

## 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

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,  
Российская Федерация, 167982, Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28

\*Адрес для переписки: Груздев Иван Владимирович, e-mail: [gruzdev@ib.komisc.ru](mailto:gruzdev@ib.komisc.ru)

Поступила в редакцию 29 января 2019 г., после доработки – 8 апреля 2019 г.

Ряд методик определения фенольных соединений в водных средах предполагает использование в аналитическом цикле экстракционного концентрирования в сочетании с нагреванием пробы и проведение реакций дериватизации в щелочных средах. Показано, что такие операции, проводимые в присутствии гумусовых веществ, вызывают их деструкцию с образованием фенола. Предложен способ удаления гумуса путем коагуляции на слое  $Al_2O_3$  при одновременном импрегнировании сорбента катионами меди (II). Способ позволяет устранить мешающее влияние гумусовых веществ при количественном определении фенола в природных водах. Установлены условия, при которых достигается полное удаление гумусовых веществ из анализируемой пробы воды, показана роль катионов меди в этом процессе. При установленных оптимальных условиях адсорбция нативного фенола на оксиде алюминия не превышает 3 %. С целью повышения чувствительности и селективности определения фенола в получаемом элюате проводится его химическая модификация в 2,4,6-трибромфенол с последующим газохроматографическим анализом с галогенселективным электронозахватным детектором. Диапазон определяемых концентраций фенола в воде от 0.2 до 10 мкг/дм<sup>3</sup> с относительной погрешностью не более 30 %. Объем пробы воды, необходимый для анализа, – 25 см<sup>3</sup>, продолжительность анализа – 30 минут.

**Ключевые слова:** фенол, газовая хроматография, высокоцветные природные воды, химическая модификация, гумусовые вещества, оксид алюминия.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 2, pp. 229-236

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.2.004

## Sample preparation features in the phenol determination in high-color natural waters by gas-chromatography

\*I.V. Gruzdev, B.M. Kondratenok, O.M. Zueva, E.I. Lyu-Lyan-Min

Institute of Biology of Komi Scientific Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences  
(IB Komi SC UB RAS), Kommunisticheskaya st., 28, Syktyvkar, 167982, Russian Federation

\*Corresponding author: Ivan V. Gruzdev, e-mail: [gruzdev@ib.komisc.ru](mailto:gruzdev@ib.komisc.ru)

Submitted 29 January 2019, received in revised form 08 April 2019

Existing phenol determination methods in aqueous media suggest the use of extraction concentration in the analytical cycle combined with the heating of the sample and the phenol derivatization in alkaline media. It was shown that the humic substances of water samples were destructed by the alkaline solutions or heating. The humic substances destruction produced phenol and distorted the results of quantitative chemical analysis. The interfering effect of the humic substances needed to be eliminated in the beginning of the analytical cycle. A method for removing humus by the coagulation on the  $Al_2O_3$  layer with the simultaneous impregnation of the sorbent with copper (II) cations was proposed. The method allowed eliminating the interfering effect of the humic substances in the phenol quantification in natural waters. The conditions of humic substances complete removal from the water samples was established, the role of copper (II) cations in this process was shown. Under the optimal conditions, the native phenol adsorption on alumina surface did not exceed 3%. For the selective and sensitive gas-chromatographic determination of phenol in the eluate the preliminary bromination was used. Phenol

bromoderivative (2,4,6-tribromophenol) with a halogen-selective electron-capture detector was noticed. A procedure was developed for the phenol determination in water of 0.2 to 10  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , the relative error of measurement in this range did not exceed 30 %. The water sample volume was 25  $\text{cm}^3$ , the duration of the analysis was 30 minutes.

**Keywords:** phenol, gas chromatography, high-color natural water, chemical modification, humic substances, aluminum oxide.

## ВВЕДЕНИЕ

Широкая распространенность фенольных соединений и, прежде всего, самого фенола в окружающей среде обусловлена достаточно хорошей растворимостью, как в водной, так и в органических матрицах, низким давлением паров и активным промышленным применением [1]. Фенолы, наряду с тяжелыми металлами и нефтепродуктами, являются основными токсичными компонентами сточных вод ряда химических производств [2]. В связи с этим, содержание фенола в воде культурно-бытового и хозяйственно-питьевого водопользования, а также в воде рыбохозяйственных объектов, нормируется – его концентрация не должна превышать 1  $\text{мкг}/\text{дм}^3$  [3, 4].

Классическим инструментальным методом определения фенола в воде является спектрофотометрия [5-9], позволяющая устанавливать его содержание на уровне 1-5  $\text{мкг}/\text{дм}^3$ . Одновременно с фенолом определяются его замещенные, которые способны отгоняться с водяным паром и образовывать окрашенные соединения с 4-аминоантипирином в присутствии  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Для селективного и более чувствительного определения фенола в водных средах разработан ряд хроматографических методик [10-21]. Из водных сред фенол извлекают при помощи жидкостной экстракции [11, 13-16], сорбции [12, 17-19] или экстракции из равновесной газовой фазы над пробой [10, 20, 21]. На стадии инструментального анализа применяют газовую хроматографию с пламенно-ионизационным [10, 14, 17, 18], масс-спектрометрическим [16, 17, 19-21] или электронозахватным детектором [13-15], если предварительно была проведена дериватизация фенола в галогенсодержащие производные. При хроматографическом разделении методом ВЭЖХ для детектирования фенола применяют спектрофотометрическое детектирование [11, 12]. Пределы обнаружения фенола в воде хроматографическими методами варьируют в диапазоне от 0.01 до 0.1  $\text{мкг}/\text{дм}^3$ .

