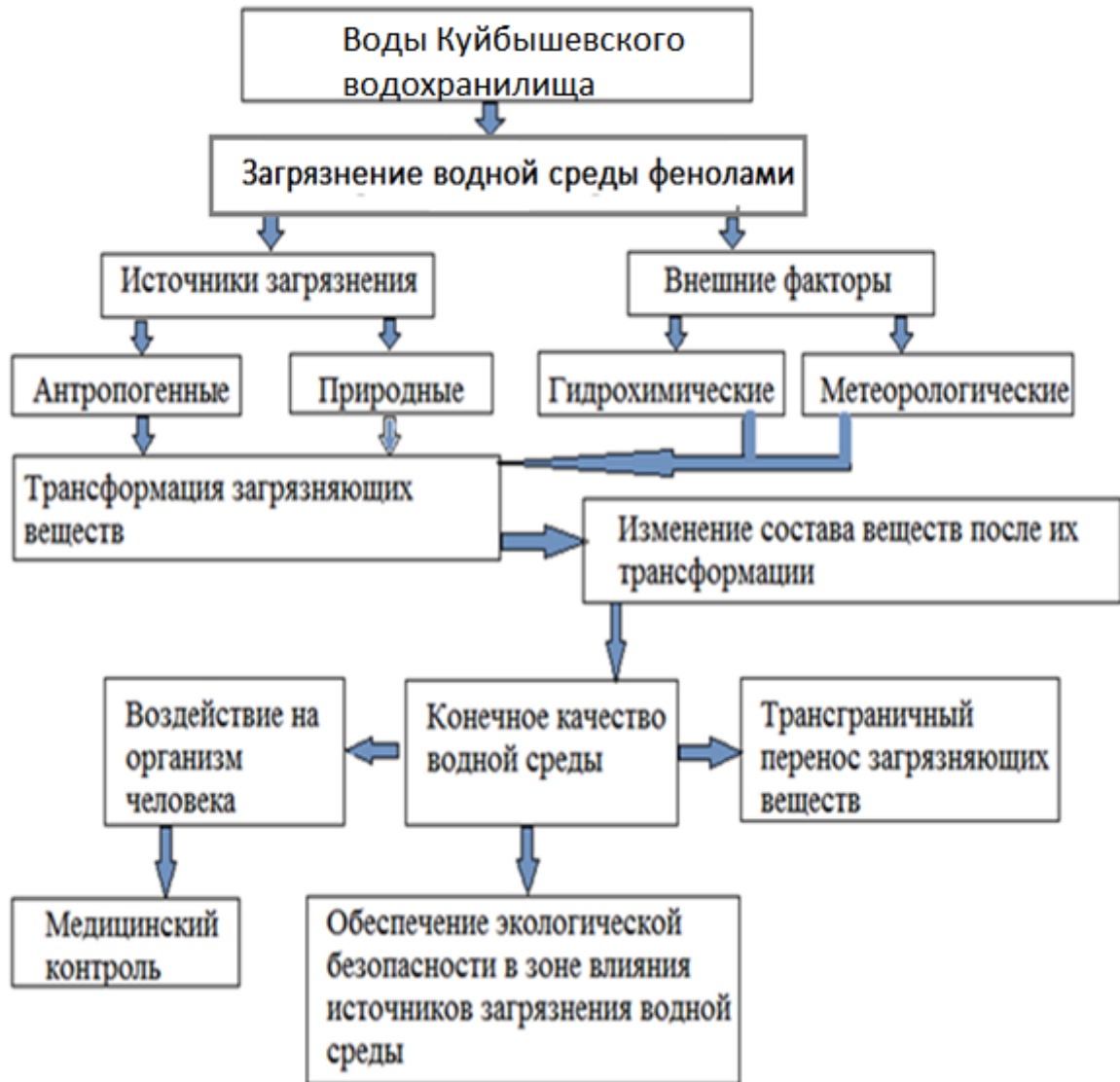


Рисунок 3. Анализ проблем загрязнения поверхностных вод

На загрязнение поверхностных вод оказывают влияние также гидрохимические и метеорологические показатели, которые ускоряют процесс трансформации загрязняющих веществ в более токсичные соединения, что повышает риск возникновения заболеваний у человека, связанный с экологическим фактором.

Поэтому необходимо систематическое слежение за состоянием поверхностных вод. На основании полученных данных необходимо выработать определенные мероприятия, нацеленные на улучшение качества водных объектов.

По данным Управления Федеральной службы по надзору в сфере природопользования по Республике Татарстан более 80% предприятий не производят очистку сточных вод до нормативных показателей ПДС

Показано, что содержание в сбросах от предприятий в Куйбышевское водохранилище тяжелых металлов, магния, марганца, свинца, цинка превышает ПДК в 3 раза и более, а биологически вредных веществ, таких как нефтепродукты, аммоний ион, сульфаты, фосфаты, нитраты, нитриты, фосфор – более чем в 5 раз [181].

3.2. Мониторинг загрязнения поверхностных вод Куйбышевского водохранилища (г. Казань)

Город Казань находится на левом берегу Куйбышевского водохранилища (протяженность в Татарстане около 200 километров).

Важнейшая ступень мониторинга вод Куйбышевского водохранилища – это качественное и количественное определение загрязняющих веществ.

Мониторинг Куйбышевского водохранилища в Татарстане осуществляется у поселков Верхний Услон, Кзыл Байрак Управлением по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды Республики Татарстан, а также МУП Водоканал в акватории города Казани (Рисунок 4) [182].

На рисунке 5 показаны пункты мониторинга качества вод Куйбышевского водохранилища в створе у г. Казани, а также у поселений Верхний Услон и Кзыл Байрак [A1].

Экологический мониторинг качества поверхностных вод Куйбышевского водохранилища у г. Казани в районе Волжского водозабора проводили на основе эколого-аналитического контроля содержания примесей приоритетных загрязнителей водной среды и интегральных показателей за 2017 – 2021 года.

**СХЕМА РАСПОЛОЖЕНИЯ ПУНКТОВ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ
НА ТЕРРИТОРИИ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН**

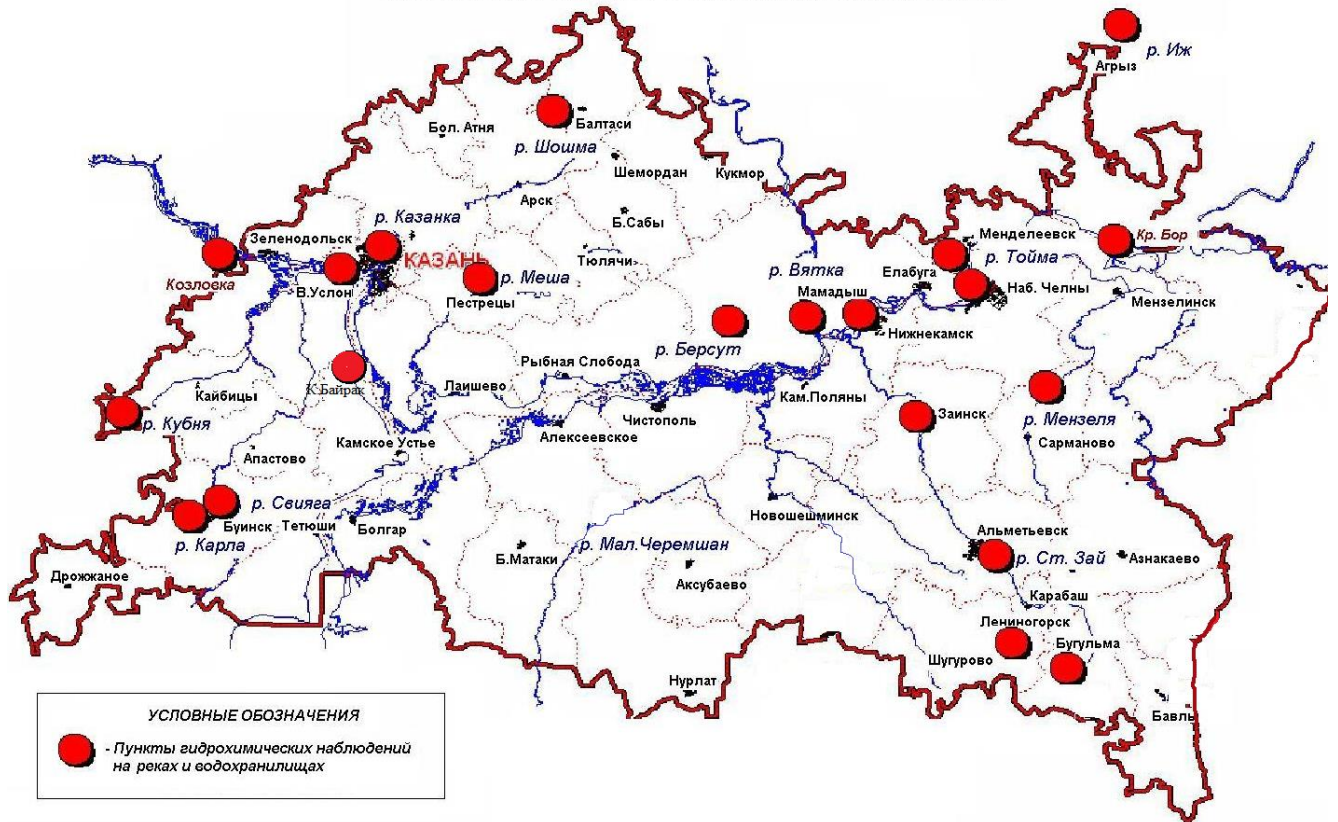


Рисунок 4. Карта-схема расположения пунктов мониторинга поверхностных вод республики Татарстан.

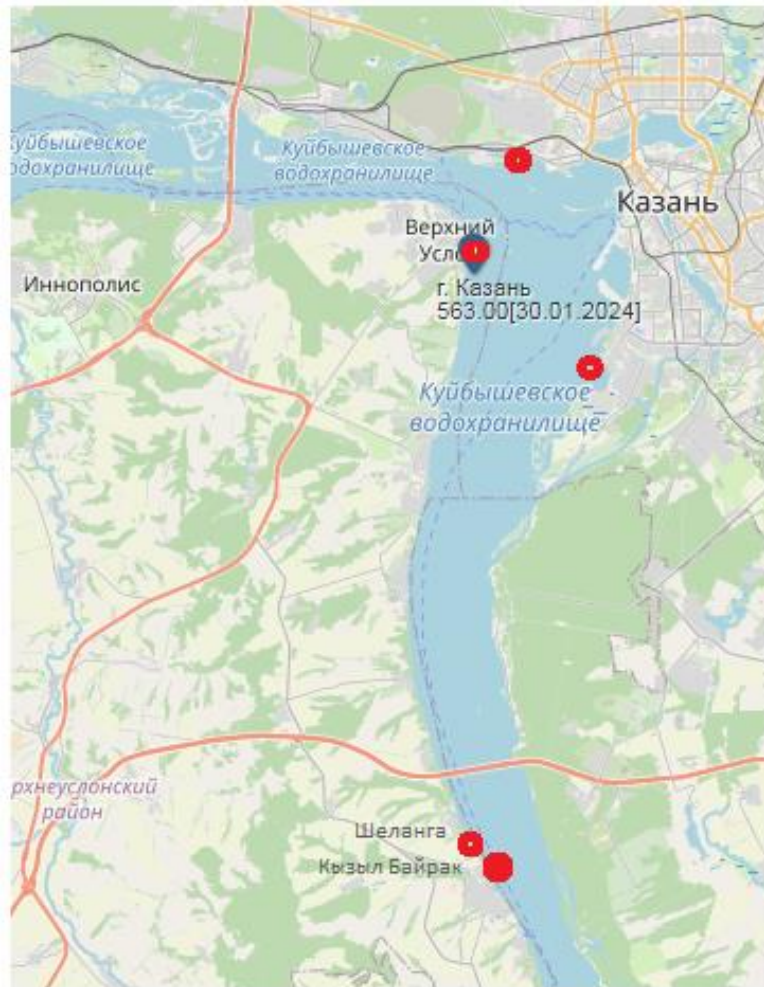


Рисунок 5. Пункты мониторинга качества поверхностных вод Куйбышевского водохранилища [A1].

В таблице 3 приведены результаты экологического мониторинга вод Куйбышевского водохранилища, основанные на интегральных показателях качества поверхностных вод, а также содержания различных примесей загрязняющих веществ, полученных в различные периоды 2021 года.

Как видно из таблицы, рН воды в реке существенно не меняется и практически не зависит от времени года.

Сезонное содержание фенола в водной среде Куйбышевского водохранилища характеризуется существенным разбросом экспериментальных точек (рисунок 6).

Таблица 3. Показатели качества вод Куйбышевского водохранилища и содержание различных примесей загрязняющих веществ (2021 год)

№ пп	Месяцы	Показатели и содержание загрязняющих веществ в водах Куйбышевского водохранилища										
		рН, ед	ХПК, мг/дм ³	БПК ₅ , мг/дм ³	С _{О₂} , мг/дм ³	С _{Сl} , мг/дм ³	С _{Fe} , мг/дм ³	С _{NO₃} , мг/дм ³	С _{NO₂} , мг/дм ³	С _{Нl} , мг/дм ³	С _ф , мг/дм ³	Т _{воды} , °С
1	январь	7,7	23,0	2,1	10,3	17,0	0,24	5,1	0,059	0,016	0,0010	0,2
2	февраль	7,6	18,0	0,6	8,9	18,0	0,26	6,3	0,060	0,018	0,0010	0,2
3	март	7,5	21,0	0,8	9,5	21,0	0,27	7,2	0,059	0,012	0,0005	0,2
4	апрель	7,9	26,0	0,6	8,8	18,0	0,30	5,5	0,028	0,010	0,0007	1,1
5	май	8,1	28,0	0,5	11,3	8,7	0,52	1,5	0,029	0,011	0,0006	12,5
6	июнь	7,7	26,0	0,4	7,3	10,0	0,47	1,3	0,056	0,009	0,0005	19,7
7	июль	7,8	26,0	0,5	6,5	13,0	0,38	2,0	0,095	0,007	0,0005	20,3
8	август	7,8	29,0	0,4	7,7	12,0	0,37	1,7	0,049	0,005	0,0005	19,7
9	сентябрь	7,9	29,0	0,5	8,1	14,0	0,33	1,5	0,046	0,008	0,0005	17,0
10	октябрь	8,0	24,0	0,7	8,6	14,0	0,25	1,6	0,039	0,005	0,0005	9,4
11	ноябрь	8,0	24,0	1,2	12,2	14,5	0,23	2,7	0,050	0,006	0,0007	2,3
12	декабрь	7,9	24,0	1,2	13,5	18,0	0,24	4,0	0,076	0,006	0,0008	0,2
13	среднее	7,9	25,0	2,0	9,4	15,0	0,32	3,4	0,054	0,010	0,0005	8,8

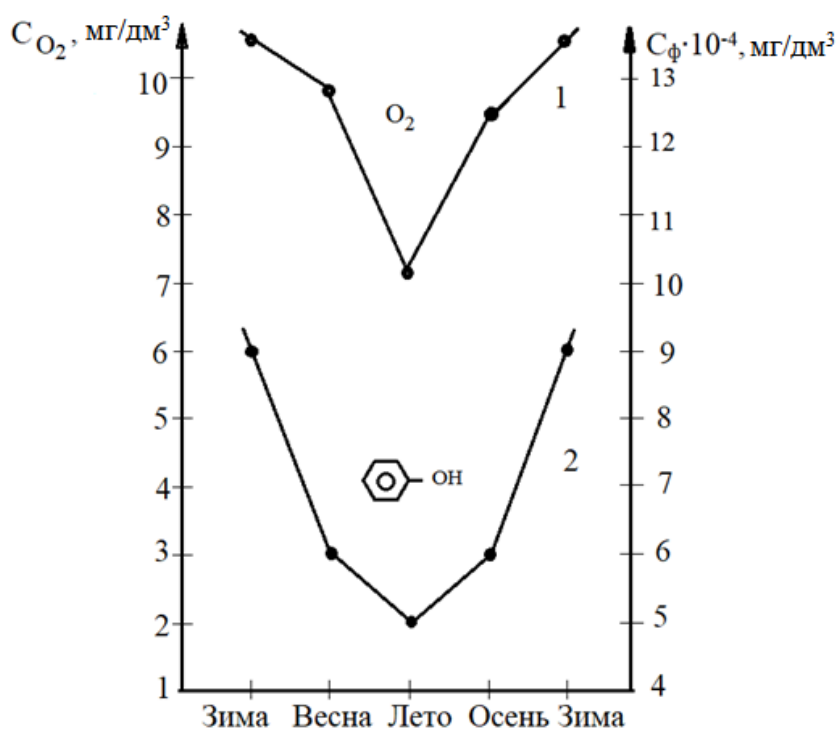


Рисунок 6. Сезонное содержание растворенного кислорода C_{O_2} , мг/дм³ (1) и фенола $C_{ф}$, мг/дм³ (2) в поверхностных водах Куйбышевского водохранилища за 2021 год

В зимний и осенний период времени содержание фенола в водной среде является относительно высоким, так как идет процесс его накопления. В летний

период времени с мая по сентябрь содержание фенола уменьшается и практически остается постоянным по всем исследованным периодам времени. Содержание фенола уменьшается в летний период времени, что согласуется также с сокращением концентрации кислорода и повышением химического потребления кислорода за счет интенсификации процесса окисления фенола в воде. При этом во всех случаях изменение рН водной среды является относительно небольшим.

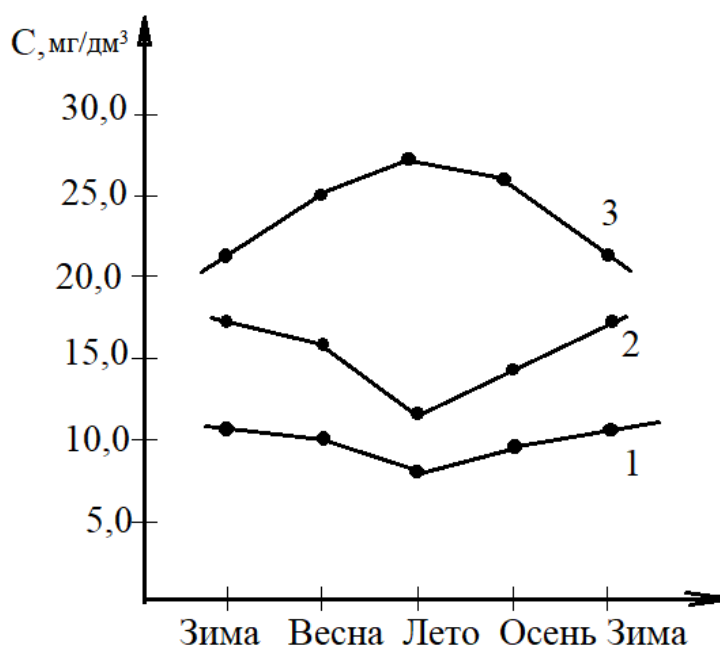


Рисунок 7. Зависимость содержания растворенного в воде Куйбышевского водохранилища кислорода СО₂, мг/дм³ (1), хлоридов СІ (2), мг/дм³ и химического потребления кислорода ХПК, мг/дм³ (3) от времени года.

Аналогичная зависимость наблюдается также и в случае содержания химического потребления кислорода и хлоридов (Рисунок 7), нитратов (Рисунок 8) в водах Куйбышевского водохранилища. На рисунке 9 показано содержание нефтепродуктов в водной среде Куйбышевского водохранилища в зависимости от времени года. Из рисунка видно, что наивысшее содержание нефтепродуктов наблюдается в весенние месяцы, что можно объяснить наличием водного транспорта, выбрасывающего в водную среду отходы нефтепродуктов.

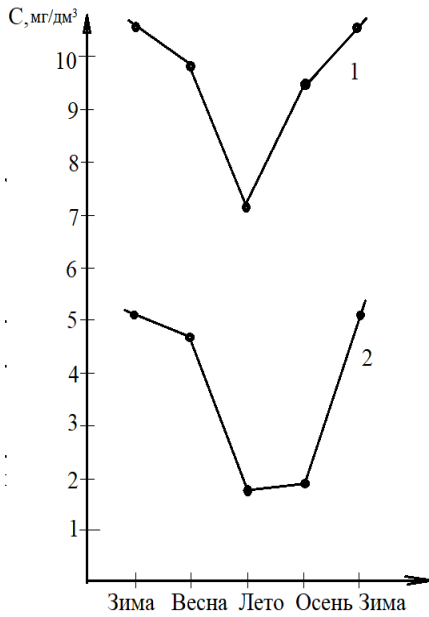


Рисунок 8. Зависимость содержания растворенного в воде Куйбышевского водохранилища кислорода C_{O_2} , мг/л (1) и нитратов C_{NO_3} мг/л (2) от времени года.

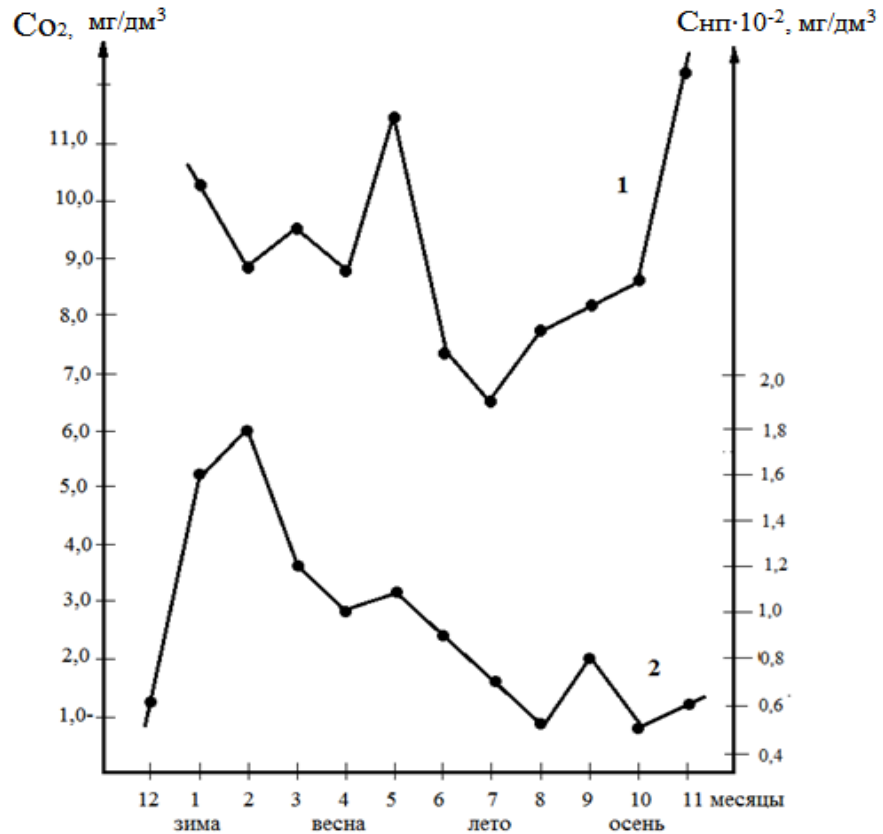


Рисунок 9. Зависимость содержания растворенного в водах Куйбышевского водохранилища кислорода C_{O_2} , мг/дм³ (1) и нефтепродуктов $C_{нп}$ мг/дм³ (2) от времени года.

В таблице 4 приведены показатели качества воды Куйбышевского водохранилища за 2017 – 2021 года.

На рисунке 10 приведена зависимость концентрации некоторых загрязняющих веществ вод Куйбышевского водохранилища от года проведения экологического мониторинга. Из рисунка видно, что мы не наблюдаем заметных изменений показателей за 5 лет. Наиболее высокое химическое потребление кислорода (ХПК) наблюдалось в 2019 году и составило 27 мг/дм³, содержание растворенного кислорода - в 2017 и 2020 году (10, 2 мг/дм³), а взвешенных веществ в 2019 и 2020 году (8,1 мг/дм³).

Таблица 4. Показатели качества вод бассейна Куйбышевского водохранилища за 2017-2021 года

№ пп	Показатели качества, мг/дм ³	Годы экологического мониторинга (2017 – 2021 гг)						
		2017	2018	2019	2020	2021	Сред- нее за 5 лет	Нормати вы качества воды
1	рН (ед) воды Куйбышевского водохранилища	7,7	7,8	7,7	7,9	7,8	7,8	6,5 -8,5
2	Окисляемость	8,4	9,5	10,0	8,1	7,6	8,7	-
3	БПК ₂₀ , мг/дм ³	2,4	2,5	2,5	2,2	2,0	2,3	3,0
4	ХПК, мг/дм ³	20,0	22,7	27,0	24,0	25,0	23,7	
5	Взвешенные вещества, мг/дм ³	6,4	17,0	8,1	8,1	4,4	8,8	0,25
6	Мутность	2,8	5,7	4,2	2,3	2,6	3,5	-
№ пп	Показатели, мг/дм ³	Годы экологического мониторинга (2017 – 2021 гг)						
		2017	2018	2019	2020	2021	Сред- нее за 5 лет	ПДК _{рх} , мг/дм ³
7	Растворенный кислород	10,2	9,4	9,3	10,2	9,4	9,7	6,0
8	Нефтепродукты	0,016	0,011	0,012	0,020	0,010	0,014	0,05
9	Фенол	0,0008	0,0007	0,0006	0,0006	0,0006	0,0007	0,001
10	Железо (Fe)	0,50	0,61	0,66	0,48	0,32	0,51	0,1
11	Цинк (Zn)	0,010	0,020	0,016	0,023	0,032	0,020	0,01
12	Магний (Mg)	14,0	14,0	14,0	13,0	13,0	13,6	-
13	Медь (Cu)	0,0015	0,0018	0,0012	0,0011	0,0011	0,0013	0,001
14	Кремний (Si)	3,3	3,5	3,8	3,0	3,0	3,3	-
15	Хлориды (Cl)	12,3	12,0	10,8	14,0	15,0	12,8	-
16	Фториды (F)	0,23	0,20	0,18	0,20	0,20	0,20	
17	Сульфаты (SO ₄ ²⁺)	35,0	51,0	46,0	55,0	56,0	48,6	100
18	Нитраты (NO ₃)	3,6	3,5	3,2	2,9	3,4	3,3	9,0
19	Нитриты (NO ₂)	0,083	0,075	0,074	0,052	0,054	0,068	0,02
20	Аммиак (NH ₃)	0,45	0,45	0,61	0,45	0,44	0,48	0,4

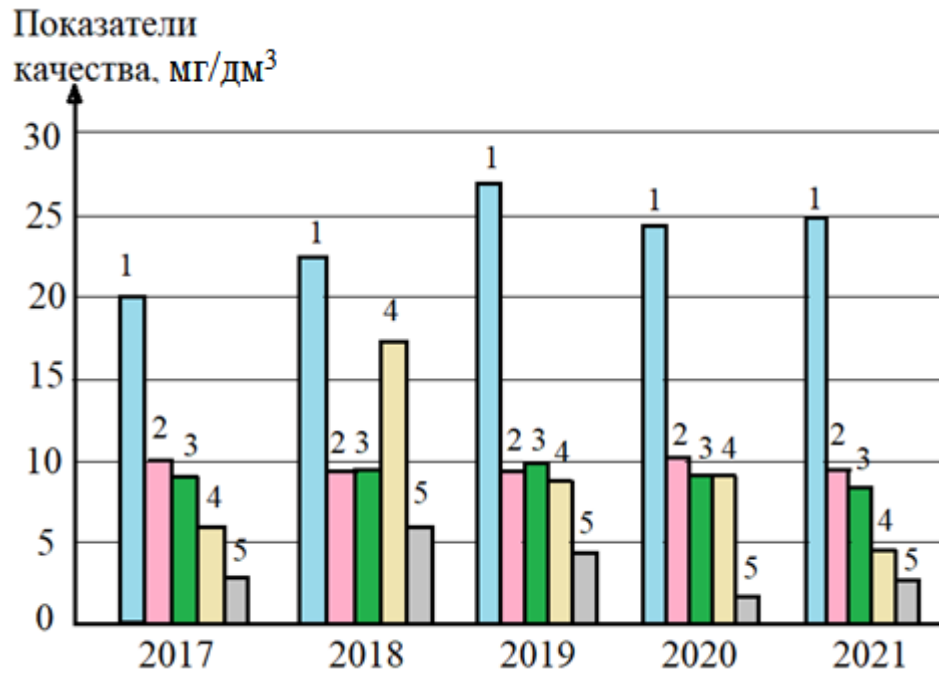


Рисунок 10. Зависимость концентрации некоторых загрязняющих веществ поверхностных вод Куйбышевского водохранилища, мг/л от года проведения экологического мониторинга. 1 – ХПК. 2 – Растворенный кислород, мг/дм³. 3 – Окисляемость перманганатная, мг/дм³. 4 – Взвешенные вещества, мг/дм³. 5 – Мутность, мг/дм³.

За этот же период времени с 2017 по 2021 годы уменьшается кратность превышения норм ПДК для фенола и нефтепродуктов (рисунок 11).

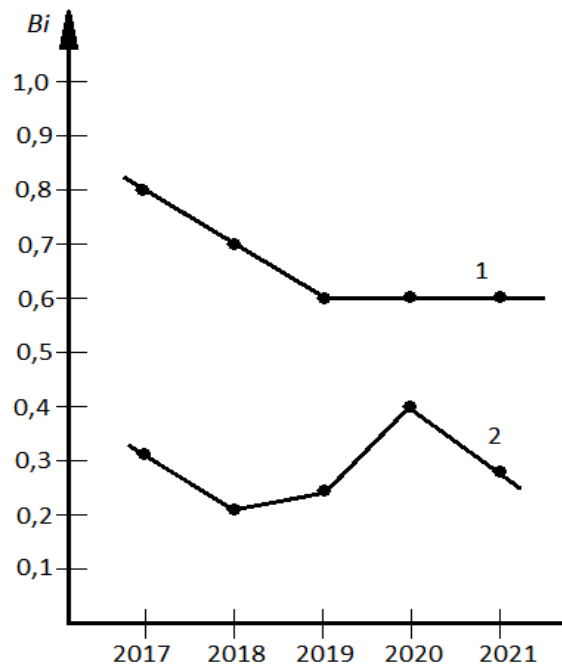


Рисунок 11 – Зависимость кратности превышения ПДК_{рх.} для фенолов (1) и нефтепродуктов (2) от года проведения экологического мониторинга

На рисунке 12 приведен обобщенный график зависимости содержания растворенного кислорода и фенола в воде за 2017 – 2021 года.

