

Прямые оптические методы исследования в аналитике фенола

© Н.Л. Алукер¹, А.Л. Лаврентьева², Я.М. Суздальцева³

¹ Кемеровский государственный университет (КемГУ),
650000 Кемерово, Россия

² ООО „Научно-проектный центр ВостНИИ“, Испытательная лаборатория,
650002 Кемерово, Россия

³ Институт экологии человека ФИЦ УУХ Сибирского отделения РАН,
650065 Кемерово, Россия

e-mail: naluker@gmail.com, anna.lavrenteva.73@mail.ru, y-komarova@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2019 г.

В окончательной редакции 11.04.2019 г.

Принята к публикации 05.11.2019 г.

Рассмотрена возможность определения фенола в воде прямыми оптическими методами без применения методов „мокрой химии“ и концентрирования. Оценены границы определения концентрации фенола в воде по спектрам поглощения и люминесценции. В качестве причины, ограничивающей применение прямого люминесцентного метода определения фенола, рассмотрено влияние комбинационного рассеивания растворителя, которое становится сопоставимым с люминесцентным сигналом уже при концентрациях фенола в воде на уровне 10 $\mu\text{g/l}$, несмотря на то, что чувствительности метода достаточно для определения в 50 раз меньших концентраций.

Ключевые слова: фенол, фенольный индекс, люминесценция, оптическое поглощение.

DOI: 10.21883/OS.2020.03.49072.137-19

Введение

Фенолы, производные ароматических углеводородов (бензола), в которых отдельные атомы водорода замещены гидроксильными группами, принято делить на две группы [1–10].

Летучие с паром фенолы — ряд соединений, перегоняющихся с водяным паром. Обычно к ним относят фенол, метилфенолы (крезолы), диметилфенолы (ксиленолы), этилфенолы, гваякол, моноклорфенолы и некоторые другие производные фенола с небольшими алкильными радикалами или другими заместителями.

Нелетучие фенолы (резорцин, пирокатехин, гидрохинон, пирогаллол и другие многоатомные фенолы).

В связи с многообразием фенольных соединений при анализе водных объектов в основном определяют не индивидуальные вещества, а суммарный или интегральный показатель — фенольный индекс (ФИ), отражающий суммарное содержание летучих фенолов [11–13]. Интегральные параметры состава находят широкое применение в химико-аналитической практике, так как их использование позволяет за сравнительно непродолжительное время получить данные о содержании групп веществ без продолжительного (а зачастую и невозможного) определения индивидуальных соединений с последующим суммированием их концентраций [14–24]. Фенольный индекс — массовая концентрация фенолов в воде (обобщенный показатель, включающий группу летучих алкилфенолов), вступающих в реакцию с 4-аминоантипирином и в определенных условиях образующих с ним окрашенные соединения. Производные

фенола, имеющие в *para*-положении такие заместители как алкильные, арильные или нитрогруппы, не вступают в реакцию с 4-аминоантипирином. Поэтому даже при высокой концентрации их в воде они не будут включаться в состав летучих фенолов, определяемых методом фенольного индекса. В эту группу входят только летучие фенолы (отделяемые отгонкой водяным паром), кроме *m*-крезола и других фенолов с замещенными группами в *para*-положении.

При изучении загрязнения природных вод смесями фенолов в качестве предельно допустимой концентрации (ПДК) фенола принимают значение ФИ, равное 1 $\mu\text{g/dm}^3$ [9–11]. Для выполнения измерений на уровне ПДК по ФИ в существующих нормативных документах по методам определения концентрации летучих фенолов предусматривают концентрирование на стадиях отгонки водяным паром и экстракцию окрашенной формы фенолов органическими растворителями. Основными недостатками такой пробоподготовки являются высокая токсичность применяемых органических растворителей и большая продолжительность концентрирования, что значительно затрудняет выполнение определения. Критическое значение ФИ питьевой воды по действующим в РФ санитарным нормам составляет 0.25 mg/dm^3 [10]. Это обосновывается тем, что при хлорировании питьевой воды ни фенола, ни летучих фенолов в воде уже в принципе быть не должно. В результате хлорирования воды, содержащей фенолы, образуются устойчивые соединения хлорфенолы, малейшие следы которых (0.1 $\mu\text{g/dm}^3$) придают воде характерный привкус.