Наличие гумусовых веществ (фульво- и гуминовые кислоты) в природных водах может приводить к значительному завышению результатов измерений содержания фенола [8]. В силу своего строения, эти природные полимеры в процессе подготовки пробы воды к анализу способны продуцировать соединения фенольной природы, и прежде всего сам фенол, искажая тем самым получаемые результаты.

Цель данной работы – оценка влияния гумусовых веществ на результаты измерений содержания фенола и разработка методики его определения в высокоцветных природных водах, устраняющей мешающее влияние гумусовых веществ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты.** В работе были использованы гидроксид натрия, «ч.д.а.»; кислота серная, «ч.д.а.»; сульфат натрия, «ч.д.а.»; сульфат меди (II) пентагидратный, «х.ч.»; сульфат никеля шестиводный, «ч.д.а.»; бромат калия, «х.ч.»; тиосульфат натрия, «х.ч.»; сульфат калия, «х.ч.»; бромид калия, «х.ч.»; спирт этиловый, 95 % (ГОСТ Р 51723); толуол, «х.ч.»; гексан, «ос.ч.»; бутилацетат, «ч.д.а.»; 2,4,6-трихлорфенол (СОП 0206-03); фенол (ГСО 7270-96);  $\beta$ -аланин,  $\geq 99$  % (Acros, США); уголь активированный БАУ-А (ГОСТ 6217-74); оксид алюминия нейтральный, размер частиц 0.05-0.15 мм (Sigma-Aldrich, США). Для приготовления водных растворов фенола использовали воду для лабораторного анализа (электропроводность < 0.05  $\text{мкСм}/\text{см}$ , органический углерод < 10 ppb), очищенную при помощи системы PURELAB UltraScientific (ELGA, Великобритания).

Раствор молекулярного брома в воде (20  $\text{ммоль}/\text{дм}^3$ ) получали непосредственно перед выполнением анализа из бромид-броматной смеси, смешивая ее компоненты в стехиометрических соотношениях, концентрацию брома уточняли йодометрически.

**Оборудование.** Органические экстракты анализировали на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» с электронозахватным детектором (Хроматэк, Россия). Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре UV-1700 (Shimadzu, Япония), значение pH – на pH-метре HI 8519N (Hanna Instruments, США).

**Пробоподготовка.** Для проведения исследования были отобраны поверхностные воды (пробы №№ 1-10), цветность которых по платиново-кобальтовой шкале [7] варьировала в диапазоне 50-500 градусов. Отбирали пробу воды объемом 25  $\text{см}^3$  и на разных этапах эксперимента вводили добавки буферных растворов, щелочи, кислоты, неорганических солей или оказывали термическое воздействие на образец. Далее образец воды нейтрализовывали раствором щелочи или кислоты до значения pH = 6-8. Перед удалением гумусовых веществ в пробу вводили 1  $\text{см}^3$  раствора  $\text{CuSO}_4$  (0.1  $\text{моль}/\text{дм}^3$ ), готовили стеклянную колонку с 2 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и порциями пропускали раствор через слой сорбента. Первую порцию элюата (2-4  $\text{см}^3$ ) отбрасывали, последующий элюат объемом 20  $\text{см}^3$  переносили в градуированную стеклянную пробирку и устанавливали значение pH 2-3, вводя раствор серной кислоты. Бромирование фенола проводили 1  $\text{см}^3$  свежеприготовленной бромной воды (20  $\text{ммоль}/\text{дм}^3$ ) в течение одной минуты. Для удаления избытка брома приливали 2  $\text{см}^3$  раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (20  $\text{ммоль}/\text{дм}^3$ ) и перемешивали до полного

обесцвечивания раствора. Затем вносили внутренний стандарт – спиртовой раствор 2,4,6-трихлорфенола ( $0,002 \text{ мг/см}^3$ ) объемом  $0.1 \text{ см}^3$ , толуол объемом  $0.5 \text{ см}^3$  (экстрагент) и проводили экстракцию аналитов в течение 5 минут. После расслоения фаз  $1\text{--}2 \text{ мкл}$  полученного экстракта анализировали газохроматографически с детектором электронного захвата (рис. 1). Массовую концентрацию фенола в анализируемой пробе воды рассчитывали по уравнению, полученному на основе градуировочного графика для стандартных растворов фенола с применением внутреннего стандарта (2,4,6-трихлорфенол).

Для определения степени извлечения гумусовых веществ органическими растворителями, проводили их экстрагирование из предварительно подкисленного образца природной воды ( $\text{pH} = 2\text{--}3$ ) при фазовом соотношении  $r = 1$  в течение 5 минут. Часть полученного экстракта отбирали и проводили реэкстракцию гумусовых веществ раствором  $\text{NaOH}$  ( $0.1 \text{ моль/дм}^3$ ) в течение 3 минут. Одновременно с этим отбирали  $20 \text{ см}^3$  исходной природной воды, вводили щелочь ( $\text{NaOH}$ ), устанавливая концентрацию  $0.1 \text{ моль/дм}^3$ . Полученный раствор и реэкстракт выдерживали в течение 1 часа, затем нейтрализовывали кислотой, доводили объем реэкстракта до  $20 \text{ см}^3$  дистиллированной водой и проводили определение содержания фенола обоих растворах по приведенной выше методике. Степень извлечения гумусовых веществ органическими растворителями устанавливали по формуле:

$$R = \left( \frac{V_2 C_1}{V_1 C_2} \right) 100\%,$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объем отобранного органического экстракта и реэкстракта соответственно,  $\text{см}^3$ ;  $C_1$  и

