

## Методи концентрування та визначення фенольних сполук (Огляд)

В. М. Зайцев<sup>1</sup>, В. А. Халаф<sup>1</sup>, Г. М. Зайцева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
вул. Володимирська, 64, 01033 Київ, Україна, e-mail: khalaf@univ.kiev.ua

<sup>2</sup>Національний медичний університет імені О.О. Богомольця  
бул. Тараса Шевченка, 13, 01033 Київ, Україна

Надійшла: 20 грудня 2007 / Прийнята до друку: 18 січня 2008

*Розглянуто основні методи концентрування, розділення і детектування моно- та поліядерних фенольних сполук, а також їх хлор-, алкіл- та нітропохідних. Критично оцінено переваги та недоліки застосування існуючих твердофазних екстрагентів на основі карбону, полімерів і хімічно модифікованих кремнеземів при визначенні фенольних сполук у воді, ґрунті, біологічних рідинах та фармацевтичних препаратах.*

**V.N. Zaitsev, V.A. Khalaf, G.N. Zaitseva. Methods of pre-concentration and determination of phenolic compounds (Review)** – Modern approaches used for pre-concentration, separation and detection of mono- and polynuclear phenolic compounds and their chloro-, alkyl- and nitroderivatives were overviewed. Main attention was given to determination of phenolic compounds in water, soil, biological liquids and pharmaceuticals after their pre-concentration on carbon, organic polymers and on organo-mineral composite materials.

**Ключові слова:** фенольні сполуки · концентрування · визначення

**Keywords:** phenolic compounds · pre-concentration · determination

### Твердофазні екстрагенти для концентрування фенольних сполук

Моніторинг водних об'єктів на вміст фенольних сполук повинен забезпечувати їх надійне визначення на рівні гранично допустимої концентрації (ГДК). ГДК фенолу у водах господарського та побутового призначень низька і складає 0,001 мг/л, для 1-нафтолу та 2,4,6-тринітрофенолу – 0,1 та 0,5 мг/л відповідно [1, с. 432–438], тому визначенню фенолів передують стадія концентрування. Спосіб виділення і концентрування фенольних сполук залежить від умов і задач аналізу, властивостей індивідуальних компонентів чи їх суми, методу детектування концентрату. Для концентрування та визначення фенолів традиційно використовували рідинно-рідинну екстракцію у поєднанні з фотометричним методом [1, с. 370, 381; 2, с. 43]. Однак, цей метод поступився місцем твердофазній, міцелярній, мембранній та надкритичній флюїдній екстракції внаслідок технологічних і екологічних переваг, а саме: зручності відділення забруднювача від матриці, можливості селективного відділення з консервуванням проби, високих коефіцієнтів концентрування, візуального моніторингу. Прикладами сучасних матеріалів для концентру-

вання та вилучення фенольних сполук з розчинів є функціоналізовані полімерні адсорбенти [3, 4], зшиті полімери [5, 6], адсорбенти на основі карбону [7–10], імуносорбенти [11], кремнеземи, функціоналізовані циклодекстринами [12, 13], кремнеземи з закріпленіми неполярними октадецильними органічними групами (Separon SGXC18, Accubond C18) [14–16] тощо. Визначення фенольних сполук у концентратах проводять як у фазі адсорбенту [17, с.227], так і в елюаті [18, 19].

### Твердофазні екстрагенти на основі карбону

Твердофазні екстрагенти на основі карбону – класичні адсорбенти для вилучення фенолів. Як правило, твердофазні екстрагенти на основі карбону отримують з натуральних прекурсорів, таких як вугілля, деревина, шкаралупа кокосового горіха шляхом їх активації різними речовинами – кислотами, лугами. Активоване вугілля має високі значення питомої поверхні (до 500–1000 м<sup>2</sup>/г і більше). Сорбенти на основі карбону застосовують у методі твердофазної екстракції (ТФЕ) у вигляді графітової сажі Нурескарб [20], графітованої вуглецевої сажі [21], активованого вугілля, іммобілізованого в альгінатному гелі [22], з

різним вмістом кисню [23], а також після його отримання різними активуючими способами [24–27] тощо. Такі адсорбенти, зазвичай, характеризуються розвинутою полідисперсною структурою, однак, при певних умовах можуть бути отримані зразки з вузьким розподілом пор за радіусом необхідних розмірів. Більшість модифікацій активованого вугілля має всі три різновидності пор – макропори з радіусом від 1000 до 2000 Å, перехідними мезо- з радіусами від 15–16 до 1000–2000 Å і мікропорами з радіусом менше 10–15 Å. Активоване вугілля, як і сажа, належить до групи графітових тіл і представляє собою різновид мікрокристалічного вуглецю. Сажа відрізняється від вугілля головним чином відсутністю у більшості сортів розвинутої пористої структури, розмірами кристалів і високою дисперсністю. Пориста структура та хімічна природа поверхні матеріалів на основі карбону є одними з основних чинників, які впливають на процеси сорбції на поверхні адсорбентів. Активоване вугілля складається з елементарних мікрокристалів графіту, плоскі макромолекули якого мають гексагональну структуру і нагадують соти. Простори між кристалами формують мікропори. Конденсовані кільця в кристалах графіту дають гідрофобні властивості поверхні мікропор. Модель поверхні активованого вуглецю (графіту) зображена на рис. 1. Кожне кільце, утворене атомами карбону, має  $\pi$ -електронну орбіталь під і над площиною шести атомів карбону. При сорбції молекули фенолу на активованому вугіллі  $\pi$ -електрони ароматичного кільця молекули адсорбату безпосередньо взаємодіють з  $\pi$ -електронами активованого вугілля. Іншими словами, адсорбція – результат взаємодії (перекриття) двох  $\pi$ -електронних орбіталей. Ароматичні кільця адсорбату лежать прямо на вершині ароматичного кільця поверхні активованого вугілля. Ця взаємодія схематично наведена на рис. 1.

Розглянемо деякі приклади використання різних модифікацій активованого вугілля як адсорбентів фенольних сполук (табл. 1). Так, в роботі [28] оцінено сорбційну ємність ряду адсорбентів на основі карбону по відношенню до фенолу, *p*-нітрофенолу і *p*-хлорфенолу.

Зразки адсорбентів отримували шляхом хімічної обробки вугілля розчинами  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{NaOH}$  при 25 і 75°C з наступним прогріванням зразків при 60°C. В результаті були отримані зразки зі значенням питомої поверхні відповідно 184, 230, 54, 74, 81 і 78 м<sup>2</sup>/г. Спорідненість адсорбентів до фенольних сполук зростає в ряду: фенол > *p*-хлорфенол > *p*-нітрофенол (див. табл. 1). Причому сорбційна ємність по *p*-хлорфенолу і *p*-нітрофенолу на цих адсорбентах є дуже низькою. Такий характер сорбції відрізняється від інших описаних в літературі даних для активованого вугілля. Зазвичай, більша адсорбційна спорідненість характерна для хлор- та нітрофенолів (див. табл. 1, [29–31]). Так, наприклад, в роботі [29] спостерігається більша адсорбційна спорідненість для 2,4-дихлорфенолу, ніж для фенолу на гранульованому активованому адсорбенті. При аналізі даних табл. 1 чітко простежується залежність: чим більший середній діаметр пор адсорбентів, тим більша сорбційна ємність за фенолами.

Ю. Ю. Лур'є і З. В. Ніколаєвою запропоновано метод ТФЕ [1, с. 375], який базується на сорбції фенолів активованим вугіллям в динамічних умовах з наступною їх десорбцією розчином лугу. Активоване вугілля попередньо очищають від заліза хлороводневою кислотою, прожарюють протягом 1,5 год при температурі 600–700°C. Концентрування мікрокілестей фенолу здійснюється пропусканням через колонку, яку заповнено вугіллям, розчину об'ємом 1–2 л. В залежності від концентрації фенолу та типу досліджуваної води беруть від 10–20 г до 1,5 кг