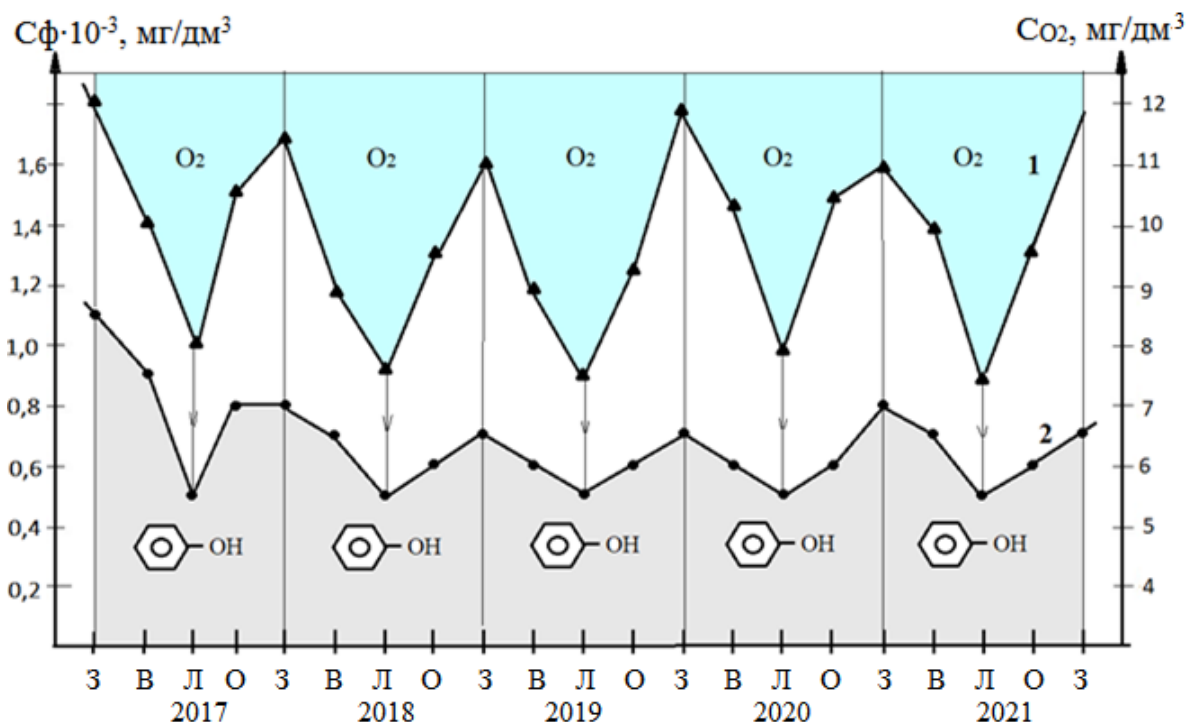


Рисунок 12. Динамика сезонных изменений содержания фенола и растворенного кислорода в водах Куйбышевского водохранилища

Как видно из рисунка, за пятилетний период времени наблюдения содержание фенола в водах Куйбышевского водохранилища имеет максимальные значения в зимний период времени и существенно уменьшается в летний. Растворенный кислород в воде окисляет фенол. В результате этого процесса образуется п-гидрохинон, который характеризуется неустойчивостью в водной среде, так как является сильным восстановителем и медленно окисляется с образованием пара-гидрохинона, который относится к токсичным веществам и оказывает негативное влияние на организм человека, заключающийся в повреждении клеток в результате взаимодействия в белками и ДНК.

На рисунке 13 показана трансформация фенола в воде.

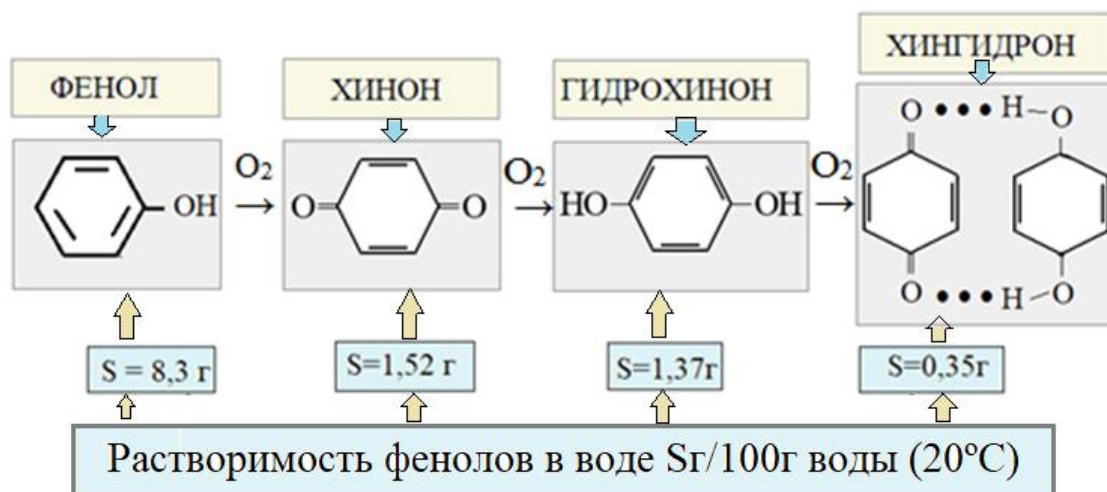


Рисунок 13. Схема трансформации фенола в водной среде

Как видно из рисунка, при окислении фенола растворенным в воде кислородом в результате реакции восстановления образуется хинон, который в дальнейшем трансформируется в гидрохинон, являющийся сильным восстановителем. При дальнейшем окислении гидрохинона синтезируется хингидрон, являющийся молекулярным комплексом с переносом заряда с общей молекулярной орбитали, обладающей неспаренными электронами. В хингидроне оба фрагмента связаны внутримолекулярными водородными связями, он плохо растворяется в воде ($S=0,35$ г на 100 г воды), что способствует выпадению его в осадок.

Для определения острой и токсической токсичности воды проводили биотестирование на лабораторной культуре *Ceriodaphnia affinis* (цериодафниях) по методике определения токсичности [183] при температуре воды 21 ± 3 °C, pH 7,0 – 8,2 и световом режиме 500 – 1000 лк.

Определяли острую токсичность [183]:

$$A = \frac{ТПК - ТПо}{ТПК} \cdot 100\%, \quad (19)$$

где: ТПк – относительное количество выживших дафний в контрольной воде (дистиллированная вода);

ТПо – относительное количество выживших дафний в опытной воде.

Анализ токсичности поверхностных вод Куйбышевского водохранилища путем биотестирования на дафниях показал, что вода не оказывает на них острого токсического действия (смертность менее 10%), а по хроническому токсическому действию также не оказывает заметного влияния (более 80% выживших цериодафний), как показано в таблице 5.

Таблица 5. Определение острой и хронической токсичности вод Куйбышевского водохранилища методом биотестирования на цериодафниях.

Острое токсическое действие				Хроническое токсическое действие					
Проба	Количество выживших дафний		А, %	Индекс качества поверхностных вод	Проба	Количество выживших дафний		А, %	Индекс качества поверхностных вод
	ТП _к	ТП _о				ТП _к	ТП _о		
1	10	10,0±0	0	Вода не оказывает острого токсического действия	1	10	8,3±0,47	17	Вода не оказывает заметного влияния
2	10	10,0±0	0	Вода не оказывает острого токсического действия	2	10	9,3±0,46	7	Вода не оказывает заметного влияния
3	10	9,8±0,06	2	Вода не оказывает острого токсического действия	3	10	9,0±1,25	10	Вода не оказывает заметного влияния

Также биотестирование проводили с использованием прорастающих семян растений [184-185], в качестве которых применяли свежие семена кресс-салата. На дно чашки Петри помещали два фильтра, смоченные 2 мл поверхностными

водами Куйбышевского водохранилища, положили 50 семян салата, закрыли и помещали в термостат при 25°C. Оценку проводили по величине прорастания стебля и корней салата по отношению их прорастания в контрольной (дистиллированной) воде (Таблица 6).

Таблица 6. Результаты биотестирования поверхностной воды Куйбышевского водохранилища с использованием прорастающих семян растений.

Про ба	Длина корня, мм		ИТ	Класс токсич- ности	Длина стебля, мм		ИТ	Класс токсич- ности
	ТП _о	ТП _к			ТП _о	ТП _к		
1	4,88±1,84	6,2±2,25	0,79	4	1,58±0,61	1,79±0,44	0,88	4
2	5,6±1,96		0,90	4	1,74±0,41		0,97	5
3	6,1±1,99		0,98	5	1,78±0,50		0,99	5

Обнаружено, что поверхностная вода Куйбышевского водохранилища относится к четвертому классу токсичности (фактор оказывает разное действие) и пятому классу (фактор не оказывает влияние).

3.3. Выводы по главе 3

1. Проведена комплексная оценка степени загрязненности вод Куйбышевского водохранилища. Для определения качества поверхностных вод была рассчитана кратность превышения норм ПДК для фенола и его производных. Установлено превышение норм ПДК для *орто*-, *мета*- и *пара*-хлорфенолов в воде Куйбышевского водохранилища [186].

2. Анализ токсичности водной среды методом биотестирования показал, что по острому и хроническому токсическому воздействию вода не оказывает на тест-объекты заметного влияния (безвредная концентрация).

ГЛАВА 4

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ФЕНОЛА И ЕГО ПОЗИЦИОННЫХ ИЗОМЕРОВ В ВОДАХ КУЙБЫШЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ СОРБЕНТОВ

4.1. Сорбционные материалы на основе элементов пятой группы Периодической системы

При выборе сорбентов для газо-хроматографического анализа фенолов следует учитывать их основные свойства, связанные с образованием межмолекулярной водородной связи в системе сорбат-сорбент. С этой целью интересными объектами исследования являются трифенильные производные элементов пятой группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, которые могут быть модельными соединениями для оценки характера межмолекулярных взаимодействий. Это связано с тем, что, как следует из литературных источников, [187] физические свойства трифенильных производных элементов пятой группы Периодической системы зависят от природы центрального атома и его окружения. Как правило, в случае увеличения размеров центрального атома элемента, уменьшается степень связанности внешнего электронного слоя с ядром, что может привести к более легкому их отрыву.

В Таблице 7 показаны физические и хроматографические свойства трифенильных производных элементов пятой группы Периодической системы [A5]. Как видно из таблицы, наблюдается последовательное увеличение атомной массы и атомного радиуса в ряду: азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут. При этом более высокие логарифмические индексы удерживания наблюдаются для бензола и пиридина по сравнению с этанолом (рисунок 14). Это свидетельствует о

преимущественном вкладе в величины удерживания стандартных сорбатов электронодонорного взаимодействия по сравнению с водородной связью.

Таблица 7. Физико-химические и хроматографические свойства трифенильных производных элементов пятой группы Периодической системы $(C_6H_5)_3Э$, где $Э = N, P, As, Sb, Bi$ [A5].

№ п/п	$(C_6H_5)_3Э$				Логарифмические индексы удерживания сорбатов (J) и хроматографические факторы полярности (x,y,z,u,s)				
	Э	M	A_a^0	$T_{пл}$ °C	Бензол (x)	Этанол (y)	Метил- этил- кетон (z)	Нитро- метан (u)	Пириди н (s)
1	N	14	0,71	127	714 /0,65	652 /2,95	761 /2,30	741 /2,81	896 /1,36
2	P	31	1,30	76	814 /1,65	671 /2,74	714 /1,83	769 /3,09	956 /1,96
3	As	75	1,48	56	795 /1,46	548 /3,03	717 /2,70	730 /2,70	921 /1,61
4	Sb	122	1,61	41	784 /1,35	660 /2,18	687 /1,56	736 /2,76	926 /1,66
5	Bi	209	1,82	72	796 /1,47	575 /2,18	735 /2,04	773 /3,13	958 /1,98

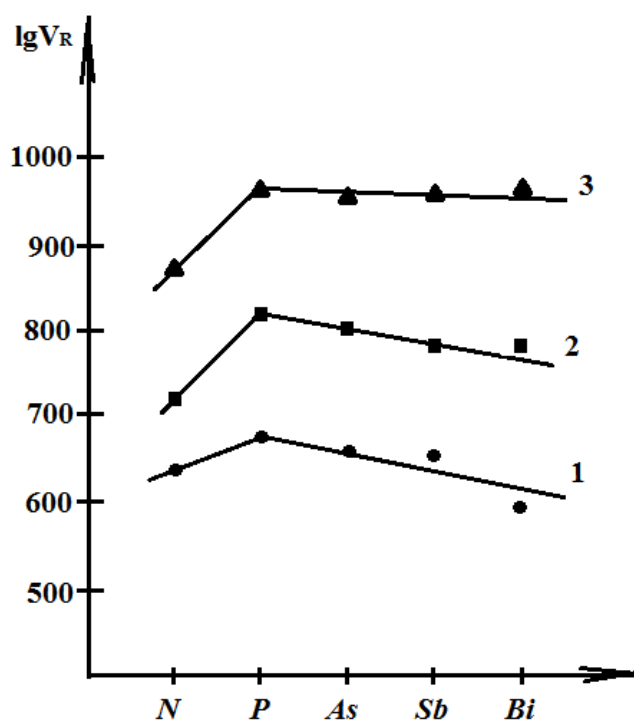


Рисунок 14. Зависимость логарифмического индекса удерживания стандартных сорбатов от природы центрального атома элементов Периодической системы. 1. Этанол. 2. Бензол. 3. Пиридин.

При этом для атома азота во всех случаях наблюдаются более низкие значения логарифмических индексов удерживания по сравнению с фосфором, азотом, сурьмой и висмутом, для которых практически не наблюдается влияние центрального элемента (рисунок 15).

Как видно из рисунка, наиболее высокие значения логарифмических индексов удерживания наблюдаются для пиридина, который способен вступать в донорно-акцепторное взаимодействие за счёт p -электронов.

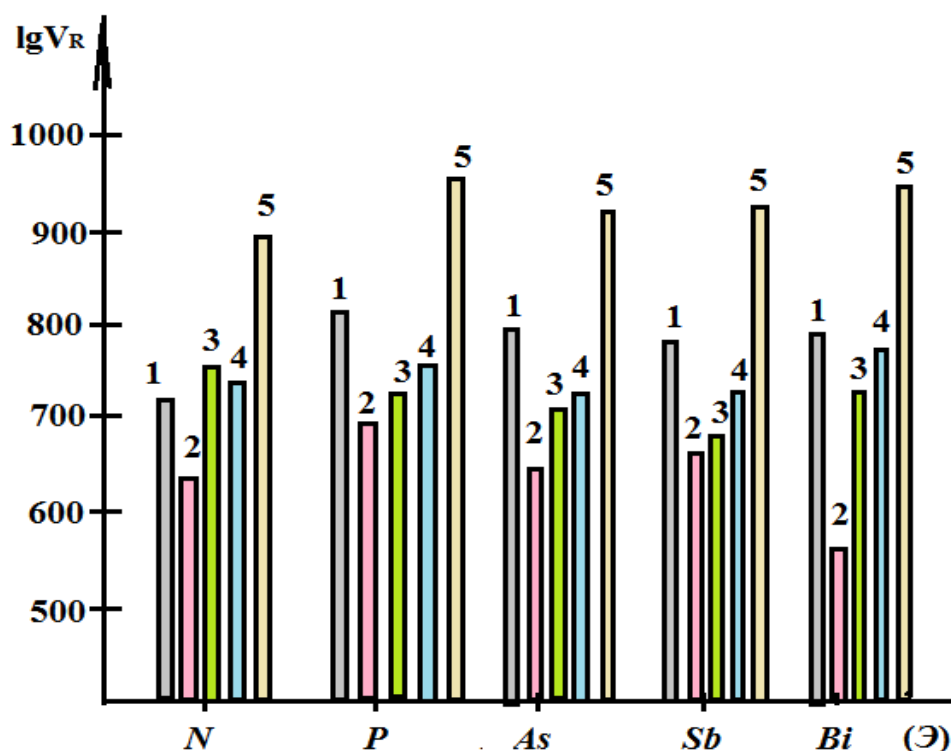


Рисунок 15. Зависимость логарифмических индексов удерживания стандартных сорбатов от природы центрального атома элемента пятой группы Периодической системы.
1. Бензол. 2. Этанол. 3. Метилэтилкетон. 4. Нитрометан. 5. Пиридин.

Таким образом, трифенильные производные элементов пятой группы Периодической системы характеризуются различной способностью взаимодействовать с анализируемыми сорбатами по механизму как электроно-донорной, так и электроно-акцепторной природы. При этом значения логарифмических индексов удерживания уменьшаются в последовательности: $P \rightarrow As \rightarrow Sb \rightarrow Bi \rightarrow N$ [A4]. Для полярных сорбатов наблюдается изменение логарифмических индексов удерживания в порядке повышения их температур

кипения (этанол – 78 °С, метилэтилкетон – 80 °С, бензол – 80,1 °С, нитрометан – 101 °С, пиридин – 114 °С). Это свидетельствует о том, что основным видом межмолекулярного взаимодействия в системе сорбат - сорбент для трифенильных производных элементов пятой группы является дисперсионный механизм за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Проводили энергетическую оценку трифенильных производных элементов пятой группы на основе измерения термодинамических параметров сорбции различных по свойствам органических сорбатов. В Таблице 8 приведены результаты изменения мольной энтальпии сорбции (ΔH^0 , кДж/моль) органических сорбатов в трифенильных производных элементов пятой группы Периодической системы ряда: $(C_6H_5)_3Э$; где: Э= As; P; N; Sb; Bi.

Таблица 8. Изменение мольной энтальпии сорбции ($-\Delta H^0$, кДж/моль) стандартных сорбатов системы Роршнайдера в трифенильных производных элементов пятой группы Периодической системы ряда: $(C_6H_5)_3Э$; где: Э= As ; P; N; Sb; Bi

№п/п	Сорбат	ΔH^0 , кДж/моль				
		N	P	As	Sb	Bi
1	Пентан	3,0	27,0	22,0	39,0	14,0
2	Гексан	3,0	30,0	26,0	40,0	18,0
3	Гептан	2,0	32,0	29,0	41,0	22,0
4	Октан	2,0	34,0	32,0	41,0	28,0
5	Нонан	3,0	37,0	35,0	42,0	33,0
6	Декан	6,0	40,0	39,0	44,0	35,0
7	Этанол	10,0	41,0	27,0	36,0	20,0
8	Метилэтилкетон	4,0	36,0	29,0	39,0	16,0
9	Нитрометан	5,0	37,0	37,0	41,0	19,0
10	Бензол	0,3	34,0	31,0	40,0	16,0
11	Пиридин	1,0	28,0	37,0	32,0	24,0

Как видно из таблицы, для трифенильных производных элементов пятой группы Периодической системы наиболее высокие значения изменения мольной энтальпии сорбции наблюдаются для декана и этанола, в случае фосфора, азота, сурьмы и висмута экстремально низкие значения изменения мольной энтальпии

сорбции наблюдаются для атома азота практически по всем органическим растворителям, за исключением этанола.

На рисунке 16 приведена зависимость логарифма приведенного объема удерживания ($\lg V_g'$) н-алканов от числа атомов углерода в их молекуле для трифенильных производных элементов пятой группы Периодической системы, которые линейны практически для всех исследуемых соединений. При этом соответствующие прямые являются параллельными для трифенильных производных висмута, фосфора и мышьяка [A4].

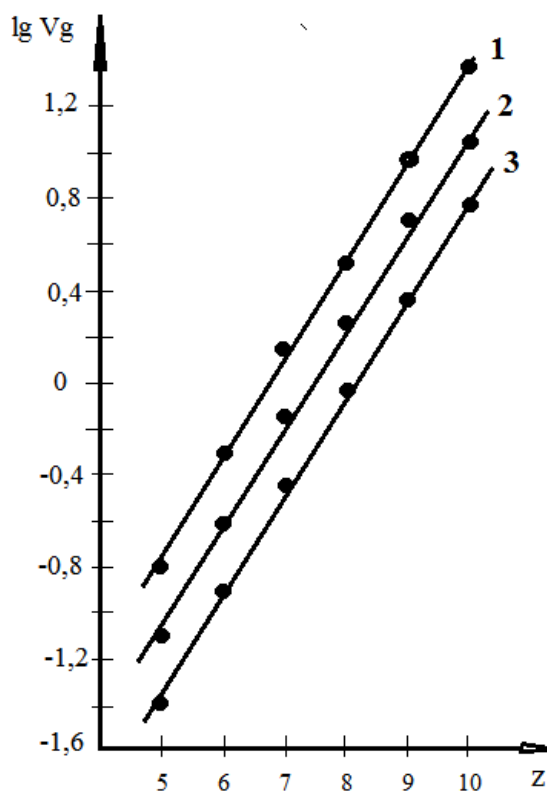


Рисунок 16. Зависимость логарифма относительного объема удерживания н-алканов от числа атомов углерода в их молекуле (n) для элементов пятой группы Периодической системы. 1. $(C_6P_5)_3 Bi$. 2. $(C_6P_5)_3 P$. 3. $(C_6P_5)_3 As$ [A4].

Таким образом, для трифенильных производных элементов пятой группы Периодической системы центральный атом элемента не оказывает существенного влияния на хроматографические свойства исследуемых сорбентов в системе сорбат-сорбент.

Для оценки вклада характера межмолекулярных взаимодействий трифенильных производных элементов пятой группы Периодической системы с электроно-донорными сорбатами строили треугольный график Брауна, на гранях которого откладывали доли удерживания, рассчитанные из логарифмических индексов удерживания бензола (F_x), этанола (F_y), метилэтилкетона (F_z) (Рисунок 17).

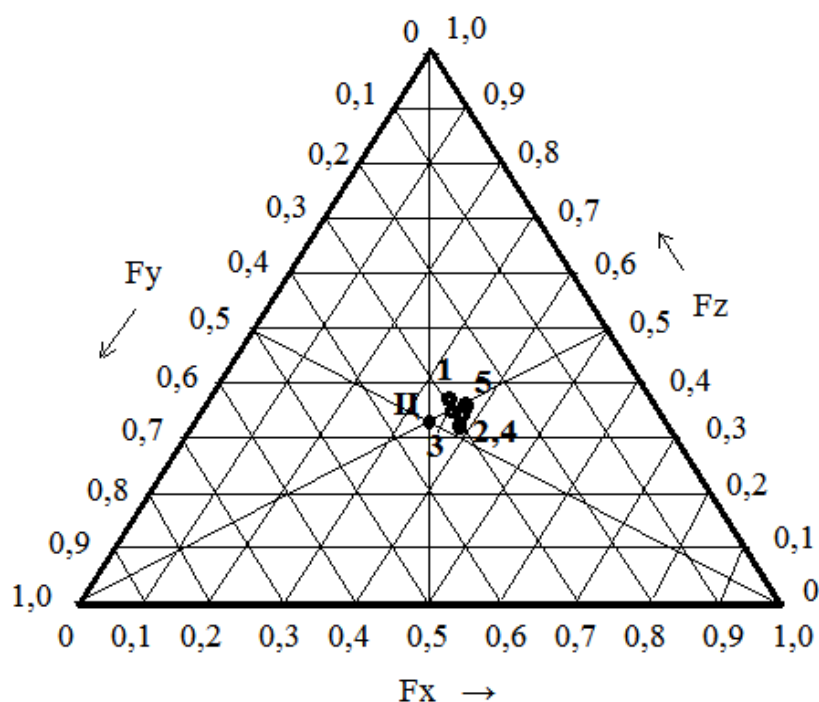
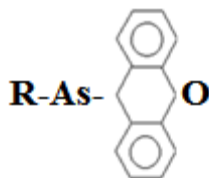


Рисунок 17. График Брауна для оценки характера межмолекулярного взаимодействия трифенильных производных элементов пятой группы с электронодонорными сорбатами. Доли удерживания: F_x – бензол; F_y – этанол; F_z – метилэтилкетон [А4].

Как видно из рисунка, точки, соответствующие рассмотренным сорбатам, группируются в центральной области треугольной диаграммы с некоторым смещением в область влияния ориентационных сил (доли удерживания метилэтилкетона). Кучное расположение экспериментальных точек в центральной области диаграммы свидетельствует об отсутствии влияния центрального атома элемента на хроматографические свойства исследуемых сорбционных материалов.

4.2. Сорбционные материалы на основе 10-алкилфеноксарсинов

Сорбционные материалы, полученные на основе 10-алкилфеноксарсинов ряда



характеризуются наличием алкильных заместителей в структуре молекулы с числом атомов углерода от единицы до десяти. В молекуле 10-алкилфеноксарсинов в фенольном кольце имеется атом кислорода, который может придавать сорбционным материалам некоторые полярные свойства. Наличие алкильных заместителей в боковой цепи молекулы 10-алкилфеноксарсинов способствует разделению анализируемых сорбатов за счет дисперсионных сил Ван-дер-Ваальса. Для определения влияния алкильных заместителей на характер разделения анализируемых сорбатов были рассчитаны абсолютные удельные удерживаемые объёмы (V_0 , мл/л) органических веществ на сорбентах, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов, результаты которых приведены в таблице 9.

Как видно из таблицы, наиболее высокие значения абсолютных удерживаемых объемов наблюдается для доноров электронов бензола и пиридина, а также неполярного октана.

Также из таблицы видно влияние алкильных заместителей, которое проявляется в том, что практически для всех сорбатов четные заместители C_2H_5 , C_4H_9 , C_6H_{13} , C_8H_{17} , $C_{10}H_{21}$ имеют более высокие значения абсолютного удерживаемого объёма, чем нечетные заместители: CH_3 , C_3H_7 , C_5H_{11} , C_7H_{15} , C_9H_{19} .

Известно, что в условиях газо-жидкостной хроматографии установлены зависимости характеристик удерживания анализируемых сорбатов от их физико-химических свойств в логарифмической шкале. Поэтому было интересно

установить такую зависимость для сорбентов, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов.

Таблица 9. Абсолютные удельные удерживаемые объёмы (V_d , мг/л) органических веществ на сорбентах, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов при температуре колонки 100 °С

№ пп	Алкил феноксарсины	V_d , мг/л (100 ⁰ С)							
		бензол	этанол	Метил-этил-кетон	Нитро-метан	Пиридин	Гексан	Гептан	Октан
1	Метилфеноксарсин	38,5	6,8	25,3	25,8	108,0	10,5	24,2	54,4
2	Этилфеноксарсин	32,9	8,9	20,1	27,0	112,6	7,7	22,6	57,6
3	Пропилфеноксарсин	35,4	7,5	19,4	20,4	92,6	10,2	25,9	61,7
4	Бутилфеноксарсин	36,0	8,3	21,2	22,5	116,3	10,9	29,5	74,5
5	Амилфеноксарсин	35,5	8,0	19,8	19,3	104,6	14,6	28,6	72,2
6	Гексилфеноксарсин	38,8	8,9	19,9	20,0	108,2	17,2	32,2	77,2
7	Гептилфеноксарсин	35,2	8,3	18,0	17,6	108,8	16,0	31,7	75,0
8	Октилфеноксарсин	39,0	9,3	18,7	18,9	108,6	18,3	35,7	77,8
9	Нонилфеноксарсин	37,8	8,8	16,9	16,9	107,4	20,0	34,7	76,2
10	Децилфеноксарсин	39,6	9,8	17,7	17,7	108,5	21,4	37,8	79,2

На рисунке 18 приведена зависимость логарифма абсолютного удельного удерживаемого объема бензола ($\lg V_d$) на сорбентах, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов от числа атомов углерода в их молекуле.

Как видно из рисунка, линейная зависимость наблюдается как для четных, так и нечетных алкильных заместителей, то есть наблюдается альтернирование хроматографических свойств сорбционных материалов, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов.

Отклонение от указанной зависимости для нечетных заместителей наблюдается в случае метильного радикала CH_3 , что очевидно связано с его достаточно сильными электронодонорными свойствами, когда он оказывает влияние на электронную плотность молекулы исследуемого сорбционного материала. При этом интенсивность альтернирования хроматографических

свойств исследуемых 10-алкилфеноксарсинов в случае бензола составляет: $\Delta \lg V_{\partial} = 0,02$ ед.

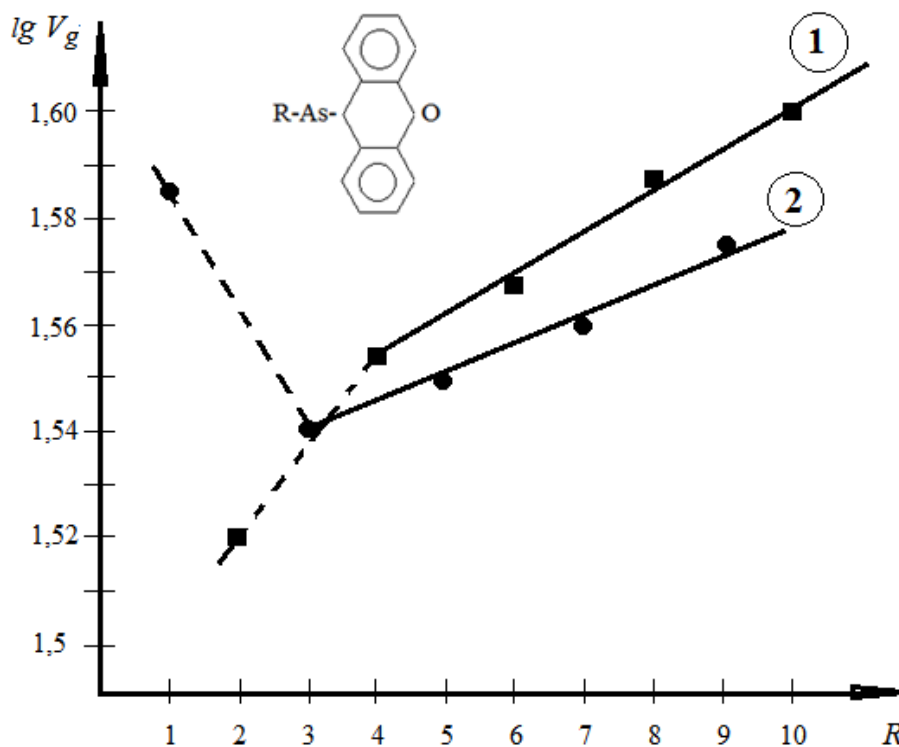


Рисунок 18. Зависимость логарифма абсолютного удельного удерживаемого объема бензола ($\lg V_{g_0}$) на сорбентах, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов от числа атомов углерода в их молекуле (R). 1. Четные атомы углерода. 2. Нечетные атомы.

Похожая ситуация отмечается и в случае логарифма абсолютного удельного удерживаемого объема метилэтилкетона (рисунок 19). При этом интенсивность альтернирования хроматографических свойств имеет более высокое значение по сравнению с бензолом ($\Delta \lg V_{\partial} = 0,03$ ед.), а отклонение метильного радикала от прямой, соответствующей нечетным заместителям, составляет $\Delta \lg V_{\partial}(\text{CH}_3) = 0,10$ ед.

Аналогичная зависимость является характерной в случае анализа этанола, который способен образовывать межмолекулярные водородные связи с различными сорбционными материалами, в том числе и с 10-алкилфеноксарсинами (рисунок 20).

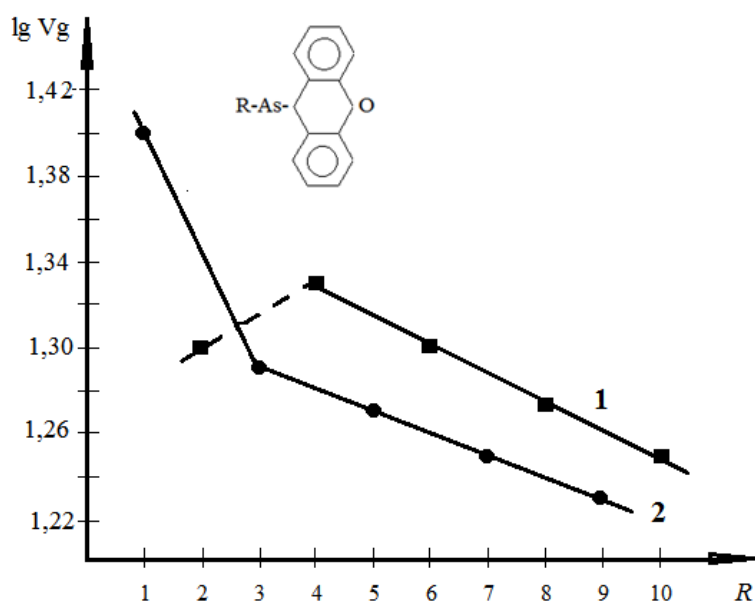


Рисунок 19. Зависимость логарифма абсолютного удельного удерживаемого объема метилэтилкетона ($\lg V_g$, мг) на сорбентах, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов от числа атомов углерода в их молекуле (R). 1. Четные атомы углерода. 2. Нечетные атомы.