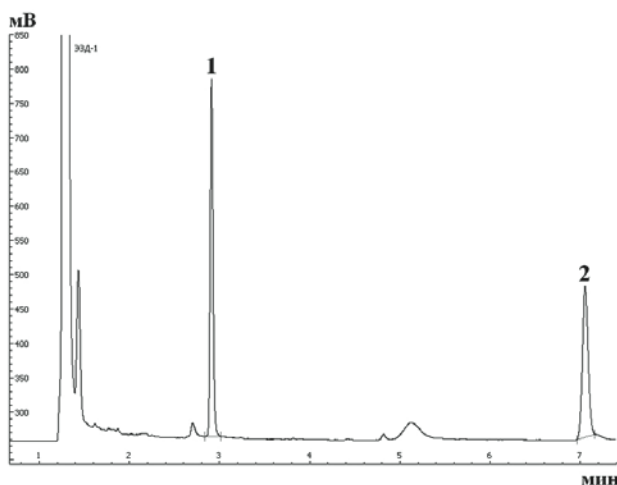


Рис. 1. Хроматограмма экстракта природной воды: **1** – 2,4,6-трихлорфенол (внутренний стандарт,  $10 \text{ мкг/дм}^3$ ); **2** – 2,4,6-трибромфенол ( $1.5 \text{ мкг/дм}^3$ ). Условия хроматографического разделения указаны в тексте.

Fig. 1. Chromatogram of the natural water extract: **1** – 2,4,6-trichlorophenol (internal standard,  $10 \text{ }\mu\text{g/l}$ ); **2** – 2,4,6-tribromophenol ( $1.5 \text{ }\mu\text{g/l}$ ). The chromatographic separation conditions are described in the text.

$C_2$  – концентрация фенола в реэкстракте (с учетом разбавления) и в исходной природной воде соответственно,  $\text{мкг/дм}^3$ .

**Газохроматографический анализ.** Для разделения компонентов экстракта применяли кварцевую капиллярную колонку TR-5 (Thermo Scientific): длина –  $15 \text{ м}$ , внутренний диаметр –  $0.25 \text{ мм}$ , толщина пленки неподвижной фазы (полифенилметилсиликон, 5 % фенильных групп) –  $0.25 \text{ мкм}$ . Условия разделения: температура испарителя –  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура термостата колонок –  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , давление азота (вход колонки) –  $40 \text{ кПа}$ , деление потока (вход колонки) –  $1:50$ , расход поддувочного газа (азот) в детектор –  $25 \text{ см}^3/\text{мин}$ , температура детектора –  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , время анализа –  $7.5 \text{ минут}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Мешающее влияние гумусовых веществ.

Высокая цветность поверхностных вод северо-запада Европейской части России [22], обусловлена гумусовыми веществами, поступающими из многочисленных болот и торфяников расположенных на территории водосбора. Гумусовые вещества в природных водах представлены в основном гуминовыми и фульвокислотами, которые можно отнести к полиэлектролитам со слабо выраженными кислотными свойствами из-за наличия в их структуре карбоксильных ( $-\text{COOH}$ ) и фенольных гидроксильных ( $-\text{OH}$ ) групп. При биохимической и гидролитической деструкции этих высокомолекулярных структур образуется ряд низкомолекулярных соединений фенольной структуры, в том числе и сам фенол [2, 8].

Нами показано, что подщелачивание проб природной воды, вызывает значительное ускорение деструкции гумусовых веществ и приводит к увеличению

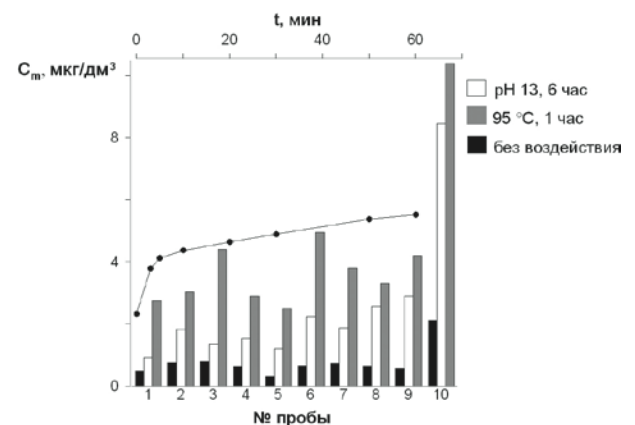


Рис. 2. Изменение концентрации фенола в пробах природной воды в результате щелочного и термического воздействия. На графике – зависимость концентрации фенола от времени выдерживания пробы воды (№ 10) при  $\text{pH} 13$ , мин.

Fig. 2. Increase of the phenol concentration in the samples of natural water as a result of the exposure to alkaline or heating. The graph shows phenol concentration as a function of infusing the natural water (№ 10) at  $\text{pH} 13$ , min.

концентрации фенола в воде от 2 до 5 раз (рис. 2). Следует отметить, что даже кратковременный (3-5 минут) контакт со щелочью вызывает значительное увеличение концентрации фенола в природной воде (рис. 2, график). Аналогичным образом действует и нагревание воды – деструкция гумусовых веществ сопровождается активным продуцированием фенола (рис. 2). В работе [8] исследован эффект влияния температуры на процесс гидролиза гуминовых кислот в модельных растворах и также показано, что содержание компонентов фенольной структуры за 5 ч при 100 °С возрастает более, чем на порядок.