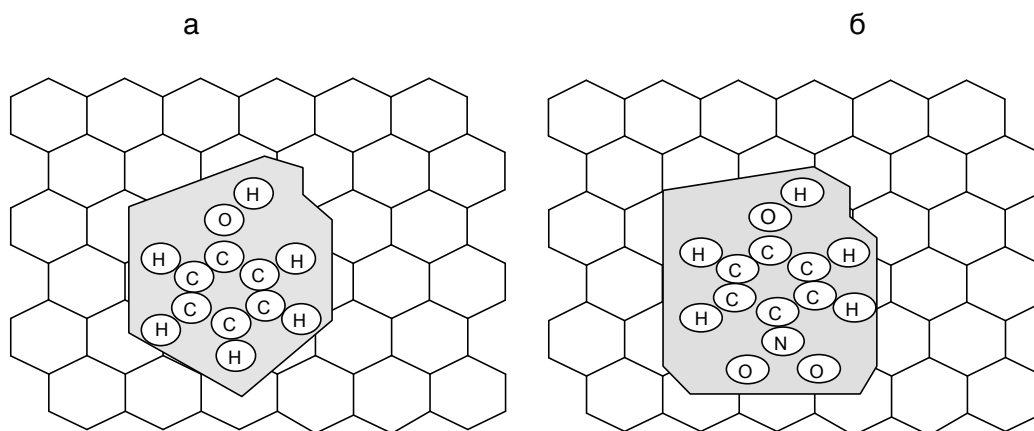


Рис. 1. Адсорбція фенолу (а) та 4-нітрофенолу (б) на активованому вугіллі

Таблиця 1. Загальні характеристики деяких зразків активованого вугілля

$S_{\text{пов.}},$ м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{пор.}},$ см <sup>3</sup> /г	$\bar{d}_{\text{пор.}},$ Е	Сорбційна ємність, ммоль/г	Література
1520	0,64	24	4,8 (фенол), 9,8 (2,4-дихлорфенол)	[29]
1430	0,51	20	3,8 (4-хлорфенол), 4,3 (нітробензен)	[30]
1340	0,47	18,8	3,1 (4-хлорфенол), 3,9 (нітробензен)	
1210	0,43	15,8	2,6 (4-хлорфенол), 3,8 (нітробензен)	
750	1,5	–	0,3 (фенол)	[32]
184	0,03	7,71	2,4 (фенол), 0,5 ( <i>p</i> -хлорфенол), 0,4 ( <i>p</i> -нітрофенол)	[28]

адсорбенту (при аналізі природних вод). Як бачимо, процедура ТФЕ фенолів з розчинів активованим вугіллям вимагає тривалої підготовки адсорбенту перед використанням, є трудомісткою та економічно не альтернативною.

Таким чином, активоване вугілля внаслідок сильно розвиненої пористої структури має значну поглинальну здатність при вилученні органічних речовин з водного середовища [7, 10, 29, 30]. Однак, сорбція органічних речовин активованим вугіллям ускладнена уповільненою дифузією молекул в мікропори, розмір яких є співрозмірний з розмірами дифундуючих молекул [33]. Внаслідок тривалого часу встановлення рівноваги при адсорбції фенолів з водних розчинів активованим вугіллям та відсутності селективності вони скоріше знайшли використання для очищення стічних вод, ніж як матеріали на стадії концентрування [33]. Крім того, ці матеріали дорого коштують, оскільки їх використання включає процедуру активації і регенерації [28].

### Твердофазні екстрагенти на основі полімерів

Полімерні адсорбенти завдяки широкому різноманіттю закріплених функціональних груп, площі поверхні, пористості стали видимою альтернативою активованому вугіллю [34]. Сорбційні характеристики полімерних адсорбентів визначаються будовою макромолекулярних ланцюгів, видом хімічного зв'язку між ланцюгами і елементарними структурними ланками, молекулярною масою, складом.

Для вилучення фенолів запропоновані полімери, які мають неполярну або слабкополярну поверхню, зокрема, Amberlite XAD-4 на основі полістирен-дивінілбензену [35], вінілнафталін/дивінілнафталін полімери із ступенем зшивання 60–100% [36], акрилонітрил/дивінілбензен і метакрилонітрил/дивінілбензен [37], полімери на основі полі-N-метиланіліну, поліаніліну і полідифеніламіну [38], полімери на основі

піролу [39], полістирену MN-200 [40, 41], Bond Elut PPL на основі стиролдивінілбензену [16], полістирен-дивінільні сорбенти з різним ступенем зшивання, такі як PLRP-S та ступенем зшивки більше 60% Lichrolut, Envichrom, Amberchrom [42, 43] тощо.

Amberlite XAD-4 – один з перших адсорбентів запропонованих для вилучення фенолів з фенолістких вод [35, 44]. Його аналогом є Amberlite XAD-2 [14, 15]. Гідрофобна поверхня Amberlite XAD-4 призводить до слабкого контакту з гідрофільними молекулами фенолів і, як наслідок, його адсорбційна ємність до більшості фенольних сполук є нижчою, ніж у активованого вугілля [45]. Активування поверхні Amberlite XAD-4 шляхом обробки розчинниками (метанолом, ацетоном чи ацетонітрилом) не значно підвищує сорбційну ємність, проте ускладнює процедуру ТФЕ.

Даваков і Тсурупа синтезували новий клас кополімерів, які характеризуються більшою адсорбційною спорідненістю до фенолів, ніж полімери класу Amberlite [46]. Прикладом таких матеріалів є полістирен з високим ступенем зшивання (ПСВСЗ) [47]. Розвинута поверхня (1500 м<sup>2</sup>/г) і унікальна бімодальна пориста структура ПСВСЗ різко збільшила ступінь вилучення фенолу на цьому сорбенті порівняно з полістирендивінілбензоліними полімерами Lichrolut, Envichrom, Amberchrom зі ступенем зшивання 60%. Сорбційна ємність ПСВСЗ до пірокатехіну, резорцину, гідрохінону складає відповідно 15,3, 11,2 та 11,3 мг/г, значення якої співрозмірні лише для графітової сажі Supercarb [41].

В останні роки для вилучення слідових кількостей фенолів широко застосовуються хімічно модифіковані полімери: полімерні матриці з іммобілізованими циклодекстринами (ЦД) – структури, в яких десятки ЦД нанизані на полімерні ланцюги [48–51]; сильно основний полістирен-дивінілбензеновий полімер з закріпленими групами четвертинної амонійної солі Purolite A-510 [52]; AM-1 на основі полістирену з фенолгідроксильними групами [53]; поліакрилонітрил

(ПАН-ПЕА), що містить аміногрупи різного ступеня заміщення [54]; NJ-8 з карбонільними та гідроксильними групами [5]; пінополіуретан (ППУ) марки 5-30 з амінотолуїдиновими та карбонільними групами [55, 56]; полістирен-дивінілбензеновий полімер модифікований карбоксильними групами (Speed Advanta) [57] тощо.

Полімери з ЦД характеризуються низькою питомою площею поверхні і відсутністю нанопористого каркасу [49]. Це призводить до незначної взаємодії молекул адсорбата з закріпленими молекулами ЦД, що розміщені в сітці полімерних ланцюгів.

В роботі [42] для концентрування фенолів запропоновано картриджі, заповнені полімерним матеріалом Hysphere-GP і Hysphere-SH. Ці адсорбенти є більш чутливими і селективними в ТФЕ похідних аніліну і фенолів з водних матриць порівняно з PRP-1 і PLRP-S наповнювачами картриджів [39]. В роботі [54] показана можливість ефективного відокремлення  $\beta$ -динітрофенолу від фенолу на ПАН-ПЕА. Однак, розглянуті полімерні адсорбенти не є селективними, чутливими до фенолів та експресними у використанні. Деякі з них забезпечують визначення фенолів на рівні 5–9 ГДК [41], інші знижують межу визначення за рахунок контакту з великим об'ємом проби (до 30 л) [40]. Низька межа виявлення зумовлена як слабкою взаємодією сорбент–сорбат так і відсутністю селективності. Вилучення фенолу вказаними сорбентами здійснюється або за рахунок неспецифічної сорбції матриці, або внаслідок утворення донорно-акцепторного адукту, або за рахунок кислотних властивостей фенолів, які можуть вступати в реакцію іонного обміну. Так, наприклад, як Amberlite XAD-4 (нефункціоналізований) так і NJ-8 (функціоналізований) з молекулами адсорбатів, фенолу та його хлор-, нітро-, алкілпохідними, утворюють донорно-акцепторний адукт [5]. Відповідно до теорії Льюїса, бензольне кільце Amberlite XAD-4 і карбонільної групи NJ-8 виступають як Льюїсівські основи, в той час коли фенольні сполуки – Льюїсівські кислоти. Це зумовлює максимальне поглинання фенолів такими адсорбентами в кислих розчинах, де домінує молекулярна форма фенолу. При використанні іонообмінника Purolite A-5 10, навпаки, виділення фенолу різко збільшується в лужних розчинах, де негативно заряджена форма фенолу замінюється на  $\text{Cl}^-$ -аніон полімеру. В останні роки в ТФЕ органічних токсикантів найбільш часто використовують кополімери на основі полістирен-дивінілбензену, модифіковані полярними групами: карбонільними, карбоксильними та гідроксильними (табл. 2). Тому вилучення органічних сполук відбувається не лише за рахунок  $\pi$ - $\pi$ -взаємодії, але і за рахунок

утворення міжмолекулярних водневих зв'язків. Використання функціоналізованого полімеру з іммобілізованими металами, – ще один із прикладів застосування останніх в ТФЕ органічних сполук (2-нітрофенолу, 4,6-динітро-2-метилфенолу [58]). В даній роботі синтезовано новий полімер з функціональними групами хінолін-8-олу трансформуванням полі (гліцидил метакрилаткоетилендиметакрилат) кополімеру за реакцію Маніха.

