

ФЕНОЛ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ВЭЖХ С АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

УДК 543.544
БАК1.4.2.

Яшин А.Я., к.х.н., ООО "Интерлаб", yashin@scietegra.com

Жидкостный портативный хроматограф "Маэстро Компакт" с амперометрическим детектором позволяет определять фенол и его производные в изократическом режиме. Для снижения определяемых концентраций фенолов применяется твердофазная экстракция с использованием картриджа Диапак ПГ. Степень извлечения по методу "введено-найдено" составляет около 85–100% в зависимости от соединения, а предел обнаружения – 0,05 мкг/л, что ниже ПДК фенола и его производных в 20–180 раз.

Фенол, хлорфенолы и хлоркатехины являются распространенными органическими соединениями, широко используемыми в различных химических производствах, включая красители, пластмассы, смолы и лекарства [1] (рис.1).

В пищевой промышленности эти соединения служат антиоксидантами и консервантами, в медицине некоторые фенолы применяют как дезинфицирующие средства [2]. Фенол и его производные являются высокотоксич-

ными агентами. Сброс промышленных стоков, содержащих высокую концентрацию этих соединений, без своевременного мониторинга и последующей очистки приводит к негативным последствиям для окружающей среды. Концентрация фенола, превышающая 50 мкг/л считается опасной для водных биосистем [3, 4].

Обычно для определения фенола и его производных в водных объектах используются традицион-