Фенолы являются неустойчивыми веществами, они сравнительно легко окисляются химическим путем и подвергаются биохимической деградации. Вследствие этого даже в загрязненных водах в существенных концентрациях они могут наблюдаться лишь при дефиците кислорода, при низких температурах, а также при отсутствии либо фенолразрушающих бактерий, либо условий для их жизнедеятельности. Наименее устойчивым является сам фенол, большинство его производных более устойчивы.

Фенолы являются одним из наиболее распространенных загрязнителей, поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий нефтеперерабатывающей, сланцеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилинокрасочной промышленности и др. Фенолы в водах могут находиться в растворенном состоянии в виде фенолятов и свободных фенолов. При обработке хлором воды, содержащей примеси фенола, могут образовываться очень опасные органические токсиканты — диоксины. В загрязненных природных водах содержание фенолов может достигать сотен микрограммов на литр. Сброс фенольных вод в водоемы и водотоки резко ухудшает их общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных элементов и растворенных газов (кислорода, углекислого газа). Процесс самоочищения водоемов от фенола протекает относительно медленно, и его следы могут уноситься течением реки на большие расстояния. Наряду с токсичностью и возможностью связать кислород, что в целом отрицательно сказывается на качестве воды в водоеме, фенольные сточные воды наносят вред рыболовству и представляют опасность для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Присутствие даже очень малых количеств фенола в воде, предназначенной для хозяйственно-питьевых целей, значительно ухудшает ее качества.

Фенол является окончанием боковой группы тирозина, являющегося стандартной аминокислотой, и поэтому входит в состав практически каждой белковой молекулы.

Целью данной работы является изучение возможности определения фенола в воде прямыми оптическими методами без применения методов „мокрой химии“ и концентрирования. Проведены измерения спектров поглощения и люминесценции растворов фенола в воде и других растворителях различной концентрации.

Методы определения фенолов

Определение содержания фенолов в водах является сложной экспериментальной задачей [11–24]. Это связано с многообразием растворимых в воде фенольных соединений, их различной токсичностью и чрезвычайно низкими ПДК на отдельные соединения. Селективную оценку загрязнения воды различными фенолами позволяет проводить метод газожидкостной хроматографии

(ГЖХ). Однако метод не отличается высокой чувствительностью. Только метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) позволяет определять различные производные фенолов в следовых количествах.

Применение интегрального показателя со спектрофотометрическим определением позволяет с нужной чувствительностью и достаточно оперативно проводить анализ на фенолы. Если выполнять анализ традиционным (достаточно продолжительным) хроматографическим методом, то может быть упущено время, будет получена сложная хроматограмма с многочисленными пиками индивидуальных фенольных соединений, требующая дальнейшей интерпретации. Таким образом, основным достоинством интегральных показателей является наглядность и оперативность определения.

В Российской Федерации качество воды должно удовлетворять требованиям, установленным СанПиН 2.1.4.1074-01 „Питьевая вода“ ГН 2.1.5.1315-03 „Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования“. В Европейском Союзе (ЕС) нормы определяет директива „По качеству питьевой воды, предназначенной для потребления человеком“ 98/83/ЕС. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) устанавливает требования к качеству воды в „Руководстве по контролю качества питьевой воды 1992 г“. Также существуют нормы Агентства по охране окружающей среды США (U.S. EPA).

Содержание фенолов в питьевой воде в настоящее время оценивают в основном по ФИ с использованием спектрофотометрических методов исследования (где критический ФИ $250 \mu\text{g/l}$). В США (NIOSH POCKET GUIDE TO CHEMICAL HAZARDS) с 2007 г. для фенола принята концентрация $19 \mu\text{g/l}$. Предельно допустимая концентрация фенола в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет $1 \mu\text{g/dm}^3$. Эта же ПДК установлена для суммы летучих фенолов, выраженная в пересчете на фенол (фенольный индекс), для водных объектов хозяйственно-питьевого водопользования при условии применения хлора для обеззараживания воды в процессе ее очистки и при определении условий сброса сточных вод, подвергающихся обеззараживанию хлором. В других случаях допускается присутствие летучих фенолов в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования в концентрации 0.1mg/dm^3 .