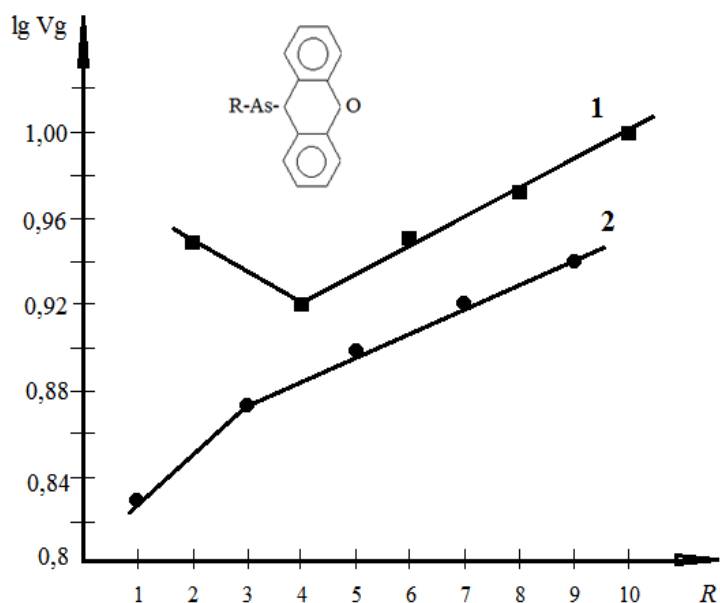


Рисунок 20. Зависимость логарифма абсолютного удельного удерживаемого объема этанола ($\lg V_a$, мг) на сорбентах, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов от числа атомов углерода в их молекуле (R). 1. Четные атомы углерода. 2. Нечетные атомы.

В этом случае интенсивность альтернирования хроматографических свойств составляет: $\lg V_\delta = 0,04$, а отклонение метильного радикала от прямой, соответствующей нечетным заместителям $\Delta \lg V_\delta(\text{CH}_3) = 0,03$. При этом, если для

бензола и метилэтилкетона отклонение от приведенной картины для метильного радикала наблюдается в область более высоких значений логарифма абсолютного удерживаемого объема, то для этанола характерно отклонение в сторону меньших значений этих величин, а интенсивность отклонения сравнительно небольшая $\Delta \lg V_0(\text{CH}_3) = 0,03$.

В случае акцептора электронов нитрометана (рисунок 21) наблюдается более существенное альтернирование хроматографических свойств $\Delta \lg V_0(\text{CH}_3) = 0,05$ с отклонением в область более высоких значений логарифма абсолютного удерживаемого объема, а интенсивность отклонения от прямой, соответствующей нечетным заместителям для метильного радикала составляет $\Delta \lg V_0(\text{CH}_3) = 0,10$.

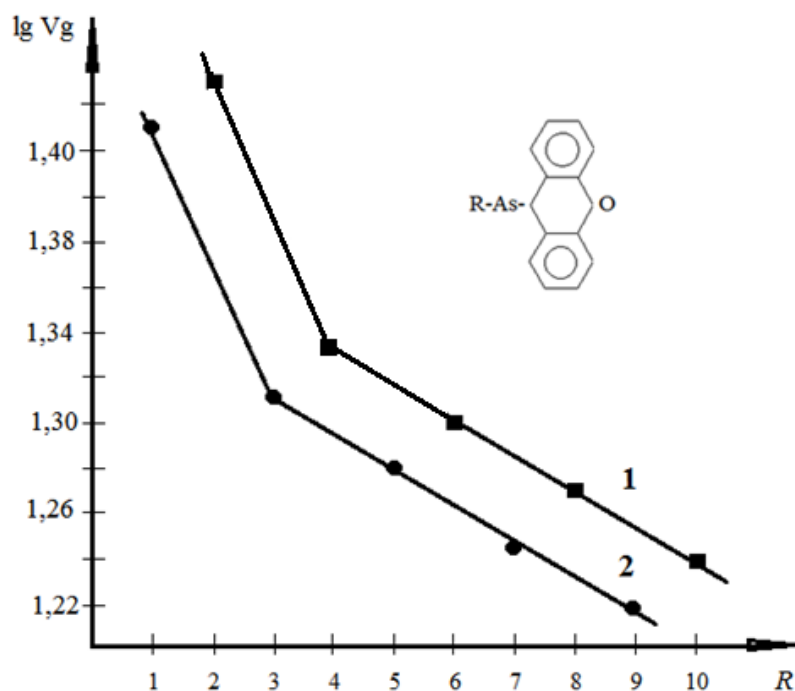


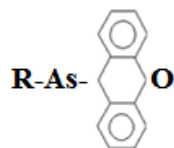
Рисунок 21. Зависимость логарифма абсолютного удерживаемого объема нитрометана ($\lg V_d$, мг) на сорбентах, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов от числа атомов углерода в их молекуле (R). 1. Четные атомы углерода. 2. Нечетные атомы.

Таким образом, для сорбционных материалов, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов для этанола, нитрометана и пиридина наблюдается наклон в область более высоких значений логарифма абсолютного удерживаемого объема. Это свидетельствует о том, что с повышением длины

цепи алкильных заместителей хроматографические свойства исследуемых сорбционных материалов уменьшаются. В случае бензола, наоборот, с повышением длины цепи алкильных заместителей в молекуле 10-алкилфеноксарсинов логарифм абсолютного удельного удерживаемого объема увеличивается. При этом интенсивность альтернирования хроматографических свойств для исследуемых сорбционных материалов можно установить в ряд: бензол > метилэтилкетон > этанол > нитрометан.

Для термодинамической оценки исследуемых сорбционных материалов была рассчитана энтальпия сорбции (ΔH , кДж/моль) для различных по полярным свойствам органических веществ (таблица 10).

Таблица 10. Изменения энтальпии сорбции (ΔH , кДж/моль) органических веществ в сорбентах, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов ряда



№ п/п	R	ΔH , кДж/моль							
		Бен- зол	Эта- нол	Метил- этилкетон	Нитро- метан	Пири- дин	Гек- сан	Гептан	Октан
1	CH ₃	2,52	7,89	3,84	3,42	0,56	6,56	3,97	1,45
2	C ₂ H ₅	2,83	6,90	4,36	3,76	0,98	7,36	4,24	1,80
3	C ₃ H ₇	2,46	7,40	4,00	3,54	0,74	7,24	3,43	1,74
4	C ₄ H ₉	2,26	9,10	3,84	4,05	1,29	6,09	2,89	1,48
5	C ₅ H ₁₁	2,14	8,36	3,42	3,55	1,60	5,54	2,38	1,24
6	C ₆ H ₁₃	1,78	9,60	3,00	4,00	1,22	5,20	2,14	1,00
7	C ₇ H ₁₅	1,52	9,00	2,69	3,54	0,64	4,85	1,82	0,85
8	C ₈ H ₁₇	1,45	9,45	2,40	3,88	1,42	4,20	1,46	0,78
9	C ₉ H ₁₉	1,26	8,28	2,02	3,53	1,10	3,82	1,00	0,56
10	C ₁₀ H ₂₁	1,48	8,95	1,82	3,69	1,62	3,24	0,58	0,35

Из таблицы видно, что наиболее высокие значения энтальпии сорбции характерны для этанола. При этом для всех исследуемых сорбатов более высокие значения энтальпии сорбции характерны для четных заместителей в молекуле 10-алкилфеноксарсинов, что, очевидно, определяется стерическими факторами при межмолекулярном взаимодействии в системе сорбат-сорбент.

При оценке 10-алкилфеноксарсинов на основе энтальпии сорбции (рисунок 22, рисунок 23) видно, что эта зависимость от числа атомов углерода имеет линейный вид с отклонением для метильного и этильного радикалов. При этом наблюдаются разные значения угла наклона прямых для исследуемых сорбатов: гексан, гептан, октан, бензол, метилэтилкетон.

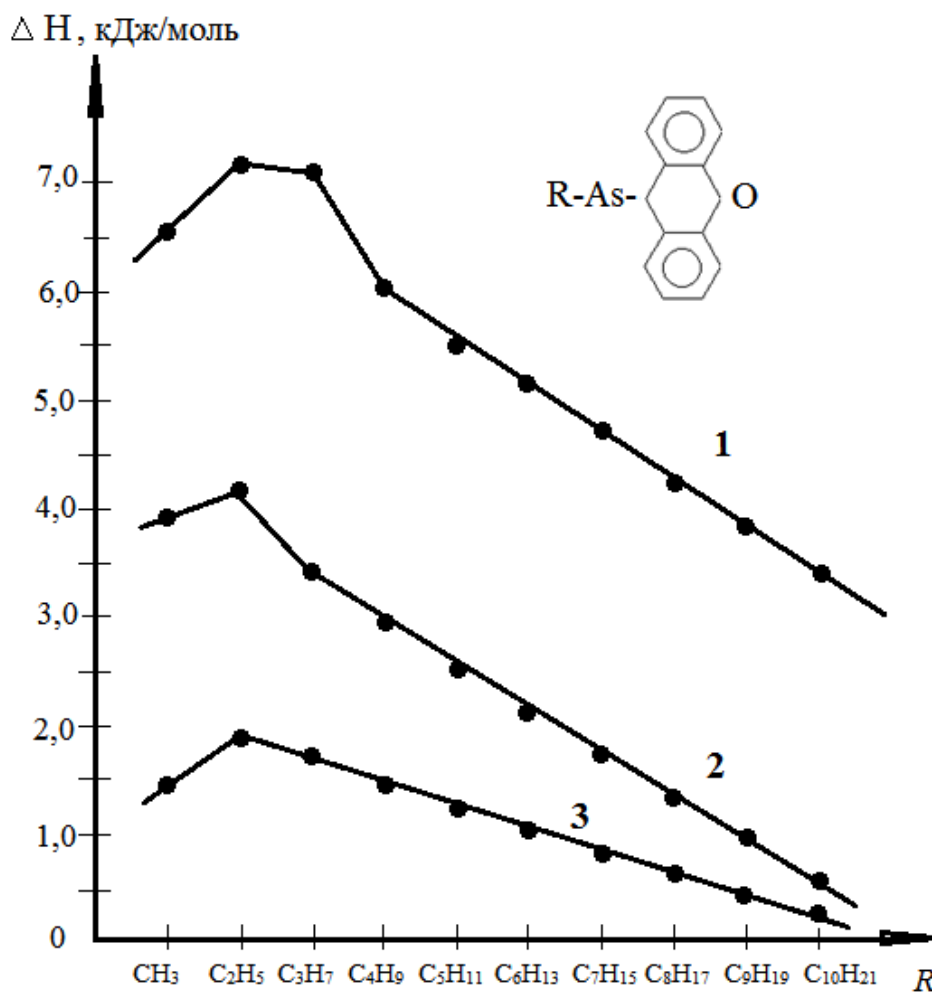


Рисунок 22. Зависимость изменения энтальпии сорбции (ΔH , кДж/моль) органических веществ в сорбционных материалах, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов от числа атомов углерода в их молекуле (R). 1. Гексан. 2. Гептан. 3. Октан.

Для алканов он уменьшается в ряду: гексан > гептан > октан. При детальном анализе этих зависимостей видно, что и как в предыдущих случаях наблюдается альтернирование свободной энергии сорбции с отклонением от

приведенной зависимости для метана (нечетные заместители) и этана для четных заместителей (рисунок 24).

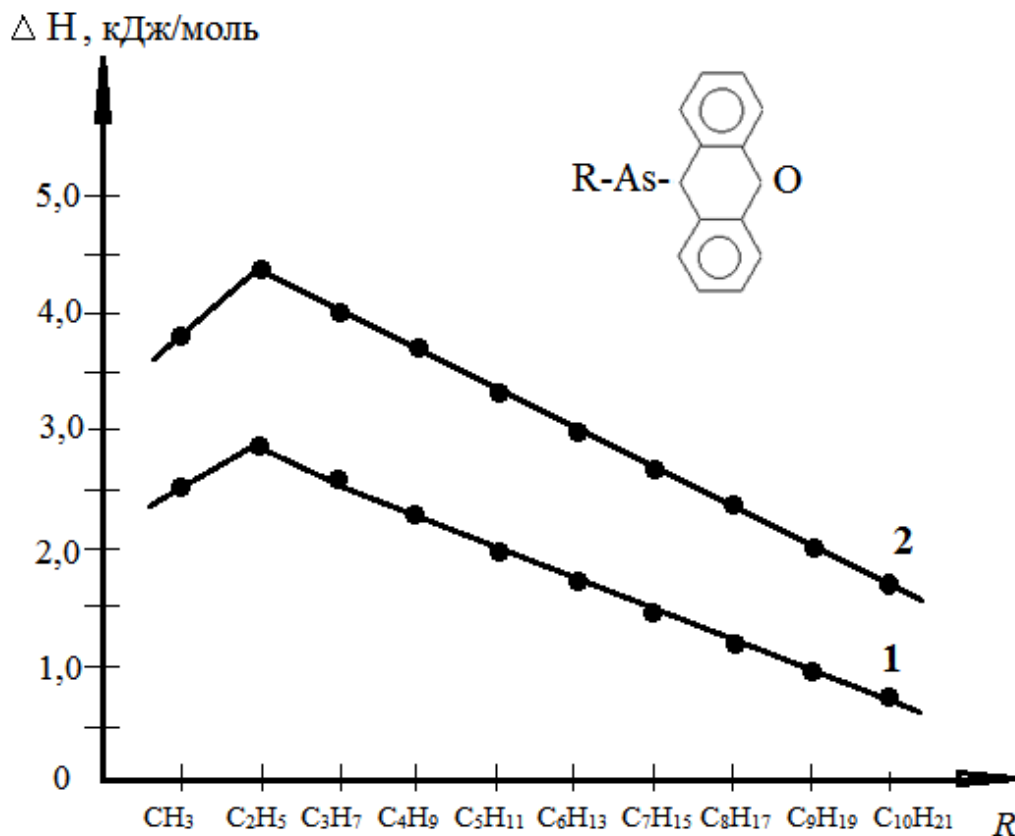


Рисунок 23. Зависимость изменения энтальпии сорбции (ΔH , кДж/моль) органических веществ в сорбционных материалах, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов от числа атомов углерода в их молекуле (R). 1. Бензол. 2. Метилэтилкетон.

При этом различия в энергии сорбции четных и нечетных заместителей (ΔH° , кДж/моль) составляет 0,46, отклонение от прямой для метана соответствующей нечетным заместителям составляет 0,44 кДж/моль. Для этанола отклонение от прямой, соответствующей четным заместителям, составляет 0,06 кДж/моль.

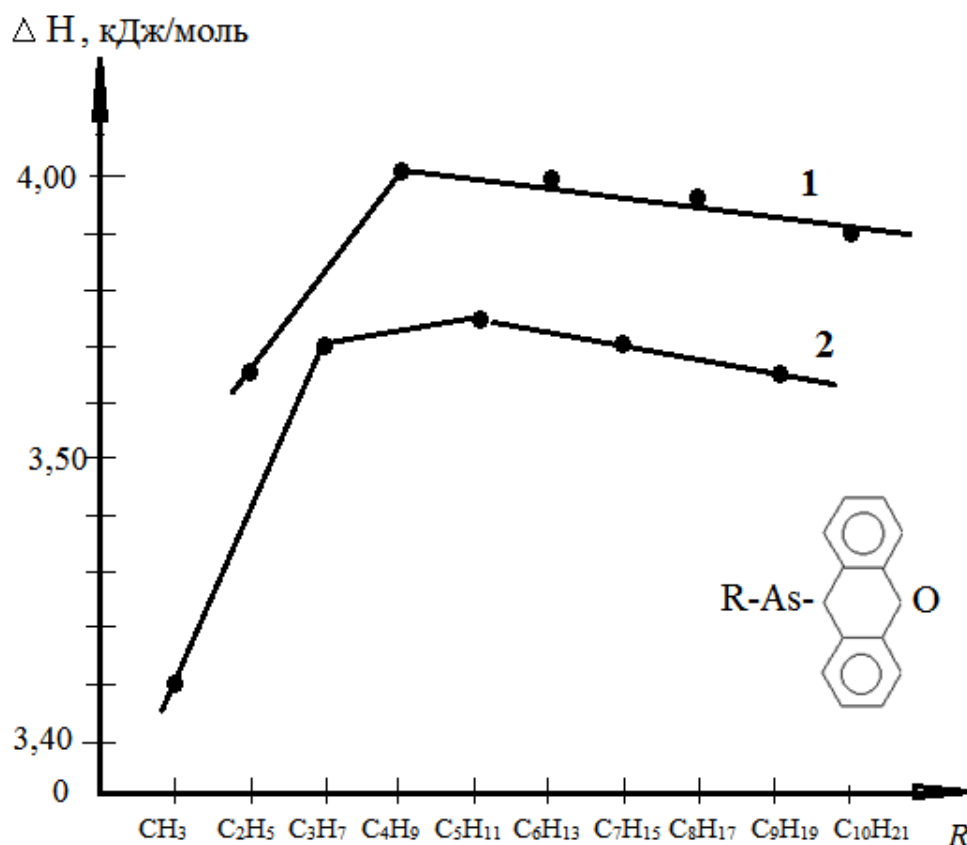


Рисунок 24. Зависимость изменения энтальпии сорбции (ΔH , кДж/моль) нитрометана в сорбционных материалах, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов от числа атомов углерода в их молекуле (R).

1. Четные заместители. 2. Нечетные заместители.

4.3. Сорбционные материалы на основе арсенированных производных с активным атомом кислорода в молекуле

Как известно, к одним из основных элементов хроматографической аппаратуры относится насадочная колонка, которая заполняется сорбционным материалом, состоящим из инертного твердого носителя, на который наносят неподвижную фазу. В этом случае получают сорбент, от природы которого зависит последовательность выхода анализируемых индивидуальных компонентов из хроматографической колонки и в конечном итоге их качество разделения. В этом отношении к одним из основных условий процесса хроматографического разделения сложных органических смесей на

индивидуальные компоненты относятся к правильному выбору оптимального сорбционного материала, который должен обеспечить достаточно высокую эффективность хроматографического разделения органических смесей и в то же время обладать хорошей селективностью и термической стабильностью в температурной области процесса хроматографического анализа. Как правило, разделительный эффект в условиях хроматографического процесса реализуется за счет воздействия межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент. Для неполярных сорбционных материалов основными силами межмолекулярного взаимодействия являются дисперсионные, в результате влияния которых анализируемые органические компоненты элюируются из хроматографической колонки в порядке возрастания их температур кипения. На полярных сорбционных материалах элюирование анализируемых компонентов происходит на основе их способности вступать в межмолекулярное взаимодействие донорно-акцепторной природы, что позволяет разделять компоненты с близкими температурами кипения, что не достигается на неполярных сорбентах.

К одним из таких полярных сорбционных материалов относятся арсенированные производные, которые способны вступать в межмолекулярные взаимодействия с анализируемыми сорбатами донорно-акцепторной природы.

Из исследуемого ряда сорбционных материалов был выбран полиоксиэтилен бис арсенат, который характеризуется хорошей селективностью разделения производных фенола. В таблице 11 приведены физические характеристики предлагаемого в качестве сорбента полиоксиэтилен бис арсената в сравнении с широко используемыми отечественными и зарубежными аналогами. К ним относятся неполярные сорбенты, приготовленные на основе силоксановых каучуков, SE-30 и XE-60, а также полиэтиленгликоль с молекулярной массой 1500, способный образовывать водородные связи в системе сорбат-сорбент, в результате чего реализуется гидроксильная селективность разделения анализируемых органических веществ [A1].

Как видно из таблицы, полиоксиэтилен бис арсенат характеризуется наличием в структуре своей молекулы двух полярных групп арсенильного

кислорода, неподеленная электронная пара которых способна вступать в межмолекулярное взаимодействие с образованием межмолекулярной водородной связи. Кроме того, по сравнению с полиэтиленгликолем-1500, полиоксиэтилен бис арсенат характеризуется более высокой термической устойчивостью (250 °С), что расширяет область его применения.

Таблица 11. Физические характеристики сорбционных материалов.

№ пп	Сорбент	Название	Структурная формула	T _{max} , °С
1	Силоксановый каучук (аналог)	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
2	Метил-β-цианэтил силоксановый каучук (аналог)	XE-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
3	Полиэтиленгликоль-1500 (аналог)	ПЭГ-1500	HO-(CH ₂ -CH ₂ -O) _n -H	200
4	Полиоксиэтилен бис арсенат	ПЭГ-As	$\begin{array}{c} \text{O=As-O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{34} \text{As=O} \\ \quad \\ (\text{OH})_2 \quad (\text{OH})_2 \end{array}$	250

Для расширения области использования полиоксиэтилен бис арсената готовили бинарные сорбенты на основе их смеси с известными аналогами. В таблице 12 приведены экспериментально полученные значения хроматографических факторов полярности как индивидуальных, так и бинарных сорбентов, полученных при различной степени пропитки твердого носителя от двух до двадцати пяти процентов.

Как видно из таблицы, для бинарных сорбентов во всех случаях наблюдаются достаточно высокие значения хроматографического фактора полярности (у) по этанолу, которые характеризуют способность исследуемых

сорбционных материалов вступать с анализируемыми сорбатами в межмолекулярные взаимодействия с образованием водородной связи.

Таблица 12. Хроматографические факторы полярности сорбционных (100 °С)

№ п/п	Сорбент	% пропитки		Хроматографические факторы полярности (100 °С)					$\Sigma\Phi_{cp}$
		ХЕ-60	ПОЭ (As)	Бензол (x)	Этанол (y)	Метилэтил-кетон (z)	Нитрометан (u)	Пиридин (s)	
1	ПОЭ(As)	-	2	2,12	5,02	3,43	6,44	4,65	21,66
2	ПОЭ(As)	-	5	2,18	10,76	4,13	7,32	5,91	30,30
3	ПОЭ(As)	-	10	3,30	10,69	4,08	7,38	6,30	31,75
4	ПОЭ(As)	-	15	3,32	10,51	3,79	7,40	6,77	31,86
5	ПЭГ-1500	5	-	3,28	5,48	3,86	7,18	5,24	25,04
6	SE-30	5	-	0,18	0,24	0,52	0,86	0,48	2,28
7	ХЕ-60	5	-	2,08	3,86	3,64	5,32	3,45	18,35
8	ХЕ-60+ ПОЭ(As)	5	5	1,43	8,38	4,30	7,04	5,42	26,57
9	ХЕ-60+ ПОЭ(As)	5	10	2,82	11,16	4,15	7,13	6,05	31,31
10	ХЕ-60+ ПОЭ(As)	5	15	3,18	11,16	3,98	7,47	6,16	31,95
11	ХЕ-60+ ПОЭ(As)	5	20	3,36	11,42	4,02	7,45	6,44	32,69
12	(C ₆ H ₅) ₃ N	5	-	0,65	2,95	2,30	2,81	1,36	10,07
13	(C ₆ H ₅) ₃ P	5	-	1,64	2,74	1,83	3,09	1,98	11,26
14	(C ₆ H ₅) ₃ As	5	-	1,46	3,03	2,70	2,68	1,62	11,49
15	(C ₆ H ₅) ₃ Sb	5	-	1,35	2,18	1,56	2,76	1,64	9,49
16	(C ₆ H ₅) ₃ Bi	5	-	1,47	2,20	2,04	3,12	1,96	10,73

При этом наиболее высокие значения хроматографического фактора полярности по (y) наблюдается для бинарного сорбента, состоящего из 5% ХЕ-60 и 20% ПОЭ(As), которое составляет 11,42 ед.

Таким образом, добавление к сорбенту, приготовленному на основе ХЕ-60 полиоксиэтилен бис арсената несколько увеличивает значения хроматографических факторов полярности практически по всем сорбатам: бензол, этанол, метилэтилкетон, нитрометан, пиридин.

В то же время для бинарных сорбентов наблюдается существенное ухудшение эффективности хроматографического разделения, которая зависит от природы анализируемого вещества (фенола) и процента пропитки твердого носителя бинарной композицией (таблица 13).

Таблица 13. Эффективность разделения фенолов на бинарных сорбентах (ХЕ-60+ ПОЭ(As)). N – эффективность хроматографического разделения; H, мм – высота эквивалентная теоретической тарелке

№ пп	Сорбат	5%ХЕ-60+ 5% ПОЭ(As)		5%ХЕ- 60+10% ПОЭ(As)		5%ХЕ- 60+15% ПОЭ(As)		5%ХЕ-60+ 20% ПОЭ(As)	
		N	H, мм	N	H, мм	N	H, мм	N	H, мм
1	фенол	287	12,2	991	3,5	841	4,2	356	9,8
2	орто-крезол	251	13,9	672	5,2	544	6,4	355	9,9
3	мета-крезол	275	12,7	729	4,8	601	5,8	397	8,8
4	пара-крезол	268	13,1	604	5,8	558	6,3	388	9,0
5	Орто-хлорфенол	361	9,7	1126	3,1	853	4,1	544	6,4
6	мета-хлорфенол	696	5,0	1388	2,5	981	3,6	945	3,7
7	пара-хлорфенол	457	7,7	1314	2,7	979	3,6	939	3,7

Наиболее высокая эффективность хроматографического разделения фенолов наблюдается для бинарного сорбента, приготовленного на основе 5%ХЕ-60+10% ПОЭ(As) в области процента пропитки твердого носителя полиоксиэтилен бис арсената от 10 до 15%.

Для индивидуального сорбента, приготовленного на основе полиоксиэтилен бис арсената, наблюдается более высокая эффективность хроматографического разделения, высота эквивалентная теоретической тарелке для орто-хлорфенола и мета-крезола достигает величины 0,5мм (таблица 14).

При этом область высоких значений эффективности разделения фенолов на полиоксиэтилен бис арсенате наблюдается в интервале от 5 до 10%. В этом случае зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелке для бинарных сорбентов зависит от природы анализируемых фенолов (рисунок 25).

Таблица 14. Эффективность разделения фенолов на полиоксиэтилен бис арсенате с различной степенью пропитки твердого носителя

№ пп	Фенолы	2% ПОЭ(As)		5% ПОЭ(As)		10% ПОЭ(As)		15% ПОЭ(As)	
		N	H, мм	N	H, мм	N	H, мм	N	H, мм
1	фенол	893	1,7	2345	0,6	1326	1,1	631	2,4
2	орто-крезол	847	1,8	2057	0,7	894	1,7	590	2,5
3	мета-крезол	758	2,0	2803	0,5	1891	0,8	641	2,3
4	пара-крезол	682	2,2	1436	1,0		1,1	571	2,6
5	орто-хлорфенол	568	2,7	2756	0,5	1322	1,6	781	1,9
6	мета-хлорфенол	524	2,9	2148	0,7	1169	1,3	1089	1,4
7	пара-хлорфенол	556	2,7	2207	0,7	1094	1,4	1050	1,4

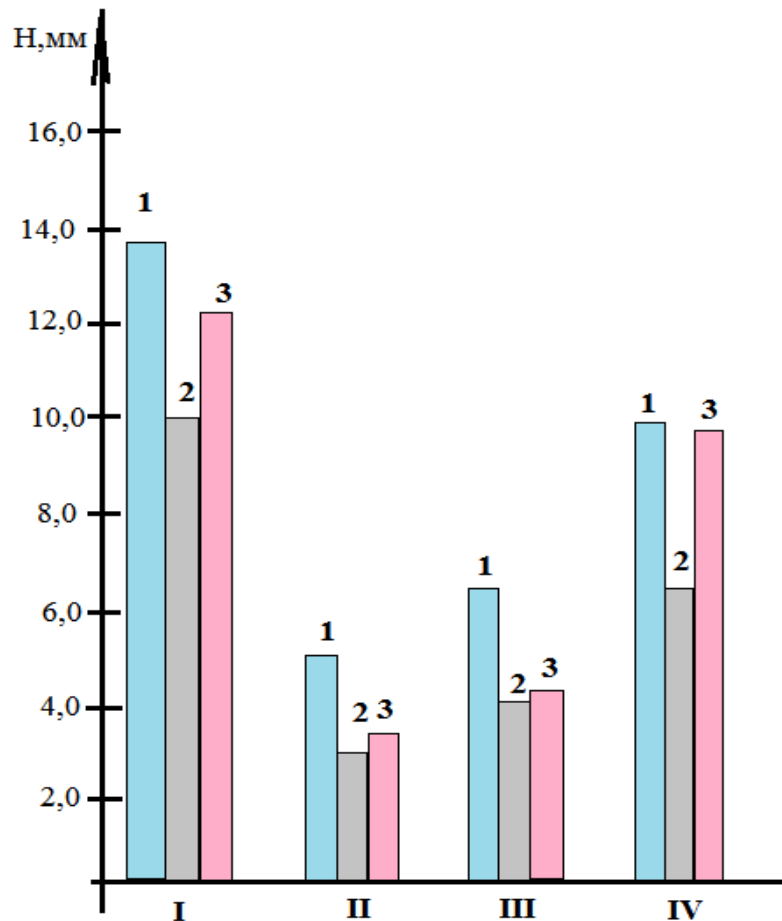


Рисунок 25. Зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки (H, мм) фенолов для бинарных сорбентов. Сорбенты: I - 5%ХЕ-60+ 5% ПОЭ(As); II - 5%ХЕ-60+10% ПОЭ(As); III - 5%ХЕ-60+15% ПОЭ(As); IV - 5%ХЕ-60+ 20% ПОЭ(As). Сорбаты: 1. Орто-крезол. 2 . Орто-хлорфенол. 3. Фенол.

Показано, что зависимость логарифма относительного объема удерживания фенолов на бинарном сорбенте 5%ХЕ-60+10% ПОЭ(As) в области от 10 до 20% пропитки практически слабо выражена. Сильное отклонение этой зависимости наблюдается в области пропитки твердого носителя бинарной композицией начиная от 2 до 5%. Это очевидно можно объяснить небольшим вкладом в величины удерживания поверхности твердого носителя, непокрытой неподвижной фазой (рисунок 26).