На рис. 3 представлены основные стадии аналитического цикла определения фенольных соединений в воде, предшествующие их инструментальному анализу.

Классическим приемом удаления сопутствующих или мешающих примесей, в том числе и гумуса, при фотометрическом определении фенолов является их отгонка с водяным паром, что предполагает длительное кипячение (2-3 ч) анализируемой воды [6, 7]. Термическое воздействие на гумусовые кислоты происходит и при использовании различных методов микроэкстракционного концентрирования – твердофазной микроэкстракции из водной (DSPME) [19] и равновесной газовой фазы над поверхностью образца (HS-SPME) [10, 20, 21], а также одной каплей растворителя (SDME) [16]. Общей чертой указанных выше методов является низкая скорость межфазного массообмена, вследствие незначительной площади одной из фаз – это микрокапля объемом в несколько микролитров или кварцевая нить, покрытая сорбентом. Для ускорения массообмена между фазами необходимо повышать температуру (до 100 °С), а для достижения равновесных концентраций необходимо увеличивать и продолжительность экстракции (до 40 минут).



Рис. 3. Основные операции, применяемые в аналитическом цикле определения фенола в воде инструментальными методами.

Fig. 3. Basic analytical operations used for the phenol determination in water by instrumental methods.

Способность фенолов проявлять слабые кислотные свойства, часто используют для повышения эффективности их экстракционного концентрирования [23]. В классическом варианте реэкстракцию фенолов из полученного органического экстракта проводят раствором щелочи [11-13]. По нашим данным, органические растворители, применяемые для экстракции (углеводороды, эфиры и спирты), кроме самого фенола экстрагируют и гумусовые вещества. С увеличением сродства экстрагента к фенолам (гексан < толуол < бутилацетат) возрастает и доля экстрагируемых гумусовых веществ. Так, при фазовом соотношении  $r = 1$  гексаном извлекается до 10 %, толуолом – до 30 %, а бутилацетатом – до 75 % гумуса, содержащегося в образце природной воды. При последующей реэкстракции происходит контакт гумусовых веществ с концентрированным раствором щелочи.

Твердофазная экстракция фенола из гумифицированных поверхностных вод также сопровождается сорбцией гумусовых веществ. По нашим данным, при пропускании 25 мл природной воды через слой активированного угля (0.25 г) сорбируется до 60-70 % гумусовых веществ, содержащихся в пробе. Для десорбции фенола с таких сорбентов, обычно рекомендуют водные или водно-спиртовые растворы щелочи [12, 24], что будет сопровождаться гидролизом гумусовых веществ. По данным работы [25] экстракты, получаемые при концентрировании фенолов из природных вод на химически модифицированных силикагелях ( $C_{18}$ ) и полимерных сорбентах (PS-DVB) также имеют коричневое окрашивание, что указывает на активную сорбцию гумусовых веществ сорбентами и этих типов.

Реакционная способность фенола позволяет переводить его в различные производные и существенно улучшать аналитические свойства, но получение таких производных как при фотометрическом [5-9], так и при газохроматографическом определении [13-15, 17, 18, 20, 21], требует щелочных сред. Так, в работе [8] показано, что сами гуминовые кислоты не поглощают в области, в которой проводится фотометрическое детектирование продуктов реакции фенола с 4-аминоантипирином (470 нм). Мешающее влияние связано с появлением продуктов гидролиза гуминовых кислот имеющих фенольную природу, образование которых, в данном случае, может происходить на стадии получения окрашенных продуктов, поскольку она проводится в среде щелочного буферного раствора с  $pH \sim 10$ . В свою очередь, ацилирование [13, 15, 17, 18, 20, 21] и алкилирование [14] фенолов в водных средах требует введения  $Na_2CO_3$  или  $NaHCO_3$ , что ведет к сильному подщелачиванию водной пробы до значений  $pH$  10-12.

Итак, рассмотренные выше методики количественного определения фенола в водных средах используют в аналитическом цикле жидкостную или твердофазную экстракцию в сочетании с нагреванием

пробы и проведение реакций дериватизации в щелочных средах. Применение этих методик в отношении водных образцов, содержащих гумусовые вещества, будет неизбежно сопровождаться искажением результатов количественных определений. Чтобы исключить мешающее влияние высокомолекулярных природных соединений при определении фенола в воде, необходимо удалить их на начальном этапе анализа, сохраняя присутствующий в воде нативный фенол.

**Удаление гумусовых веществ.** Для удаления гумусовых веществ из природных вод нами разработан способ [26], предполагающий их коагуляцию на поверхности  $Al_2O_3$  при одновременном импрегнировании сорбента катионами меди (II).

Как известно, заряд поверхностного слоя гидратированного оксида алюминия зависит от кислотности окружающего его водного раствора [27]. В кислых средах поверхность заряжена положительно (адсорбция  $H_3O^+$ ), а гумусовые вещества заряжены отрицательно (диссоциация по периферийным кислотным группам), что вызывает их коагуляцию на поверхности частиц  $Al_2O_3$ . Следует отметить, что этот процесс начинает активно протекать уже с момента смешивания воды и оксида алюминия, когда в жидкой фазе присутствует большое количество мельчайших частиц  $Al_2O_3$ .