Спектр оптического поглощения фенола

Фенол относится к соединениям, имеющим характерное поглощение в УФ области спектра, связанное с группой ОН на бензольном кольце. Поглощение фенола определяется электронным строением молекулы фенола. В ИК спектрах фенолов характеристические полосы поглощения валентных колебаний груп-

пы ОН лежат в области частот $3390\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$. В УФ спектрах полосы поглощения фенола следующие: 210 nm ($\varepsilon = 6200\text{ l/mol} \cdot \text{cm}$) и 270 nm ($\varepsilon = 1450\text{ l/mol} \cdot \text{cm}$) [12].

Гидроксильная группа ОН способствует повышению электронной плотности в бензольном кольце (особенно в *орто*- и *пара*-положениях). Это обусловлено тем, что одна из неподеленных пар электронов атома кислорода ОН-группы вступает в сопряжение с π -системой бензольного кольца. Смещение неподеленной пары электронов атома кислорода в сторону бензольного кольца приводит к увеличению полярности связи О–Н. Увеличение полярности связи О–Н под действием бензольного ядра, где положительный заряд фиксируется на атоме водорода, приводит к тому, что молекулы фенола в водных растворах диссоциируют по кислотному типу. Таким образом, фенол является слабой кислотой. В водных растворах фенол диссоциирует с образованием фенолят-ионов и ионов водорода. Связь между кислородом и водородом в оксигруппе — полярная ковалентная. Смещение общей пары электронов к атому кислорода приводит к возникновению на нем отрицательного заряда (частичного). Водород лишается электрона и приобретает частичный заряд „+“. Кроме того, кислород в ОН-группе является обладателем двух неподеленных электронных пар. Одна из них притягивается электронным облаком ароматического ядра. По этой причине связь становится более поляризованной. Единое электронное облако ароматического ядра в молекуле фенола взаимодействует с гидроксильной группой. Происходит сопряжение, в результате которого собственная пара электронов атома кислорода оксигруппы притягивается к системе бензольного цикла. Снижение отрицательного заряда компенсируется еще большей поляризацией связи в группе ОН. В отличие от радикалов предельных углеводородов, являющихся донорами электронов, бензольное кольцо, точнее его радикал C_6H_5 , называемый фенилом, обладает особенностью оттягивать к себе электроны, в данном случае от атомов кислорода гидроксильной группы ОН. Это приводит к появлению на атоме водорода гидроксильной группы положительного заряда, что делает его более подвижным по сравнению с атомом водорода в группе ОН спиртов, а само вещество фенол проявляет кислотные свойства. В свою очередь, гидроксильная группа оказывает влияние на радикал. Под влиянием функциональной группы ОН в бензольном кольце фенола электронная плотность распределяется неравномерно: частичный отрицательный заряд сосредоточен у атомов углерода, находящихся в 2, 4, 6-положениях. Это облегчает реакции замещения атомов водорода бензольного кольца именно в указанных положениях. В результате реакций замещения получают 2, 4, 6-производные фенола. Исследование оптических характеристик (люминесценция, поглощение) несет информацию о преобразованиях молекулы фенола.

Аппаратура и подготовка проб для исследования

Люминесценция

Для измерения спектров люминесценции и возбуждения люминесценции применялся спектрофлуориметр „ФЛЮОРАТ-02-ПАНОРАМА“. Источником света анализатора является ксеноновая лампа высокого давления, которая обеспечивает возбуждение в режиме коротких ($1\text{ }\mu\text{s}$) импульсов. Рабочий диапазон длин волн анализатора $210\text{--}860\text{ nm}$. Прибор содержит два монохроматора на возбуждение и регистрацию люминесценции. Часть света, отражаясь от светоделительной пластинки, попадает на приемник излучения дополнительного опорного канала, служащего для коррекции люминесцентного сигнала. Для повышения достоверности результатов наряду с коррекцией сигнала на сигнал опорного канала применяется метод усреднения информации по заданному числу вспышек импульсной лампы. Для проведения измерений с максимальным отношением сигнал/шум подбирается временной интервал (измерительный строб), в течение которого происходит накопление информации об интенсивности сигнала. Измерительный строб (от 1 до $1000\text{ }\mu\text{s}$) может быть выбран с определенным временем задержки (от 1 до $6000\text{ }\mu\text{s}$) относительно переднего фронта синхроимпульса, запускающего работу лампы.