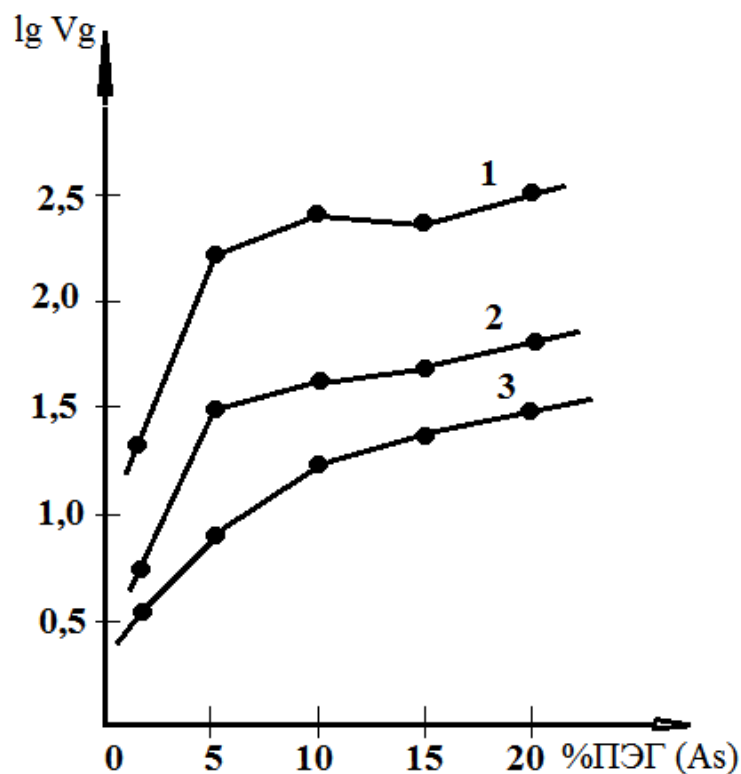


Рисунок 26. Зависимость логарифма относительного объема удерживания ($\lg Vg$) от процента пропитки твердого носителя бинарной композицией, состоящей из 5%ХЕ-60+10% ПЭГ(As). Сорбаты: 1. Пара – хлорфенол. 2. Фенол. 3. Орто-хлорфенол.

На рисунке 27 приведена зависимость логарифма абсолютного удерживаемого объема нормальных алканов от числа атомов углерода в молекуле для полиоксиэтилен бис арсената (2) и 10-алкилфеноксарсина (1) [А3]. Как видно из рисунка, для обоих сорбентов наблюдается линейная зависимость в интервале от гексана (число атомов углерода 6) до ундекана (число атомов углерода 11). Это демонстрирует устойчивость исследуемых сорбентов. При этом угол наклона

прямой для полиоксиэтилен бис арсената является более существенным, чем для 10 алкилфеноксарсина, что определяется вкладом энергии межмолекулярной водородной связи в общую величину хроматографического удерживания.

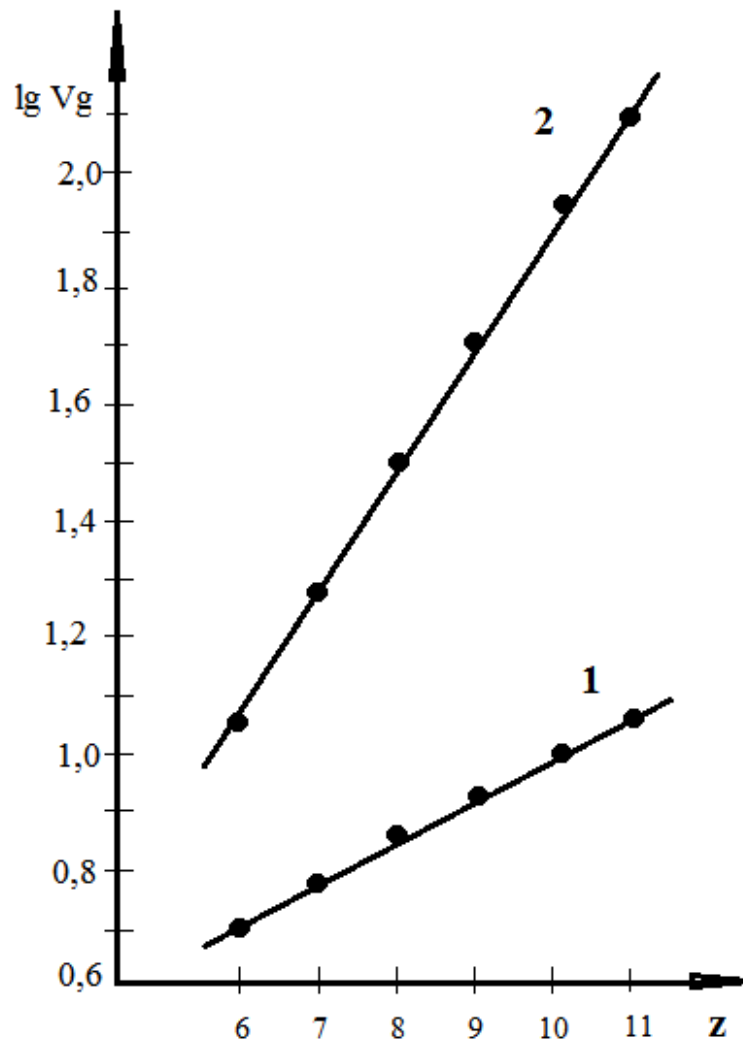


Рисунок 27. Зависимость логарифма абсолютного удерживаемого объема алканов от числа атомов углерода в их молекуле для сорбционных материалов. 1. 10-алкилфеноксарсин. 2. Полиоксиэтилен бис арсенат

В таблице 15 приведены характеристики удерживания фенолов на различных сорбентах [А3].

Таблица 15. Логарифмические индексы удерживания фенолов на различных сорбционных материалах: SE-30 (аналог), XE-60 (аналог), ПОЭ(As) – полиоксиэтилен бис арсенат

№ пп	Фенолы	Логарифмические индексы удерживания фенолов (<i>J</i>) при 100 °С								
		SE-30 5%	XE-60 5%	ПОЭ (As) 5%	ПОЭ (As) 10%	ПОЭ (As) 15%	5% XE- 60+ 5% ПОЭ (As)	5% XE- 60+ 10% ПОЭ (As)	5% XE- 60+ 15% ПОЭ (As)	5% XE- 60+ 20% ПОЭ (As)
1	Фенол	903	1208	2458	2333	2315	2312	2406	2307	2244
2	<i>орто</i> - крезол	967	1208	2364	2320	2275	2280	2400	2286	2238
3	<i>мета</i> - крезол	994	1228	2540	2458	2413	2445	2500	2416	2333
4	<i>пара</i> - крезол	994	1228	2584	2483	2438	2496	2541	2450	2348
5	<i>орто</i> - хлорфе- нол	845	1170	2082	2046	2054	2026	2085	2008	2008
6	<i>мета</i> - хлорфе- нол	1200	1337	2910	2818	2764	2829	2805	2720	2614
7	<i>пара</i> - хлорфе- нол	1233	1367	2960	2896	2796	2875	2826	2757	2629

На рисунке 28 приведена зависимость хроматографического фактора полярности (x) по бензолу от (y) по этанолу, которая является проекцией из пятимерного пространства.

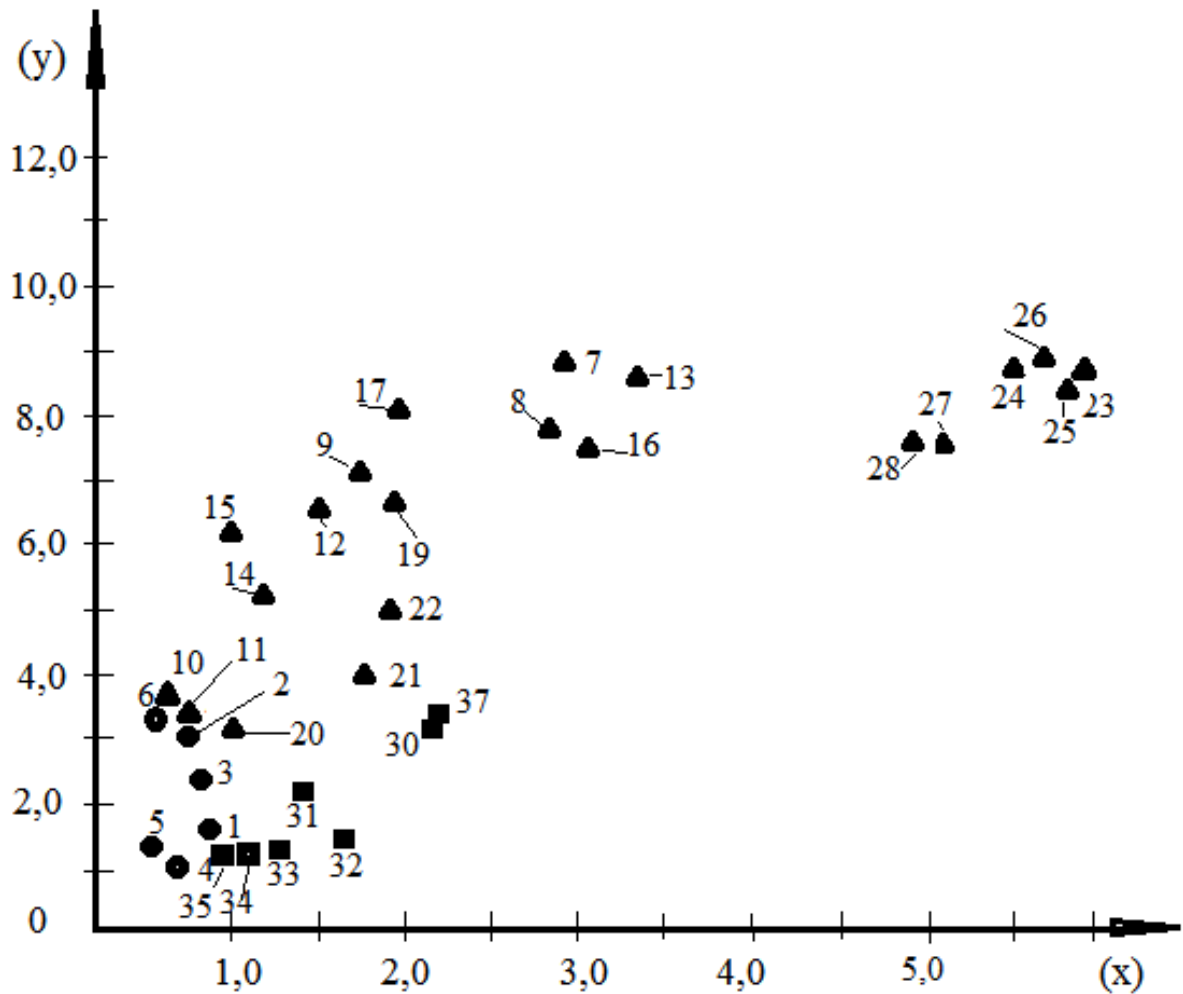


Рисунок 28. Зависимость хроматографических факторов полярности x (бензол) от y (этанол) для различных по природе сорбционных материалов (по данным таблицы 16).

Как видно из рисунка, сорбционные материалы, способные к образованию межмолекулярной водородной связи, располагаются в верхней области многомерной фигуры, что свидетельствует об их высокой гидроксильной селективности разделения, в том числе и фенолов. При этом введение в практику хроматографического анализа новых сорбентов расширяет область их практического применения и диапазон аналитических возможностей газожидкостной хроматографии в плане разработки новых методических вариантов контроля производственных и природных объектов.

Таблица 16. Хроматографические факторы полярности сорбционных материалов при 100⁰С.

№ пп	Сорбенты	Хроматографические факторы полярности (100 ⁰ С)				
		x	y	z	u	s
1	2	3	4	5	6	7
10-алкилфеноксарсины						
1	10-метилфеноксарсин	0,99	1,85	1,84	2,45	1,84
2	10-этилфеноксарсин	0,77	2,51	1,74	2,54	1,74
3	10-пропилфеноксарсин	0,79	2,15	1,52	2,18	1,52
4	10-бутилфеноксарсин	0,65	1,52	1,30	2,04	1,30
5	10-амилфеноксарсин	0,63	1,63	1,27	1,91	1,27
6	10-децилфеноксарсин	0,61	2,65	1,04	1,46	1,04
Третичные арсины						
7	Пара-метоксифенилдиэтиларсиноксид	2,92	8,69	2,19	5,76	5,17
8	Фенилдиэтиларсиноксид	2,78	7,73	3,14	5,96	3,34
9	Пара-диметиламинофенилдиэтиларсиноксид	1,75	7,35	2,77	5,47	3,17
10	Три пара-толиларсиноксид	0,60	3,81	1,57	3,70	1,80
11	Ди(пара-хлорфенил)этиларсиноксид	0,10	3,21	1,27	3,02	3,66
12	Пара-фторфенилдиэтиларсиноксид	1,63	6,72	2,12	4,54	4,50
13	Дифенилэтиларсиноксид	3,41	8,65	4,39	7,32	5,31
14	Три(орто-толил)арсиноксид	1,10	1,44	1,44	2,52	1,82
15	Ди(пара-бромфенил)этиларсиноксид	1,02	5,21	2,10	4,38	3,15
16	Пара-толилдиэтиларсиноксид	1,03	6,17	1,91	4,09	2,07
17	Три(пара-фторфенил)арсиноксид	3,10	7,38	4,27	7,67	5,28
18	Пара-толилдипропиларсиноксид	1,96	8,06	2,82	5,19	3,10
19	Пара-хлорфенилдиэтиларсиноксид	0,60	3,93	1,27	2,88	1,34
20	Пара-бромфенилдиэтиларсиноксид	1,96	6,76	2,71	5,07	3,61
21	Мета-карбоксифенилдиэтиларсиноксид	1,02	3,21	3,95	2,60	0,74
22	Трифениларсиноксид	1,68	3,96	2,07	3,60	2,41
23	Пара-карбоксифенилдиэтиларсиноксид	1,85	6,87	3,27	5,80	4,04
24	1,2,3-трис-(β-цианэтокси)пропан	6,00	8,71	7,94	11,53	9,40
25	Цианэтилсахароза	5,40	8,71	7,34	10,78	8,69
26	1,2,3,4,5,6-гексакис-(2-Цианэокси)циклогексан	5,89	8,65	7,65	11,09	8,74
27	β,β'-Оксидипропионитрил	5,88	8,48	8,14	12,58	9,19
28	Тетрацианэтилпентаэритрит	5,11	7,65	6,79	9,93	8,17
29	Диэтиленгликольсукцинат	4,93	7,58	6,14	9,50	8,37

1	2	3	4	5	6	7
Силиконы						
30	Силикон OV-225	2,17	3,20	3,33	5,16	3,69
31	Силикон OV-210	1,41	2,13	3,55	4,73	3,04
32	Силикон OV-22	1,58	1,80	2,04	3,27	2,59
33	Силикон OV-17	1,30	1,65	1,79	2,83	2,47
34	Силикон OV-11	1,13	1,57	1,69	2,66	1,95
35	Силикон DC-710	1,05	1,50	1,61	2,51	1,90
36	Силикон XE-61	0,98	1,30	1,57	2,38	1,85
37	Силикон OV-7	2,17	3,20	1,19	1,98	3,69
38	Силикон OV-3	1,41	2,13	0,85	1,52	3,04
39	Силикон DC-560	1,58	1,80	0,82	1,08	2,59

4.4. Выбор оптимальных условий хроматографического разделения фенолов

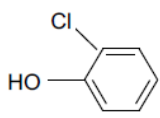
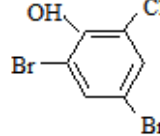
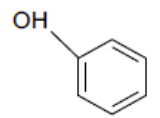
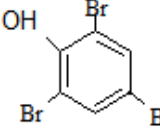
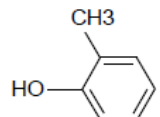
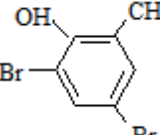
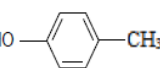
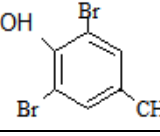
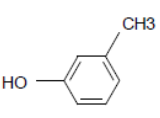
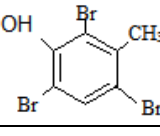
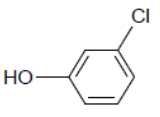
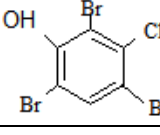
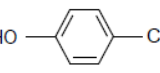
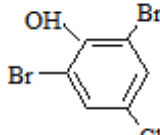
Для определения индивидуального компонентного состава фенола и его производных в поверхностных водах использовали метод газо-жидкостной хроматографии на насадочных хроматографических колонках, заполненных различными по полярности сорбционными материалами.

Пробы отбирали с дебаркадера, расположенного на правом берегу Куйбышевского водохранилища (с. Шеланга, республика Татарстан) [А5, А6]. С целью увеличения чувствительности определения концентрации фенола и его производных пробы воды подвергали процедуре бромирования с последующей экстракцией из нее бромпроизводных фенолов органическим растворителем, в качестве которого использовали гексан.

В таблице 17 показаны результаты обработки пробы воды и характеристики чувствительности к бромпроизводным различных детекторов.

Как видно из таблицы, наиболее высокой чувствительностью определения фенолов в гексановом экстракте обладает детектор электронного захвата. Однако использование этого детектора является проблемным, так как его эксплуатационные характеристики существенно зависят от природы анализируемого соединения фенола и его концентрации.

Таблица 17. Чувствительность детекторов к бромпроизводным фенолов. Условия анализа: Хроматограф Кристаллюкс-4000М с хроматографической колонкой, заполненной сорбентом, приготовленным на основе 5% полиоксиэтилен бис арсената на инертном твердом носителе Хроматон-Н. Скорость газа-носителя азота 23 мл/мин, температура анализа 180 °С.(ДИП – ионизационно-пламенный, ТИД – термоионный, ДЭЗ – электронного захвата)

№ п.п.	Фенолы	T _{кип} , °С	Структура	Бромпроизводные	Структура	ПРО, мг/л		
						ДИП	ТИД	ДЭЗ
1	орто-хлорфенол	174,9		4,6-Дибром-2-хлорфенол		0,030	0,0054	0,0005
2	фенол	182,0		2,4,6-Трибромфенол		0,025	0,0049	0,0004
3	орто-крезол	190,9		4,6-Дибром-2-метилфенол		0,040	0,0048	0,0008
4	пара-крезол	202,5		2,6-Дибром-4-метилфенол		0,044	0,0074	0,0012
5	мета-крезол	202,8		2,4,6-Трибром-3-метилфенол		0,028	0,0180	0,0016
6	мета-хлорфенол	214,0		2,4,6-Трибром-3-хлорфенол		0,069	0,0120	0,0008
7	пара-хлорфенол	217,0		2,6-Дибром-4-хлорфенол		0,048	0,0070	0,0008

Кроме того, чувствительность этого детектора постоянно падает с течением времени, так как в нем в качестве чувствительного элемента используется радиоактивный источник, период полураспада которого составляет около 10 лет. Более предпочтительным является термоионный детектор, который по сравнению с пламенно-ионизационным является более чувствительным и позволяет определять фенол и его производные на уровне ПДК и ниже.

На рисунке 29 приведен алгоритм проведения контроля содержания фенола и его производных методом газо-жидкостной хроматографии.



Рисунок 29. Блок-схема системы экологического мониторинга поверхностных вод на содержание токсичных примесей фенола и его производных

На основе этого алгоритма для газо-хроматографического определения фенолов отбирали пробу воды с дебаркадера, расположенного на правом берегу Куйбышевского водохранилища в стеклянные пробоотборники объемом 1 литр.

Затем отобранную пробу консервировали добавлением слабого раствора соляной кислоты и транспортировали в испытательную лабораторию, где подвергали процедуре бромирования. Получаемые в результате этого процесса бромпроизводные экстрагировали из водной среды гексаном, который затем выпаривали путем нагревания до величины 1 мл. Обработанные экстракты дозировали в инжектор газо-жидкостного хроматографа. По полученным хроматограммам рассчитывали содержание фенола и его производных в водах Куйбышевского водохранилища по площади пиков. С этой целью предварительно готовили стандартные смеси фенола и его производных различных концентраций, вводили эти смеси в инжектор газо-жидкостного хроматографа и затем строили калибровочные кривые зависимости площади пиков фенолов от их концентрации, которые имели линейный вид для детектора ионизационно-пламенного и термоионного. Экстраполяцией из этого графика определяли концентрацию фенола и его производных в водах Куйбышевского водохранилища. Для проведения статистической обработки полученные экспериментальные результаты проводили на основании пяти параллельных анализов.

Был разработан комплекс технических средств, позволяющий автоматизировать методики хроматографического анализа фенола и его позиционных изомеров в водах Куйбышевского водохранилища, блок-схема которой приведена на рисунке 30.

В таблице 18 приведены физические и экологические свойства фенола и его производных, из которых видно, что пара- и мета-крезолы имеют практически одинаковую температуру кипения, 202,5 °С и 202,8 °С соответственно, что затрудняет их разделение на многих сорбентах.

Кроме того, фенол и его производные характеризуются низкими значениями норм ПДК, равными 0,04 мг/л для пара- и мета-крезола до 0,001 для фенола и изомеров хлорфенолов.

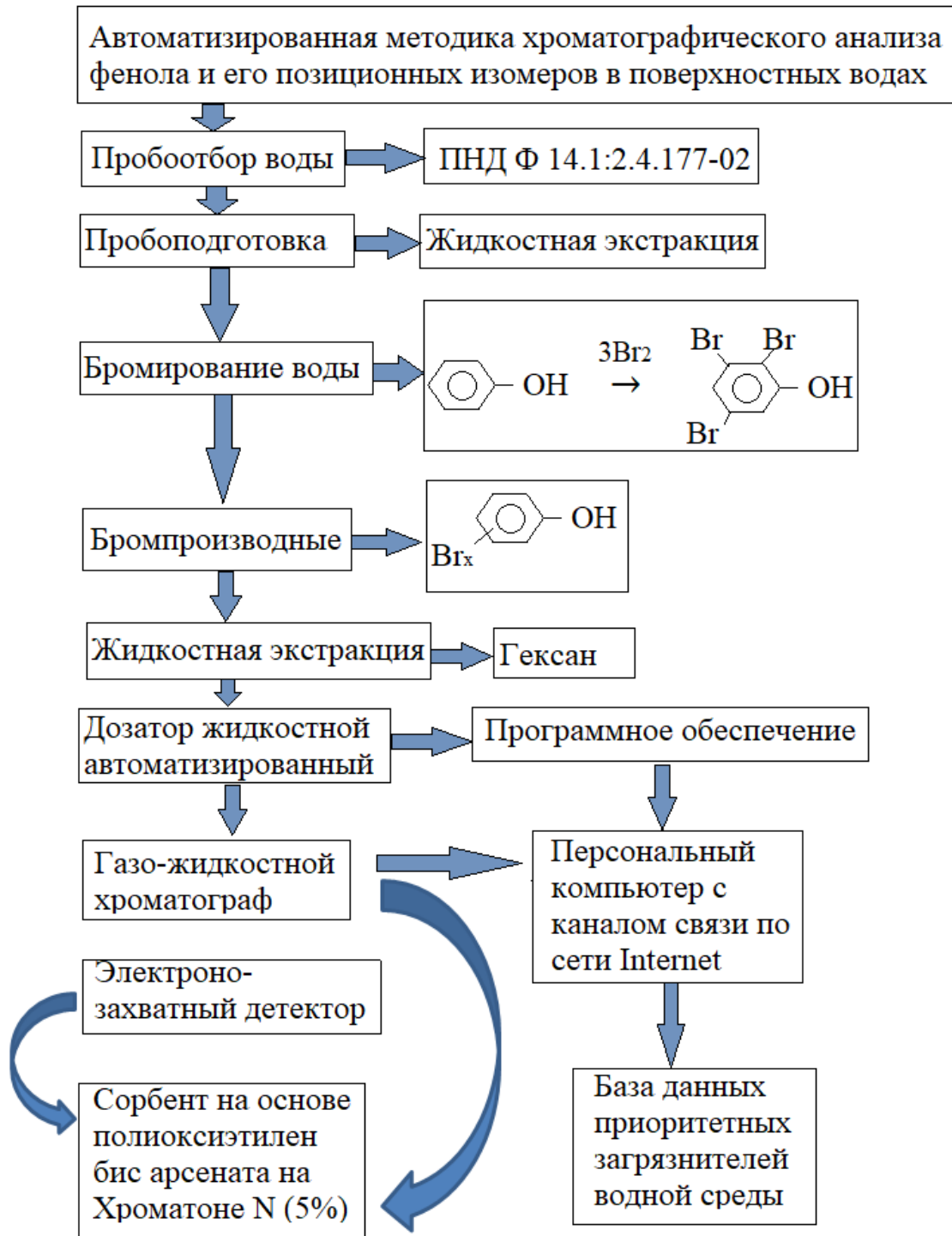
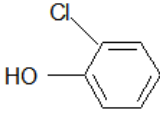
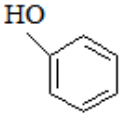
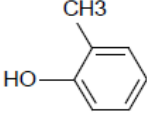
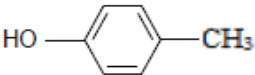
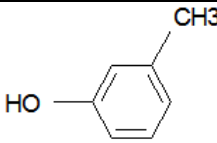
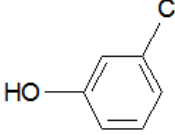
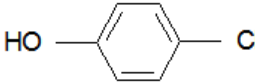


Рисунок 30. Автоматизированная методика хроматографического анализа фенола и его позиционных изомеров в поверхностных водах в рамках системного экологического мониторинга.

При этом наибольшую опасность для организма человека и окружающей природной среды представляет орто-хлорфенол, который относится к первому

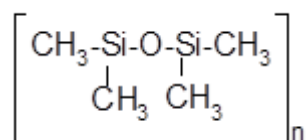
классу опасности и поэтому его содержание в поверхностных водах необходимо контролировать.

Таблица 18. Физико-химические свойства фенолов.

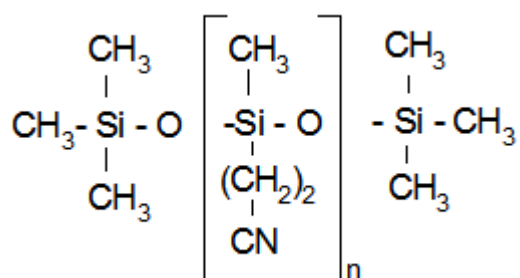
№	Фенолы	Структура	n_D^{20}	μ	$T_{кип}^{\circ}C$	$T_{пл}^{\circ}C$	ПДК _{рх} мг/дм ³	Класс опасности
1	<i>орто</i> -хлорфенол		1,5473	0,001	174,9	7,0	0,0001	1
2	фенол		1,5425	0,001	182,0	41,0	0,001	2
3	<i>орто</i> -крезол		1,5453	0,003	190,9	30,9	0,003	2
4	<i>пара</i> -крезол		1,5359	0,004	202,5	36,0	0,004 (ПДК _{хп})	2
5	<i>мета</i> -крезол		1,5438	0,004	202,8	10,9	0,004 (ПДК _{хп})	2
6	<i>мета</i> -хлорфенол		1,5568	0,001	214,0	32,8	0,001 (ПДК _{хп})	4
7	<i>пара</i> -хлорфенол		1,5579	0,001	217,0	43,0	0,001(ПДК _{хп})	4

Как было показано ранее, для контроля за содержанием фенола в поверхностных водах наиболее селективным сорбентом является полиоксиэтилен бис арсенат (ПОЭ(As)) структурной формулы $(OH)_2O=As-O(C_2H_4O)_{34}As=O(OH)_2$, который характеризуется термической устойчивостью до температуры 250 °С.

В качестве известных сорбентов аналогов были использованы силиконовый каучук SE-30 структурной формулы:



а также метил-β-цианэтил силоксановый каучук ХЕ-60 структурной формулы:



, которые обладают высокой термической устойчивостью.

В таблице 19 показаны характеристики удерживания фенолов на различных сорбционных материалах [А3].

Таблица 19. Логарифмические индексы удерживания фенолов на различных сорбентах ($t_k=100\text{ }^\circ\text{C}$)

№ пп	Фенолы	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	Логарифмические индексы удерживания (100 °C)		
				SE-30	ХЕ-60	ПОЭ(As)
1	о-Хлорфенол	7,0	174,9	845	1170	2081
2	Фенол	41,0	182,0	903	1208	2456
3	о-Крезол	30,9	190,9	967	1208	2360
4	п-Крезол	36,0	202,5	994	1228	2588
5	м-Крезол	10,9	202,8	994	1228	2420
6	м-Хлорфенол	32,8	214,0	1200	1357	2910
7	п-Хлорфенол	43,0	217,0	1223	1367	2948

Как видно из таблицы, на неполярных сорбентах, к которым относятся SE-30 и ХЕ-60, логарифмические индексы удерживания изменяются в соответствии с повышением температур кипения фенолов, что свидетельствует о реализации дисперсионного механизма хроматографического разделения. При этом на SE-30 и ХЕ-60 не происходит разделения изомеров фенолов с близкими температурами кипения [А3].

Например, *пара*- и *мета*-крезолы имеют одинаковые температуры кипения и логарифмические индексы удерживания на сорбентах, полученных на основе силоксанового каучука (SE-30) и метил-β-цианэтил силоксанового каучука (ХЕ-

60) и поэтому не разделяются и на хроматограмме элюируются в виде обобщенного пика.

На сорбционном материале полиоксиэтилен бис арсенате происходит наилучшее разделение позиционных изомеров фенола. Здесь порядок элюирования изомеров осуществляется в результате межмолекулярных взаимодействий в системе «сорбат-сорбент» [А3].

Так, например, *мета*-крезол, имеющий близкую температуру кипения ($T_{\text{кип}} = 202,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$) с *пара*-крезолом ($T_{\text{кип}} = 202,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$) элюируются из хроматографической колонки более продолжительное время. При этом происходит хорошее разделение *пара*- и *мета*-крезолов.

На сорбенте, полученном на основе полиоксиэтилен бис арсенате, изменяется также порядок элюирования *орто*-крезола и фенола на обратный по отношению к широко применяемым в газо-жидкостной хроматографии сорбентам (SE-30 и XE-60). Механизм такого разделения обусловлен способностью образовывать межмолекулярные водородные связи гидроксильной группы фенолов (ОН) с неподеленной электронной парой арсенильного кислорода (AsO). В результате этого взаимодействия характеристики удерживания изменяются и зависят от структуры заместителей в бензольном кольце фенолов.

Для улучшения разделения позиционных изомеров фенола рассматривали зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелке от процента пропитки твердого носителя для исследуемого сорбционного материала (рисунок 31) [А3].

Как видно из рисунка, наиболее оптимальной степенью пропитки является 5% от твердого носителя, так как в данном случае наблюдается наиболее высокая эффективность сорбента, обусловленная более низкими значениями высоты эквивалентной теоретической тарелке ($H = 0,50\text{мм}$).

При оптимальном проценте пропитки твердого носителя полиоксиэтилен бис арсенатом была определена эффективность разделения фенолов от скорости газа-носителя. Как видно из рисунка, наиболее оптимальной скоростью газа-носителя является 23-25 мл/мин, так как в этом интервале высота эквивалентной

теоретической тарелки для *орто*-хлорфенола составляет около 0,4 мм, для фенола – 0,5мм, для *мета*-хлорфенола около 0,6мм.