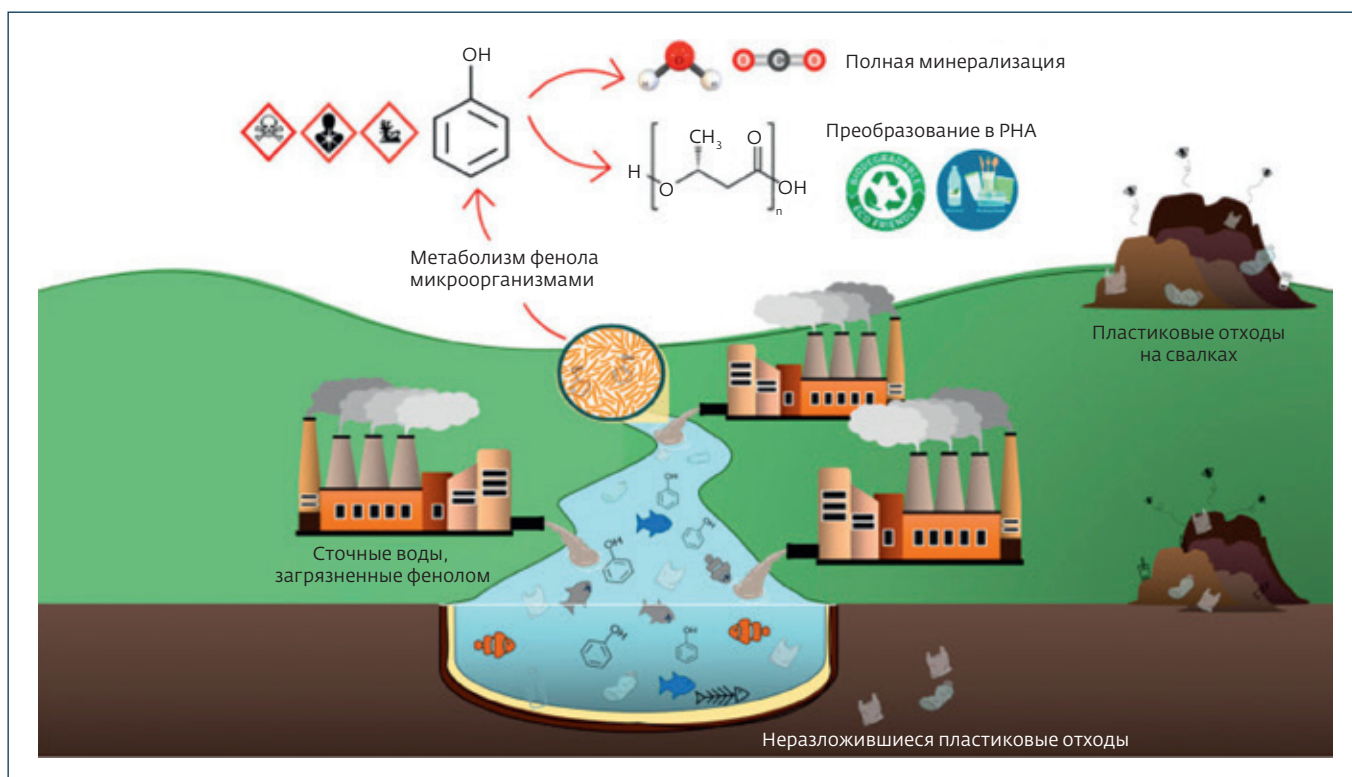


Рис.1. Загрязнение фенолом и пути его превращения



Рис.2. Жидкостный портативный хроматограф "Маэстро Компакт"

ные хроматографические методы, включая газовую хроматографию, высокоэффективную жидкостную хроматографию и газовую хроматографию-масс-спектрометрию. Однако из-за низких значений предельно допустимых концентраций (ПДК фенола и его производных в воде: фенол – 0,001 мг/л, 2-хлорхлорфенол – 0,001 мг/л, 2,4-дихлорфенол – 0,002 мг/л, 2,4,6-трихлорфенол – 0,004 мг/л и пентахлорфенол – 0,009 мг/л) и частого перекрывания сигналов полученные значения не всегда поддаются правильной интерпретации [5]. Трехмерная флуоресцентная спектроскопия, активно применяющаяся для идентификации и количественной оценки органических загрязнителей в воде, в случае фенолов малоэффективна – например, фенол и толуол обычно демонстрируют низкую интенсивность флуоресценции в рунтовых водах, их сигналы легко затеняются фоновой флуоресценцией от природного органического вещества [6]. Сигналы флуоресценции производных фенола также трудно отличить от бензола из-за их перекрывающихся спектральных свойств. Это усложняет точную оценку концентрации [7].

Наиболее предпочтительным методом определения фенола и его производных является ВЭЖХ с использованием амперометрического детектирования (АмД), широко используемого в ВЭЖХ для контроля содержания загрязнителей в природных, питьевых и сточных водах. Работа детектора основана на регистрации изменений электрического тока в ячейке, который возникает при окислении анализируемого вещества на поверхности рабочего электрода при определенном потенциале. При этом методе время нахождения молекул веще-

ства на поверхности электрода составляет несколько миллисекунд, степень превращения аналита находится в пределах от 1 до 10%, однако благодаря малым величинам шумов АмД отличается высокой чувствительностью [8, 9].

ТЕХНИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для разработки методики измерения массовых концентраций фенола, о-крезола, 2-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола, 2,6-дихлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола и пентахлорфенола в воде был использован жидкостный портативный хроматограф "Маэстро Компакт" с амперометрическим детектором (рис.2). Хроматографы "Маэстро Компакт" выполнены в едином корпусе, в его состав входят насос, детектор, кран-дозатор, термостат. Хроматографы могут комплектоваться фотометрическим, флуориметрическим либо амперометрическим детектором [10, 11]. Из трех вариантов именно АмД обладает самым низким пределом детектирования ($1,0 \cdot 10^{-8}$ г/см³) и уровнем шума не более $5,0 \cdot 10^{-10}$ А. Он позволяет определять аналиты либо без концентрирования, либо с незначительным концентрированием [12–14].

Для снижения определяемых концентраций фенола и его производных на первом шаге была применена твердофазная экстракция (ТФЭ) по специально разработанной схеме на картридже "Диапак ПГ" с гидрофильно/липофильным сорбентом с размером частиц 50-100 мкм на основе сополимера дивинилбензола/гидрофильного мономера (рис.3) [8].

Табл.1. Процент извлечения фенолов с использованием ТФЭ картриджа Диапак ПГ

Соединение	Процент извлечения, % (n=4)
Фенол	97 ± 3
о-крезол	93 ± 4
2-хлорфенол	100 ± 2
2,6-дихлорфенол	94 ± 3
2,4-дихлорфенол	94 ± 2
2,4,5-трихлорфенол	86 ± 2
2,4,6-трихлорфенол	85 ± 4
Пентахлорфенол	88 ± 3