Измерения проводились в стандартном режиме для регистрации люминесценции короче $1\text{ }\mu\text{s}$ (длительность строба $4.95\text{ }\mu\text{s}$, задержка строба $0.95\text{ }\mu\text{s}$). Для измерений применялась кварцевая кювета 1 cm . В связи с тем, что возбуждение осуществлялось в область существенного поглощения, проводилась поправка на поглощение. Все измерения выполнялись при комнатной температуре. Во флуориметрический канал попадает рассеянное излучение с длиной волны возбуждения. Рассеивание мешает регистрации слабых сигналов люминесценции. Кроме этого, в спектре воды всегда регистрируются полосы комбинационного рассеивания, что нужно учитывать при анализе спектров.

Поглощение

Для измерения спектров поглощения использовался спектрофотометр SHIMADZU UV-1700, являющийся современным дулучевым прибором. Оптическая плотность D измеряется в диапазоне $0\text{--}4$ с погрешностью 0.001 . Длина волны может меняться в диапазоне от 190 до 1100 nm . Оптическая ширина щели может принимать значения $0.1, 0.2, 0.5, 1, 2$ и 5 nm . Спектры оптического поглощения в работе проб были записаны с длиной оптического слоя поглощения (толщина кювет) $10, 1.998, 1.102\text{ mm}$ при спектральной ширине щели 1 nm и со скоростью сканирования 210 nm/min .

Принцип действия фотометра основан на сравнении интенсивности светового потока, прошедшего через рас-

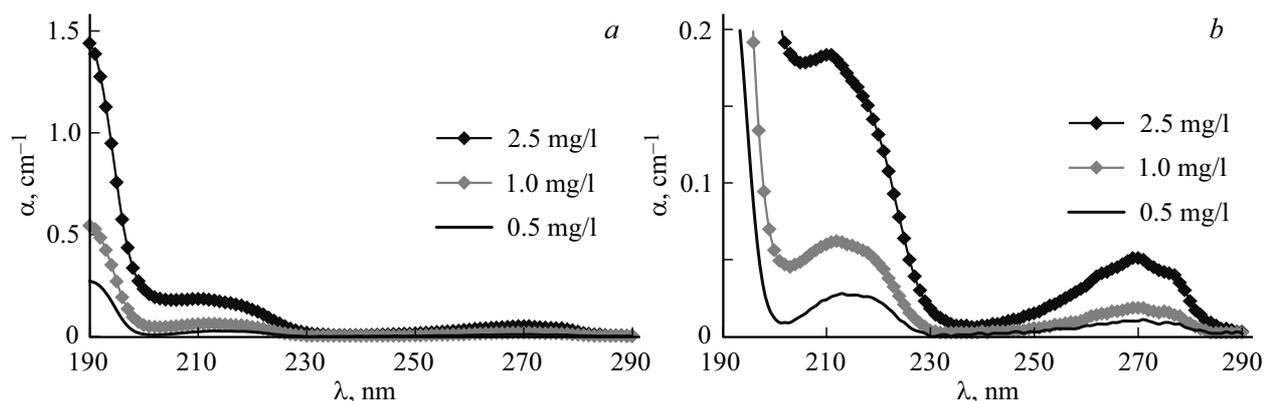


Рис. 1. Спектры поглощения водного раствора стандарта фенола при разных концентрациях фенола: (а) обзорный спектр, (b) — с увеличенным масштабом по оси ординат.

твор сравнения (контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение) и интенсивности потока, прошедшего через исследуемый раствор. Для исследований были приготовлены градуировочные растворы на основе стандартного образца фенола (СО) 7270-96. Раствора фенола представляет собой раствор фенола синтетического технического марки А (получаемый кумольным способом), соответствующего требованиям ГОСТ 23519-93, в спирте этиловом по ГОСТ 18300-87, ректифицированном техническом марки „Экстра“ или высшего сорта. Относительная молекулярная масса (по международным атомным массам 1987 г.) — 94.11. В качестве разводящих растворов использовались вода дистиллированная, этиловый спирт, 0.1%-раствор серной кислоты, гидрофосфат натрия (Na_2HPO_4). В качестве холостых (фоновых) проведены измерения чистой дистиллированной воды, спирта, 0.1%-раствора серной кислоты, 10%-раствора гидрофосфата натрия.

Настройка нулевой линии проводилась без растворов. При расчетах спектров поглощения изучаемого соединения из измеренного спектра вычитался спектр поглощения растворителя. Для определения основных характеристик полос поглощения (энергии, полуширин) измеренные спектры строились в следующих координатах: оптическая плотность при толщине поглощающего слоя 1 см, длина волны nm.