В сильноокислых средах диссоциация по группам  $-COOH$  и  $-OH$  подавлена, что снижает способность к коагуляции гумусовых веществ (рис. 4). В щелочной области значений pH, наоборот, степень диссоциации гумусовых веществ по кислотным группам максимальна, но поверхность гидратированного  $Al_2O_3$  перезаряжается (адсорбция  $OH^-$ ) и в сильнощелочных средах их коагуляция не происходит (рис. 4). Наиболее эффективно гумусовые

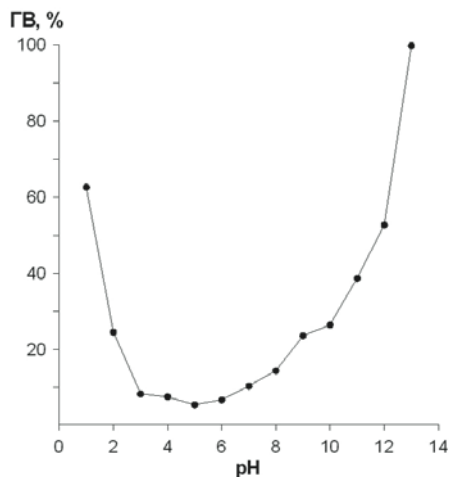


Рис. 4. Доля гумусовых веществ в элюате (ГВ, %) в зависимости от значения pH природной воды;  $m(Al_2O_3) = 2$  г,  $V(элюата) = 20$  см<sup>3</sup>, аланиновый буферный раствор (pH 3-11).

Fig. 4. Humic substances percentage in eluate (ГВ, %) as a function of the pH values of natural water;  $m(Al_2O_3) = 2$  g,  $V(элюата) = 20$  cm<sup>3</sup>, alanine buffer (pH 3-11).

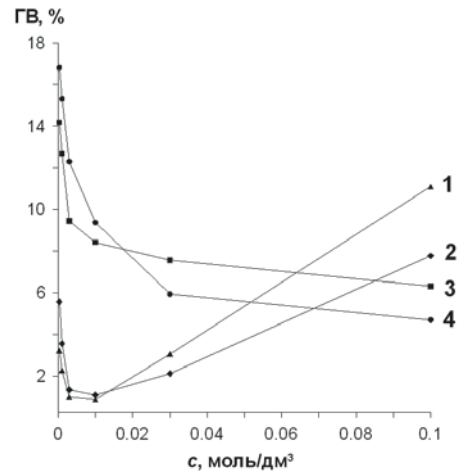


Рис. 5. Доля гумусовых веществ в элюате (ГВ, %) в зависимости от концентрации соли в природной воде:  $CuSO_4$  (1),  $NiSO_4$  (2),  $K_2SO_4$  (3),  $Na_2SO_4$  (4);  $m(Al_2O_3) = 2$  г,  $V(элюата) = 20$  см<sup>3</sup>.

Fig. 5. Humic substances percentage in eluate (ГВ, %) as a function of the salt concentration in natural water:  $CuSO_4$  (1),  $NiSO_4$  (2),  $K_2SO_4$  (3),  $Na_2SO_4$  (4);  $m(Al_2O_3) = 2$  g,  $V(элюата) = 20$  cm<sup>3</sup>.

вещества коагулируют на поверхности частиц  $Al_2O_3$  в слабокислых средах (pH = 4-6).

Введение электролитов в природные воды также повышает полноту коагуляции гумусовых веществ на поверхности оксида алюминия (рис. 5). В присутствии катионов  $Cu^{2+}$  или  $Ni^{2+}$  удается практически полностью удалить гумусовые вещества из воды – их остаточное содержание в элюате при концентрации катионов 0.01 моль/дм<sup>3</sup> составляет менее 1 % от исходного количества. В отличие от катионов ( $Na^+$ ,  $K^+$ ), которые не проявляют свойств комплексообразователя, катионы  $Cu^{2+}$  взаимодействуют как с  $Al_2O_3$ , образуя узкую хроматографическую зону, так и с гумусовыми веществами, удерживая их в пределах этой зоны (рис. 6). Наличие такого взаимодействия подтверждается возрастанием содержания гумусовых веществ в элюате при увеличении концентрации  $Cu^{2+}$  (рис. 5) – хроматографическая зона

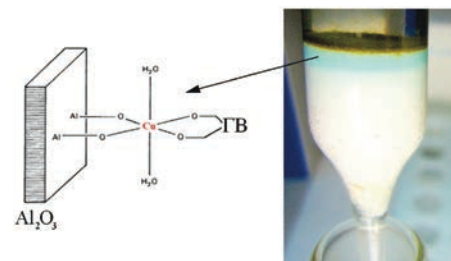


Рис. 6. Образование координационных связей катионами меди в слое гидратированного оксида алюминия;  $m(Al_2O_3) = 2$  г,  $V(элюата) = 20$  см<sup>3</sup>,  $c(Cu^{2+}) = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>, ГВ – гумусовые вещества.

Fig. 6. Coordination bonds formation by copper (II) cations in the layer of hydrated alumina;  $m(Al_2O_3) = 2$  g,  $V(элюата) = 20$  cm<sup>3</sup>,  $c(Cu^{2+}) = 0.01$  mol·l<sup>-1</sup>, ГВ – humic substances.

при этом сильно уширяется, гумусовые вещества в составе комплексных соединений с катионами меди преодолевают слой  $Al_2O_3$  и попадают в элюат. Аналогичная зависимость получена и для катионов  $Ni^{2+}$ , также склонных к комплексообразованию (рис. 5).

В присутствии катионов  $Na^+$  или  $K^+$  полное удаление гумуса из природных вод не достигается, поскольку неосажденные гумусовые вещества в слое оксида алюминия полностью не блокируются и попадают в элюат при пропускании через колонку даже небольших объемов воды (10-15 см<sup>3</sup>).