Досліджено вилучення бензен-1,2-діолів, бензен-1,2,3-триолів та 4-нітрофенолу на даному сорбенті в  $\text{Cu(II)}$  і  $\text{Fe(III)}$  формах. Показана підвищена спорідненість функціоналізованого полімеру до фенольних сполук внаслідок хелатного ефекту або утворенням іонного зв'язку.

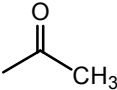
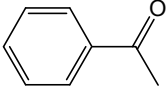
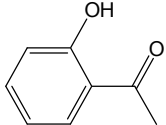
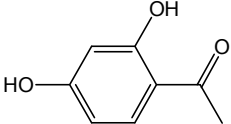
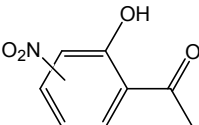
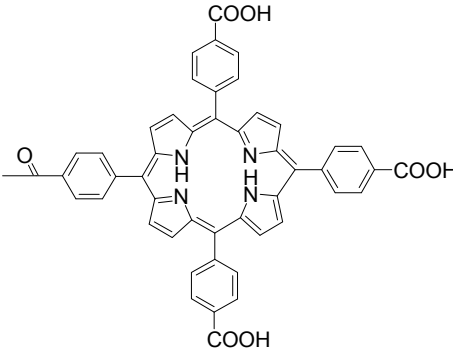
Отже, хімічно модифіковані полімери характеризуються більшою сорбційною ємністю, ніж їх немодифіковані аналоги. Однак, як немодифіковані, так і модифіковані органополімери використовуються для концентрування різних класів органічних сполук (фенолів, естерів, кетонів, альдегідів, карбонових кислот) [60]. Відсутність селективності, низька кінетика вилучення, а також необхідність використання активуючих органічних розчинників змусили продовжувати пошуки нових ефективніших твердофазних екстрагентів.

### **Твердофазні екстрагенти в мембранній та надкритичній флюїдній екстракції**

Мембранна екстракція стала вигідною альтернативою класичній рідинно-рідинній екстракції завдяки малому об'єму органічного розчинника та великому співвідношенню об'ємів водного зразка до екстрагента [66–68]. Велика площа поверхні мембрани дозволяє досягнути високих коефіцієнтів розділення при невисоких коефіцієнтах масопереносу. Як приклад, в роботі [69] описано застосування комерційної мембрани на основі полісульфону ( $S = 1,2 \text{ м}^2$ , зовнішній і внутрішній діаметр нитки відповідно 225 і 200 мкм, довжина нитки – 0,23 м, пористість – 0,65) на стадії концентрування барвника фенолу з 4-аміноантипірином у фазу аліфатичних спиртів. Встановлено, що ефективність процесу вилучення збільшується із зменшенням розчинності спиртів у воді, але зменшується із збільшенням їх в'язкості.

Надкритична флюїдна екстракція (НФЕ), один з нових передових підходів на етапі пробопідготовки водного об'єкту при визначенні органічних речовин, легко поєднується з хроматографічними методами розділення [70, 71]. Надкритичний флюїд – розчинник, який може бути або рідиною або газом, використовується в стані при критичній температурі та

Таблиця 2. Хімічно модифіковані полімери на основі полістирендивінілбензену (ПС-ДВБ)

Адсорбент	Функціональні групи	Література
Ацетил-ПС-ДВБ		[4, 59]
Гідроксиметил-ПС-ДВБ	$-\text{CH}_2\text{OH}$	[60]
Бензоїл-ПС-ДВБ		[3]
o-Карбоксибензоїл-ПС-ДВБ		[61]
2,4-Дикарбоксибензоїл-ПС-ДВБ		[62]
2-Карбокси-3/4-нітробензоїл-ПС-ДВБ		[59]
Сульфований-ПС-ДВБ	$-\text{SO}_3^-$	[63]
Триметиламоній-ПС-ДВБ	$-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	[64]
Тетракіс(p-карбоксифеніл)порфірин		[65]

критичному тиску, де співіснують як газ, так і рідина. Він має унікальні властивості, які відрізняються від властивостей газу чи рідини в звичайних умовах. Розрізняють пряму НФЕ (безпосереднє вилучення аналіту з матриці) та непряму, якій передують ТФЕ. Так як НФЕ потребує твердофазний уловлювач для уникнення втрат аналіту, то ефективність екстракції

визначається афінністю аналіту до ТЕ, яка визначається висхідною ділянкою ізотерми сорбції. У роботі [72] запропоновано комбіновані методи ТФЕ-НФЕ і НФЕ-ТФЕ для вилучення фенолу з води і ґрунтів. Як надкритичні флюїди в екстракції алкілфенолів (4-нонілфенолу, 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенолу і 2,6-біс(1,1-диметилетил)-4-етилфенолу) викорис-

товували чистий суперкритичний  $\text{CO}_2$ , а як колектор аналітів був використаний кремнезем з октадецильними групами. Переваги екстракційного флюїду  $\text{CO}_2$  проявляються у низькій критичній температурі та тиску, дешевизні, високій чистоті, низькій токсичності і реакційній здатності, недолік – у низькій полярності при екстракції полярних речовин, зокрема, фенолів. Це потребує покращення НФЕ введенням в систему хоч і в незначній кількості, токсичного метилового спирту [71, 72]. Без сумніву, НФЕ є одним із кращих методів вилучення фенольних сполук внаслідок низьких хімічних витрат і екобезпечності, але цей метод передбачає складне апаратне оформлення для створення критичної температури та критичного тиску флюїду. Тому НФЕ широко не використовується. Крім того, метод потребує стадії консервування проби, що може призвести до втрат аналіту внаслідок поступового хімічного та біохімічного окиснення.

### Твердофазні екстрагенти на основі кремнезему

Аналіз тенденцій пошуку нових форм та підходів до синтезу твердофазних екстрагентів для сорбційного концентрування фенолів вказує на пріоритетне використання кремнезему як матриці. Кремнеземи легко піддаються модифікуванню, прості та зручні у роботі. Крім того, вони мають ряд істотних переваг у порівнянні з найбільш поширеними полімерними матрицями. Це – висока швидкість масообміну з зовнішнім середовищем, механічна, термічна стійкість тощо.

Відома невелика низка модифікованих кремнеземів, які застосовуються для вилучення фенолів з водних розчинів. Розглянемо, наприклад, нещодавно отримані кремнеземи з іммобілізованими циклодекстринами (ЦД). Ці адсорбенти можна класифікувати за типами:

1. кремнеземи адсорбційно модифіковані ЦД [73];
2. стаціонарні фази, такі як силікагелі [73, 74] з привитими на поверхні ЦД (рис. 2 а);
3. ЦД функціоналізовані кремнеземи, в яких групи ЦД розміщені в каркасі нанопористого оксиду [75], (рис. 2 б).

Як відомо, ЦД – це циклічні олігосахариди, що складаються з D(+)-глюкопіранозних ланок і зв'язуються між собою  $\alpha$  (1→4) глюкозидними зв'язками. Завдяки розташуванню первинних і вторинних спиртових груп на зовнішній поверхні молекули, ЦД мають гідрофобну внутрішню порожнину, в той час, коли зовнішня порожнина гідрофільна. Полярні аналіти, такі як нітрофеноли, формують комплекси включення за рахунок утворення водневого зв'язку між

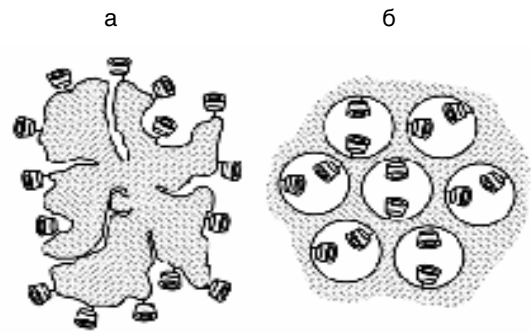


Рис. 2. Схематичне зображення матеріалів, функціоналізованих циклодекстринами: а) привиті ЦД на поверхні носія, б) ЦД розміщені в нанопористому каркасі.

$\text{NO}_2$ -групами нітрофенолів і  $\text{OH}$ -групами циклодекстрину [12] (рис. 3). Перший тип матеріалів характеризується низьким заповненням ЦД на поверхні кремнеземів внаслідок утворення на поверхні ізольованих гетерогенізованих структур молекулярного розміру, що перешкоджає доступу молекул адсорбату, а також відсутністю стабільності адсорбційно модифікованих кремнеземів, зумовленою десорбцією ЦД з фази сорбенту.

На противагу адсорбційно модифікованим кремнеземам молекулами ЦД, хімічно модифіковані кремнеземи мають більш рівномірно модифіковану поверхню (другий тип матеріалів, що містять ЦД). Вони часто покращують доступ до зв'язуючих центрів за рахунок делокалізації фрагментів на “зовнішній” поверхні носія. Стабільність структури покращується завдяки міцності хімічного зв'язку. Однак, низька концентрація ЦД-груп в таких матеріалах надає їм дуже лімітуючу адсорбційну спорідненість. Це продемонстровано в роботі [76], де запропоновано мікроекстракцію фенолу, 2,4-диметилфенолу, 4-нітрофенолу, 3-хлорфенолу, 4-метилфенолу з використанням кремнезему з закріпленим  $\beta$ -ЦД.