Результаты исследования

Поглощение фенола в воде

В связи с наличием в спектре поглощения фенола надежно измеряемых полос поглощения возможно определение фенола в воде прямым методом измерения спектра поглощения воды. На рис. 1 представлены спектры поглощения водного раствора стандарта фенола с концентрациями фенола в растворе 2.5, 1 и 0.5 mg/l. Наблюдаются три полосы поглощения с максимумами < 190 nm (~ 187 nm) (рис. 1, а) и 211

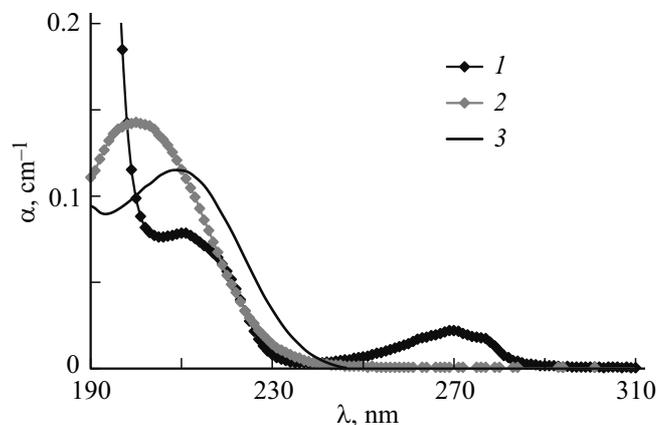


Рис. 2. Спектры поглощения хромофорных групп фенола, нитрата и нитрита натрия в воде при концентрациях ~ 1 mg/l: 1 — OH^- , 2 — NO_3^- , 3 — NO_2^- .

и 270 nm (рис. 1, б). Полоса в районе 210 nm может накладываться на поглощение в этой области других характерных присутствующих в воде хромофорных групп (например, NO_2^- , NO_3^-) (рис. 2) и может давать при определении концентрации фенола с ее использованием завышенный результат, полоса 270 nm имеет очень характерный вид с колебательной структурой. Коэффициенты молярной экстинкции ϵ полос 211 и 270 nm составляют 6200 и 1450 l/mol·cm, а для полосы 187 nm $\sim 50\,000$ l/mol·cm, по фенолу. Соответственно пределы обнаружения фенола по этим полосам поглощения следующие: 76 (211 nm), 324 (270 nm) и 9 $\mu\text{g/l}$ (187 nm). Чувствительность метода даже для наименее чувствительной полосы поглощения при измерении в кюветках 2–5 см толщиной позволяет проводить определение летучих фенолов в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования по ФИ 0.1 mg/dm³ и содержание фенолов в питьевой воде по интегральному показателю 250 $\mu\text{g/l}$. Учет формы, соотношения интенсивностей полос погло-

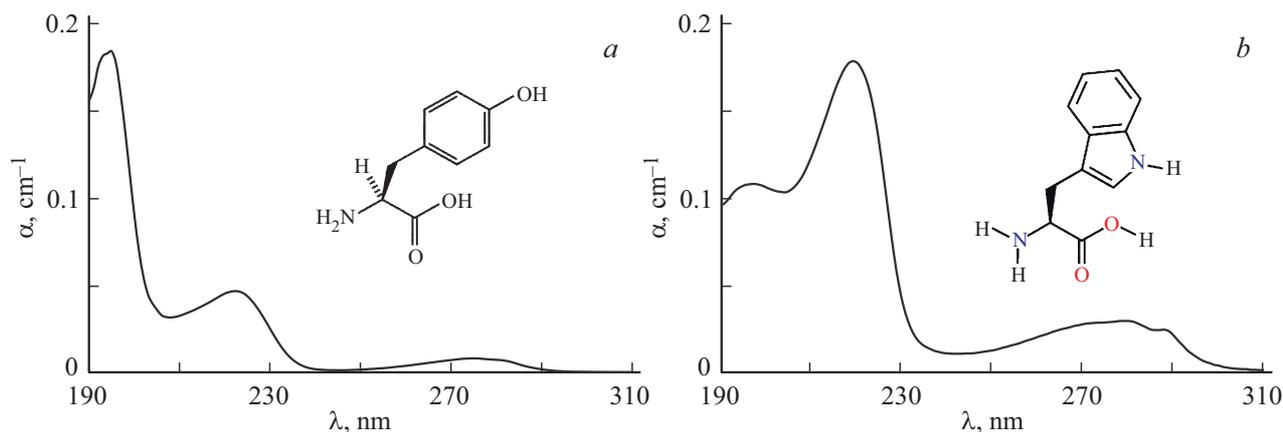


Рис. 3. Спектры поглощения водных растворов (1 mg/l) тирозина (a) и триптофана (b).