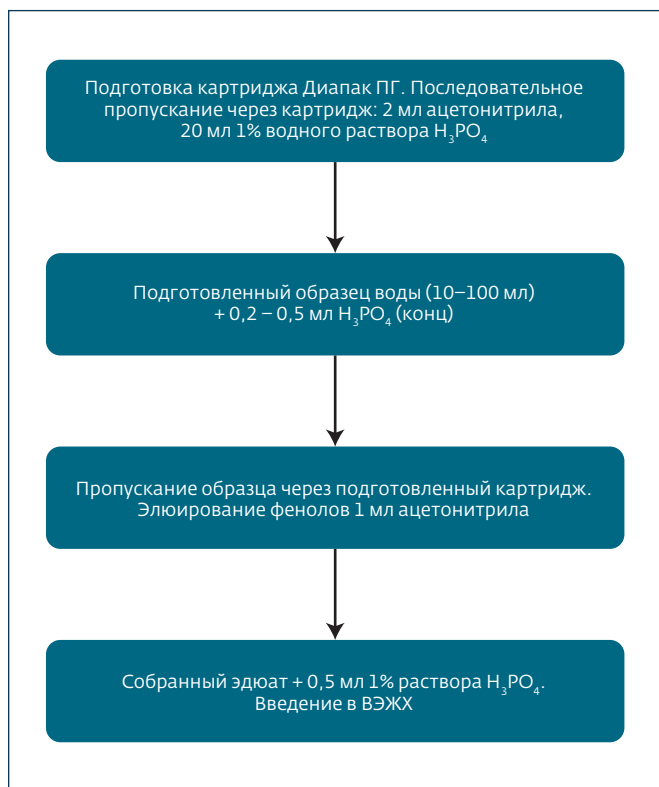


Рис.3. Схема пробоподготовки водных образцов на ТФЭ картридже для определения фенолов

Предложенная схема позволяет достичь 85–100% степень извлечения фенолов (табл.1) при введении 2.5 мкг/л каждого фенола. После ТФЭ образец вводили с помощью микрошприца в хроматограф, где происходило разделение фенолов на колонке C18 UHPLC 4,6x150 мм, 5 мкм. Выбранный объем дозирования (петля ручного

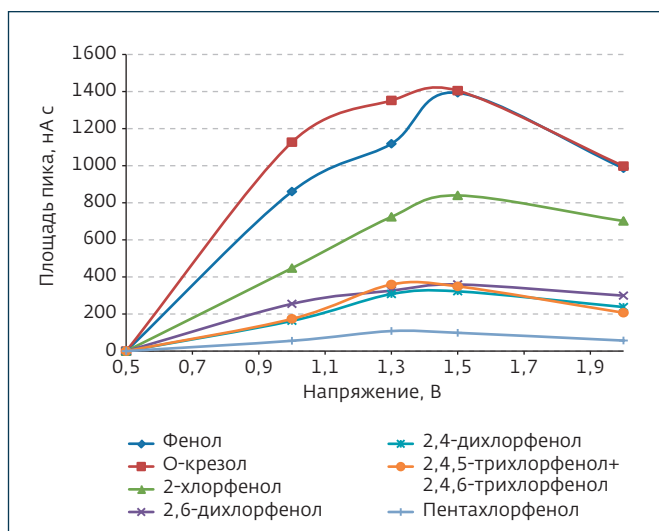


Рис.4. Вольтамперограмма фенола и его производных

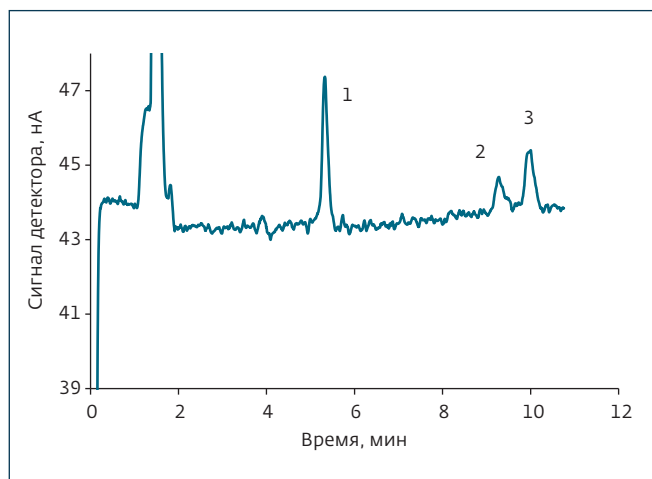


Рис.5. Пример разделения смеси: 1 – фенол; 2 – о-крезол; 3 – 2-хлорфенол с концентрациями по 5 мкг/л

крана-дозатора) составил 100 мкл, а скорость подачи элюента – 1 мл/мин.