Третій тип модифікованих матеріалів характеризується високою концентрацією груп ЦД і відкритою

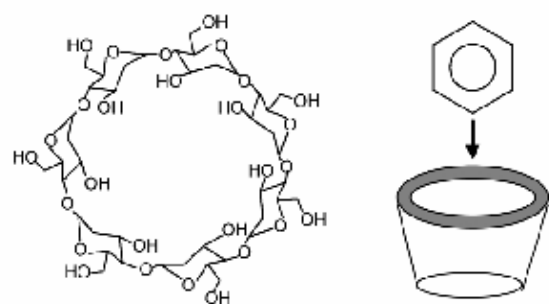


Рис. 3. Молекулярна структура  $\beta$ -ЦД і зображення порожнини включення макромолекули (праворуч), в яку можуть входити органічні молекули.

наноструктурою, яка не перешкоджає взаємодії органічних "гостей" з закріпленими групами ЦД. На основі цих матеріалів розроблені методики визначення широкого класу фенолів: фенолу, резорцину, пірокатехіну, 4-хлор-3-метилфенолу, 2,4-динітрофенолу, 2- та 4-нітрофенолу, 2,4-диметилфенолу, 2,4-дихлорфенолу [13]. Проте їх суттєва недосконалість – відсутність селективності. ЦД-місні матеріали проявляють підвищену спорідненість та високі коефіцієнти концентрування не в межах якогось певного класу фенолів, а до багатьох біологічно активних, лікарських, високомолекулярних та низькомолекулярних сполук. Крім того, неорганічні іони наявні у природних та стічних водах, змінюють мікрооточення ЦД і цим впливають на утворення комплексу включення між ЦД і фенолами [13].

Інша група твердофазних екстрагентів на основі неорганічних носіїв – хімічно модифіковані кремнеземи (ХМК) з аліфатичними і ароматичними групами. Так, в роботі [77] запропоновано ХМК, отримані методом збирання на поверхні, з ковалентно закріпленими групами аніліну, 3-фенілхлорпропіламіну та бензенаміну для вилучення фенолу і його похідних (*o*-, *m*-, *p*-крезолів, 2-етилфенолу, 3-етилфенолу, 4-етилфенолу) з водного середовища. До переваг таких ХМК слід віднести стабільність у водному та органічному середовищах. Однак, необхідність використання очисного картриджу та відсутність селективності знову ж таки обмежують їх використання. Найбільша проблема при ФЕ фенолу на кремнеземному носії, з якою зіткнулися Пак В.Н. та його колеги [78], – це окиснення фенолу в звичайних умовах при контакті його розчину з силікагелем. Через високу дисперсність кремнезему, фенол в адсорбованому стані піддається швидкому хімічному окисненню, що призводить до похибки результатів. Швидкість процесу окиснення аналіту визначається співвідношенням фенол/кремнезем і концентрацією розчиненого кисню в системі.

### Методи визначення фенольних сполук

Попереднє концентрування та розділення фенолів суміщають з інструментальними методами дослідження та визначення: спектроскопією дифузного відбиття [79, с. 13–16], спектрофотометрією [18, 80–87], високоефективною рідинною хроматографією [15, 72, 88–91], газовою хроматографією [92–98, 99, с. 103–120], хромато-мас-спектрометрією [8, 93, 95, 96, 100–106], електрохімічними методами [107], флуоресцентною спектроскопією [108–110] тощо, що дає можливість кількісно визначати фенольні сполуки безпосередньо у фазі сорбенту або після їх елю-

ювання. На основі цього синтезу різних прецедентних методів виникла нова група перспективних методів аналізу – гібридні та комбіновані методи, які дозволяють знизити границі виявлення, розширити межі застосування, дають можливість спростити пробопідготовку.

### Методи визначення фенолу

У табл. 3 наведено приклади найбільш вживаних методів визначення фенолів та їхні основні характеристики. Найбільше число робіт, що присвячено концентруванню фенолів і наступному визначенню їх в елюаті, пов'язано з використанням фотометричного та хроматографічного аналізу. Для використання цих методів необхідною є умова кількісної десорбції фенолів з поверхні сорбенту. Розглянемо більш детально кожен групу комбінованих методів.

Класичний фотометричний аналіз використовується для визначення різних органічних сполук при їх концентраціях  $10^{-6}$ - $10^{-2}$  моль/л [2, 111–113]. В основі фотометричних методів визначення фенолу та активованих похідних лежать реакції, які ґрунтуються на утворенні: індофенолів і найпростіших хінонімінових сполук (з 2,6-дигалогенхінонхлорідами [114], 4-диметиламіноаніліном, 1,4-фенілендіаміном, пірамідоном, 4-аміноантипірином [115]; нітрософенолів (реакція Лібермана); азобарвників (реакція азосполучення) [116, 117]; продуктів конденсації альдегідів; реакції з неорганічними реагентами з утворенням комплексних сполук фенолу з солями Fe(III, II), Sb(V)) [118], а також окиснення фенолів вісмутатом натрію [119], утворення молібденової сині з реактивом Фоліна [2, с. 250] тощо. Основними недоліками реакцій між органічними сполуками є: невисока стійкість солей діазонію; відсутність (іноді) можливості екстракційного концентрування азосполук на основі фенолу; протікання реакцій в двох протилежних напрямках (наприклад, в таких системах як фенол і  $\text{CHCl}_3$ , фенол (4-йодфенол) і  $\text{NO}_2^-$  утворюються продукти, які поглинають в різній ділянці спектру); обмеження тривалості взаємодії органічних реагентів з фенолами і оптимального часу розвитку забарвлення розчину; строге відтворення умов визначення: рН розчину, температури, способу приготування і концентрування реактивів тощо; в більшості випадків неспецифічність аналітичних реакцій на фенольні сполуки (солі арилдіазонію взаємодіють з фенолами, ароматичними амінами тощо).

Відомі спектрофотометричні методи визначення мікрокількостей фенолу у водних розчинах після рідинно-рідинної екстракції [116, 117]. Визначення

Таблиця 3. Методики визначення фенолу та його гідрокси-, хлор-, алкілпохідних

Твердосфазний / рідинний екстрагент	Феноли	Межа виявлення, мг/л	Умови концентрування				Метод і умови визначення, реагент	Література	
			Об'єкт аналізу	V, л	pH	м, г			Режим
Силікагель модифікований β-ЦД (S=213 м <sup>2</sup> /г; C <sub>L</sub> = 0,158 ммоль/г)	резорцин	0,04	озерна вода	0,25	4-7	0,04	динамічний, 5 мл/хв	PX, λ = 280 нм, градієнтний режим, швидкість потоку 1 мл/хв	[13]
	катехін	0,1							
	фенол	0,3							
	2,4-диметилфенол	0,4							
ПСВС3 MIN-200 (S=1500 м <sup>2</sup> /г)	2,4-дихлорфенол	0,7							
	пірокатехін	0,5·10 <sup>-3</sup>	водні розчини	0,05	-	-	динамічний, 1,5 мл/хв	ОФ ВЕРХ λ = 280 нм, 0,7 мл/хв	[41]
	резорцин	0,8·10 <sup>-3</sup>							
	гідрохінон	0,9·10 <sup>-3</sup>							
ПСВС3 MIN-200	фенол	3·10 <sup>-6</sup>	річкова вода	0,03	-	-	динамічний	ОФ ВЕРХ, амперометричний детектор	[40]
	2-хлорфенол	15·10 <sup>-6</sup>							
	2,4-дихлорфенол	15·10 <sup>-6</sup>							
Перегонка з водяною парою і ТФЕ на Amberlite XAD-4 (S=880 м <sup>2</sup> /г)	фенол	(0,1-0,4)·10 <sup>-6</sup>	водні розчини	0,1	-	0,1	статичний, 24 год	ВЕРХ, електрохімічний детектор, колонка RSDE-613 (150Ч6 мм), 0,7 мл/хв	[5]
	2-хлорфенол								
	2,4-дихлорфенол								
	2,4,6-трихлорфенол								
ППУ	2,4-диметилфенол								
	фенол	0,003	річкова вода	0,025	10	0,05	статичний, 1 год	ЕСДВ, тетрафторборат 4-нітрофеніл-діазонію	[121]
	2-крезол								
	3-крезол								
Ізобутанол	4-крезол								
	фенол	0,9·10 <sup>-3</sup>	водні розчини	1	10	-	статичний, 4 хв	ФМ, 3-діазофеніл- арсонова кислота, λ = 430 нм, l = 3 см, ε = 2,82·10 <sup>4</sup>	[116]



фенолу у формі хінонімінного похідного за реакцією з 4-аміноантипірином – найбільш поширений метод в аналітичній практиці [115].