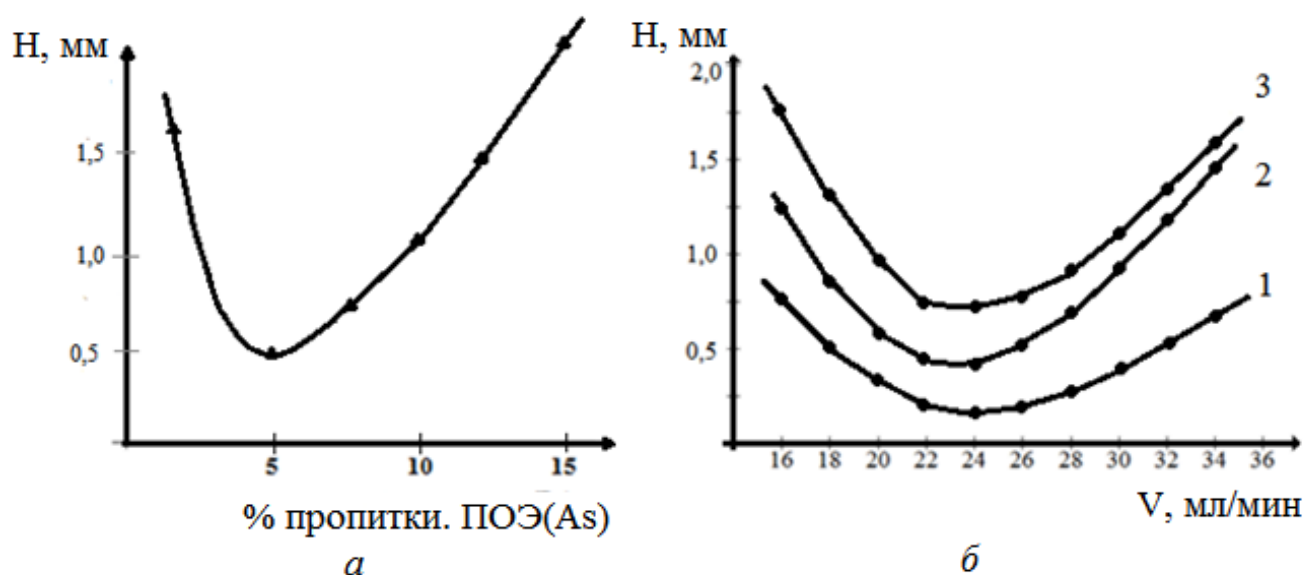


Рисунок 31. Зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелке (Н, мм) по фенолу от процента пропитки твердого носителя Хроматон N-AW неподвижной фазой – Полиоксиэтилен бис арсенатом. Условия анализа: температура 170 °С , скорость газа-носителя - 24 мл/мин (а). Зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелке (Н,мм) от скорости газа-носителя гелия (V, мл/мин). 1– орто-Хлорфенол; 2 –Фенол; 3 – мета-Хлорфенол (б) [A2, A3].

При этом эффективность хроматографического разделения, определяемого высотой эквивалентной теоретической тарелки зависит от природы фенолов.

При этом зависимость логарифма относительного удерживаемого объема ($\lg V_{отн}$) от обратной температуры хроматографической колонки является линейной практически для всех исследуемых сорбционных материалов (рисунок 32). При этом логарифм относительного удерживаемого объема для фенолов является более высоким в случае полиоксиэтилен бис арсената по сравнению с силиконовым каучуком, а угол наклона соответствующих прямых является более существенным.

С целью повышения чувствительности определения фенолов в водной среде методом газо-жидкостной хроматографии определены логарифмические индексы удерживания для бромпроизводных фенолов.

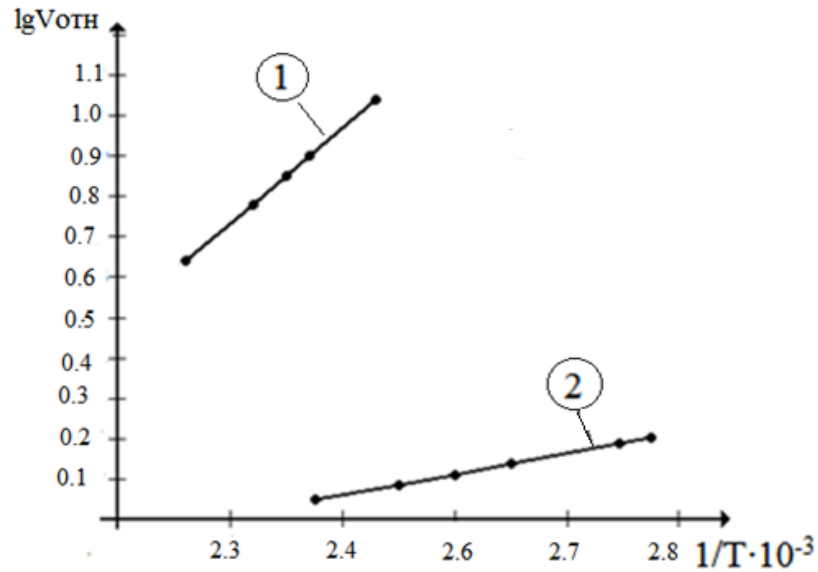


Рисунок 32. Зависимость логарифма относительного объема удерживания фенолов от обратной температуры хроматографической колонки. 1. – Полиоксиэтилен бис арсенат; 2 – Силоксановый каучук SE-30.

Как видно из Таблицы 20, полиоксиэтилен бис арсенат характеризуется более высокими величинами характеристик удерживания по сравнению с силоксановым каучуком [А3].

Таблица 20. Логарифмические индексы удерживания бромпроизводных фенолов. Сорбенты: Полиоксиэтилен бис арсенат (ПЭГ As), Силоксановый каучук (SE-30), температура колонки 180 °С

Фенолы	Бромпроизводные	Индексы удерживания ($t_k=180$ °С)	
		SE-30	ПОЭ (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

Показано, что для исследуемого сорбента более высокий коэффициент селективности наблюдается для пара- и мета-изомеров ($K_c=0,16$) по сравнению с силоксановым каучуком ($K_c=0,08$) [А1, А3].

Во всех случаях производные фенолов с функциональными заместителями, находящимися в орто-положении фенольного кольца, имеют меньшие значения логарифмических индексов удерживания, чем соответствующие пара- и мета изомеры, т.е. в данном случае реализуется орто-эффект заместителя.

4.5. Газо-хроматографический контроль фенола и его позиционных изомеров в водах Куйбышевского водохранилища

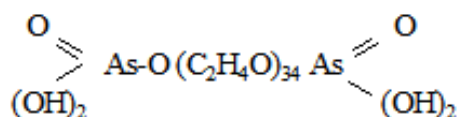
Физико-химические и экологические свойства фенолов представлены в таблице 21 [А5]. Известно, что *пара*- и *мета*-крезолы обладают близкими значениями температур кипения. В результате этого на известных сорбентах они не разделяются и выходят в форме одного пика на хроматограмме. Для их разделения актуальной проблемой является поиск сорбентов, обладающих специфической селективностью разделения позиционных изомеров.

Таблица 21. Физико-химические свойства фенолов и их производных

№ _{пп}	Фенолы	T _{кип} , °C	T _{пл} , °C	μ ₂₀	n _d ²⁰	ПДК, мг/дм ³	Класс опасности
1	<i>орто</i> -Хлорфенол	174,9	7	1,31	1,5473	0,001	1
2	Фенол	182,0	41	1,46	1,5425	0,001	2
3	<i>орто</i> -Крезол	190,9	31	1,41	1,5453	0,003	2
4	<i>пара</i> -Крезол	202,5	36	1,57	1,5359	0,004	2
5	<i>мета</i> -Крезол	202,8	11	1,54	1,5438	0,004	2
6	<i>мета</i> -Хлорфенол	214,0	33	2,10	1,5568	0,001	4
7	<i>пара</i> -Хлорфенол	217,0	43	2,22	1,5579	0,001	4

Ранее для этой цели нами были использованы сорбенты, полученные на основе арсенированных производных, которые проявляют специфическую селективность при разделении гидроксилсодержащих соединений [А4, А6].

В качестве сорбента применяли Полиоксиэтилен бис арсенат структурной формулы:



Сорбент получали при арсенировании полиэтиленгликоля с молекулярной массой 1500 и наносили на инертный твердый носитель Хроматон –N в количестве 5% от массы.

Рассчитывали хроматографические факторы полярности Роршнайдера при 100 °С, которые имеют следующие значения: $x = 2,08$ (бензол), $y = 10,76$ (этанол), $z = 4,12$ (метилэтилкетон), $u = 7,92$ (нитрометан), $s = 5,91$ (пиридин). Обнаружено, что для сорбента SE-30 факторы полярности гораздо меньше, чем для полиоксиэтилен бис арсената: $x = 0,16$; $y = 0,20$; $z = 0,50$; $u = 0,85$; $s = 0,48$, что можно объяснить неполярностью силоксанового каучука.

Относительные объёмы удерживания фенола и его позиционных изомеров на исследуемом и стандартных сорбентах показаны в таблице 22 [A5, A6].

Таблица 22. Относительные удерживаемые объёмы фенолов на различных сорбентах

№ _{пп}	Фенолы	Относительный удерживаемый объём ($V_{\text{отн}}$)		
		$T_{\text{кол}} = 180 \text{ } ^\circ\text{C}$		
		5% ПОЭ (As)	5% ПЭГ-1500	5% SE-30
1	<i>орто</i> -Хлорфенол	21,94	14,12	1,96
2	Фенол	47,44	21,04	2,28
3	<i>орто</i> -Крезол	42,00	22,32	2,66
4	<i>пара</i> -Крезол	67,67	27,24	2,84
5	<i>мета</i> -Крезол	63,65	31,80	2,84
6	<i>мета</i> -Хлорфенол	181,68	98,78	4,98
7	<i>пара</i> -Хлорфенол	193,62	98,80	5,24

Как видно из таблицы, на SE-30 у *пара*- и *мета*-крезолов практически не происходит разделения, поскольку имеют одинаковые относительные объёмы удерживания.

Пропиленгликоль ПЭГ-1500 является более полярным сорбционным материалом. Здесь не происходит разделения *пара*- и *мета*-хлорфенолов и практически не разделяются *пара*- и *мета*-крезолы [А5].

На полиоксиэтилен бис арсенате установлено явное разделение всех компонентов производных фенола. Это разделение можно объяснить различной способностью к образованию водородной связи в системе сорбат-сорбент.

Как было отмечено ранее, дипольный момент сорбата является характеристикой полярности сорбционного материала

Зависимость логарифма относительного объёма удерживания фенола и его позиционных изомеров от их дипольных моментов для исследуемого сорбента ПОЭ (As) является линейной (рисунок 33а) [А5].

Для *о*-хлорфенола и *о*-крезола установлено отклонение от указанной зависимости. Это отклонение можно объяснить тем, что, помимо дисперсного взаимодействия, здесь разделение осуществляется в основном в результате образования межмолекулярной водородной связи в системе сорбат-сорбент [А6].

В молекуле полиоксиэтилен бис арсената роль активного сорбционного центра выполняет атом кислорода арсенильной группы с неподелённой электронной парой. Это связано в первую очередь с различиями в индукционных эффектах метильного заместителя в молекуле фенолов, которые зависят от их положения [А5].

Этот эффект позволил разделить производные фенолов с близкими температурами кипения с достаточно хорошей селективностью. Такая же зависимость является характерной и в случае показателя преломления (рисунок 33б). В этом случае интенсивность различий во временах удерживания производных фенолов является более существенной, чем для дипольных моментов.

Так, в случае дипольных моментов: $\Delta \lg V_{\text{отн}} = 0,3$ (*о*-хлорфенол); $\Delta \lg V_{\text{отн}} = 0,1$ (*о*-крезол). Для показателя преломления эти значения следующие: $\Delta \lg V_{\text{отн}} = 0,57$ (*о*-хлорфенол), $\Delta \lg V_{\text{отн}} = 0,28$ (*о*-крезол) [А6].

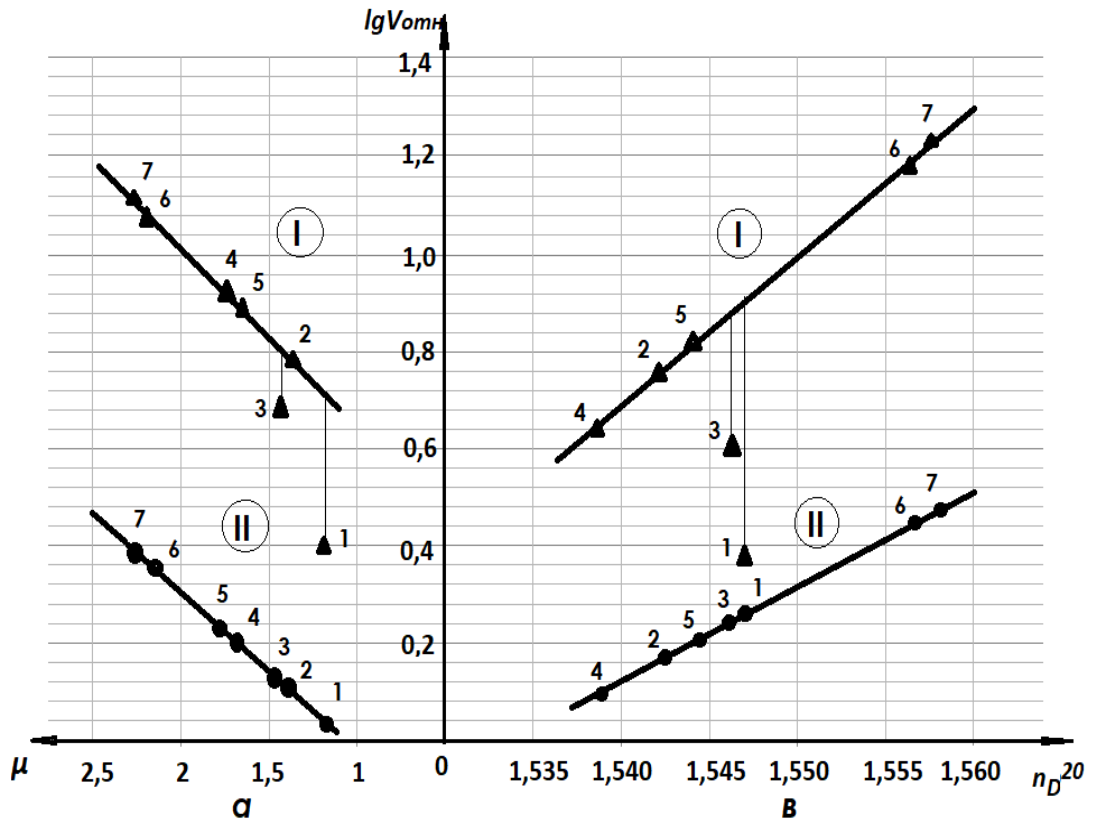


Рисунок 33. Зависимость логарифма относительного удерживаемого объема фенолов от их дипольных моментов для сорбентов (а); от показателя преломления (б).

Сорбенты: I – полиоксиэтилен бис арсенат, II - силиконовый каучук SE-30. 1 – орто-хлорфенол, 2 – фенол, 3 – орто-крезол, 4 – пара-крезол, 5 – мета-крезол, 6 – мета-хлорфенол, 7 – пара-хлорфенол

На рисунке 34а приведена хроматограмма разделения производных фенолов, полученная на неполярном сорбенте Силоксановым каучуке SE-30 и Полиоксиэтилен бис арсенате (рисунок 34б), способном к проявлению специфических сил межмолекулярного взаимодействия. Из хроматограммы видно, что на неполярном сорбенте SE-30 анализируемые соединения выходят из колонки хроматографа в порядке возрастания их температур кипения. При этом пара-Крезол и мета-Крезол имеют практически одинаковую температуру кипения и поэтому на данном сорбенте не разделяются и выходят в форме одного пика (рисунок 34а, пики 4,5).

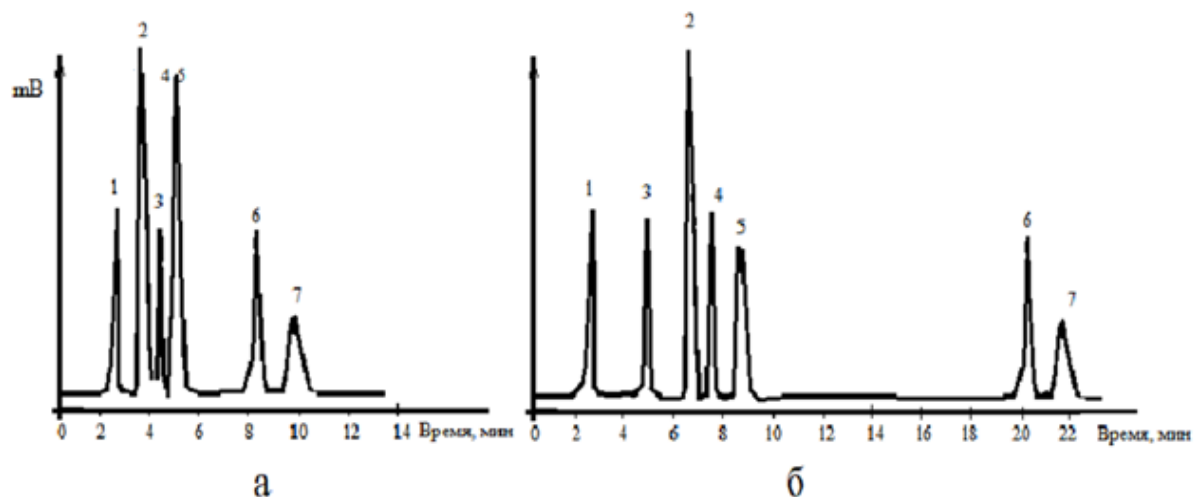


Рисунок 34 а и 34 б. Хромотограмма разделения фенолов: а - сорбент 5% Силоксановый каучук SE-30 на Хроматоне N; б - сорбент 5% Полиоксиэтилен бис арсенат на Хроматоне N. Температура анализа 180 °С, скорость газа-носителя азота 34 мл/мин.

Порядок элюирования компонентов: 1 – орто-хлорфенол, 2 – орто-крезол, 3 – фенол, 4 – пара-крезол, 5- мета-крезол, 6 – мета -хлорфенол, 7 – пара-хлорфенол. [A5]

На исследуемом сорбенте полиоксиэтилен бис арсенате фенолы полностью разделяются с хорошей селективностью. При этом наблюдается другой порядок элюирования анализируемых веществ: орто-Крезол элюируется из хроматографической колонки раньше фенола, хотя у него температура кипения выше. То есть в данном случае можем говорить об орто-эффekte заместителей.

Установлено, что время удерживания фенола и его производных на полиоксиэтилен бис арсенате гораздо выше (примерно в 2 раза) чем на полиэтиленгликоле. Это можно объяснить образованием межмолекулярной водородной связи фенолов с молекулой сорбента.

По методике «введено-найдено» рассчитаны погрешности определения фенола и его производных в воде, результаты приведены в Таблице 23 [A1].

По результатам химического анализа воды Куйбышевского водохранилища в створе у села Шеланга Верхнеуслонского района, Татарстан необходимо дать комплексную оценку степени ее загрязненности фенолами.

Таблица 23. Погрешность определения фенолов в водной среде

№ _{пп}	Фенолы	С, мг/л		±Δх, мг	Sr	R, %
		Введено	Найдено			
1	о-Хлорфенол	0,10	0,092	0,004	0,039	91,4
2	Фенол	0,10	0,098	0,006	0,052	90,2
3	о-Крезол	0,10	0,093	0,004	0,044	89,6
4	п-Крезол	0,10	0,086	0,004	0,038	85,9
5	м-Крезол	0,10	0,082	0,003	0,032	87,7
6	м-Хлорфенол	0,10	0,080	0,004	0,041	80,5
7	п-Хлорфенол	0,10	0,087	0,005	0,046	86,9

В таблице 24 показаны результаты газохроматографического анализа фенола и его позиционных изомеров в поверхностных водах Куйбышевского водохранилища.

Таблица 24. Результаты газохроматографического определения фенолов в водах Куйбышевского водохранилища в районе пос. Шеланга, республика Татарстан, РФ, 2021г. [А2, А3]

Фенолы, мг/дм ³	о-Хлор- фенол	фенол	о- Крезол	п- Крезол	м- Крезол	м-Хлор- фенол	п-Хлор- фенол	
ПДК, мг/дм ³	0,001	0,001	0,003	0,004	0,004	0,001	0,001	
Месяцы	1	0,0018	0,0009	0,0031	0,0038	0,0039	0,0019	0,0024
	2	0,0019	0,0012	0,0034	0,0036	0,0038	0,0018	0,0022
	3	0,0023	0,0013	0,0032	0,0040	0,0028	0,0022	0,0020
	4	0,0022	0,0006	0,0030	0,0038	0,0028	0,0022	0,0018
	5	0,0018	0,0005	0,0028	0,0028	0,0030	0,0018	0,0018
	6	0,0016	0,0005	0,0027	0,0024	0,0034	0,0010	0,0010
	7	0,0010	0,0005	0,0027	0,0018	0,0020	0,0008	0,0010
	8	0,0008	0,0005	0,0029	0,0018	0,0020	0,0008	0,0010
	9	0,0008	0,0007	0,0025	0,0020	0,0020	0,0009	0,0008
	10	0,0009	0,0007	0,0028	0,0025	0,0025	0,0008	0,0008
	11	0,0010	0,001	0,0030	0,0030	0,0030	0,001	0,0016
	12	0,0014	0,001	0,0035	0,0033	0,0033	0,001	0,0012
Сред. знач.	0,0014	0,0008	0,0029	0,0029	0,0028	0,0013	0,0015	

Из таблицы видно, что для многих анализируемых компонентов наблюдается превышение норм ПДК. При этом среднее значение концентрации производных фенола в некоторых случаях превышает нормы ПДК (рисунок 35).

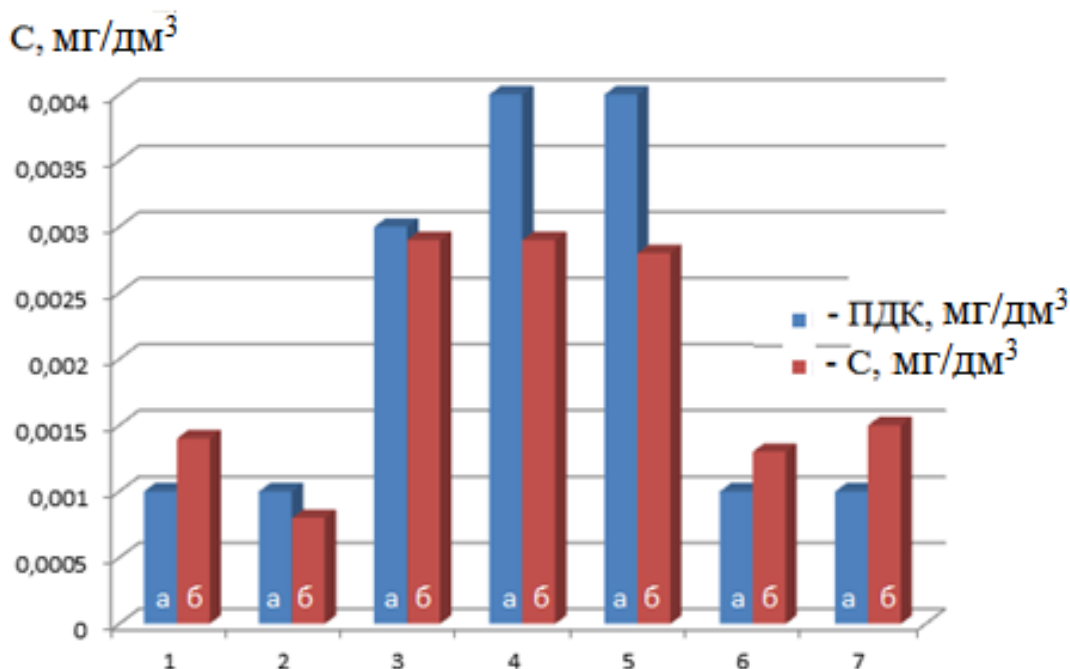


Рисунок 35. Концентрация фенолов в водной среде Куйбышевского водохранилища по сравнению с их нормами ПДК (2021 г). а - нормы ПДК фенолов, мг/дм³; б – Концентрация фенолов в воде, мг/дм³. 1 – о-Хлорфенол; 2 – Фенол; 3 – о-Крезол; 4 – п-Крезол; 5 – м-Крезол; 6 – м-Хлорфенол; 7 – п-Хлорфенол [А2]

На рисунке 36 – 39 приведена зависимость концентрации производных фенола в водной среде Куйбышевского водохранилища для проб воды у пос. Шеланга Верхнеуслонского района от времени года за 2021 год [А2, А3]. Как видно из рисунков, во всех случаях наблюдается относительно низкая концентрация производных фенолов в теплый период, затем она повышается и достигает экстремальных значений в холодный период времени. Такое поведение можно объяснить тем, что в летний период увеличивается скорость распада фенолов, а в холодное время года повышение концентрации можно объяснить ингибированием процессов микробиологической деградации фенолов и,

возможно, разложением других ароматических соединений с образованием фенолов.

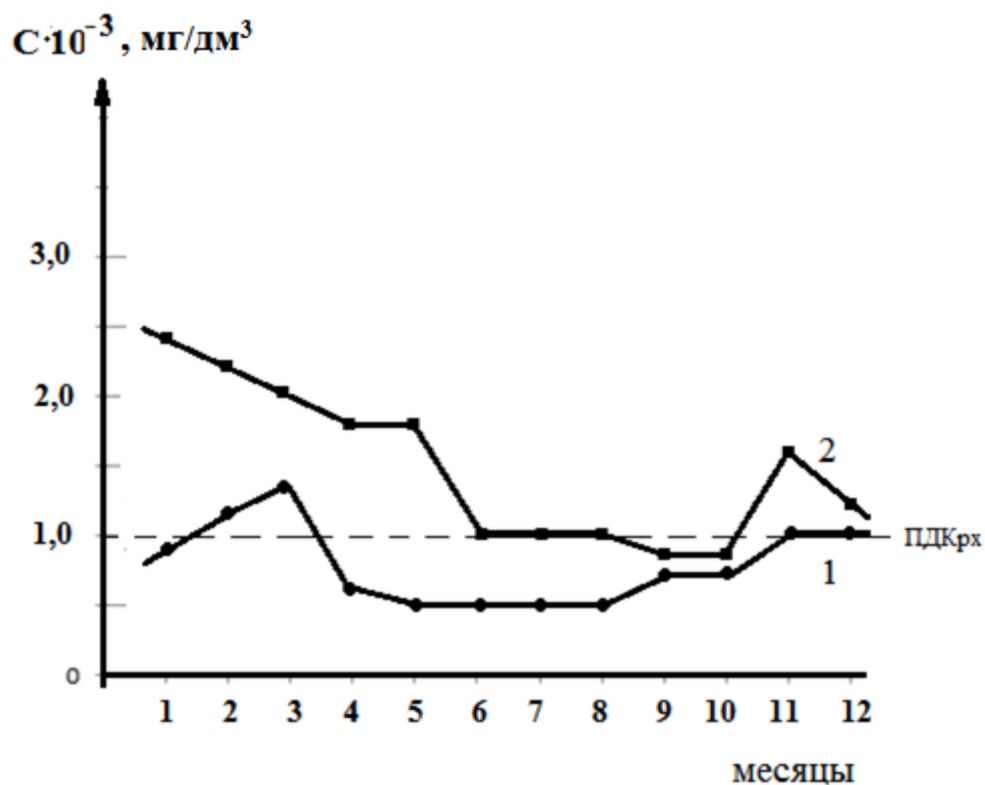


Рисунок 36. Зависимость концентрации фенолов от времени года (Шеланга, 2021 г.)
1 – фенол; 2 – пара-хлорфенол

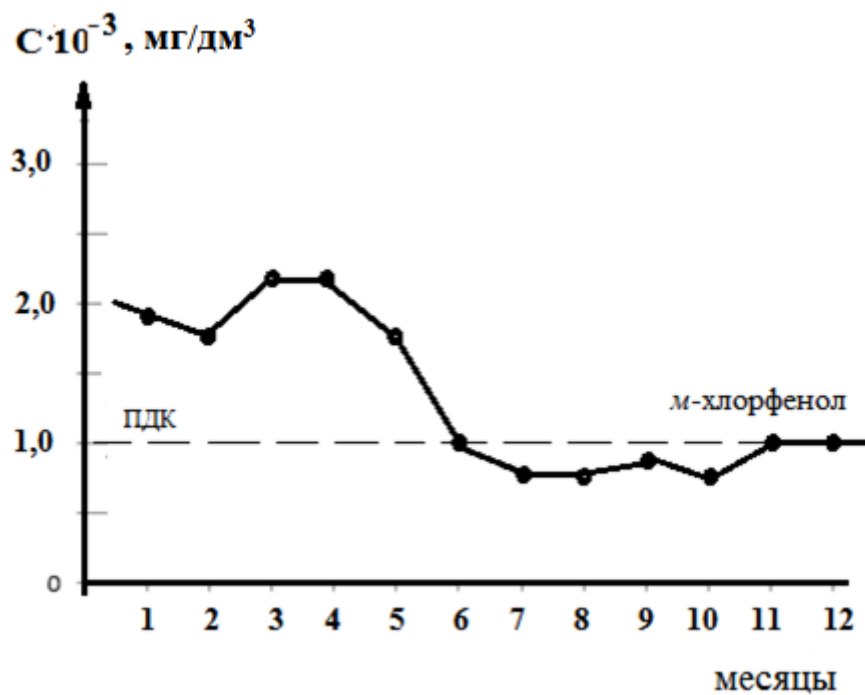


Рисунок 37. Зависимость концентрации фенолов от времени года (Шеланга, 2021 г.)
для мета-хлорфенола

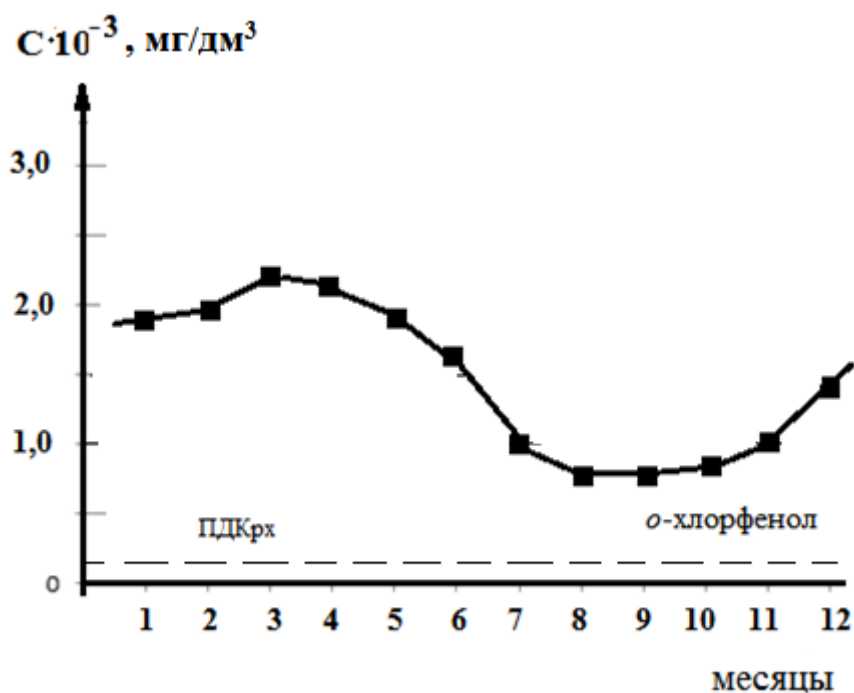


Рисунок 38. Зависимость концентрации фенолов от времени года (Шеланга, 2021 г.) для *орто*-хлорфенола

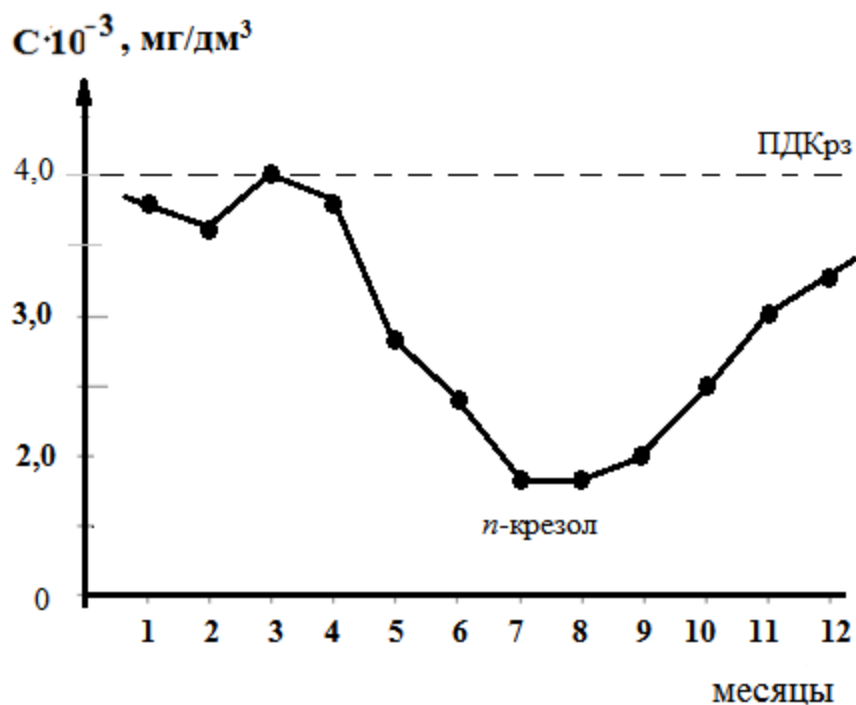


Рисунок 39. Зависимость концентрации фенолов от времени года (Шеланга, 2021 г.) для *пара*-крезола

Результаты газохроматографического определения фенола и его производных в водах Куйбышевского водохранилища показаны в таблице 25 [А5].