Для разделения фенола и его монозамещенных производных - о-крезола и 2-хлорфенола наилучшие результаты показала подвижная фаза ацетонитрил – фосфорная кислота с объемной долей 1% в воде (35:65 об.ч.). В случае разделения ди- и тризамещенных производных (2,4-дихлорфенола, 2,6-дихлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола и пентахлорфенола) оптимальным элюентом стала смесь ацетонитрил – фосфорная кислота с объемной долей 1% в воде (60:40 об.ч.).

Для достижения наибольшей чувствительности детектирования фенолов предварительно была изме-

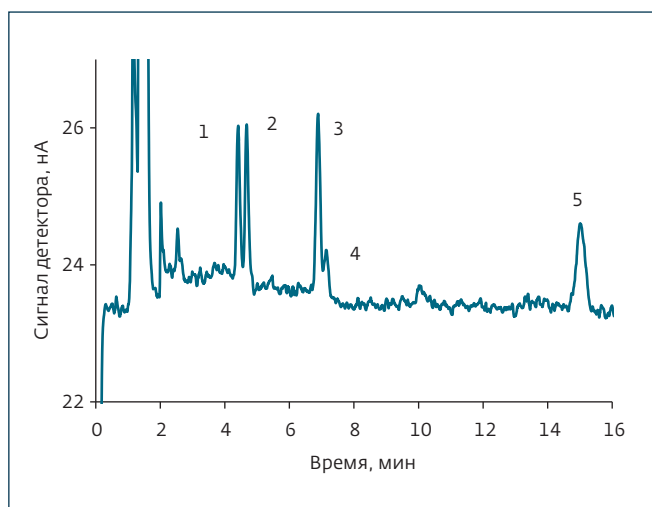


Рис.6. Пример разделения смеси: 1 - 2,6-дихлорфенол, 2 - 2,4-дихлорфенол, 3 - 2,4,5-трихлорфенол, 4 - 2,4,6-трихлорфенол, 5 - пентахлорфенол с концентрациями по 5 мкг/л



Рис.7. Река Яуза

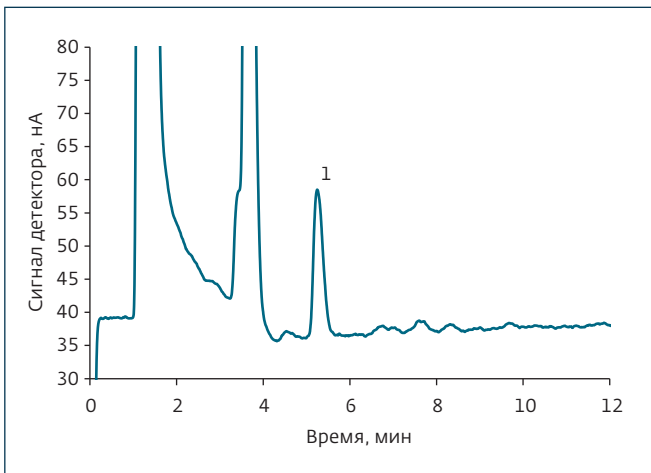


Рис.8. Определение фенола, о-крезола и 2-хлорфенола в образце природной воды. 1 – фенол

рена вольтамперограмма, которая показала, что наибольшая площадь пика большинства фенолов достигается при 1,5 В. Оптимальное значение соотношения сигнал/шум для исследуемых фенолов достигается при напряжении на рабочем электроде 1,3 В (рис.4).

В подобранных условиях анализа было успешно проведено разделение смеси фенолов (рис.5, 6). Предел обнаружения с предложенной пробоподготовкой (при 100 мл образца) составлял порядка 0,05 мкг/л, что ниже ПДК фенолов в 20-180 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батян А.Н., Трусевич М.О. Особенности взаимодействия гемоглобина крови человека с фенолом // Токсикология. 2009. Т. 13. С. 265–268.