В роботі [120] розроблений чутливий спектрофотометричний метод для визначення фенолу з попередньою ТФЕ.

Метод базується на концентруванні азосполуки фенолу з 4-аміноантипірином на Sep-Pak C-18 картриджі, елюент – 60% ацетонітрильний розчин (поглинання ацетонітрильного елюату вимірюють при 503 нм) та на Porapak R-DX картриджі, елюент – 90% метанол (поглинання елюату вимірюють при 501 нм після додавання реагенту і появи забарвлення). Запропоновані методи з використанням Sep-Pak C-18 і Porapak R-DX картриджів показали можливість визначення фенолу в інтервалі  $(1-8) \cdot 10^{-3}$  мг/л. Вилучення  $1 \cdot 10^{-3}$  і  $4 \cdot 10^{-3}$  мг/л фенолу, добавленого до водопровідної води, склало 96 і 95 %, 99 і 88 % для Sep-Pak C-18 та Porapak RDX відповідно.

Поєднання спектрофотометрії з проточно-інжекційним аналізом дозволяє досягнути високої швидкості в інформативності контролю об'єкту. Автори роботи [85] удосконалили фотометричний метод визначення фенолу за реакцією з 4-аміноантипірином у присутності персульфату калію, оптимізували параметри визначення: об'єм інжекції, швидкість потоку і діаметр проточної кювети. Межі лінійності градувального графіку лежать в інтервалі від 5 до 80 мг/л. Межа виявлення фенолу складає 5 мг/л, а відносне стандартне відхилення 1,72%. Метод дозволяє виконувати 35 визначень за годину. Інший проточно-інжекційний метод [122] дозволяє визначати фенол в природній і очищених стічних водах в області концентрацій від 0,001 до 0,01 мг/л з відносним стандартним відхиленням менше ніж 25% і частотою 15 зразків за годину.

При визначенні залишкових кількостей фенольних сполук найчастіше застосовують ВЕРХ [16, 91, 123, 124]. Основні переваги ВЕРХ порівняно з класичними методами аналізу: швидкість, селективність аналізу, відсутність жорстких умов до очистки зразка перед аналізом, можливість аналізу летких сполук без попереднього одержання похідних.

Хроматографічні методи дозволяють визначати фенол без попереднього концентрування на рівні 0,1–1 мг/л, що перевищує ГДК. Проте вони вимагають довготривалої пробопідготовки [125, с.132]. Межа виявлення речовин визначається системою детектування.

Електрохімічні детектори відрізняються високою селективністю аналітичного сигналу і межа виявлення знаходиться в області пікограмових кількостей. Так, застосування ВЕРХ з амперометричним детек-

тором і попереднім концентруванням на PCBC3 MN-200 дозволяє визначати  $3 \cdot 10^{-6}$  мг/л фенолу [40]. Використання УФ-детектора дозволяє визначати фенол, 4-нітрофенол, 4-хлорфенол на рівні 1–5 нг [89]. Найчастіше комбінують спектрофотометричні і спектрофлуориметричні детектори на діодній матриці [126] з мас-спектро-метричним визначенням [115]. Такі комбінації різко підвищують інформативність результатів аналізу зразків невідомого складу.

Метод визначення фенолів, регламентований організацією Сполучених Штатів із захисту навколишнього середовища [101], базується на поєднанні ТФЕ з хромато-мас-спектрометрією. Межа визначення різних типів фенолів лежить в інтервалі 40–280 мкг/л. Проведена порівняльна характеристика шести ТЕ різної природи ( $C_{18}$ HD, Polymer Labs PLRP-s, Hamilton PRP-1, Hysphere GP, Hysphere SH і 18 Waters Oasis) при ТФЕ фенолів з наступним хромато-мас-спектрометричним визначенням [127].

Запропоновано повністю автоматизований метод, що базується на безперервній ультразвуковій допоміжній дериватизації, поєднаний з газовим хроматографічним розділенням і полуменево-іонізаційним детектуванням фенолу і крезолів у воді [92]. Межі виявлення складають 0,02 мкг/мл для фенолу, *o*- і *p*-крезолу і 0,05 мг/л для *m*-крезолу; кореляційні коефіцієнти 0.999 для крезолів і 0.998 для фенолу.

Речовини, які легко окиснюються або відновлюються, – чудові об'єкти для електрохімічного визначення. Кропітким підбором потенціалів можливе покращення селективності і зниження межі детектування. Автори роботи [98] співставили метод ВЕРХ визначення бісфенолу А у воді і сиворотці крові із застосуванням електрохімічного, флуоресцентного і УФ-детекторів. Межа виявлення бісфенолу А у випадку електрохімічного визначення складає  $0,01 \cdot 10^{-3}$  мг/л, що в 3000 і 200 разів більше, ніж при використанні відповідно УФ і флуоресцентного детекторів.

Визначення фенолу проводять також безпосередньо у фазі сорбенту за допомогою спектроскопічних методів аналізу. Сорбційно-спектроскопічні методи аналізу ґрунтуються на сорбційному концентруванні фенолу з водних розчинів адсорбентами з наступним вимірюванням аналітичного сигналу відповідним методом. Наприклад, при хемосорбції фенолу на пінополіуретані (ППУ) за рахунок реакцій діазотування і азосполучення, що протікають за участі кінцевих толуїдинових груп (рис. 4), відбувається зміна забарвлення поверхні [17]. ППУ виступає в ролі полімерного хромофорного реагента на ароматичні сполуки з активованим ароматичним кільцем. Аналітична форма ППУ є зручною для роз-

робки методики їх визначення у формі забарвлених полімерних азосполук за допомогою електронної спектроскопії дифузного відбиття (ЕСДВ) внаслідок відділення продукту реакції від інших часточок, що присутні в реакційній суміші.

Адсорбційно-твердофазно-фотометричний метод визначення фенолу у твердій фазі у формі іонного асоціату його азобарвника з цетилтриметилпіридиній бромідом описаний в роботі [121] (див. табл. 3). Принцип методу базується на вилученні отриманого з фенолу 4-нітрофенілазофеноляту пінополіуретаном в присутності цетилтриметилпіридинію броміду. Метод визначення – ЕСДВ. Показано, що сорбція барвника відбувається у формі іонного асоціату. Межа виявлення фенолу знижується при збільшенні об'єму аналізуючої проби від 0,003 до 0,002 і 0,001 мг/л для 25, 100 і 200 мл відповідно.

Для визначення дуже малих концентрацій органічних речовин застосовують каталітичні кінетичні методи, які характеризуються винятково високою чутливістю і специфічністю. Встановлено, що фенол

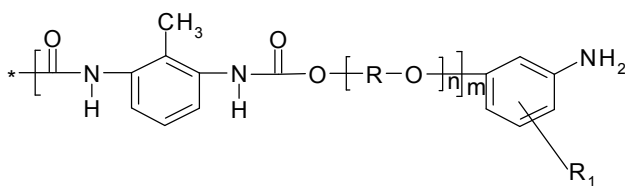


Рис. 4. Пінополіуретан – полімерний органічний реагент (R – 2-CH<sub>3</sub>, 6- CH<sub>3</sub>)

та його похідні (2- і 4-хлорфеноли, 2,4- і 2,6-дихлорфеноли, 2,4,6-три-хлорфенол) при надлишку молекулярного бромиду спочатку бромуються, а потім окиснюються до карбонових кислот [128]. Утворення більш легких продуктів окиснення дає змогу застосовувати газохроматографічний метод контролю. Інтервал визначуваних концентрацій – (0,05–50)·10<sup>-3</sup> мг/л, відносно стандартне відхилення – 0,05–0,2.

Для визначення гідроксопохідних фенолу використовують амперометричні сенсори. Наприклад, в [129] для прискореного визначення пірокатехіну запропоновано сенсор на основі тирозинази, іммобілізованої на композиційній плівці силікат/Nafion. Межа виявлення – 0,35 мМ при співвідношенні сигнал/шум 3. Ферментний електрод зберігає 74% своєї початкової активності після двох тижнів зберігання в 50 мМ фосфатному буферному розчині з рН 7.

Методи сорбційно-фотометричного визначення гідроксифенолів найбільш доступні для використання практично в будь-якій аналітичній лабораторії. Більш складним у апаратурному виконанні є сорбційно-хроматографічний метод. Перевага останнього у то-

му, що в одній пробі можна одночасно визначати низку фенолів. Тобто, при виборі сорбенту не потрібно створювати умови селективності тільки до якогось одного фенолу, що розширює асортимент модифікованих кремнеземів як сорбентів для органічного аналізу (див. табл. 3).