Таблица 25. Результаты газохроматографического определения содержания фенола и его производных в водах Куйбышевского водохранилища

№ пп	Фенолы	T _{кип} , °C	PrO	ПДК, мг/дм ³	Класс опасности	C, мг/ дм ³
1	орто-хлорфенол	174,9	0,0015	0,0001	1	0,0014
2	фенол	182,0	0,0013	0,001	2	0,0008
3	орто-крезол	190,9	0,0014	0,003	2	0,0029
4	пара-крезол	202,5	0,0022	0,004	2	0,0025
5	мета-крезол	202,8	0,0056	0,004	2	0,0028
6	мета-хлорфенол	214,0	0,0033	0,001	4	0,0013
7	пара-хлорфенол	217,0	0,0022	0,001	4	0,0015

Как видно из таблицы, концентрации фенолов в Куйбышевского водохранилища находится на уровне норм ПДК, а в некоторых случаях превышает эти нормы.

По результатам газо-хроматографического анализа поверхностных вод в створе правого берега Куйбышевского водохранилища в районе поселка Шеланга Вехнеуслонского района республики Татарстан проведена оценка степени ее загрязненности фенолом и его производными.

Для комплексной оценки уровня загрязненности воды Куйбышевского водохранилища фенолом и его позиционными изомерами использовали методические подходы к расчету УКИЗВ (таблица 26).

Как видно из таблицы, превышение норм ПДК для фенола и его производных в поверхностных водах Куйбышевского водохранилища наблюдаются по трем ингредиентам из семи показателей.

Таблица 26. Результаты анализа поверхностных вод на содержание фенола и его изомеров, а также расчета комплексной оценки степени загрязненности воды.

№ _{пп}	Фенолы	ПДК, мг/дм ³	С в воде, мг/дм ³	B_i	S_{B_i}
1	<i>орто</i> -хлорфенол	0,001	0,0014	1,40	3,03
2	фенол	0,001	0,0008	0,80	3,02
3	<i>орто</i> -крезол	0,003	0,0029	0,96	3,02
4	<i>пара</i> -крезол	0,004	0,0025	0,62	3,01
5	<i>мета</i> -крезол	0,004	0,0028	0,70	3,01
6	<i>мета</i> -хлорфенол	0,001	0,0013	1,30	3,03
7	<i>пара</i> -хлорфенол	0,001	0,0015	1,50	3,04
$B_{\bar{}} = 1,40$ $S_A = 21,16$ $S_{A'} = 3,02$					

Для совершенствования системы экологического мониторинга водных объектов согласованное использование технических средств хроматографических методов анализа с автоматизацией результатов получения результатов в рамках проведения инструментального экологического мониторинга показано на рисунке 40.

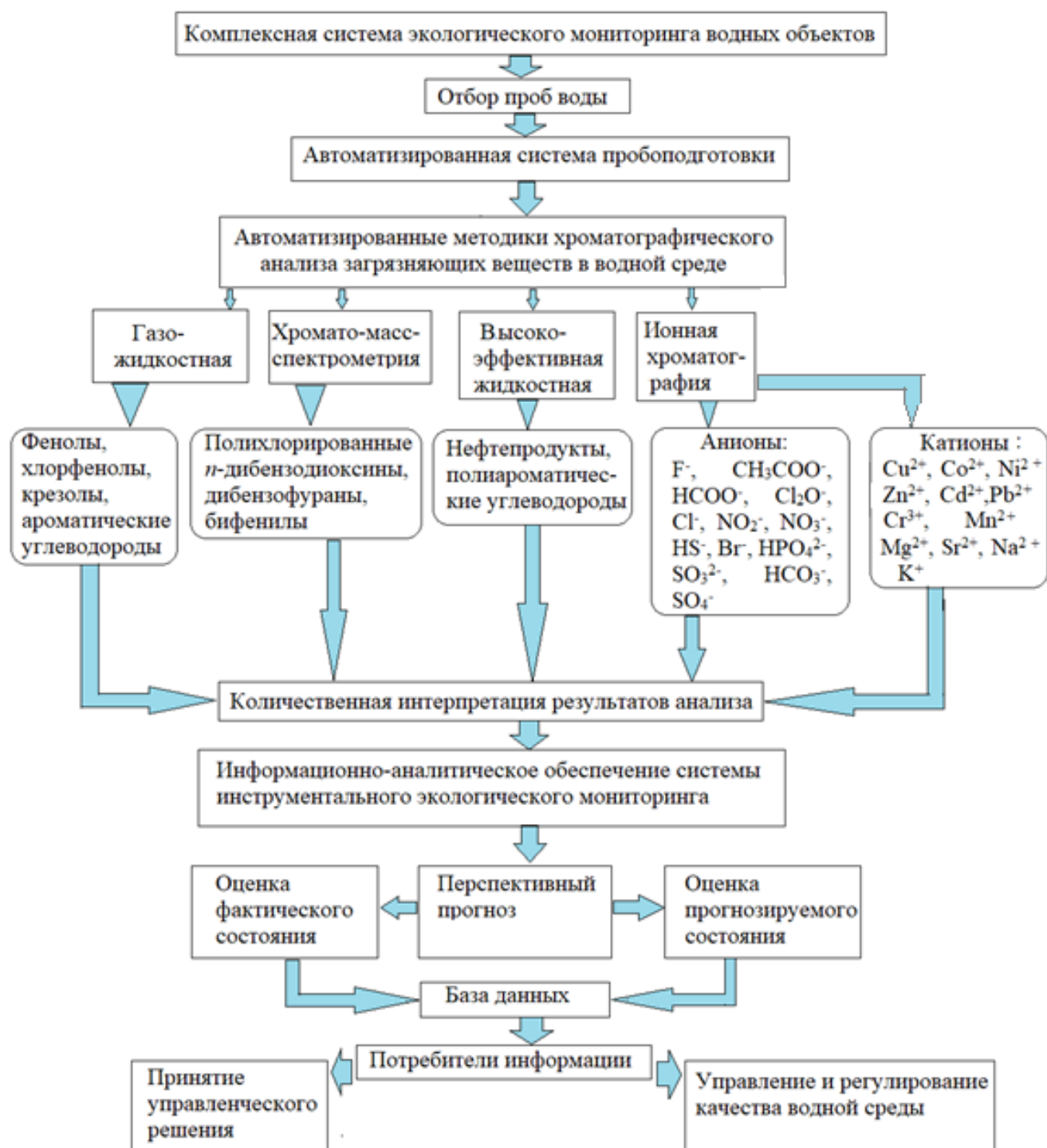


Рисунок 40. Комплексная система инструментального экологического мониторинга водных объектов на основе хроматографических методов анализа

4.6. Прогнозирование динамики качества вод Куйбышевского водохранилища

4.6.1. Прогнозирование динамики качества вод Куйбышевского водохранилища по УКИЗВ по трендам изменения значений УКИЗВ

Для долговременных прогнозов загрязнения водной среды часто используют прогнозирование с помощью трендов.

Прогноз динамики изменения УКИЗВ проводили на основе корреляционного анализа зависимости между значениями УКИЗВ и значениями временных характеристик. Был проведен поиск уравнения регрессии (прогнозная модель), которое в полной мере характеризует связь между значениями УКИЗВ и годом мониторинга

На основе литературных и архивных данных многолетней гидрохимической информации (значения УКИЗВ) Куйбышевского водохранилища по данным Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан [188] приведены в таблице 27 по годам:

Таблица 27. Значения УКИЗВ Куйбышевского водохранилища по годам

Пункт отбора	УКИЗВ по годам мониторинга												
	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Казань	4,26	4,20	3,71	4,28	4,30	3,60	3,90	4,30	4,90	2,49	3,60	2,80	1,76

Рассматривали различные регрессионные модели прогнозирования, находили уравнение регрессии, коэффициент детерминации и корреляции. На основании полученных значений выбирали подходящую модель прогнозирования (Рисунки 41- 44).

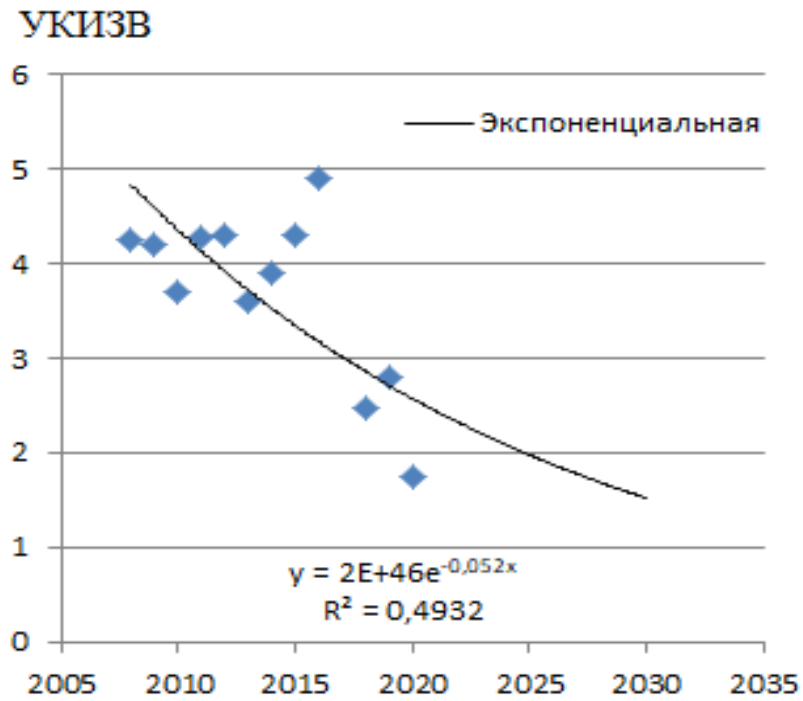


Рисунок 41. Экспоненциальная модель прогнозирования загрязненности воды Куйбышевского водохранилища

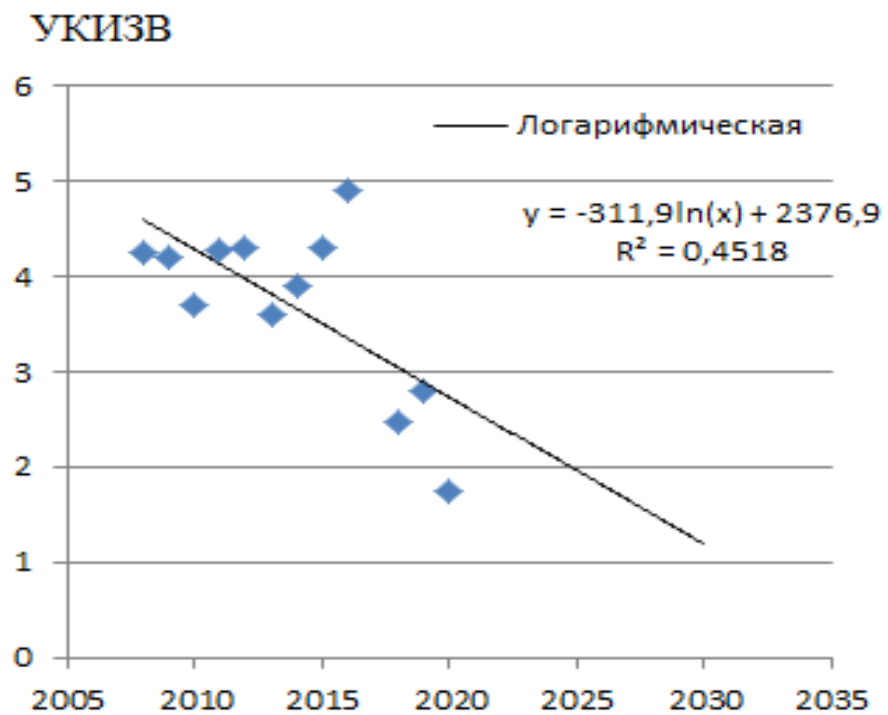


Рисунок 42. Логарифмическая модель прогнозирования загрязненности воды Куйбышевского водохранилища

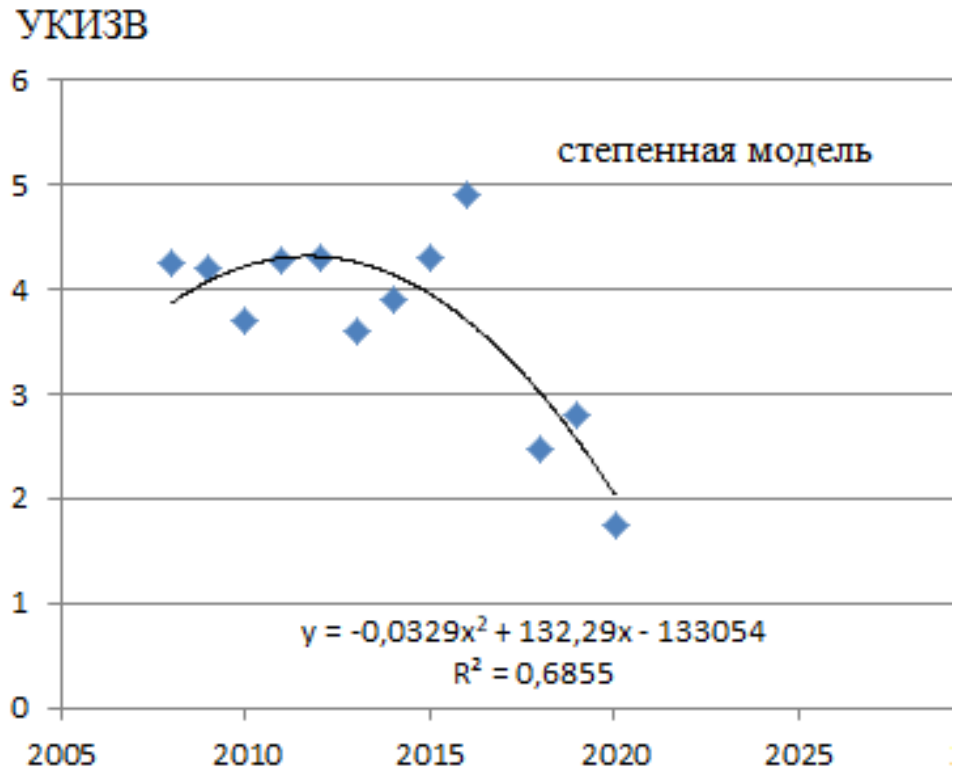


Рисунок 43. Степенная модель прогнозирования загрязненности воды Куйбышевского водохранилища

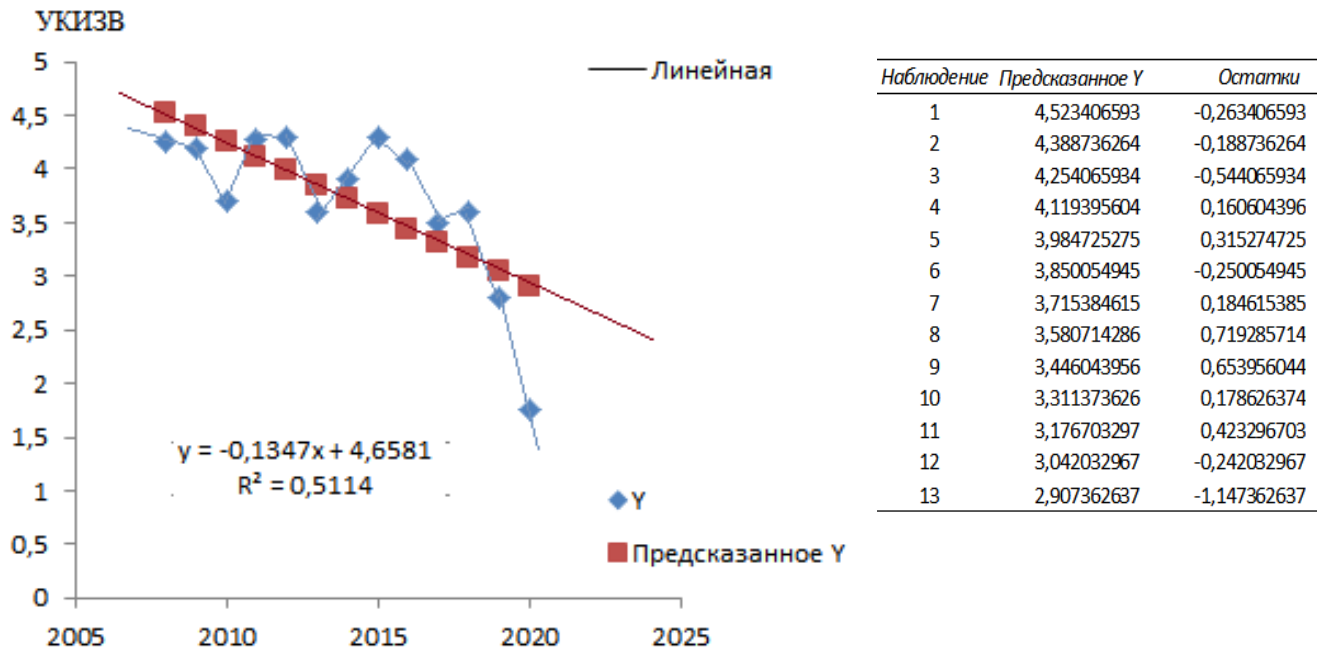


Рисунок 44. Тренды изменения значений УКИЗВ (г.Казань).
Линейная модель прогнозирования загрязненности воды
Куйбышевского водохранилища.

В таблице 28 показаны результаты выполненных расчетов.

Таблица 28. Модели прогнозирования изменения УКИЗВ Куйбышевского водохранилища

Наименование модели	Корреляция	Средняя ошибка а, мг/дм ³	Максимальная ошибка	Минимальная ошибка	Средняя ошибка аппроксимации А, %
Линейная	$y = -0,1347x + 4,6581$ $R^2 = 0,5114$ $R = 0,7151$	0,50	0,71	0,26	4
Экспоненциальная	$y = 2e + 46e^{-0,052x}$ $R^2 = 0,4932$ $R = 0,7022$	1,15	1,62	0,74	8
Логарифмическая	$y = -311,9 \ln(x) + 2376,9$ $R^2 = 0,4518$ $R = 0,6721$	1,38	1,67	1,1	10
Степенная	$y = -0,0329x^2 + 132,29x - 133054$ $R^2 = 0,6855$ $R = 0,8279$	1,08	1,46	0,71	8

На основе приведенных расчетов было выбрано линейное уравнение регрессии (прогнозная модель). По результатам расчетов для линейной модели F-критерий = 11,5120 больше табличного значения 4,84, коэффициент Стьюдента 3,43 также больше табличного 2,2 и значение вероятности случайных событий $P = 0,005$ также меньше 0,05, что свидетельствует о статистической значимости параметров. Это означает, что линейная модель наиболее полно отражает тренд изменения УКИЗВ Куйбышевского водохранилища во времени

В таблице 29 приведены результаты прогнозирования на основе линейной модели УКИЗВ до 2030 года.

Таблица 29. Прогнозирование изменений значений УКИЗВ до 2030 г.

Пункт наблюдения	Уравнение регрессии	Значение УКИЗВ		
		2025	2028	2030
Казань	$y = -0,1347x + 4,6581$ $R^2 = 0,5114$	2,23	1,83	1,66

Сопоставление прогнозных и реальных значений УКИЗВ приведены в таблице 30.

Таблица 30. Сопоставление прогнозных и реальных значений УКИЗВ Куйбышевского водохранилища.

Год мониторинга	Реальное значение УКИЗВ	Прогноз УКИЗВ по уравнению	
		значение	Отклонение, %
2013	3,60	4,10	12,01
2015	4,30	4,07	5,34
2017	3,49	4,19	16,7
2020	1,76	2,91	38,2

4.6.2. Прогнозирование динамики изменения среднегодовых концентраций фенола в водах Куйбышевского водохранилища

Прогноз загрязнения поверхностных вод фенолами осуществлялся на основе корреляционного анализа зависимости между значениями рассматриваемого ингредиента (среднегодовых значений концентрации фенолов в воде) и значениями временных характеристик (таблица 31).

На основе полученных экспериментальных данных проведено прогнозирование на основе корреляционного анализа зависимости между значениями рассматриваемого ингредиента (среднегодовых значений концентрации фенолов в воде) и значениями временных характеристик. Был проведен поиск такого уравнения регрессии (прогнозная модель), которое в полной мере характеризует связь между значениями концентрации фенолов и годом мониторинга. В результате выбирали подходящую модель прогнозирования (рисунки 45 -49).

Таблица 31. Корреляционный анализ зависимости между значениями среднегодовых значений концентрации фенолов в воде и значениями временных характеристик

$x \cdot 10^{-4}$	y	x^2	y^2	$x \cdot y$	$y(x)$	
5	2014	25	4056196	10070	5,67	
5	2015	25	4060225	10075	5,74	
6	2016	36	4064256	12096	5,78	
7	2017	49	4068289	14119	5,83	
7	2018	49	4072324	14126	5,88	
6	2019	36	4076361	12114	5,94	
6	2020	36	4080400	12120	5,98	
5	2021	25	4084441	10105	6,00	
6	2022	36	4088484	12132	6,08	
Σ	53	18162	317	36650976	106957	52,90

Стандартное отклонение (σ): 0.73702773119

Дисперсия (σ^2): 0.54320987654; Доверительный интервал = 0,566508

Ошибка аппроксимации A = 8,97%

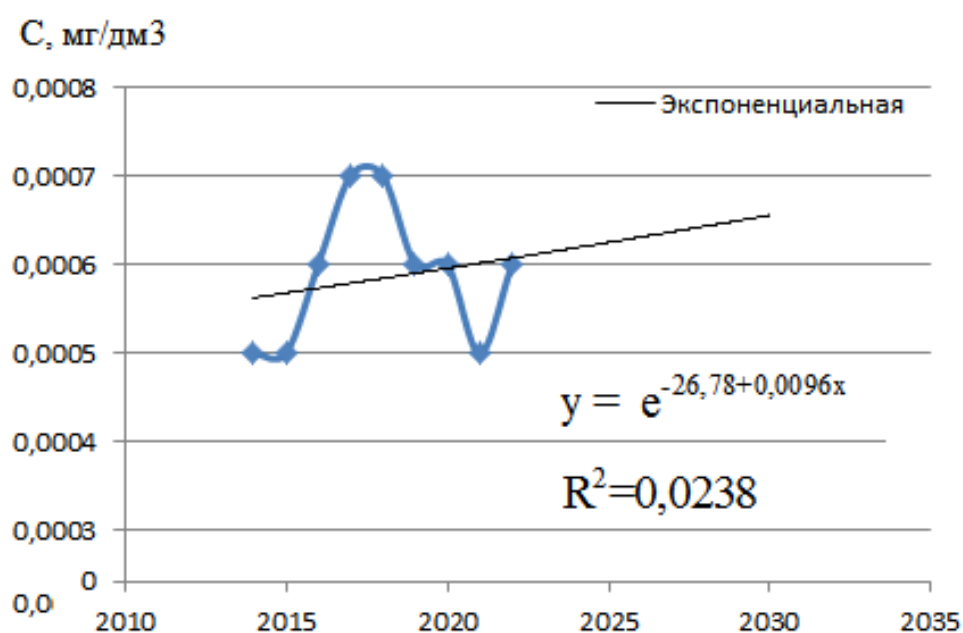


Рисунок 45. Тренды изменения среднегодовых значений концентраций фенола в водах Куйбышевского водохранилища (г. Казань). Экспоненциальная модель.

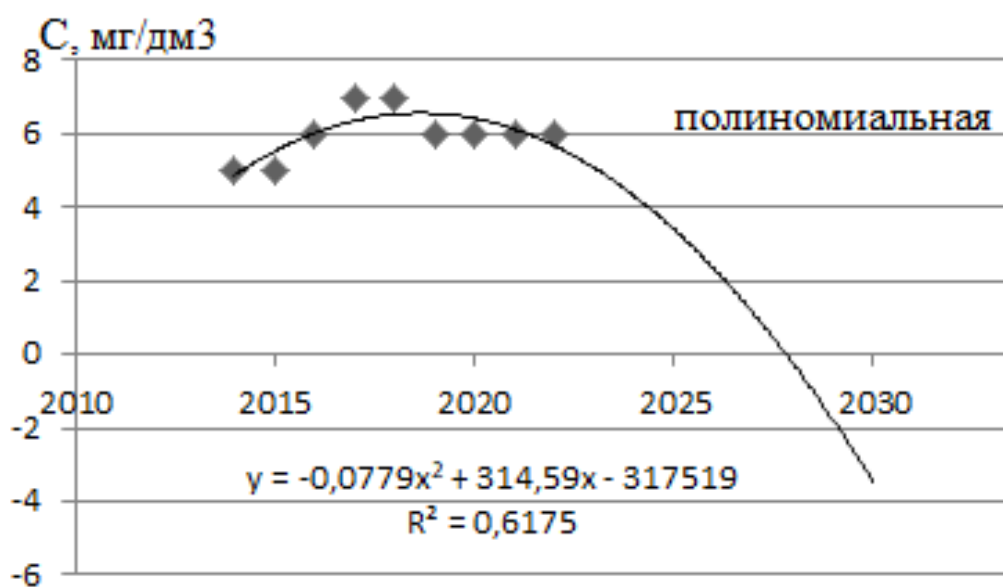


Рисунок 46. Тренды изменения среднегодовых значений концентраций фенола в водах Куйбышевского водохранилища (г. Казань). Полиномиальная модель.

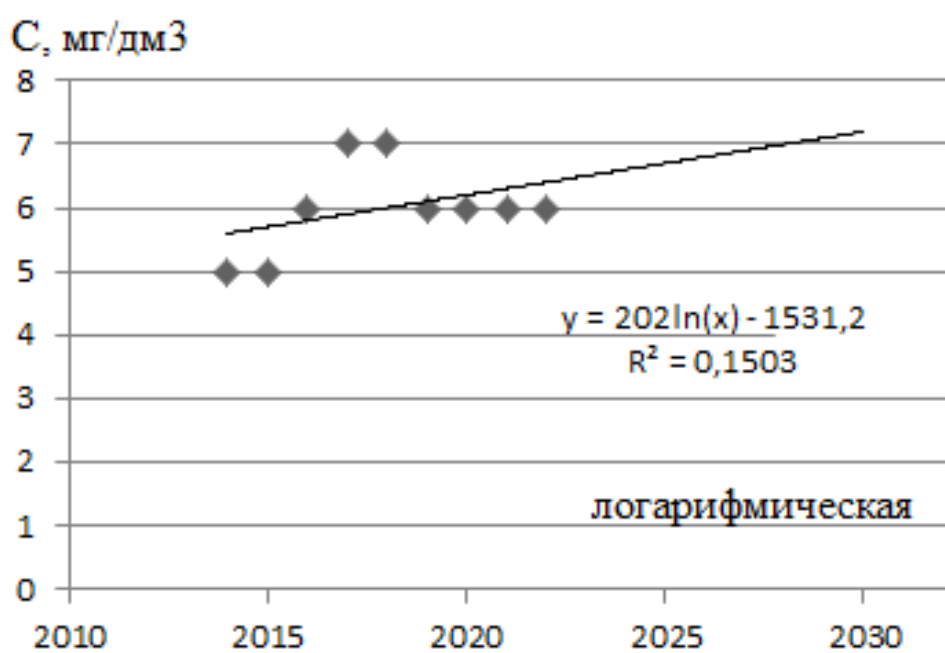


Рисунок 47. Тренды изменения среднегодовых значений концентраций фенола в водах Куйбышевского водохранилища (г. Казань). Логарифмическая модель.

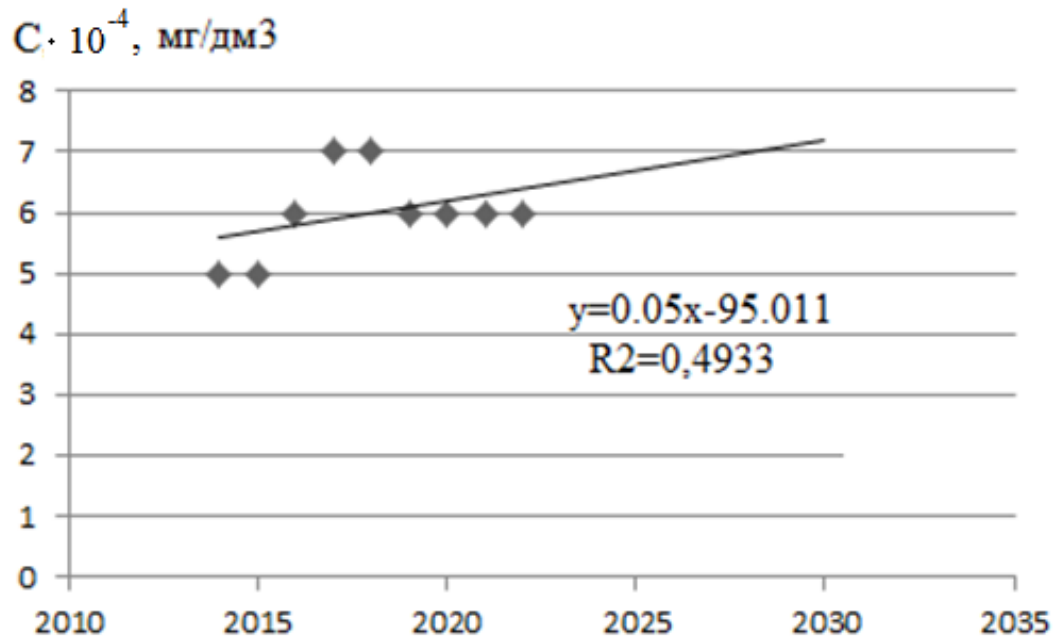


Рисунок 48. Тренды изменения среднегодовых значений концентраций фенола в поверхностных водах Куйбышевского водохранилища (г. Казань). Линейная модель.