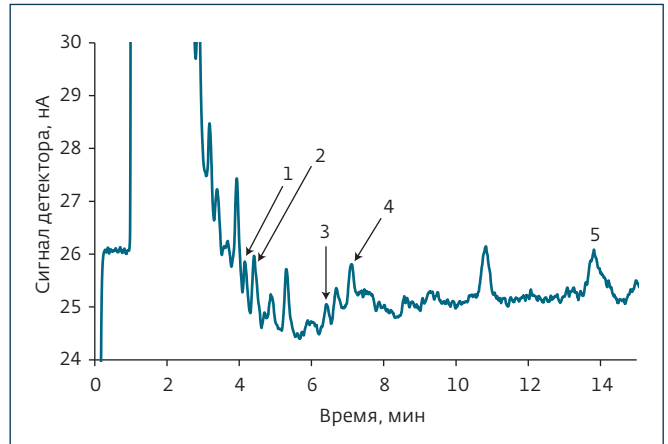


Рис.9. Определение хлорфенолов в образце природной воды. 1 – 2,6-дихлорфенол, 2 – 2,4-дихлорфенол, 3 – 2,4,5-трихлорфенол, 4 – 2,4,6-трихлорфенол, 5 – пентахлорфенол

Полученные результаты свидетельствуют о хорошей применимости ТФЭ и ВЭЖХ с амперометрическим детектором для определения низких уровней фенолов в воде без длительной пробоподготовки.

Разработанные рекомендации разделения и пробоподготовки были успешно использованы для извлечения и определения фенолов в образце природной воды реки Яузы - самого крупного в пределах г. Москвы притока реки Москвы (рис.7, 8, 9). В результате в образце воды были найдены: фенол с концентрацией 7,7 мкг/л, 2,6-дихлорфенол – 0,2 мкг/л, 2,4-дихлорфенол – 0,4 мкг/л, 2,4,5-трихлорфенол – 0,14 мкг/л, 2,4,6-трихлорфенол – 0,7 мкг/л, пентахлорфенол – 0,5 мкг/л.

Хлорфенолы были обнаружены фактически в следовых количествах, идентификация обнаруженных соединений проводилась по времени их удерживания, концентрация рассчитывалась по градуировочным графикам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная методика определения фенолов методом ВЭЖХ с использованием ТФЭ на портативном хроматографе "Маэстро Компакт" с амперометрическим детектором показала высокую эффективность как на модельной смеси фенолов, так и на природном объекте. Протокол разделения планируется поставлять вместе с серийным портативным жидкостным хроматографом "Маэстро Компакт".

2. Hussaina A., Dubeyb S.K., Kumar V. Kinetic study for aerobic treatment of phenolic wastewater // Water Resources and Industry. 2015. Vol. 11. P. 81–90.

- Kietkwanboot A., Chairapat S., Müller R., Suttinun O. Biodegradation of phenolic compounds present in palm oil mill effluent as single and mixed substrates by *Trametes hirsuta* AK04 // J. Environ. Sci. Heal.- Part A Toxic / Hazardous Subst. Environ. Eng. 2020. Vol. 55. P. 989–1002.
- Saputera W.H., Putrie A.S., Esmailpour A.A. et al. Technology advances in phenol removals: current progress and future perspectives. *Catalysts* 11. 2021.
- СанПин 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания.
- Zhu W., Yang R., Zhao N., Yin G., Liu J. Determination of phenolic compounds in water using a multivariate statistical analysis method combined with three-dimensional fluorescence spectroscopy // *RSC Adv.* 2024. Vol. 14. P. 2235–2242.
- Carstea E.M., Bridgeman J., Baker A., Reynolds M.D. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review // *Water Research.* 2016. Vol. 96. P. 205–219.
- Некрасова Л.П., Кулешова О.Ю. Определение антибиотиков тетрациклиновой группы в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на диодно-матричном детекторе с предварительным концентрированием методом твердофазной экстракции. // *Гигиена и санитария.* 2024. Т. 103. № 3. С. 266–272. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2024-103-3-266-272>.
- Яшин А.Я., Веденин А.Н., Яшин Я.И. Амперометрическое детектирование в ВЭЖХ Москва. Транслит. 2018. 160 с.
- МП УВК 1.30-2014. Методика измерений массовой концентрации хлорфенолов в питьевых и природных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с амперометрическим детектированием.
- МП УВК 1.88-2013. Методика измерений массовой концентрации фенола, крезолов и о-хлорфенола в питьевой воде, воде подземных и поверхностных источников водоснабжения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.
- Хатмуллина Р.М., Сафарова В.И., Магасумова А.Т. и др. Определение ряда фенолов в поверхностных и сточных водах методом ВЭЖХ с электрохимическим детектированием // *Башкирский химический журнал.* 2008. Т. 15. № 3. С. 48–52.
- Хатмуллина Р.М., Сафарова В.И., Кудашева Ф.Х. и др. Сорбционное концентрирование и определение фенолов в воде методом ВЭЖХ // *Башкирский химический журнал.* 2008. Т. 15. № 2. С. 171–175.
- Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Разработка методик определения фенолов в питьевой и природной водах методами капиллярного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Журнал СФУ. Химия.* 2010. № 3. С. 268–277.