#### Методи визначення 1-нафтолу

1-Нафтол – продукт гідролізу карборилу, основного інгредієнту широко вживаних інсектицидів, потрапляє в природні води з оброблених ними угідь. Визначати вміст 1-нафтолу на рівні ГДК (0,1 мг/л) у розчині не є складним завданням. Основна проблема у визначенні 1-нафтолу у природних водоймах полягає у його відокремленні від інших компонентів. Для підвищення селективності вилучення 1-нафтолу за допомогою ТЕ його переводять в нітрозопохідні або азобарвники. Так, фотометричне визначення 1-нафтолу у формі 4-нітрофенілазофенолятів здійснюють після попередньої сорбції-десорбції на ППУ [121] (табл. 4). Інший приклад – твердофазно-спектрофотометричне визначення 1- та 2-нафтолу у фазі ксерогелів на основі діоксиду кремнію, модифікованих іонами кобальту (III) з різним вмістом металу [80] (див. табл. 4). Утворення в ксерогелях яскраво забарвлених комплексів кобальту (III) з нітрозифенолами покладено в основу твердофазно-спектрофотометричного визначення суми нафтолів в розчинах після їх нітросування. Діапазон визначуваних концентрацій для 1-нафтолу складає 0,1–0,8 мг/л. Визначення нафтолу можливе на фоні 10–20 мг/л металів, що утворюють сполуки з нітрозифенолами (Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>). Визначення нафтолу за такою схемою має низку недоліків. По-перше, в результаті реакції нітросування аміни, які можуть бути в аналізованому розчині, перетворюються у феноли, тобто, результати аналізу можуть бути завищеними. По-друге, при нітросуванні 1-нафтолу переважно утворюються *o*- і *p*-нітрозонафтоли, причому останній у значно більшій кількості [3]. Внаслідок стеричного ускладнення *p*-ізомер нездатний утворювати комплекси з іммобілізованим Co<sup>3+</sup>, що призводить до похибок аналізу. Таким чином, стеричні фактори ускладнення взаємодії широкого спектру ізомерів 1-нафтолу з іонами металів, не селективність вилучення 1-нафтолу обмежують використання кремнеземів з іммобілізованими металами в аналізі органічних сполук.

Запропоновано низку методик визначення 1-нафтолу за допомогою синхронно-похідної фосфоресценції тримолекулярного комплексу включення 1-нафтолу з β-циклодекстрином та 3-бром-1-пропано-

Таблиця 4. Методи визначення 1-нафтолу

Твердофазний / рідинний екстрагент	Об'єкт аналізу	Умови концентрування			Межа виявлення, мг/л	Метод / умови визначення	Література
		V, л	m, г	τ, хв			
ПГУ	річкові води	0,025	0,03	60	0,005	електронна спектроскопія дифузного відбиття / λ = 610 нм	[121]
Силікагель з іммобілізованим Co <sup>3+</sup> β-ЦД (рис. 5)	модельні водні розчини, керосин зрошені води	0,9	0,3	20-30	0,1–0,8	твердофазна спектрофотометрія / λ = 395 нм, рН 5–6	[80]
QAE Sephadex A-25	підземні води	–	–	–	0,03	синхронно-похідна фосфоресцентна спектроскопія / λ = 520 нм, межі лінійності 0,3–10 мг/л, 20°C	[131]
Скляні капіляри, модифіковані полідиметилсилоксанди-вінілбензен	підземні води	0,5	0,1	10	0,02·10 <sup>-3</sup>	твердофазна лазерно-індукційна флуориметрія / λ=333 та 450 нм, рН 11,2	[132]
	модельні водні розчини	3·10 <sup>-5</sup>	–	10	–	ВЕРХ з УФ-детектором / λ = 280 нм, колонка Kromasil C, мобільна фаза 65% MeOH у воді, швидкість потоку 0,8 мл/хв	[133]

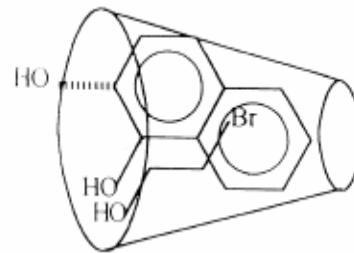


Рис. 5. Схематичне зображення фосфоресцюючого тримолекулярного комплексу β-циклодекстрину, нафтолу, 3-бром-1-пропанол в водному розчині: (— – 1-нафтол; ... – 2-нафтол).

#### Методи визначення нітропохідних фенолу

Для знаходження та ідентифікації в об'єктах навколишнього середовища слідів вибухонебезпечних полінітроароматичних сполук (ПНАС) таких як тринітрофенол (пікринова кислота), тринітротолуол та тринітроцелюлоза використовують методи ТФЕ з хроматографічним розділенням та мас-спектрометричним [93, 134], Фур'є-ІЧ-спектрометричним детектуванням [135].

Для кількісного визначення сумарного вмісту моно- та полінітрофенолів часто використовують екстракційно-фотометричні методи, які базуються на реакціях відновлення нітрофенолів [2, с. 233]. Вони, як правило, трудомісткі та довготривалі.

Зокрема, це стосується визначення нітрофенолів на основі реакції Яновського (взаємодії ацетону з нітрофенолами в лужному середовищі) або різно-

манітних її модифікацій [2, с. 130–135]. Багато методик недостатньо точні, а ті, що базуються на утворенні аци-нітросолей даних сполук або їх молекулярних сполук з деякими амінами – неселективні, оскільки крім полінітрофенолів в реакцію можуть вступати ще мононітрофеноли, складні ефіри нітрофенолів і деякі інші сполуки ароматичного і гетероциклічного рядів (нітропохідні бензолу, метилбензолу, тіазолу, піримідину і т.д.). Достатньо трудомістке екстракційно-фотометричне визначення полінітрофенолів [136, с. 177–178, 180–181]. Низка методик пов'язана з використанням малодоступних і токсичних реагентів [137, с. 88]. Нещодавно вивчено особливості взаємодії полінітрофенолів з поліетиленгліколем (ПЕГ-115) в середовищі хлороформу [81]. Механізм утворення забарвлених продуктів в результаті проходження реакції полінітрофенолів з поліетиленгліколем полягає в наступному. В присутності поліетиленгліколю полінітрофеноли проявляють властивості донорів протонів, і перетворюються при цьому в аніони з хіноїдною структурою (рис. 6).

Поліетиленгліколь є протоноакцептором, тому утворює катіон:  $S + H^+ \rightleftharpoons SH^+$ , де S – поліетиленгліколь. Хіноїдна форма аніону полінітрофенолу взаємодіє з протонованим поліетиленгліколем, утворюючи забарвлений в жовтий колір продукт (рис. 6). Визначення полінітрофенолів з використанням реакції з поліетиленгліколем-115 в середовищі хлороформу дозволяє зменшити межу виявлення порівняно з визначенням цих же сполук за їх власним поглинанням в хлороформі. Тривалість визначення нітрофенолів за такою схемою становить 5–6 хв. Визначенню не заважають рівні кількості полінітрофенолових ефірів, аліфатичних кислот, моно- та полінітропохідних бензену, метилбензену (нітробензену, 1,3-динітробензену, 2,4-динітрометилбензену, 2,4,6-тринітрометилбензену), 4-нітрофенолу, 3-нітрофенолу, 3-ацетиламіно-5-нітротіазолу, 4-нітробензальдегіду.

Відомо, що полінітрофеноли здатні утворювати молекулярні комплекси з переносом заряду (КПЗ) з органічними молекулами [82, 111, 138, 139]. Такі комплекси утворюються за рахунок переносу заряду від  $\pi$ -донора (реагент) електронів до  $\pi$ -акцептора (нітрофенол) і за рахунок утворення водневих зв'язків. Однак, остання умова не є обов'язковою, вона лише сприяє утворенню такого комплексу. Властивість нітрофенолів утворювати КПЗ використовується для їх визначення екстракційно-фотометричним [111] методом. Характеристики деяких методів визначення моно- та полінітрофенолів наведені в таблиці 5. Зокрема, у роботі [111] показано, що нітропохідні фенолу, а також похідні галоген- і алкілфенолів

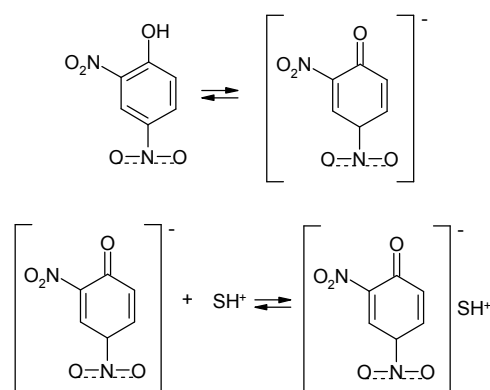


Рис. 6. Кето-енольна рівновага у полінітрофенолах.

реагують у водному середовищі з солями похідних тетразолію з утворенням забарвлених продуктів в широкому інтервалі рН. З ряду похідних тетразолію як універсальний реагент для екстракційно-фотометричного визначення моно- і полінітрофенолів в біологічних рідинах запропонований 2,3,5-трифеніл-тетразолій хлорид, який практично не поглинає у видимій області спектру і достатньо стійкий в лужному середовищі.