Нами установлено, что для получения 25 см<sup>3</sup> очищенного от гумусовых веществ элюата на колонке с  $Al_2O_3$  массой 2 г концентрация катионов  $Cu^{2+}$  должна составлять 0.005-0.01 моль/дм<sup>3</sup> (рис. 5). В этом случае зона катионов  $Cu^{2+}$  проходит слой сорбента только на 1/3, т.е. гумусовые вещества гарантированно блокируются в слое  $Al_2O_3$  и не попадают в элюат. В тоже время, сорбция нативного фенола на оксиде алюминия при указанных выше условиях не превышает 3 %, поскольку в водном растворе сульфата меди (рН = 5-6) фенол полностью находится в молекулярной (неионизированной) форме.

При определении содержания фенола в получаемом элюате нами реализован подход [28], предполагающий химическую модификацию фенола в соответствующее бромпроизводное (2,4,6-трибромфенол) и анализ методом капиллярной газовой хроматографии с галогенселективным электронзахватным детектором (ГХ/ДЭЗ). Дериватизация фенола значительно повышает селективность при выделении из водной пробы и чувствительность детектирования ДЭЗ, что позволяет достигать пределов его обнаружения на уровне 0.05 мкг/дм<sup>3</sup>.

В таблице приведены результаты определения фенола в воде, полученные методом «введено-найденно». Интервал определяемых концентрации фенола в воде составляет от 0.2 до 10 мкг/дм<sup>3</sup>, относительная погрешность определения не превышает 30 %, объем пробы 25 см<sup>3</sup>, продолжительность анализа 30 минут.

Таблица

Результаты определения фенола в образцах природной воды методом «введено-найденно» ( $n = 5, P = 0.95$ )

Table

Quantification of the phenol in natural water samples by the added-found method ( $n = 5, P = 0.95$ )

Образец воды; содержание фенола, мкг/дм <sup>3</sup>	Добавка фенола, мкг/дм <sup>3</sup>		$s_r$
	введено	найденно	
Ручей 1; 0.41 ± 0.07	0.4	0.38 ± 0.08	0.08
Ручей 2; 1.09 ± 0.21	2.0	1.83 ± 0.26	0.05
Река 1; 2.28 ± 0.24	3.0	2.9 ± 0.3	0.04
Река 2; 0.99 ± 0.13	1.0	1.12 ± 0.19	0.06
Озеро; 4.1 ± 0.4	4.5	4.7 ± 0.5	0.04

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные нами исследования показали, что ряд методик определения фенольных соединений в водных средах предполагают использование в аналитическом цикле экстракционного концентрирования в сочетании с нагреванием пробы и проведение реакций дериватизации в щелочных средах. Применение этих методик в отношении водных образцов, содержащих гумусовые вещества, будет вызывать деструкцию гумуса и неконтролируемое выделение продуктов деструкции, в том числе и фенола. Мешающее влияние гумусовых веществ необходимо устранять на начальном этапе выполнения анализа, сохраняя присутствующий в воде нативный фенол. Для удаления гумуса из природных вод нами разработан способ, предполагающий их коагуляцию на слое  $Al_2O_3$  при одновременном импрегнировании сорбента катионами меди (II). При установленных оптимальных условиях достигается полное удаление гумусовых веществ из анализируемой пробы воды, в тоже время адсорбция нативного фенола на оксиде алюминия не превышает 3 %.

Полученные результаты были использованы при подготовке к аттестации методики измерений массовой концентрации фенола в воде методом капиллярной газовой хроматографии [29].

## Благодарности

Исследование выполнено на оборудовании ЦКП «Хроматография» Института биологии Коми НЦ УрО РАН и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-05-60195 (№ ЦИТиС АААА-А18-118062090029-0).

## Acknowledgements

The study was carried out using the "Chromatography" collective usage center equipment of the Institute of Biology of Komi Scientific Centre of the RAS Ural Branch and with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-05-60195).

## ЛИТЕРАТУРА

- Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
- Елин Е.С. Фенольные соединения в биосфере. Новосибирск: Изв-во СО РАН, 2001. 392 с.
- ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Госкомсанэпиднадзор России, 2004.
- Перечень рыбохозяйственных нормативов. М.: Изд-во ВНИРО, 1999. 304 с.
- An improved method for determination of trace quantities of phenols in natural waters / B.K. Afghan [et al.] // Analytica Chimica Acta. 1974. V. 71, № 2. P. 355-366.
- Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

7. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Протектор, 2000. 848 с.
8. Проточно-инжекционное фотометрическое определение «фенольного индекса» в природных водах в присутствии гуминовых кислот / А.Л. Москвин [и др.] // Ж. аналит. химии. 2005. V. 60, № 1. P. 79-84.
9. Fiamegos Y., Stalikas C., Pilidis G. 4-Aminoantipyrine spectrophotometric method of phenol analysis // *Analytica Chimica Acta*. 2002. V. 467, № 1-2. P. 105-114.
10. Zhou F., Li X., Zeng Z. Determination of phenolic compounds in wastewater samples using a novel fiber by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography // *Analytica Chimica Acta*. 2005. V. 538, № 1-2. P. 63-70.
11. Zhang P.-P., Shi Z.-G., Feng Y.-Q. Determination of phenols in environmental water samples by two-step liquid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography // *Talanta*. 2011. V. 85, № 5. P. 2581-2586.
12. 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 / C. Hu [et al.] // *J. Chromatogr. A*. 2013. V. 1300. № 6. P. 165-172.
13. Buisson R.S.K., Kirk P.W.W., Lester J.N. Determination of chlorinated phenols in water, wastewater, and wastewater sludge by capillary GC/ECD // *Journal of Chromatographic Science*. 1984. V. 22, № 8. P. 339-342.
14. EPA Method 8041: Phenols by Gas Chromatography. Capillary Column Technique. Washington: US EPA, 1995.
15. Определение фенолов в воде методами газовой хроматографии в виде ацетильных производных / В.Е. Кириченко [и др.] // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, № 1. С. 70-74.
16. Saraji M., Bakhshi M. Determination of phenols in water samples by single-drop microextraction followed by in-syringe derivatization and gas chromatography-mass spectrometric detection // *J. Chromatogr. A*. 2005. V. 1098, № 1-2. P. 30-36.
17. 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 // *J. Chromatogr. A*. 2005. V. 1087, № 1-2. P. 283-288.
18. Olejniczak J., Staniewski 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 // *Analytica Chimica Acta*. 2007. V. 588, № 1. P. 64-72.
19. Solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for analysis of phenols and nitrophenols in rainwater, as their t-butyldimethylsilyl derivatives / F. Jaber [et al.] // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2007. V. 387, № 7. P. 2527-2535.
20. Bagheri H., Babanezhad E., Khalilian F. A novel sol-gel-based amino-functionalized fiber for headspace solid-phase microextraction of phenol and chlorophenols from environmental samples // *Analytica Chimica Acta*. 2008. V. 616, № 1. P. 49-55.
21. Optimization of a derivatization-solid-phase microextraction method for the analysis of thirty phenolic pollutants in water samples / M. Llompart [et al.] // *J. Chromatogr. A*. 2002. V. 963, № 1-2. P. 137-148.
22. Аюкаев Р.И., Петров Е.Г., Аюкаев Р.Р. Проблемы удаления гумусовых веществ из поверхностных и подземных вод в России // Вода и экология. 2000. № 1. С. 3-9.
23. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятское изд-во, 1973. 214 с.
24. Определение содержания фенола, его алкил-, хлор- и нитропроизводных в водной матрице с использованием угольных сорбентов / В.С. Соيفер [и др.] // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4, № 4. С. 370-375.
25. Rodriguez I., Llompart M., Cela R. Solid-phase extraction of phenols // *J. Chromatogr. A*. 2000. V. 885, № 1-2. P. 291-304.
26. Пат. РФ 2344417. Способ определения фенола в водных средах / Груздев И.В., Кондратенко Б.М., Шапчик Т.Н. Опубл. 20.01.09, Бюл. № 2. 4 с.
27. Goldberg S., Davis J.A., Hem J.D. The surface chemistry of aluminum oxides and hydroxides. NY: Lewis Publishers, 1996. 333 p.
28. Груздев И.В., Зенкевич И.Г., Кондратенко Б.М. Дериватизация при газохроматографическом определении следов фенолов и анилинов в водных средах (обзор) // Успехи химии. 2015. Т. 84, № 6. С. 653-664.
29. Методика измерений № 88-17641-001-2019 (ФР.1.31.2019.33465). Воды. Методика измерений массовой концентрации фенола методом капиллярной газовой хроматографии. Сыктывкар, 2019. 29 с.

## REFERENCES

- Kharlampovich G.D., Churkin Yu.V. *Fenoly [Phenols]*. Moscow: Chemistry, 1974. 376 p. (in Russian).
- Elin E.S. *Fenol'nye soedineniia v biosfere [Phenolic compounds in the biosphere]*. Novosibirsk, Siberian branch of the RAS Publ., 2001. 392 p. (in Russian).
- GN 2.1.5.1315-03. *Predel'no dopustimye kontsentratsii PDK khimicheskikh veshchestv v vode vodnykh ob'ektov khoziaistvenno-pit'evogo i kul'turno-bytovogo vodopol'zovaniya [The maximum permissible concentration (MPC) of chemicals in the drinking water and cultural-domestic waters]*. Moscow: Russian State Committee for Sanitary and Epidemiological Surveillance, 2004. (in Russian).
- Perechen' rybokhoziaistvennykh normativov [List of fishery standards]*. Moscow: Publisher All-Russian Research Institute of Fisheries and Oceanography (VNIRO), 1999. 304 p. (in Russian).
- Afghan B.K., Belliveau P.E., Larose R.H., Ryan J.F. An improved method for determination of trace quantities of phenols in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 1974, vol. 71, no. 2, pp. 355-366. doi: 10.1016/S0003-2670(01)85440-4.
- Lurie Yu.Yu. *Analiticheskaiia khimiia promyshlennykh stochnykh vod [Analytical chemistry of industrial wastewater]*. Moscow: Chemistry, 1984. 448 p. (in Russian).
- Fomin G.S. *Voda. Kontrol' khimicheskoi, bakterial'noi i radiatsionnoi bezopasnosti po mezhdunarodnym standartam [Water. Control of chemical, bacterial and radiation safety according to international standards]*. Moscow: Protector, 2000. 848 p. (in Russian).
- Moskvin A.L., Mozhukhin A.V., Mukhina E.A., Moskvin L.N. Flow-injection photometric determination of the phenol index of natural waters in the presence of humic acids. *Journal of Analytical Chemistry*, 2005, vol. 60, no. 1, pp. 70-74. doi: 10.1007/s10809-005-0059-0.
- Fiamegos Y., Stalikas C., Pilidis G. 4-Aminoantipyrine spectrophotometric method of phenol analysis. *Analytica Chimica Acta*, 2002, vol. 467, no. 1-2, pp. 105-114. doi: 10.1016/S0003-2670(02)00072-7.
- Zhou F., Li X., Zeng Z. Determination of phenolic compounds in wastewater samples using a novel fiber by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 2005, vol. 538, no. 1-2, pp. 63-70. doi: 10.1016/j.aca.2005.02.009.