РЕКЛАМА



КНИГИ ДЛЯ ПРОФЕССИОНАЛОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ПРОФЕССИЯ

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ!



Промышленная органическая химия

Ханс-Юрген Арпе

Перевод с англ. 5-го изд (2010 г., *Industrial Organic Chemistry, 5th Ed*)
под ред. Максимова А. Л., Дементьева К. И., Лядова А. С.
2025 г., 544 стр., ил., тв. пер., 165×235 мм

Цена — 4 500 руб.



В классическом справочнике рассмотрены все основные процессы и технологии получения продуктов, от крупнотоннажных до малотоннажных, в области нефтехимии и органического синтеза, включая описание процесса, базовые и лицензионные технологии, выходы продукта и применение, производственные показатели по странам и рыночные тенденции, перспективы развития новых и совершенствование внедренных технологий.

Справочник содержит обширные данные, многочисленные полезные ссылки, удобную и наглядную структуру изложения, в отдельных приложениях даны блок-схемы процессов, отражающие генетические связи между различными передельными в органическом синтезе. Более 35 лет книга служит надежным источником информации о технологических процессах для специалистов по нефтехимии и органическому синтезу и впервые издается на русском языке.

Издание предназначено специалистам, работающим в области нефтехимии, органического синтеза и смежных направлений, а также исследователям и студентам химико-технологических специальностей профильных вузов.

www.epcprof.ru — заказ on-line и все книги издательства

по электронной почте: info@epcprof.ru
по тел./факсу: +7 (812) 313-54-14
почтой по адресу: 190020, Санкт-Петербург, а/я 140

Продажа на OZON





ТОПЛИВА И СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. Технологии, эксплуатационные свойства и методы испытаний. Справочник

Джордж Е. Тоттен, Раджеш Дж. Шах, Дэвид Р. Форестер (ред.)

Перевод с англ. яз. (*Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing (MNL37-2nd)*)

под ред. Е. А. Новикова

2024 г., 1840 с., 2 тома, цв. ил., табл., тв. пер., 210×290 мм.

Цена — 24 500 руб.

В обновленном международном справочнике отражены результаты научно-технических достижений за последние 15 лет в области технологий, определения свойств, эксплуатационных характеристик, а также методов испытаний топлив и смазочных материалов на основе оригинальных публикаций, патентов и внедренных стандартов.

Рассмотрены все основные нефтяные жидкости и продукты: топлива, нефтяные парафины, нефтяной газ; базовые, моторные, турбинные и компрессорные масла; пластичные смазки, присадки, жидкости для теплопереноса и металлообработки. Уделено внимание «не-нефтяным» материалам — синтетическим смазкам, растительным маслам и ионным жидкостям, а также их использованию в качестве альтернативы нефтяным. Отдельные разделы посвящены методам определения свойств и эксплуатационных характеристик материалов с использованием современных аналитических методов: хроматографии, ИК-, масс- и ЯМР-спектроскопии; экологическим характеристикам топлив и смазок; основам теории смазывания. Обширный справочный иллюстративный материал имеет практическую направленность, качественно дополняет описание и закрепляет выводы авторов.

По широте охвата, глубине и подробному изложению рассматриваемых вопросов справочник не имеет аналогов в России и послужит надежным современным источником академических и практических знаний для специалистов, разработчиков, исследователей в области нефтепереработки, нефтехимии и в смежных областях.

Заказать справочник можно на нашем сайте: <https://www.epcprof.ru/>

или по электронной почте: info@epcprof.ru

Доставка осуществляется компанией СДЕК и рассчитывается отдельно.

Телефон издательства: +7 (812) 313-54-14