Для визначення пікринової кислоти розроблено індикаторний іонселективний електрод, в якому мембрана є полімерною пластифікованою плівкою на основі полівінілхлориду з введеними у неї молекулярними комплексами N,N'-добензоіл-1,4,10,13-тетраоксо-7,16-діазоциклооктадекан (DD18C6)-пикрату чи Кryptofix 222-пикрату [139]. Як пластифікатор використовують *o*-нітрофенілоктилтер або діоктилфталат. Сенсори на основі DD18C6 і Кryptofix 222 дозволяють визначати пикрат-іони в інтервалі концентрацій 0,014–2,29 і 0,15–2,29 г/л при рН 5,0–11,5 відповідно.

Пастові електроди, що містять карбохром, графітову термічну сажу і фулерен використовують для вольтамперометричного визначення *o*- і *p*-ізомерів ароматичних нітросполук [107]. Можливе визначення 2,21 мг/л *o*-нітрофенолу в присутності 100-кратних кількостей *p*-нітрофенолу.

Для визначення нітрофенолів застосовують гетерогенні та гомогенні методи імуноферментного аналізу (ІФА) [11]. Метод твердофазного ІФА ґрунтується на іммобілізації антитіл або антигенів на твердій поверхні нерозчинних носіїв. В роботі [11] розроблений імуносорбент із зв'язаним ензимом для визначення 4-нітрофенолу та монозаміщених 4-нітрофенолів, таких як 2-хлор-4-нітрофенол і 3-метил-4-нітрофенол на рівні  $0,2 \cdot 10^{-3}$  мг/л.

При визначенні фенольних сполук необхідно враховувати наступні аспекти: їх токсичність (яка суттєво залежить від будови), швидке хімічне та біо-

Таблиця 5. Методики визначення нітрофенолів

Твердофазний / рідинний екстракт	Феноли	Об'єкт аналізу	Межа виявлення у воді (мг/л) та у ґрунті (мкг/кг)	Вплив супутніх речовин	Метод і умови визначення, реагент	Література
RP18-картридж	2,4,6-тринітрофенол	вода, ґрунт	2* — 20 4 100 20	—	рідинна хроматографія / мас-спектрометрія, рухома фаза – форміат трибутиламонію, $\lambda = 230, 360, 420$ нм	[140]
ізобутил-метилкетон	2-аміно-4,6-динітрофенол 4-аміно-2,6-динітрофенол 2,4,6-тринітрофенол	вода, ґрунт	0,13 2,7	не заважають: 17- та 167-кратний надлишок 2,4-ди-нітро- та 4-нітрофенолів відповідно	фотометрія, $\lambda = 490$ нм, бромід цетилпіридинію	[82]
етанол	2,4-динітрофенол	ґрунт	10–75	—	фотометрія, $\lambda = 400, 426$ нм, імідазол	[92]
оптичний хімічний сенсор	2,4,6-тринітрофенол	фармацевтичні препарати	0,1	не заважають: 0,1М $\text{CaCl}_2$ , $\text{ZnSO}_4$ ; 0,01 М $\text{PbNO}_3$ , фенол, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , лимонна кислота 0,01М, <i>m-, p-, o-</i> мононітро-феноли $5 \cdot 10^{-5}$ М, 2,4-динітрофенол, заважають: $\text{HCOOH}$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$	флуоресцентна спектроскопія, механізм гасіння акрило-флуорисцеїну	[109]
хлороформ	4-нітрофенол 2-хлор-4-нітрофенол 2,4-динітрофенол 2,5-динітрофенол 2,6-динітрофенол 2,4,6-тринітрофенол	сеча, плазма крові	0,12 0,10 0,12 0,25 0,12 0,08	—	фотометрія, $\lambda = 360-490$ нм, 2,3,5-трифеніл-тетразолій хлорид	[111]
хлороформ	2,4-динітро-6-метилфенол 2,4-динітро-6-хлорфенол 2,4-динітро-4-метилфенол	сеча, плазма крові	0,12 0,2 0,12	—	фотометрія, $\lambda = 360-490$ нм, 2,3,5-трифенілтетразолій хлорид	[111]
Силікагель, модифікований $\beta$ -ЦД ( $S=213$ м <sup>2</sup> /г, $C_L=0,158$ ммоль/г)	4-нітрофенол 2,4-динітрофенол 2-нітрофенол	—	0,1 0,2 0,2	—	рідинна хроматографія, $\lambda=280$ нм, градієнтний режим, швидкість потоку 1 мл/хв	[13]

Примітка: \* – над рискою вказано межу виявлення у воді, під рискою – у ґрунті.

хімічне окиснення та низьке значення ГДК визначуваних сполук. Тому методи визначення фенольних сполук мають бути селективним, експресивним та високочутливим. При виборі методики концентрування та визначення фенольних сполук насамперед треба враховувати склад матриці, концентрацію досліджуваної речовини в розчині, а також доступність препаративного оформлення.

### Література

1. Воробьева Т.В., Терлецкая А.В., Кущевская Н.Ф. Стандартные и унифицированные методы определения фенолов в природных и питьевых водах и основные направления их совершенствования // Химия и технология воды. – 2007. – 29, № 4. – С. 370–390.
2. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений: Монография. – М.: Химия, 1975. – 359 с.
3. Masque N., Galia M., Marce R.M., Borrul F. New chemically modified polymeric resin for solid-phase extraction of pesticides and phenolic compounds from water // J. Chromatogr. A. – 1998. – 803, № 1–2. – P. 147–155.
4. Masque N., Galia M. Chemically modified polymeric resin used as sorbent in a solid-phase extraction process to determine phenolic compounds in water // J. Chromatogr. A. – 1997. – 771, № 1–2. – P. 55–61.
5. Li A., Zhang Q., Zhang G., Chen J., Fei Z., Liu F. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent // Chemosphere. – 2002. – 47. – P. 981–989.
6. Xu Z.Y., Zhang Q.X., Chen J.L., Wang L.S. Adsorption of naphthalene derivatives on hypercrosslinked polymeric adsorbents // Chemosphere. – 1999. – 38. – P. 2003–2011.
7. Derylo-Marczewska A., Goworek J., Swiatkowski A., Buczek B. Influence of differences in porous structure within granules of activated carbon on adsorption of aromatics from aqueous solutions // Carbon. – 2004. – 42, № 2. – P. 301–306.
8. Haghseresht F., Lu G.Q. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents // Energy and Fuels. – 1998. – 12. – P. 1100–1107.
9. Hu Z.H., Srinivasan M.P. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell // Micropor. Mesopor. Mat. – 1999. – 27, № 1. – P. 11–18.
10. Furuya E.G., Chang H.T., Miura Y., Noll K.E. A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon // Sep. Purif. Technol. – 1997. – 11. – P. 69–78.
11. Li Q.X., Zhao M.S., Gee S.J., Kurth M.J., Seiber J.N., Hammock B.D. Development of enzyme-linked immunosorbent assays for 4-nitrophenol and substituted 4-nitrophenols // J. Agric. Food Chem. – 1991. – 39. – P. 1685–1692.
12. Bibby A., Mersier L. Adsorption and separation of water-soluble aromatic molecules by cyclodextrin-functionalized mesoporous silica // Green Chemistry. – 2003. – 1. – P. 15–19.
13. Fan Y., Feng Y.Q., Da S.L., Feng P.Y. Evaluation of  $\beta$ -cyclodextrin bonded silica as a selective sorbent for the solid-phase extraction of 4-nitrophenol and 2,4-dinitrophenol // Anal. Sci. – 2003. – Vol. 19. – P. 709–714.
14. Kostrohounova R., Hrdlicka A., Sommer L. Solid phase extraction of phenol and chlorophenols on octadecylsilica and amberlite XAD-2 sorbents in the presence of cationic surfactant // Microchim. Acta. – 2003. – 142. – P. 95–99.
15. Kostrohounova R., Hrdlicka A., Sommer L. HPLC determination of phenol and chlorophenols in mixtures in water after previous preconcentration by SPE on modified silica and XAD-2 sorbents // Chemické Listy. – 2004. – 98. – P. 33–38.
16. Campins-Falco P., Herraes-Hernandez R., Goeritz M., Monzie I. Comparative study of C-18- and styrene-divinylbenzene-based sorbents for the enrichment of phenols from water // J. Liquid Chromatogr. Related Technol. – 2001. – 24. – P. 1295–1308.
17. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин И.Г. Химические тест-методы анализа: Монография. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
18. Мышак Е.Н., Дмитриенко С.Г., Шаповалова Е.Н., Жигулев А.В., Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Концентрирование фенолов на пенополиуретане и их определение с использованием фотометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. аналит. химии. – 1997. – 52, № 10. – С. 1036–1041.
19. Миллюкин М.В. Твердофазная экстракция в определении ограниченно-летучих органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии // Укр. хим. журн. – 2005. – 71, № 10. – С. 93–104.
20. Holmgren E., Carlsson H., Goede P., Crescenzi C. Determination and characterization of organic explosives using porous graphitic carbon and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry // J. Chromatogr. A. – 2005. – Vol. 1099, № 1–2. – P. 127–135.
21. Di Corcia A., Marchese S., Samperi R. Evaluation of graphitized carbon black as a selective absorbent for extracting acidic organic compound from water // J. Chromatogr. – 1993. – 642. – P. 163–174.
22. Jodra Y., Mijangos F. Phenol adsorption in immobilized activated carbon with alginate gels // Sep. Sci. Technol. – 2003. – 38, № 8. – P. 1851–1867.
23. Biniak S., Kazmierczak J., Swiatkowski A. Adsorption of phenol from aqueous solution on activated carbon with different oxygen content // Adsorp. Sci. Technol. – 1989. – 6, № 4. – P. 182–191.
24. Dąbrowski A., Podkościelny P., Hubicki Z., Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review // Chemosphere. – 2005. – 58, № 8. – P. 1049–1070.
25. Sojo L.E., Djauhari J. Determination of chlorophenolics in waters by membrane solid-phase extraction: comparison between C<sub>18</sub> and activated carbon membranes and between modes of extraction and elution // J. Chromatogr. A. – 1999. – 840, № 1. – P. 21–30.
26. Costa E., Calleja G., Marjuan L. Comparative adsorption of phenol, *p*-nitrophenol and *p*-hydroxy benzoic acid on activated carbon // Adsorp. Sci. Technol. – 1988. – 5, № 3. – P. 213–228.
27. Abuzeid N.S., Harrozim I.M. Effect of CO<sub>2</sub> on the adsorption of phenol and *o*-cresol on granular carbon // J. Environ. Sci. Health, Part A. – 1991. – 26, № 2. – P. 257–271.
28. Haghseresht F., Lu G.Q. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents // Energy and Fuels. – 1998. – 12. – P. 1100–1107.
29. Furuya E.G., Chang H.T., Miura Y., Noll K.E. A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenol & coil Fuels on activated carbon // Sep. Purif. Technol. – 1997. – 11. – P. 69–78.
30. Derylo-Marczewska A., Goworek J., Swiatkowski A., Buczek B. Influence of differences in porous structure within granules