шения, их полуширин позволяет однозначно определять по поглощению наличие фенола в воде.

Поглощение, похожее на поглощение фенола в области 270 nm (по форме полосы, но с небольшим сдвигом в длинноволновую область), связанное с OH-группой, может наблюдаться в аминокислотах, особенно в поглощении тирозина и триптофана, которые входят в состав практически каждой белковой молекулы. Однако учет положения максимумов (сдвиг в длинноволновую область) и соотношений интенсивности полос поглощения, характерных для этих аминокислот, не приведет к завышению концентрации фенола по УФ спектру поглощения. Спектры поглощения водных растворов тирозина и триптофана приведены на рис. 3.

Учет соотношения интенсивностей и спектральных характеристик полос поглощения фенола позволяет по измерениям поглощения в диапазоне длин волн 190–310 nm обеспечить надежную первичную оценку качества воды по ФИ (0.25 mg/l).

Люминесценция водных растворов фенола

Большой чувствительностью определения содержания фенола в воде обладает люминесцентный метод. Основная полоса люминесценции фенола имеет максимум при 300 nm. На рис. 4 приведен спектр поглощения и возбуждения люминесценции 300 nm раствора фенола с концентрацией 1.25 mg/l. Положение полос поглощения и возбуждения люминесценции 300 nm совпадают, что свидетельствует о люминесценции при 300 nm именно OH-группы фенола. Чувствительность ее люминесцентной регистрации значительно выше, чем в спектре поглощения.

Соотношение интенсивностей полос ~ 215 и 270 nm в спектре возбуждения люминесценции и поглощения разные. Это возможно связано с тем, что в области 210–215 nm из-за сильного поглощения не выполняются основные требования к регистрации спектров люминесценции.

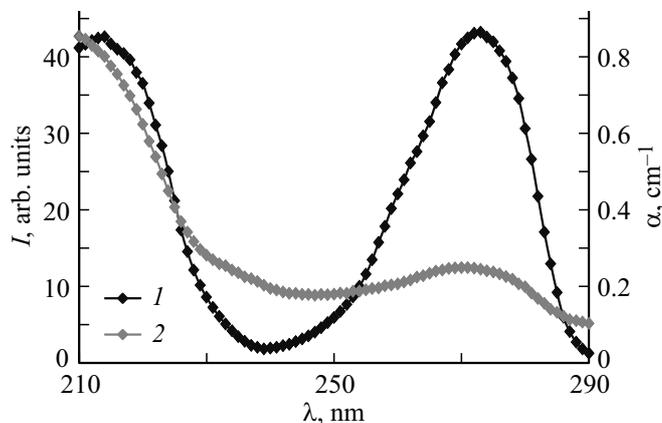


Рис. 4. Спектр возбуждения люминесценции 300 nm (1, левая ось) и поглощения (2, правая ось) раствора фенола с концентрацией 1.25 mg/l.

На рис. 5 приведены спектры поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции для раствора фенола с концентрацией ~ 0.25 mg/l. При уменьшении концентрации фенола соотношение интенсивностей коротковолновой и длинноволновой полос в возбуждении люминесценции 300 nm меняется в пользу коротковолновой полосы, т.е. ближе к соотношению, наблюдаемому в поглощении. При этом в спектре поглощения полоса 270 nm уже практически не выделяется на фоне общего спада поглощения, а люминесценция очень интенсивна.

В области концентраций 2 mg/l–20 μ g/l для обеих полос возбуждения 210 и 270 nm выполняется линейная зависимость интенсивности люминесценции 300 nm от концентрации фенола в растворе. При более низких концентрациях интенсивность свечения в полосе 300 nm при возбуждении 270 nm перестает зависеть от концентрации фенола в растворе, при возбуждении 210 nm линейность выполняется до концентрации 10 μ g/l. Это связано с тем, что наблюдаемый сигнал 300 nm при