11. Zhang P.-P., Shi Z.-G., Feng Y.-Q. Determination of phenols in environmental water samples by two-step liquid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography. *Talanta*. 2011. vol. 85, no. 5, pp. 2581-2586. doi: 10.1016/j.talanta.2011.08.021.
12. Hu C., Chen B., He M., Hu B. Amino modified multi-walled carbon nanotubes/polydimethylsiloxane coated stir bar sorptive extraction coupled to high performance liquid chromatography-ultraviolet detection for the determination of phenols in environmental samples. *J. Chromatogr. A*, 2013, vol. 1300, no. 6, pp. 165-172. doi: 10.1016/j.chroma.2013.05.004.
13. Buisson R.S.K., Kirk P.W.W., Lester J.N. Determination of chlorinated phenols in water, wastewater, and wastewater sludge by capillary GC/ECD. *Journal of Chromatographic Science*, 1984, vol. 22, no. 8, pp. 339-342. doi: 10.1093/chromsci/22.8.339.
14. EPA Method 8041: Phenols by Gas Chromatography. Capillary Column Technique. Washington: US EPA, 1995.
15. Kirichenko V.E., Pervova M.G., Pashkevich K.I., Nazarov A.S. [Determination of phenols in water by gas chromatography in the form of acetyl derivatives]. *Analitika i kontrol [Analytics and control]*, 2001, vol. 5, no. 1, pp. 70-74 (in Russian).
16. Saraji M., Bakhshi M. Determination of phenols in water samples by single-drop microextraction followed by in-syringe derivatization and gas chromatography-mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A*, 2005, vol. 1098, no. 1-2, pp. 30-36. doi: 10.1016/j.chroma.2005.08.063.
17. 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. *J. Chromatogr. A*, 2005, vol. 1087, no. 1-2, pp. 283-288. doi: 10.1016/j.chroma.2005.06.009.
18. Olejniczak J., Staniewski 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. *Analytica Chimica Acta*, 2007, vol. 588, no. 1, pp. 64-72. doi: 10.1016/j.aca.2007.01.065.
19. Jaber F., Schummer C., Chami J., Mirabel P., Millet M. Solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for analysis of phenols and nitrophenols in rainwater, as their t-butylidimethylsilyl derivatives. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, vol. 387, no. 7. pp. 2527-2535. doi: 10.1007/s00216-006-1115-9.
20. Bagheri H., Babanezhad E., Khalilian F. A novel sol-gel-based amino-functionalized fiber for headspace solid-phase microextraction of phenol and chlorophenols from environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, 2008, vol. 616, no. 1, pp. 49-55. doi: 10.1016/j.aca.2008.04.008.
21. Llompарт M., Lourido M., Landin P., Garcia-Jares C., Cela R. Optimization of a derivatization-solid-phase microextraction method for the analysis of thirty phenolic pollutants in water samples. *Journal of Chromatography A*, 2002, vol. 963, no. 1-2, pp. 137-148. doi: 10.1016/S0021-9673(02)00646-5
22. Ayukaev R.I., Petrov E.G., Ayukaev R.R. Problems of removing humic substances from surface and groundwater in Russia. *Voda i ekologiya [Water and ecology]*, 2000, no 1, pp. 3-9. (in Russian).
23. Korenman Y.I. *Ekstraktsiia fenolov [Phenols extraction]*. Gorky: Volga-Vyatka Publ., 1973. 214 p. (in Russian).
24. Soifer V.S., Kliuev N.A., Mal'tseva G.V., Meshcheriakov S.V. [Determination of phenol, its alkyl-, chlorine- and nitroderivatives in the aqueous matrix using coal sorbents] *Analitika i kontrol [Analytics and control]*, 2000, vol. 4, no. 4, pp. 370-375 (in Russian).
25. Rodriguez I., Llompарт M., Cela R. Solid-phase extraction of phenols. *J. Chromatogr. A*, 2000, vol. 885, no. 1-2, pp. 291-304. doi: 10.1016/S0021-9673(00)00116-3.
26. Gruzdev I.V., Kondratenok B.M., Shapchits T.N. *Sposob opredeleniia fenola v vodnykh sredakh [The way to determination of phenol in aqueous media]*. Patent RF, no. 2344417, 2009. (in Russian).
27. Goldberg S., Davis J.A., Hem J.D. *The surface chemistry of aluminum oxides and hydroxides*. New York: Lewis Publishers, 1996. 333 p.
28. Gruzdev I.V., Zenkevich I.G., Kondratenok B.M. Derivatization in gas chromatographic determination of phenol and aniline traces in aqueous media. *Russian Chemical Reviews*, 2015, vol. 84, no 6, pp. 653-664. doi: 10.1070/RCR4553.
29. Metodika izmerenii № 88-17641-001-2019 (FR.1.31.2019.33465). *Vody. Metodika izmerenii massovoi kontsentratsii fenola metodom kapilliarnoi gazovoi khromatografii [Techniques to measure mass concentration of phenol by capillary gas chromatography]*. Syktyvkar, 2019. 29 p. (in Russian).