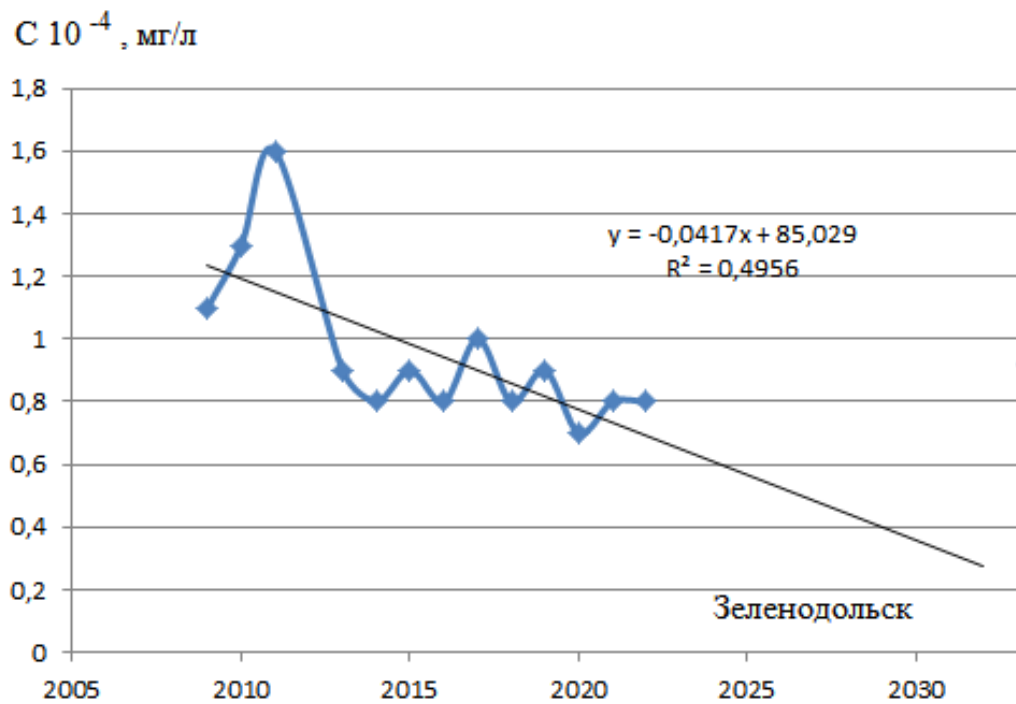


Рисунок 49. Тренды изменения среднегодовых значений концентраций фенола в водах Куйбышевского водохранилища(г. Зеленодольск). Линейная модель.

Таблица 31. Прогнозирование изменений значений среднегодовых концентраций фенола в водах Куйбышевского водохранилища до 2030 (г.Казань)

Наименование модели	Корреляция	Средняя ошибка, мг/дм ³	Максимальная ошибка, мг/дм ³	Минимальная ошибка, мг/дм ³	Средняя ошибка аппроксимации А, %
Линейная	$y = 0,05x - 95,011$ $R^2 = 0,4933$ $R = 0,7021$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$0,80 \cdot 10^{-4}$	$0,80 \cdot 10^{-4}$	9,17
Экспоненциальная	$y = e^{-17,5785 + 0,0096x}$ $R^2 = 0,0238$	$2,32 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	9,80
Полиномиальная	$y = -0,0779x^2 + 314,59x - 317519$ $R^2 = 0,6175$ $R = 0,7813$	$0,69 \cdot 10^{-4}$	$0,39 \cdot 10^{-4}$	$0,30 \cdot 10^{-4}$	8,87
Логарифмическая	$y = 202 \ln x - 1531,2$ $R^2 = 0,1503$ $R = 0,3873$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$0,59 \cdot 10^{-4}$	$0,91 \cdot 10^{-4}$	15,20

Установлено, что линейное уравнение наиболее полно описывает существующую тенденцию изменения рассматриваемых показателей, поскольку $R \geq 0,7$ (согласно шкале Чеддока), что характеризует сильную связь между показателями и можно использовать анализ линейной модели. F-критерий Фишера $F = 10,57$ выше табличного (4,84), поэтому коэффициент детерминации статистически значим. Оценка уравнения линейной регрессии статистически надежна. Результаты прогнозирования изменения содержания фенола представлены в таблице 32.

Таблица 32. Прогнозирование изменений значений среднегодовых концентраций фенола в водах Куйбышевского водохранилища до 2030 г.

Пункт мониторинга	Уравнение регрессии	Прогноз по уравнению, мг/дм ³		
		2025	2028	2030
Казань	$y = 0,05x - 95,011$ $R^2 = 0,4933; R = 0,7021$	$6,23 \cdot 10^{-4}$	$6,38 \cdot 10^{-4}$	$6,48 \cdot 10^{-4}$
Зеленодольск	$y = -0,0417x + 85,029$ $R^2 = 0,4956; R = 0,7040$	$5,86 \cdot 10^{-4}$	$4,61 \cdot 10^{-4}$	$3,78 \cdot 10^{-4}$

Сопоставление прогнозных и реальных значений концентраций фенола в воде приведены в таблице 33.

Таблица 33. Сопоставление прогнозных и реальных значений фенола в воде Куйбышевского водохранилища.

Год мониторинга	Концентрация фенола, С, мг/дм ³	Прогноз концентрации по уравнению, С, мг/дм ³	Отклонение, %
2014	$5 \cdot 10^{-4}$	$5,67 \cdot 10^{-4}$	13,40
2018	$7 \cdot 10^{-4}$	$5,98 \cdot 10^{-4}$	14,57
2020	$6 \cdot 10^{-4}$	$5,99 \cdot 10^{-4}$	0,20

4.7. Выводы по главе 4

1. Для трифенильных производных элементов пятой группы Периодической системы, используемых в качестве сорбционных материалов для газовой хроматографии, определены хроматографические свойства и найдены зависимости, связывающие логарифмические индексы удерживания стандартных сорбатов с природой центрального атома элемента. Установлена линейная зависимость логарифма приведенного объема удерживания от числа атомов углерода в молекуле алканов для трифенильных производных элементов пятой группы Периодической системы.

2. Для сорбентов, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов, установлена линейная зависимость логарифма абсолютного удерживаемого объема различных по природе сорбентов от их числа атомов углерода в молекуле. При этом выяснено альтернирование хроматографических свойств исследуемых сорбционных материалов, заключающееся в том, что через четные и нечетные заместители можно провести независимые прямые. Отклонение от этой взаимосвязи обнаружено для метильного и этильного радикала в молекуле 10-алкилфеноксарсинов. Показано, что интенсивность альтернирования хроматографических свойств зависит от природы анализируемого сорбата и

возрастает в ряду: бензол $\Delta \lg Vg = 0,02 >$ метилэтилкетон $\Delta \lg Vg = 0,03 >$ этанол $\Delta \lg Vg = 0,04 >$ нитрометан $\Delta \lg Vg = 0,05$. Энтальпия сорбции также характеризуется линейной зависимостью с отклонением для метильного заместителя.

3. В сорбционных материалах, полученных на основе арсенильных производных, установлена линейная зависимость логарифма абсолютного объема удерживания алканов от числа атомов углерода в их молекуле. Определены хроматографические факторы полярности исследуемых сорбционных материалов и выявлены сорбенты с экстремальными характеристиками по полярным и селективным свойствам. Показана высокая эффективность и селективность хроматографического разделения фенолов на сорбционных материалах, приготовленных на основе полиоксиэтилен бис арсената.

4. В результате газохроматографического определения фенола и его производных в водах Куйбышевского водохранилища обнаружено превышение ПДК по трем ингредиентам из семи.

5. Проведен прогноз динамики качества воды Куйбышевского водохранилища на основе корреляционного анализа зависимости между значениями УКИЗВ, среднегодовыми концентрациями фенола в воде и временными характеристиками. Проведен поиск уравнения регрессии (прогнозной модели), на основе расчетов было выбрано линейное уравнение регрессии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с поставленной целью и задачами в диссертационной работе проведено экспериментальное исследование загрязнения вод Куйбышевского водохранилища фенолом и его позиционными изомерами методом газо-жидкостной хроматографии, рассмотрена динамика их сезонного содержания.

Основные результаты работы и выводы заключаются в следующем:

1. Для определения содержания фенолов в поверхностных водах Куйбышевского, обладающих высокой токсичностью для организма человека и живой природы, разработана газо-хроматографическая методика с использованием новых сорбционных материалов. Установлены оптимальные технологические условия проведения процесса хроматографического разделения фенолов на индивидуальные компоненты. Выявлен наиболее селективный по сравнению с известными аналогами сорбент, полученный на основе полиоксиэтилен бис арсената, который позволяет разделять позиционные изомеры фенола, характеризующиеся близкими физико-химическими свойствами.

2. В рамках разработки методики определения содержания фенолов в водной среде установлена линейная зависимость логарифма абсолютного удерживаемого объема и энтальпии сорбции модельных органических веществ от числа атомов углерода в молекуле сорбента отдельно для четных и нечетных алкильных заместителей с отклонением от указанной картины для первых членов гомологического ряда. Показано, что с увеличением длины цепи алкильных заместителей в молекуле сорбентов, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов, логарифм абсолютного удерживаемого объема модельных органических веществ и энтальпия их сорбции уменьшаются.

3. Для сорбционного материала, полученного на основе полиоксиэтилен бис арсената, установлена линейная зависимость логарифма относительных удерживаемых объемов от их дипольных моментов и показателей преломления с отклонением от приведенной картины для *орто*-хлорфенола и *орто*-крезола в область более низких значений этих величин, что обусловлено проявлением орто-

эффекта заместителей в ароматическом кольце. Показано, что интенсивность различий в величинах логарифма времени удерживания для показателей преломления является более существенной ($\Delta \lg V_{\text{отн}} = 0,51$ – *орто*-хлорфенол, $\Delta \lg V_{\text{отн}} = 0,18$ – *орто*-крезол), чем в случае дипольных моментов ($\Delta \lg V_{\text{отн}} = 0,30$ – *орто*-хлорфенол, $\Delta \lg V_{\text{отн}} = 0,10$ – *орто*-крезол). Для неполярного сорбента, широко используемого в газовой хроматографии силоксанового каучука SE-30 отклонения от линейной зависимости не наблюдается.

4. Изучены особенности хроматографического анализа вод Куйбышевского водохранилища, на основе которых выявлена динамика сезонных изменений содержания фенола и растворенного кислорода. Показано, что в летний период времени содержание фенола по сравнению зимним периодом уменьшается, что связывается с интенсификацией окислительно-восстановительных процессов, в результате которых происходит трансформация фенола в хинон, *n*- гидрохинон. На последней стадии образуется комплексное соединение хингидрон, которое имеет относительно плохую растворимость в воде ($S=0,35$ г в 100 г воды при 20 °С) по сравнению с фенолом ($S=8,3$ г в 100 г воды).

5. Для определения качества вод Куйбышевского водохранилища была рассчитана кратность превышения норм ПДК для фенола и его производных. Установлено превышение норм ПДК_{рх} для *орто*-, *мета*- и *пара*-хлорфенолов в воде Куйбышевского водохранилища. Анализ токсичности воды на цериодафниях показал, что по острому и хроническому токсическому воздействию вода не оказывает на них заметного влияния на тест-объекта.

6. Проведено прогнозирование динамики изменения содержания фенола в водах Куйбышевского водохранилища на участках у городов Зеленодольск, Казань. На основе корреляционного анализа был проведен поиск уравнений регрессии, на основе которых установлен тренд изменения среднегодовых значений содержания фенола в воде.

Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы в системе экологического мониторинга водных объектов при контроле содержания фенола и его производных.

СПИСОК РАБОТ АВТОРА, ОТРАЖАЮЩИХ ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

А1. Танеева А.В., **Юсупова А.В.**, Павлов А.В., Новиков В.Ф. Экологический мониторинг загрязнения поверхностных вод бассейна реки Волга фенолом и его производными// Экология и промышленность России. 2024. Т.28 . № 5 . С. 48 - 53 .

А2. Танеева А.В., **Юсупова А.В.**, Павлов А.В., Новиков В.Ф. Особенности загрязнения поверхностных вод бассейна реки Волга // Безопасность жизнедеятельности – 2024. – №10. – С 26-32. .

А3. 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

А4. Танеева А.В., Ву Н.З., Нгуен З.Х. , **Дмитриева А.В.**, Новиков В.Ф. Оценка межмолекулярных взаимодействий трифенильных производных элементов пятой группы Периодической системы методом газо-жидкостной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 5. С. 566-573.

А5. Танеева А.В., **Дмитриева А.В.**, Снигирева Ю.В., Новиков В.Ф. Особенности газохроматографического метода контроля содержания фенолов в водной среде.// Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2023. № 2 (88). С. 7-18.

А6. Танеева А.В., **Дмитриева А.В.**, Новиков В.Ф. Сравнительная характеристика сорбционных свойств нативной и модифицированной бентонитовых глин по отношению к органическим растворителям // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2022. №3 (85). С.63 – 71.

А7. **Дмитриева А.В.**, Танеева А.В., Новиков В.Ф. Контроль содержания примесей фенолов в поверхностных водах реки Волга хроматографическими методами с использованием новых сорбционных материалов / В сборнике: Энергетика и энергосбережение: теория и практика. Сборник материалов VII международной научно-практической конференции. Кемерово, 2023. С. 125-1-125-5.

А8. **Дмитриева А.В.**, Танеева А.В., Новиков В.Ф. Газохроматографическое определение фенолов в сточных водах промышленных производств. Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 300-летию Российской академии наук. национальная конференция с международным участием. Белгород, 2022. С. 116-120.

А9. **Дмитриева А.В.**, Танеева А.В., Новиков В.Ф., Ильин В.К. Определение фенолов в поверхностных водах бассейна реки Волга. Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов. Казань. 2021. С.1315 – 1320.

А10. **Дмитриева А.В.**, Танеева А.В., Новиков В.Ф. Газохроматографический метод контроля иловых отложений бассейна реки Волга на содержание фенолов. Сб. II Международной научно-технической конференции “SMART ENERGY SYSTEMS. Казань. 2021” (SES-2021)

А11. Танеева А.В., Снигирева Ю.В., **Дмитриева А.В.**, Хизбуллин Р.Н., Новиков В.Ф. Сравнительная характеристика адсорбентов для жидкостной колоночной хроматографии. Сборник научных трудов Международной научно-практической конференции «Энергетика транспорта. Актуальные проблемы и задачи», Рост. гос. ун-т. путей сообщения. Ростов н/Д, 2020. – 159 с. С.95-98.

А12. **Дмитриева А.В.**, Трофанчук В.М., Танеева А.В., Новиков В.Ф. Пробоподготовка отработанного трансформаторного масла. III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Краснодар. 29.09 -05.10.2019. С.216.

A13. Нгуен З.Х., Ву Н.З., **Дмитриева А.В.**, Танеева А.В., Новиков В.Ф. Оценка надежности трансформаторного оборудования по результатам хроматографических методов анализа. Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы-2019 (МНТК «ИМТОМ»-2019») Материалы X Международной научно-технической конференции. 2019. С. 448-451.

A14. Ву Н.З., Нгуен З.Х., **Дмитриева А.В.**, Танеева А.В., Новиков В.Ф. Проблемы диагностики маслонаполненного электрооборудования хроматографическими методами. Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы-2019 (МНТК «ИМТОМ»-2019») Материалы X Международной научно-технической конференции. 2019. С. 369-372

ЛИТЕРАТУРА

1. Будников Г.К. Снова фенол. // Химия и жизнь. 1991, № 11. 61с.
2. Биохимия фенольных соединений / Пер. с англ. под ред. Харборни М.: Мир, 1968. – 451 с.
3. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах / Грушко Я.М. – Л.: Химия, 1982. – 179 с.
4. Вольф И.В., Ткаченко Н.И. Химия и микробиология природных и сточных вод. – Л.: Химия, 1973. – 39 с.
5. Onodera S. Chemical Changes of Organic Compounds in Chlorinated Water. XIX. Production of Alkylpolychlorinated Phenoxyphenols (Predioxins) by Aqueous chlorination of Alkylphenols / Onodera S., Takahashi M., Suzuki S. // Jpn. J. Toxicol. Environ. Health. – 1993. – Vol.1, N. 39. – P. 20-28.
6. Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов / Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. – М.: Химия, 1996. – 319 с.
7. Driss M.R. Phenol and pentachlorophenol biodegradation during mesophilic and thermophilic municipal solid waste anaerobic digestion: temperature effect and metabolites identification using a stable isotopic approach / Driss M.R., Epissard J., Guenne A., Limam I., Mazeas L. : 36 International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (ISEAC 36) Rome. Oct. 5-9, 2010. – p. 21.
8. Бенько Е.М. Окислительная деструкция фенолов в комбинированных сонорентон-подобных системах при воздействии высокочастотного ультразвука / Бенько Е.М., Чухчин Д.Г., Лунин В.В., Асеев Д.Г., Сидит М., Батоева А.А // Журнал физической химии. –2017. – Т. 97, № 12. – С. 2044-2049.
9. Пак В.Н. Окисление фенола на поверхности силикагеля / Пак В.Н., Касарицкая О.В., Алексеева Н.В., Кун Ш.Р., Баджер С. // Журнал физической химии. 2004. –Т. 78, № 11. – С.1967-1971.
10. Мамлеева Н.А. ИК- и УФ- спектры озонированных фенола и гваякола / Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Бокова М.Н., Тверитинова Е.А., Пряхин А.Н., Лунин В.В. // Журнал физической химии. 2003. – Т. 77, №6. – С.1032-1035.

11. Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 № 552 (ред. от 22.08.2023) Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения.- 151с.

12. Беспаятнов Г.П. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. / Беспаятнов Г.П., Кротов Ю.А. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.

13. Косткина М.И. Высокотемпературное определение микропримесей фенолов в одних растворах / Косткина М.И., Витенберг А.Г., Новикайте Н.В., Струкова Р.П. // Журнал аналитической химии. – 1992. – Т.97, №9 – С. 1665-1670.

14. Коренман Я.И. Экстракция фенолов./ Коренман Я.И. – Горький: Волго-Вятское книжное издательство, 1973. – 215 с.

15. Темерев С.В. Химический мониторинг фенолов в водах / Темерев С.В., Петров Б.И., Егорова Л.С. // Известия АПГУ. – 2014. – Т.83, №3. – С. 230-235.

16. Booth G. Nitro Compounds Aromatic Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / Booth G. // ed. Elvers B., Weinhein Wiley-VCH Verlag SmbH & Co. 2012. – V.24. – P.301.

17. Корентан Я.И. Экстракция в анализе органических веществ./ Корентан Я.И.–М.: Химия, 1977. – 199 с.

18. Jeannot M.A. Solvent microextraction into a single drop / Jeannot M.A., Cantwell F.F. // Anal. Chem. – 1996. - V. 68, № 13. - P. 2236-2240.

19. Kokosa G.M. Solvent microextraction: theory and practice New Jersey J. / Kokosa G.M., Piryiazny A., Geannot M.A. //Wiley & Sons. – 2009. - 324 p.

20. Крылов В.А. Микроэкстракционное концентрирование примесей из воды с ультразвуковым диспергированием экстрагента / Крылов В.А., Волкова В.В., Савельева В.А. // Аналитика и контроль. 2013. - Т.17, № 1. - С. 81-88.

21. Garsia-Lopez M. Evalution of liquid-liquid microextraction using polypropylene microporous membranes for the determination of organophosphorus

flame retardants and plasticizers in water samples / Garsia-Lopez M., Rodriguez I., Cela R. // *Analytica Chimica Acta*. –2008. – V.625, N.2. – P.145-153.

22. Rezaee M. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction / Rezaee M., Assadi Ya., Mohammad-Reza M. Hosseini, Aghaee E., Ahmadi F., Berijani S. // *Journal of Chromatography A*. –2006. – V.1116. - №1-2. –P. 1-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.007>

23. Biriandi A.P. Speciation of butyl and phenyltin compounds using dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-flame photometric detection.// *Journal of Chromatography A*. – 2008. -V.1193, №1-2. – P. 19-25. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.04.003

24. Голямина И.П. Ультразвук. Энциклопедия. // Под ред. И.П. Голяминой – Советская энциклопедия, 1979. - 400с.

25. Regueiro J. Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental clusters. / Jorge Regueiro 1, Maria Llompart, Carmen Garcia-Jares, Juan C Garcia-Montegudo, Rafael Cela // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – V.1190, №1-2. – P. 27-38. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.02.091

26. Сайт «Промышленные ультразвуковые технологии» [электронный ресурс]. – URL: <http://usonic.info/>: (23.09.2012).

27. Cortada C., Vidal L., Canals A. Determination of nitroaromatic explosives in water samples by direct ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography spectrometry / Cortada C., Vidal L., Canals A. // *Talanta*. 2011. –V.85, №5. – P.2546-2562. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.08.011

28. Fontana A.R. Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction for Determination of 2,4,6-Trichloranisole in wine Samples by Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry / Fontana A.R., Patil S.H., Banerjee K., Altamirano J.C. // *J. Agric Food Chem*. 2010. - V.58, №8. – P.4576-4581. DOI: 10.1021/jf904396g

29. Yan H. Simultaneous determination of four phthalate esters bottled water using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by IC-FJD

detection / Yan H. , Liu B., Du J., Row K.H. // *Analyst*. 2010. – V.135, №10, – P. 2585-2593. DOI: 10.1039/c0an00441c

30. Сайфеч В.С. Определение содержания фенола и его алкил-хлор- и нитро производных в водных матрицах с использованием сорбентов / Сайфеч В.С., Ключев Н.А., Мальцева Г.В., Мещеряков С.В. // *Аналитика и контроль*. – 2000. - № 4. – С. 370-375.

31. Фазылова Г.Ф. Сорбционные параметры фенолов на различных углеродных материалах / Фазылова Г.Ф., Валинурова Э.Р., Хатмуллина Р.М., Кудашева Ф.Х. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2013. – Т.3, Вып. 5.- С.728-735.

32. Шилько Е.А. Твердофазное концентрирование фенольных веществ из водных экстрактов лекарственного растительного сырья на примере зверобоя / Шилько Е.А., Милевская В., Темердашев З.А., Киселева Н.В. // *Аналитика и контроль*. – 2018. – Т.22, №3. – С. 303-314.

33. Темердашев З.А. Твердофазное концентрирование фенольных соединений из водных экстрактов лекарственных растений семейства зверобойные и яснотковые на сорбентах различной природы./ Темердашев З.А., Веницкая Е.А., Милевская В.В., Киселева Н.В. // *Аналитика и контроль*. – 2020. - Т.24, №2. -С. 86-95. DOI: <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2020.24.2.002>

34. Айрапетян С.С. Сорбенты для твердофазной экстракции. / Айрапетян С.С., Мангасарян Л.Г., Банян Л.С., Хачатрян А.Г. // *Химический журнал Армении*. – 2010. – Т. 63. – С. 59-65.

35. Altun Z. Monolithic methacrylate packed 96-tips for high throughput bioanalysis./ Altun Z, Skoglund C, Abdel-Rehim M. // *J Chromatogr A*. – 2010. – V.1217. –P. 2581-2588. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.10.072

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

37. Сохраняева А.С. Жидкостно-хроматографическое определение фенолов после проточно-сорбционного концентрирования на сорбентах Strata-x./ Сохраняева А.С., Статкус М.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // Журнал аналитической химии. 2010. -- Т. 65, №1. – С. 1181-1189.
38. Сурсякова В. Разработка методик определения фенолов в питьевой и природной водах методом капиллярного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии. / Сурсякова В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2010. – Т.3. – С. 268-277.
39. Magalhães P.J. Isolation of phenolic compounds from hop extracts using polyvinylpolypyrrolidone: Characterization by high-performance liquid chromatography-diode array detection-electrospray tandem mass spectrometry./ Magalhães P.J., Vieira J.S., Gonçalves L.M., Pacheco J.G., Guido L.F., Barros A.A. // J. Chromatogr. A. –2010. – № 9, V.1217. – P.3258-3268.
40. Morteza M. Application of surfactant assisted dispersive liquid-liquid microextraction for sample preparation of chlorophenols in water samples. / Morteza M., Yadollan Y., Ali E., Shanzam S // Talanta. – 2010. – V.82, N.5. –P.1864-1869.
41. Gong Y. Development and application of a needle trap device for time-weighted average diffusive sampling. / Gong Y, Eom IY, Lou DW, Hein D, Pawliszyn J.// Anal. Chem. – 2008. – V. 80, N.9. – P. 7275-7282.
42. Peng O.C. Supercritical fluid chromatographic separation of 11 priority phenols using chlorodifluorometane as modifier./ Peng O.C., Kee L.H., Fong You L.S. // J. Chromatogr. Science. – 1992. – V.30, N.8. – P.319-323.
43. McNally M.E. Advances in environmental SFE. / McNally M.E. // Anal. Chem. – 1995, – V.67, №9. – P. 308-315. DOI:10.1021/ac00105a002
44. Buchholz K.D. Optimization of solid-phase microextraction conditions for determination of phenols / Buchholz K.D., Pawliszyn Y. //Anal. Chem. – 1994. – V.66, N.1. – P. 160-167.
45. Фурашова А.Г. Хроматографическое определение содержания фенолов в сырье и сточных водах производства технического углерода.

Идентификация производства технического углерода / Фурашова А.Г., Рябинкин В.В. - М., 1983. – 88 с.

46. Коренман Я.И. Экстракционно-хроматографическое определение микроколичества фенолов в водных средах. / Коренман Я.И., Алымова А.Т., Кобылева И.С. // Журнал аналитической химии. –1984. – Т.39, №1. – С. 169-171.

47. Демьянов П.И. Химические методы получения производных при хроматографическом определении фенолов./ Демьянов П.И. // Журнал аналитической химии. –1992. – Т. 47, № 12. – С. 1942-1966.

48. Kawahara F.K. Microdetermination of derivatives of phenols and mercaptans by means of electron capture gas chromatography / Kawahara F.K. // Anal. Chem. –1968. –V. 40, N.6. – P. 1009-1010.

49. Богдашкина В.И. Применение капиллярной газовой хроматографии и детектора электронного захвата для высокочувствительного определения фенолов в виде пентафторбензоловых эфиров / Богдашкина В.И., Демьянов П.И., Хименес М.П. // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. – 1989. – Т.30, №4. – С. 380-384.

50. Чмиль В.Д. Определение хлорфеноксикарбоновых кислот и хлорфенолов в воде методом газожидкостной хроматографии в виде 2,2,2-трихлорэтиловых эфиров и пентафторбензиловых эфиров./ Чмиль В.Д. // Журнал аналитической химии. – 1984. –Т. 39, №1. – С. 711-714.

51. Груздев И.В. Дериватизация при газохроматографическом определении следов фенолов и аниминов в водных средах (обзор) / Груздев И.В., Зенкевич И.Г., Кондратенко Б.М. // Успехи химии. – 2015. – Т.84, №5. – С. 663-654.

52. Quintana J.B. Multiresidue analysis of aside and polar organic antimonates in water samples by stir sportive extraction liquid desorption-gas chromatography-mass spectrometry / Quintana J.B., Rodil R, Muniategui-Lorenzo S, López-Mahía P, Prada-Rodríguez D. // J. Chromatography A. – 2007. – V.1174, N. 1-2. – P. 27-39. DOI: 10.1016/j.chroma.2007.07.088

53. Saraji M. Determination of phenols in water samples single-drop microextraction followed by in syringe derivatization and gas chromatography-mass

spectrometric detection / Saraji M, Bakhshi M. // *J. Chromatogr. A.* – 2005. –V.1098, N. 1-2. – P. 30-36. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.08.063

54. Jaber F. Solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for analysis of phenols and nitrophenols in rainwater as their t-butyltrimethylsilyl derivatives / Jaber F, Schummer C, Al Chami J, Mirabel P, Millet M. // *Analytical and bioanalytical Chemistry* – 2007. –V. 387, N.7. – P. 2527-2535. DOI: 10.1007/s00216-006-1115-9

55. Padilla-Sanches J.A. Simultaneous analysis of chlorophenols alkylphenols nitrophenols and cresols in wastewater effluents using solid phase extraction and further determination by gas chromatography tandemmass spectrometry./ Padilla-Sánchez JA, Plaza-Bolaños P, Romero-González R, Barco-Bonilla N, Martínez-Vidal JL, Garrido-Frenich A. // *Talanta* – 2010. –V.85, N.5. – P.2397-2404. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.07.081

56. Olejniczak J. Enrichment of phenols-from water with in-situ derivatization by in – tube solid phase microextraction -solvent desorption prior to off-line gas chromatographic determination with large-volume injection. / Olejniczak J., Staniewski J. // *Analytica Chimica Acta.* – 2007. – V. 588, N.1. – P.64-72. DOI: 10.1016/j.aca.2007.01.065

57. Faraji H. beta-Cyclodextrin-bonded silica particles as the solid-phase extraction medium for the determination of phenol compounds in water samples followed by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometry detection / Faraji H. // *Chromatogr A.* – 2005. – V.1987, N.1-2. – P. 283-288. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.06.009

58. Duca R.C. Comparison of solid phase- and liquid/liquid-extraction for the purification of hair extract prior to multi-class pesticides analysis. / Duca R.C., Salquebre G., Hardy E., Appenzeller B.M.// *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci.* – 2014. – V. 955. – P.98-107.

DOI: 10.1016/j.jchromb.2014.02.035

59. Fiamego Y.C. Microwave assisted phase-transfer catalysis for the rapid one-pot methylation and gas chromatographic determination of phenols / Fiamego Y.C.,

Karatapanis A., Stalikas C.D. // *J. Chromatog. A.* – 2010. – V. 1217, N.5. – P. 614-621.

60. Tesarova E. Chemical derivatization in gas chromatography. / Tesarova E., Pacakova V. // *Chromatographia.* – 1983. – V. 17, N.5. – P. 269-273.

61. Brage C. Separation of phenols and aromatic hydrocarbons from biomass tar using aminopropyl silane normal phase liquid chromatography / Brage C., Syostrom K. // *J. Chromatogr.* – 1991. – V.538, N.2. – P. 303-310.

62. Lhetonen K. Derivatization of phenolic acids for capillary gas chromatography with hydrogen flame ionization and electron-capture detection / Lhetonen K., Ketola M. // *J. Chromatogr.* – 1986. – V. 1986, N.3. – P. 465-473.