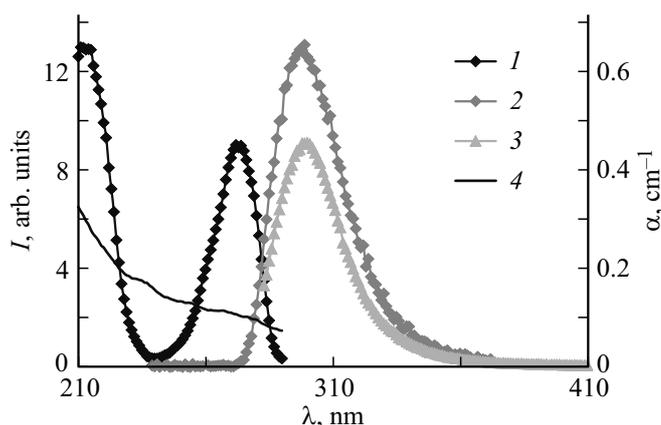


Рис. 5. Спектр возбуждения люминесценции 300 nm (1), люминесценции при возбуждении 210 (2) и 270 nm (3) и поглощения (4, правая ось), фенола с концентрацией в воде ~ 0.25 mg/l.

возбуждении 270 nm в безфенольных водах связан с комбинационным рассеянием (КР) воды и обусловлен наличием в чистых водах свободных ОН-групп. Оценка вклада КР чистых (безфенольных) вод в пересчете на люминесценцию фенола дает величину ~ 10 μ g/l. Провести определение содержания фенола в воде прямым люминесцентным методом при меньших концентрациях уже не представляется возможным, так как его люминесценция становится меньше, чем сигнал КР. Наблюдаемый сигнал КР несколько отличается по форме и полуширине полосы от люминесцентного сигнала фенолсодержащих проб.

Факторы, ограничивающие прямое определение фенола люминесцентным методом

В качестве таких факторов можно рассмотреть два.

В спектральном отклике при возбуждении любой пробы воды монохроматическим светом присутствует сигнал КР света молекулами воды, наиболее интенсивная полоса КР относится к валентным колебаниям ОН-групп молекул воды и расположена в диапазоне частот 3200–3600 cm^{-1} . Тонкая структура полосы КР (соотношение высокочастотной и низкочастотной компонент, ширина полосы и положение максимума) зависят от температуры воды и содержания в воде примесей, наличия водородных связей. При возбуждении 270 nm (37037 cm^{-1}) пик рассеяния приходится на длину волны 299 nm (33444 cm^{-1}). Таким образом, частота комбинационного рассеяния составляет ~ 3600 cm^{-1} , что наиболее близко подходит к частоте не ассоциированных (не связанных водородной связью) гидроксильных групп. Таким образом, свободные гидроксильные группы, обеспечивающие КР воды на длине волны 299 nm при возбуждении 270 nm и люминесценция фенола 300 nm при возбуждении в полосу поглощения фенола 270 nm

при низких содержаниях фенола в воде практически накладываются друг на друга, обеспечивая формирование общего сигнала при 300 nm.

При pH, характерных для природных вод (6–8), содержание свободных, не ассоциированных ионов в воде находится на уровне 10^{-6} – 10^{-7} mol/l, что соответствует концентрации $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ g/l или, т.е. 2–20 μ g/l для ОН-групп, или в пересчете на фенол ~ 10 –100 μ g/l.

Таким образом, прямые люминесцентные измерения водных растворов фенола при концентрациях < 20 μ g/l не осуществимы из-за вклада в люминесцентный сигнал КР самих растворителей. Это выполняется и для водных, и для спиртовых растворов. Пока воды являются фенольными с концентрациями ≥ 20 μ g/l, вклад люминесценции фенола превышает вклад КР воды. При меньших концентрациях преобладает вклад КР на свободных, не ассоциированных гидроксильных группах. При дальнейшем уменьшении концентрации фенола вклад его люминесценции становится меньше вклада КР, и провести оценку дальнейшего изменения содержания фенола в воде не представляется возможным. Лишь многократное концентрирование фенольных проб с концентрацией на уровне ПДК позволяет со значительной (порядка 50%) погрешностью оценить по люминесценции 300 nm содержание фенола в пробе. Однако до концентрации ~ 20 μ g/l прямой люминесцентный метод надежно работает при нормальных pH растворов.

Для наблюдаемого при возбуждении 270 nm КР воды (300 nm) характерна меньшая полуширина полосы, что позволяет в принципе отличить его от люминесцентного сигнала, который может быть выявлен при возбуждении в коротковолновую полосу поглощения фенола. В безфенольных водах КР на длине волны 300 nm при возбуждении ~ 210 –220 nm не должно проявляться, однако наличие свободных ОН-ионов в воде приводит к люминесценции 300 nm и при коротковолновом возбуждении.