63. Agraner R.Y. Chemical derivatization analysis of phenols in natural waters as their chloroacetate. / Agraner R.Y. // *Anal. Chem.* –1968. –V.40, N.1. –P. 122-128.

64. Lee H.B. Chemical derivatization analysis of pesticide residues. VIII. Analysis of 15 chlorophenols in natural water by in situ acetylation. / Lee H.B., Weng L.D., Chau A.S. // *J Assoc Off Anal Chem.* –1984, –V.67, N.4, – P. 789-794.

65. Shulgin A.T. Separation and Analysis of Methylated Phenols as Their Trifluoroacetate Ester Derivatives. / Shulgin A.T. // *Analytical Chemistry.* –1964. –V.36. N.4. – P. 920-921. .

66. Lamparski, L.L. Determination of trace phenols in water by gas chromatographic analysis of heptafluorobutyryl derivatives./ Lamparski, L.L. Nestrick, T.J.. // *Journal of Chromatography A.* – 1978. –V.156, N.1. –P. 143-151.

67. Sentissi A. Pentafluorobenzenesulfonyl chloride: a new electrophoric derivatizing reagent with application to tyrosyl peptide determination by gas chromatography with electron capture detection / Sentissi A., Joppich M., O'Connell K., Nazareth A., Giese R.W. // *Anal Chem.* –1984. – V.56, N.13. –P.2512-2516. DOI: 10.1021/ac00277a056

68. Buisson R. Determination of Chlorinated Phenols in Water, Wastewater, and Wastewater Sludge by Capillary GC/ECD / Buisson R., Kirk P., Lester, J. // *Journal of Chromatographic Science.* – 1984 – V.22, N.8. – P. 339-342.

69. Демьянов П.И. Определение микроколичеств фенолов в воде в виде пентафторбензиловых эфиров с использованием детектора электронного захвата / Демьянов П.И., Хименес М.П., Богдашкина З.И. // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. – 1991. – Т.32, №2. – С.180-187.
70. Михайлова Н.Н. Газохроматографическое определение изомерных алкилфенолов в виде бромпроизводных / Михайлова Н.Н., Толстых Т.Л. // Журнал аналитической химии. – 1980. – Т. 35, № 8. – С.1566-1569.
71. Мальцева С.А. Подходы для определения фенолов в поверхностных природных водах / Мальцева С.А., Григорьева И.Г., Биканова А.А. // В сборнике трудов международной научной конференции, посвященной 150-летию Периодической таблицы химических элементов. – 2019. – С. 312-316.
72. Груздев И. В. Определение монозамещенных нитрофенолов в воде методом газовой хроматографии / И. В. Груздев, Б. М. Кондратёнок, Е. И. Лю-Лян-Мин // Аналитика и контроль. – 2020. – № 2. – С. 142-151. DOI:10.15826/analitika.2020.24.2.006
73. Ксензенко В.И. Химия и технология брома, йода и их соединений / Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. - И.: Химия, 1995. – 432 с.
74. Груздев И.В. Особенности пробоподготовки при определении фенола в высокоцветных природных водах методом газовой хроматографии / И. В. Груздев, Б. М. Кондратёнок, О. М. Зуева, Е. И. Лю-Лян-Мин // Аналитика и контроль. – 2019. – № 2. – С. 229-236. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.2.004.
75. Люрье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Люрье Ю.Ю., Рыбникова А.И. –М.: Химия, 4-е изд. перераб. и доп., 1974. –335 с.
76. Медведева Е.И. Оптимизация условий сорбционного концентрирования фенола из водных растворов на активном угле/ Медведева Е.А., Родинков О.Н.// Вестник СПбГУ. – 2016. –Сер. 4. - Т.3, №. 61. – Вып.2. – С.224 -230.
77. Bosch F. Ultraviolet spectrophotometric determination of phenols in natural and waste waters with iodine monobromide / Bosch F., Font G., Mañes J. // Analyst. – 1987. – V.112, N.9. – P.1335-1337. DOI: 10.1039/an9871201335.

78. Amlathe S. Spectrophotometric determination of trace amounts of phenol in waste water and biological fluids / Amlathe S., Upadhyay S., Gupta V.K. // *Analyst.* – 1987. – V. 112, N.10. – P.1463-1465. DOI: 10.1039/an9871201463
79. Соломатин В.Т. Установка для амперометрического титрования без наложения внешнего напряжения / Соломатин В.Т., Ржавичев С.А.// *Заводская лаборатория.* – 1976. – Т. 42, № 5. – С. 529-530.
80. Ignatovic L.M. The polarographic determination of phenol / Ignatovic L.M., Marcovic D.A., Veselinovic D.S.// *J. Serb. Chem. Soc.* – 1993. – V.58, N.9. – P.705-711.
81. Черонис Н.Д. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа/ Черонис Н.Д. –М.: Химия, 1973. –178с.
82. Khalifa H. Redox reaction of iodine and phenols. Microdetermination of phenols with iodine by potentiometry/ Khalifa H., Zued M., Rizk M.S., F.A.Nour El-Dien // *Egypt S. Chem.* –1984. –V.27,N.66. – P.723-726.
83. Rusin A. Semi-automated kinetic electrode and based on their micellar catalysed reaction with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene/ Rusin A. // *Analyst.* –1989. –V.144, N.5. – P.591-596.
84. Campanella L. Determination of phenol in water and water using an enzyme sensor /Campanella L. Beone T., Samartino M.P., Tamassrtti M. // *Analyst.* –1993. – V.118, N.8. – P.979-986.
85. Mark-Varga G. Development of enzymebased amperometric sensors for the determination of phenolic compounds / Mark-Varga G., Emneus Y., Gortond L., Rurgas T.// *Trends Anal. Chem.* –1995. –V.14, N.7. – P.319-328.
86. Тарасевич М.Р. Электрохимические биосенсоры / Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Жутаева Г.В // *Электрохимия.* 1993. – Т.29, №12. – С. 1554 - 1560.
87. Achilli G. Simultaneous determination of 27 phenols and herbicides in water by high-performance liquid chromatography with multielectrode electrochemical detection / Achilli G., Cellerin G.K., D'Eril G.M., Bird S. // *J. Chromatography A.* – 1995. – V.697, N.1-2. – P.357 – 362.

88. Ланин С.И. Определение фенолов в водных растворах методом ВЭЖХ / Ланин С.И., Лигаев А.И. // Журнал аналитической химии. – 1986. – Т.41, № 8. – С.1411-1418.

89. Boonjob W. Online hyphenation of multimodal microsolid phase extraction involving renewable molecularly imprinted and reversed-phase sorbents to liquid chromatography for automatic multiresidue assays./ Boonjob W., Yu. .Y, Miró M., Segundo M.A., Wang J., Cerdà V. // Anal Chem. – 2010. – V.82, N.7. – P.3052-3063. DOI: 10.1021/ac100185s

90. Makuch B. Determination of phenol and monochlorophenols in water by reversed-phase liquid chromatography./ Makuch B., Gazda K., Kamiński M. // Analytica Chimica Acta. – 1993. – N. 284. – P.53-58.

91. Zhang P.P, Shi ZG, Feng YQ. Determination of phenols in environmental water samples by two-step liquid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography/ Zhang P.P., Shi Z.G., Feng Y.Q.//Talanta. – 2011. – V.85, N.5. – P.2581-2586. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.08.021

92. Hu C. 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 / Cong Hu, Beibei Chen, Man He, Bin Hu// Journal of Chromatography A. - 2013. -V. 1300. P. 165-172. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.05.004>.

93. Prgomet. I. Irrigation deficit turns almond by-products into a valuable source of antimicrobial (poly)phenols / Prgomet. I., Berta G., Domínguez-Perles R., Santos R., Saavedra M.G., Aires A., Pascual-Seva N. // Industrial Crops and Products. 2019. – V.132, N.6. – P.186-196. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.02.024

94. Wu J. Detection of catechin based on its electrochemical autoxidation./ Wu J, Wang H., Fu L., Chen Z., Jiang J., Shen G., Yu R. // Talanta. – 2005. –V.65, N.2. – P.511-517. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.07.045

95. Lee L.S. Quantitative analysis of major constituents in green tea with different plucking periods and their antioxidant activity. / Lee L.S., Kim S.H., Kim

Y.B., Kim Y.C. // *Molecules*. 2014 – V.19, N.7. – P. 9173-9186. DOI: 10.3390/molecules19079173.

96. Wang K. Separation of catechins and O-methylated (-)-epigallocatechin gallate using polyamide thin-layer chromatography./ Wang K., Yong L., Qingcao C., Shuangshang Yu., Haiyan L., Zhonghua L. // *Journal of Chromatography B*. - 2016. – N. 48. - P.1017-1018. DOI: 10.1016/j.jchromb.2015.11.060

97. Narumi K. Simultaneous detection of green tea catechins and gallic acid in human serum after ingestion of green tea tablets using ion-pair high-performance liquid chromatography with electrochemical detection./ Narumi K., Sonoda J., Shiotani K., Shigeru M., Shibata M., Kawachi A., Tomishige E., Sato K., Motoya T. // *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*. – 2014. –V.945-946. – P.147-153. DOI: 10.1016/j.jchromb.2013.11.007

98. Huo Y. Development of a UFLC-MS/MS method for the simultaneous determination of seven tea catechins in rat plasma and its application to a pharmacokinetic study after administration of green tea extract. / Huo Y., Zhang Q., Li Q., Geng B., Bi K. // *J Pharm Biomed Anal*. 2016. – N.125. – P.229-35. doi: 10.1016/j.jpba.2016.03.048.

99. J.A Yancey. Review of Liquid Phases in Gas Chromatography, Part I: Intermolecular Forces/ J.A Yancey// *Journal of Chromatographic Science*. - 1994. - V. 32, I. 8. – P.349 -357. <https://doi.org/10.1093/chromsci/32.8.349>

100. Derek A. J. Murray. Trace Analysis of Phenols in Water by Gas Chromatography / Derek A. J. Murray// *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*. – 2011. –N.32. – P. 292-294. DOI: 10.1139/f75-028

101. Другов Ю.С. Газовая хроматография в контроле загрязнения окружающей среды / Другов Ю.С.// *Заводская лаборатория*. – 1993. – Т.59, №3. – С.8-16.

102. Кочеткова М.В. Определение биологически активных фенолов и полифенолов в различных объектах методом хроматографии / Кочеткова М.В., Семенистая Е.Н., Ларионов О.Г., Ревина А.П. // *Успехи химии*. – 2007. – Т.76, № 1. – С.88 – 100.

103. Первова М.Г. Определение хлорфенолов методом реакционной газовой хроматографии/ Первова М.Г., Кириченко В.Б., Потемкин М.В., Стяжкин К.К., Пашкевич К.И.// Аналитика и контроль. – 2001. – Т.5, №2. – С.162-167.

104. Кириченко В.Е./ Определение фенолов в воде методом газовой хроматографии в виде ацетильных производных / Кириченко В.Е., Первова М.Г., Пашкевич К.И., Назаров А.С.// Аналитика и контроль. – 2001. - №1.- С. 70 -74.

105. Груздев И.В. Идентификация хлорфенолов в водных средах методом капиллярной газожидкостной хроматографии / Груздев И.В., Кондратенко Б.М., Коренман Я.И.// Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Т.1, Вып.3. – С.- 48-57.

106. Saraji M., Determination of phenols in water samples by single-drop microextraction followed by in-syringe derivatization and gas chromatography-mass spectrometric detecton./ Saraji M., Bakhshi M. // J. Chromatogr. A. –2005. –V.1098, N. 1-2. – P. 30-36.

107. Fazaji H. b-Cyclodextrin-bonded silica particles as the solid-phase extraction medium for the determination of phenol compounds in water samples followed by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometry detection. / Fazaji H. // J. Chromatogr. A. – 2005. – V. 1087, № 1-2. – P. 283-288. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.06.009

108. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. Пер. с англ. доктор химических наук, проф. В.Г. Березкина / Супина В. М.: Издательство «Мир», 1977. – 256 с.

109. Король А.Н. Неподвижная фаза в газожидкостной хроматографии./ Король А.Н. – Киев: Наукова физика, 1969. – 238 с.

110. Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии / Коцев Н. – М.: Мир, 1976. –302 с.

111. Лурье А.А. Хроматографические материалы. /Лурье А.А. – М.: Химия, 1978. – 302 с.

112. Vernon F. Aromatic hydrocarbon stationary phases for gas liquid chromatography / Vernon F., Yacoub E. // J. Chromatogr. – 1973. – V.86. – P. 17-23.

113. Trommsdorff H. Auswahl stationärer Phasen für gaschromatographische Trennaufgaben. / Trommsdorff H. // G.J.T. – 1974. – V. 18, N. 8. – P.764-768.

114. Яшин Я.И. Газовая хроматография / Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. – М.: Изд-во «Транслит», 2009. – 528 с.

115. Новиков В.Ф. Инструментальные методы анализа. В трех частях. Часть III. Газохроматографический контроль производственных процессов в энергетике. Под ред. проф. В.Ф. Новикова. / Новиков В.Ф., Карташова А.А., Танеева А.В. – Казань: Казанский государственный энергетический университет, 2018. – 328 с.

116. Яшин Я.И. Аналитическая хроматография. Методы, аппаратура, применение. / Яшин Я.И., Яшин А.Я. // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, -№ 4. – С. 366-379.

117. Соболевский М.В. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. / Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневиц К.П. – М.: Химия, 1985. – 264 с.

118. Туркельтауб Г.Н. Термостойкость кремнийорганических неподвижных фаз в газо-жидкостной хроматографии. / Туркельтауб Г.Н., Кузнецова А.Г., Чернышев Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5, -№ 4. – С. 442-445.

119. Туркельтауб Г.Н. Использование отечественных кремнийорганических жидкостей в качестве неподвижных фаз в газо-жидкостной хроматографии. / Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. // Тонкие химические технологии. – 2008. – Т.2, №1. – С. 46-49.

120. Шадрин Н.Е., Высокоэффективный стабилизированный сорбент для газовой хроматографии. / Шадрин Н.Е., Улинская Н.Н., Павлова В.Ф. // Заводская лаборатория. – 1991. – №6. – С. 11-12.

121. Крылов В.А. Влияние состава бинарной фазы переменной емкости, образованной этиловым спиртом и неподвижной жидкой фазой F.F.A.P, на удерживание примесных компонентов в газохроматографической колонке. /

Крылов В.А., Митин А.В. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2009. – №1. – С. 58-62.

122. Карабанов Н.Т. Бинарные системы в газовой хроматографии./ Карабанов Н.Т. // Высокоочищенные вещества. – 1992. – №3. – С. 31-39.

123. Berezkin V.I. Investigahon of a new field in gas chromatography capillary columns with super-thick laver of stationary liquid phase. / Berezkin V.I., Larin A.B. // Journal of Chromatography A. –2005. – V. 1084. – P. 18-23.

124. Rykowska J. Comparative studies of Gas chromatographic Properties of New Packing with chemically bonded complexes. / Rykowska J., Wasiak W. // Journal of Chromatographic Science. – 2001 – V.39. – P. 313-320.

125. Гуськов В.Ю. Структура и полярности модифицированных производных урацила пористых полимеров./ Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х., Иванов С.П. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т.12, Вып. 6. – С. 916-921.

126. Гуськов В.Ю. Нанесение супрамолекулярных сеток 6-метилурацила как новый способ модифицирования поверхности пористого полимера. / Гуськов В.Ю., Хабибуллина Р.А., Иванов С.П., Кудашева Ф.Х. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 86, №3. – С. 546-550.

127. Гуськов В.Ю. Газохроматографическое исследование свойств сополимера стирола и дивинилбензола, модифицированного 5-гидрокси-6-метилурацилом. / Гуськов В.Ю., Иванов С.П., Хабибуллина Р.А., Гарафутдинов Р.Р., Кудашева Ф.Х. // Журнал физической химии. – 2012. – Т.86, №3. – С. 546-550.

128. Иванов С.П. Структура и сорбционные свойства 5-гидрокси-6-метилурацила./ Иванов С.П., Лысенко К.А., Колядина О.А., Старикова З.А., Муринов Ю. И. // Журнал физической химии. – 2005. – Т.79, №2. – С. 278-284.

129. Gus'kov V.Yu. Separation of the menthol enantiomers on the sorbent based on supramolecular network structure / Gus'kov V.Yu., Sidelnikov A.V., Sukhareva D.A., Gainullina Yu.Yu., Kudasheva F.K., Maistrenko V.N. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, № 6.– С. 797 – 802.

130. Гайнуллина Ю.Ю. Разделение энантиомеров ментола на сорбентах супрамолекулярных сетчатых структур/ Гайнуллина Ю.Ю., Гуськов В.Ю., Габдульманова А.Ф., Гареева А.Н. // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез. Материалы III Всероссийской конференции. Краснодар. – 2017. – С. 162.

131. Humpa O. Thermodynamics of poly(methylphenylsiloxane)-alkane systems by gas-liquid chromatography / Humpa O., Uhdeova J., Roth M. // *Macromolecules*. –1991. –V. 24. N. 9. –P. 2514-2517. DOI: 10.1021/ma00009a058

132. Santiuste J. M. Contribution to the study of solute-stationary phase retention interactions in terms of activity coefficients obtained by gas-liquid chromatography / Santiuste J. M.// *Analytica Chimica Acta*. – 2001. - V. 441, I. 1. – P. 63-72. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01101-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01101-1)

133. Кудашева Н.В. Газохроматографическое определение предельных коэффициентов активности производных адамантана в полимерных неподвижных фазах различной полярности / Кудашева Н.В., Яшкин С.Н. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т.9, Вып.2. – С. 726-738.

134. Долгоносов А.М. Механизм распределения в газо-жидкостной хроматографии, включающий эффект конформационной перестройки макромолекулы неподвижной фазы при контакте с молекулой адсорбата / Долгоносов А.М., Прудковский А.Г.// Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т.10, Вып.6. – С. 887-893.

135. Dolgonosov A.M. Calculation of adsorption energy and Henry Law constant for nonpolar molecules on a nonpolar uniform adsorbent/ Dolgonosov A.M. // *J. Phys. Chem. B*. – 1998. – V.102, N.24. – P. 4715-4730.

136. Дианов М.Е. Сочетание монолитной и полый капиллярных колонок в условиях двумерной газовой хроматографии // Дианов М. Е., Королев А.А., Канатьева А.Ю., Курганов А.А.// Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез. Материалы II Всероссийской конференции. Краснодар. – 2013. – С. 25.

137. Беленький Б.Г. Монолитные стационарные фазы. Вчера – сегодня – завтра.. Обзорная статья / Беленький Б.Г.// Биоорганическая химия. – 2006. – Т.32, №.4. – С. 360-370.
138. Смирнов К.Н. Влияние давления при синтезе на свойства полимерных монолитных колонок для хроматографического разделения низкомолекулярных органических веществ // Смирнов К.Н., Дьячков И.А., Пирогов А.В.// Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез. Материалы Всероссийской конференции. Краснодар. – 2010. – С. 29.
139. Вигалок Р.В. Хроматографические характеристики жидкокристаллического *n,n'*-метокси-этокси-азоксибензола / Вигалок Р.В., Палихов Н.А., Сейгасова Г.А., Майдаченко Г.Г., Вигдергауз М.С. // Успехи газовой хроматографии. – 1973. – Вып.3. – С. 34-42.
140. Ветрова З.П. Жидкие кристаллы в качестве сорбентов в газовой хроматографии /Ветрова З.П., Карабанов Н.Т., Иванова Л.А., Майдаченко Г.Г., Яшин Я.И. // Хроматографический анализ углеводородов и их производных. Межвузовский сборник. – Куйбышев. – 1985. – С. 118 -121.
141. Diep-Quang, H. Monolayers of some liquid-crystal forming compounds./ Diep-Quang H., Ueberreiter K. // Colloid & Polymer Sci. – 1980. – N. 258. – P. 1055–1061. <https://doi.org/10.1007/BF01382402>
142. Grushka E. *p*-Azoxyanisole liquid crystal as a stationary phase for capillary column gas chromatography/ Grushka E.,Solsky J.F. //Anal. Chem. – 1973. – V. 45, N.11. – P. 1836–1841
143. Вигдергауз М.С. Методы регулирования сорбентов в газовой хроматографии / Вигдергауз М.С., Вигалов Р.В. // Успехи газовой хроматографии. Казань. – 1975. - Вып.4. – Ч. 1. – С. 27 – 86.
144. Nazarova V.I. Chromatographic properties of graphitized thermal carbon black modified with a monolayer of liquid crystal / Nazarova V.I., Shcherbakova K.D. // J. Chromatogr. – 1992. – V.600. – P.59-65.
145. Онучак Л.А. Адсорбция изомеров ксилола на графитированной термической саже, модифицированной монослоями жидких кристаллов / Онучак

Л.А., Лапшин С.В. // Вестник СамГУ. Естественные науки. Специальный выпуск. – 2002. – С. 137-144.

146. Онучак Л.А. Газохроматографическое изучение адсорбции углеводородов на графитированной саже, модифицированной дискотическими жидкими кристаллами / Онучак Л.А., Колесова А.А., Кудряшов С.Ю., Акопова О.Б. // Вестник СамГУ. Естественные науки. – 2006. Т.4, №44. – С. 119-127.

147. Назарова В.И. Хроматографические свойства графитированной термической сажи, модифицированной монослоем жидкокристаллического бис (гексилоксибензилиден) фенилендиамина/ Назарова В.И., Щербакова К.Д., Щербакова О.А. // Журнал физической химии. –1993. – Т. 67, №10. –С. 2041-2046.

148. Кудряшов С.Ю. Газохроматографическое и молекулярно-статистическое изучение адсорбции немезогенов на графитированной термической саже, модифицированной дискотическим жидким кристаллом / Кудряшов С.Ю., Колесова А.А., Онучак Л.А.// Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2004. –Вып. 3-4. – С. 115-125.

149. Wu P. Molecular Superlattices Induced by Alkyl Substitutions in Self-Assembled Triphenylene Monolayers/ Wu P., Zeng Q, Xu S, Wang C, Yin S, Bai CL. // *Chemphyschem.* – 2001. – V.2, N.12. – P. 750-754. DOI: 10.1002/1439-7641(20011217)2:12<750::AID-CPHC750>3.0.CO;2-9

150. Hiesgen R. Scanning tunneling microscopy investigation of tricycloquinazoline liquid crystals on gold / Hiesgen R., Schönherr H., Kumar S., Ringsdorf H., Meissner D. // *Thin Solid Films.* – 2000. – V.358. – P. 241-249.

151. Онучак Л.А. Количественная газовая хроматография с жидкокристаллическим сорбентом под действием электрического поля / Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Жосан А.И., Дмитриева Е.В., Александрова С.В. // Вестник СамГУ. Естественная серия. – 2009 – Т. 9, №72. –С. 149-158.

152. Watabe K. Liquid crystals as the stationary phase in gas chromatography: Adsorption phenomena caused by an electric field applied across the column / Watabe K., Suzuki S., Araki S. // *J. Chromatogr.* – 1982. – V. 192. –P. 86-89.

153. Watabe K. Liquid crystals as stationary phase in gas chromatography: V. Adsorption behavior of aliphatic alcohols and their esters on an electric field liquid crystal column / Watabe K., Hobo T., Suzuki S. // J.Chromatogr. – 1982. – V. 239. – P. 499-505.
154. Watabe K. Liquid crystals as the stationary phase in gas chromatography: VI. Application of the adsorption phenomenon to the analysis of overlapping peaks / Watabe K., Hobo T., Suzuki S. // J. Chromatogr. – 1982. – V. 249. – P. 209-220.
155. Вигдергауз М.С. Хроматография в системе «газ-жидкий кристалл» / Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В., Дмитриева Г.В. // Успехи химии. – 1981. – Т.50, Вып.5. – С. 943-972.
156. Блохина С.В. Влияние мезоморфного состояния полипропилениминового дендримера на его сорбционные свойства в условиях газовой хроматографии / Блохина С.В., Усольцева Н.В., Ольхович М.В., Шарапова А.В., Тростин А.Н. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. –2009. –Вып.1, №27. – С. 63-70.
157. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения / Хираока М. – М.: Мир, 1986. –364 с.
158. Черноплекова В.А. Применение краун эфиров в хроматографии / Черноплекова В.А., Сакодынский К.И. // Практика хроматографического анализа. Научные труды. Москва. –1992. – С.31-39.
159. Яцимирский К.В. Синтез макроциклических соединений / Яцимирский К.В., Кольчинский А. Г., Павлищук В. В., Таланова Г. Г. – Киев. Наукова думка, 1987. – 276с.
160. Дарда Л.В. Макроциклические соединения перспективные реагенты в технологии тонкого органического синтеза: Обзорная информация. / Дарда Л.В. , Микулина О.Г., Кузнецова Ю.С. – ИРЕА М.: НИИТЭХИМ, 1986, – 61с.
161. Вебер Э. Химия комплексов «гость-хозяин». / Вебер Э., Флиггле Ф., Хильгенфельд Р. Химия комплексов «гость-хозяин». – М.: Мир, 1988. – 511с.

162. Вигалок Р.В. Исследование хроматографических характеристик макроциклическогополиэфира 18-краун-6 / Вигалок Р.В., Буточкина Л.Ф. // Успехи газовой хроматографии. Казань. – 1982. – Вып. VI. – С. 190-194.
163. Неудачина Л.К. Применение макроциклических соединений в анализе / Неудачина Л.К., Петрова Ю.С. – Урал. Фед. Ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2018. – 118с.
164. Маклакова А.Ф. Оценка вклада межмолекулярных взаимодействий для фосфорилированных краун эфиров / Маклакова А.Ф., Новиков В.Ф., Забиров Н.Г., Беляев Н.Ф., Вигдергауз М.С. // Хроматографический журнал. Москва. – 1994. – №3. – С.50-56.
165. Гиошон Ж. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля: В 2-х частях. Ч.1. / Гиошон Ж., Гийемен К. – М.: Мир, 1991. – 582 с.
166. Вигдергауз М.С. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. / Вигдергауз М.С., Измайлов Р.И. –Москва. Наука,1970. – 160 с.
167. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения / Яшин Я.И. – Москва: Химия, 1976. – 216 с.
168. Арутюнов Ю.И. Новый способ определения критерия селективности колонки для прогнозирования разрешения./ Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Копытин К.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. –Т.13, Вып. 6. –С. 878-883.
169. Rykowska Y., and Wasiak W. Comparative Studies of Gas Chromatographic Properties of New Packings with Chemically Bonded Complexes. // Journal of Chromatographic Science. – 2001. – Vol. 39. – P. 313-320.
170. Buszewski B. Determination of hazardous compounds isolated from environmental samples utilizing various stationary phases and columns for chromatographic techniques / Buszewski B., Ligor M., Ligor T., Tanaka N. // Chemia Analityczna. – 1999. – V. 44, N.3a. – P. 327 -350.

171. Долгоносов А.М. Характеристика полярности неподвижной фазы в газовой хроматографии на основе теоретического описания межмолекулярных взаимодействий / Долгоносов А.М., Зайцева Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, Вып. 3. – С.321-332.
172. Зайцева Е.А. Трехпараметрическая модель межмолекулярных взаимодействий как основа для классификации и выбора неподвижных фаз для газовой хроматографии / Зайцева Е.А., Долгоносов А.М. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т.19, №5. – С. 525-541.
173. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии./ Схунмакерс П. Пер. с англ. под ред. В.А. Даванкова. – М., Мир, 1989. – 399 с.
174. Долгоносов А.М. Полярность и гидрофильность – фундаментальные независимые характеристики хроматографических неподвижных фаз / Долгоносов А.М.// Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15. – Вып. 3. – С. 312-320.
175. Mc Reynolds W.O. Gas Chromatographic Retention Data. / Mc Reynolds W.O. – Preston. Technical Abstracts Co., Niles, Ill, 1966. – 335 p.
176. Долгоносов А.М. Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии / Долгоносов А.М. – Москва: URSS, 2012. – 256 с.
177. Каплан И.Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы / Каплан И.Г. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 394 с.
178. В. Ф. Новиков. Специфика сорбции органических растворителей природными материалами на основе цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашановского месторождения / В. Ф. Новиков, Ю. В. Снигирева, А. Л. Осипов, А. В. Танеева // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 23. – С. 32-35.
179. Каратаева Е.С. Теоретические основы газовой хроматографии : монография / Казан. нац. исслед. технол. ун-т; Е.С. Каратаева .— Казань : КНИТУ, 2015. — 268 с.

180. Новиков В.Ф. Исследование фосфорорганических неподвижных фаз на основе хроматографических факторов полярности / Новиков В.Ф., Вигдергауз М.С., Нуртдинов С.Х., Исмагилова Н.М. //Журнал аналитической химии. – 1979. – Т34, №12. – С.2291-2298.
181. Официальный сайт Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан. [Электронный ресурс]. – URL: https://eco.tatarstan.ru/rus/file/pub/pub_1007315.pdf . Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды республики Татарстан в 2016 году. Казань, 2017. – 508с. - свободный доступ – (30.03.2023).
182. Официальный сайт Федерального государственного бюджетного учреждения Управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды Республики Татарстан. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.tatarmeteo.ru/ru/gidrologiya/gidrologicheskaya-set.html>
183. ПНД Ф Т.14.1:2:4.12-06. Т 16.1:2.3:9-06. Токсикологические методы анализа. Методика определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по смертности цериодафний (*Daphnia magna* Straus). Москва, 2006. Издание 2011. - 45с.
184. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. Москва. Стандартинформ. 2011.- 32 с.
185. СанПиН 2.1.7.573-96. 2.1.7 Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения. Санитарные правила и нормы (утв. Постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ от 31.10.1996 N 46) Приложение 10. Методика биотестирования по проращиванию семян. 1996. Москва. - 56 с.],
186. РД 52.18.750-2010. Массовая концентрация фенола в воде. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с применением твердофазной экстракции. Обнинск. 2011. -47с.
187. Фадеев Г.Н. Пятая вертикаль Периодической системы./ Фадеев Г.Н. - Москва: Просвещение, 1979. – 192с.

188. Официальный сайт министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан [Электронный ресурс] URL: <https://eco.tatarstan.ru/gosdoklad.htm>



Общество с ограниченной ответственностью «Ферма 7»
 422863, РТ, Спасский район, Кузнечиха с., Профсоюзная ул., 5
 +7 905 5145920
 ИНН/КПП: 1637008024/163701001
 ОГРН: 1151677001410

Исх. № 27 от « 11 » *Апреля* 2024 г.

АКТ

**об использовании результатов диссертационной работы на соискание
 ученой степени кандидата технических наук Юсуповой Александры
 Витальевны по теме «Экологический мониторинг токсичных примесей
 фенолов в поверхностных водах (на примере реки Волга, Куйбышевское
 водохранилище)»**

Настоящий акт составлен директором ООО «Ферма 7» Павловой Ольгой Николаевной и начальником лаборатории экологического контроля Шаровым Константином Николаевичем о том, что результаты диссертационной работы Юсуповой А.В. были использованы для контроля за содержанием фенолов в сточных водах предприятия в рамках экологического мониторинга. Использование полученных результатов позволило получить качественную и количественную информацию о загрязнении сточных вод фенолом и его производными, что привело к принятию управленческих решений об улучшении технологии очистки сточных вод от сопутствующих примесей фенолов.

Директор
 000
 «ФЕРМА 7»
 Начальник лаборатории



Павлова О.Н.

Шаров К.Н.