Таким образом, прямые люминесцентные измерения растворов фенола ограничены из-за вклада КР растворителей в люминесцентный сигнал, который при концентрациях порядка 10 μ g/l фенола становится сопоставим с люминесценцией и наличием в воде свободных ионов. Это ограничивает применение методики прямого люминесцентного определения фенола с приемлемой погрешностью концентрацией фенола ≤ 20 μ g/l, несмотря на то, что чувствительности метода достаточно для определения гораздо более слабых сигналов.

Нормирование фенола на уровне 1 μ g/dm³ не позволяет без многократного концентрирования обнаруживать столь низкие его содержания спектрофотометрическими (ПНД Ф 14.1:2.105-97; РД 52.24.480-06) и флуориметрическим (ПНД Ф 14.1:2.4.182-02) методами. Однако прямые исследования воды оптическими методами без применения методов „мокрой химии“ позволяют с хорошей надежностью и погрешностью определять содержание фенола начиная с концентраций 20 μ g/l по

люминесценции и проводить оценку на уровне ФИ (250 $\mu\text{g/l}$) по поглощению.

При нормировании фенола в природной воде целесообразно на наш взгляд за основу принять единый ФИ порядка 20 $\mu\text{g/l}$, а не измеряемый с огромной погрешностью уровень ФИ для летучих фенолов в 0.001 mg/l и слишком опасное содержание фенола 0.25 mg/l .

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990. 400 с.
- [2] Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
- [3] ПНД Ф 14.1:2:4.182-02 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости „Флюорат-02“. М., 2006. 21 с.
- [4] Вершинин В.И., Антонова Т.В., Федорова М.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 10. С. 3.
- [5] Антонова Т.В., Вершинин В.И., Иванова В.А., Шилигин П.В. // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. С. 343.
- [6] РД 52.24.488-2006. Массовая концентрация летучих фенолов в водах. Методика выполнения измерений экстракционно-фотометрическим методом после отгонки с паром. Ростов-на-Дону, 2006.
- [7] РД 52.24.480-2006. Массовая концентрация летучих фенолов в водах. Методика выполнения измерений ускоренным экстракционно-фотометрическим методом без отгонки. Ростов-на-Дону, 2006.
- [8] Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975. 359 с.
- [9] Жолдакова З.И., Синецына О.О., Харчевникова Н.В. // Токсикологический вестник. 2012. № 4. С. 19.
- [10] Сойфер В.С., Клюев Н.А., Мальцева Г.В., Мещеряков С.В. // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. № 4. С. 370.
- [11] Юрченко В.В., Верповский Н.С., Зульфигаров О.С. // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 5. С. 457.
- [12] Zhend M.-H., Xu H.-D., Fu C.-G. // Chemical J. Chinese Universities. 1993. V. 14. N 2. P. 197.
- [13] Куплетская Н.Б., Тихонова Т.Н., Кашин А.Н. // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43. № 11. С. 2070.
- [14] Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2014. № 8. С. 93.
- [15] Бехтерев В.Н. // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63. № 10. С. 1045; Bekhterev V.N. // J. Analytical Chemistry. 2008. V. 63. N 10. P. 950.
- [16] Коренман Я.И., Ермолаева Т.Н., Подолина Е.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1997. № 7. С. 3.
- [17] Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
- [18] Аюкаев Р.И., Петров Е.Г., Аюкаев Р.Р. // Вода и экология: проблемы и решения. 2000. № 1. С. 2.
- [19] Лапин И.А., Красюков В.Н. // Водные ресурсы. 1986. № 1. С. 134.
- [20] Воробьева Т.В., Терлецкая А.В., Кущевская Н.Ф. // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. № 4. С. 370.
- [21] Коренман Я.И., Ермолаева Т.Н., Подолина Е.А., Харитонова Л.А. // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. № 3. С. 1691.
- [22] Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Зульфигаров О.С. // Проблемы аналитической химии. 1990. Т. 10. С. 191.
- [23] Косыченко Л.И., Изория Л.Е., Ступченко Л.В., Босова Т.С. // Гигиена и санитария. 1990. № 6. С. 71.
- [24] Груздев И.В., Кондратенко Б.М. // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. № 4. С. 594.