- of activated carbon on adsorption of aromatics from aqueous solutions // *Carbon*. – 2004. – 42. – P. 301–306.
31. *Streat M., Patrick J.W., Camporro Perez M.J.* Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons // *Water Res.* – 1995. – 29. – P. 467–472.
  32. *Qadeer R., Rexan A.H.* A Study of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions // *Türk. J. Chem.* – 2002. – 26. – P. 357–361.
  33. *Кельцева М.В., Эльтеков Ю.А.* Адсорбция фенола и бензойной кислоты из водных растворов модифицированными адсорбентами // *Журн. физ. химии*. – 1985. – 59, № 12. – С. 3022–3026.
  34. *Lago R.M., Silva A.C.B., Teixeira A.C.M., Augusti R.* Application of membrane introduction mass spectrometry to the study of adsorption of organic compounds on activated carbon and solid phase extraction experiments // *Analyst*. – 2003. – 128. – P. 884–888.
  35. *Ku Y., Lee K.C.* Removal of phenols from aqueous solution by XAD-4 resin // *J. Hazard. Mat.* – 2000. – 80. – P. 59–68.
  36. *Trochimczuk A.W., Aoki S., Yamabe K., Jyo A.* Synthesis of porous vinyl naphthalene/divinyl naphthalene copolymers and their sorptive properties towards phenol and its derivatives // *Europ. Polym. J.* – 2002. – 38. – P. 941–945.
  37. *Trochimczuk A.W., Streat M., Kolarz B.N.* Highly polar polymeric sorbents – characterization and sorptive properties towards phenol and its derivatives // *React. Func. Polym.* – 2001. – 46. – P. 259–271.
  38. *Bagheri H., Saraji M.* Conductive polymers as new media for solid-phase extraction: Isolation of chlorophenols from water sample // *J. Chromatogr. A*. – 2003. – 986. – P. 111–119.
  39. *Bagheri H., Mohammadi A., Salemi A.* On-line trace enrichment of phenolic compounds from water using a pyrrole-based polymer as the solid-phase extraction sorbent coupled with high-performance liquid chromatography // *Anal. Chim. Acta*. – 2004. – 513. – P. 445–449.
  40. *Filippov O.A., Posokh V.V., Tikhomirova T.I., Shapovalova E.N., Tszin G.I., Shpigun O.A., Zolotov Yu.A.* On-line sorption-chromatographic determination of phenols with amperometric detection // *J. Anal. Chem.* – 2002. – 57. – P. 788–793.
  41. *Пеннер Н.А., Несторенко П.Н., Рибалко М.А.* Применение сверхшистого полистирола для определения пирокатехина, резорцина и гидрохинона методом ОФ ВЭЖХ с предварительным динамическим концентрированием на потоке // *Журн. аналит. химии*. – 2001. – 56, № 10. – С. 1067–1072.
  42. *Patsias J., Papadopoulou-Mourkidou E.* Development of an automated on-line solid-phase extraction-high performance liquid chromatographic method for the analysis of aniline, phenol, caffeine and various selected substituted aniline and phenol compounds in aqueous matrices // *J. Chromatogr. A*. – 2000. – 904. – P. 171–188.
  43. *Fontanals N., Galia M., Marce R.M., Borrull F.* Solid-phase extraction of polar compounds with a hydrophilic copolymeric sorbent // *J. Chromatogr. A*. – 2004. – 1030. – P. 63–68.
  44. *Li A.M., Zhang Q.X., Chen J.L., Fei Z.H., Long C., Li W.X.* Adsorption of phenolic compounds on Amberlite XAD-4 and its acetylated derivative MX-4 // *React. Func. Polym.* – 2001. – 49. – P. 225–233.
  45. *Tai M.H., Saha B., Streat M.* Characterization and sorption performance of a Hyperso-Macronet polymer and an activated carbon // *React. Func. Polym.* – 1999. – 41. – P. 149–161.
  46. *Davankov V.A., Tsyurupa M.P.* Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene – the first representative of a new class of polymer networks // *React. Polym.* – 1990. – 13. – P. 27–42.
  47. *Penner N.A., Nesterenko P.N.* Simultaneous determination of dihydroxybenzenes, aminophenols and phenylenediamines in hair dyes by high-performance liquid chromatography on hypercross-linked polystyrene // *Analyst*. – 2000. – 125, № 7. – P. 1249–1254.
  48. *Abay I., Denizli A., Bişkin E., Salih B.* Removal and pre-concentration of phenolic species onto  $\beta$ -cyclodextrin modified poly(hydroxyethylmethacrylate-ethyleneglycoldimethacrylate) microbeads // *Chemosphere*. – 2005. – 61, № 9. – P. 1263–1272.
  49. *Crini G., Janus L., Morcellet M., Torri G., Naggi A., Bertini S., Vecchi C.* Macroporous polyamines containing cyclodextrin: synthesis, characterization, and sorption properties // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1998. – 69. – P. 1419–1427.
  50. *Zhao X.-B., He B.-L.* Synthesis and characterization of polymer-immobilized  $\beta$ -cyclodextrin with an inclusion recognition functionality // *Reactive Polym.* – 1994. – 24. – P. 9–16.
  51. *Sreenivasan K.* Grafting of  $\beta$ -cyclodextrin-modified 2-hydroxyethyl methacrylate onto polyurethane // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1996. – 60. – P. 2245–2249.
  52. *Ku Y., Lee K.C., Wang W.* Removal of phenols from aqueous solutions by purolite A-510 resin // *Sep. Sci. Technol.* – 2004. – 39. – P. 911–923.
  53. *Li A.M., Long C., Sun Y., Zhang Q.X., Liu F.Q., Chen J.L.* A new phenolic hydroxyl modified polystyrene adsorbent for the removal of phenolic compounds from their aqueous solutions // *Sep. Sci. Technol.* – 2002. – 37. – P. 3211–3226.
  54. *Андреева И.Ю., Кувалдина Л.Л.* Концентрирование фенолов волокнистыми сорбентами // *Журн. аналит. химии*. – 1995. – 50, № 1. – С. 45–47.
  55. *Свиридова О.А., Дмитриенко С.Г., Сенявин В.М., Бадакова С.А.* Исследование хемосорбционных процессов с участием пенополиуретанов методом ИК-спектроскопии // *Вестн. моск. ун-та. Сер. 2*. – 2002. – 43, № 3. – С. 150–154.
  56. *Sukhanov P.T., Kalinkina S.P., Korenman Y.I.* Extraction preconcentration of naphthols and phenol with solvent mixtures impregnated into polyurethane foam // *J. Analyt. Chem.* – 2004. – Vol. 59. – P. 1153–1157.
  57. *Sirvent G., Hidalgo M., Salvado V.* Evaluation of a new solid-phase cartridge for the preconcentration of phenolic compounds in water // *J. Sep. Sci.* – 2004. – Vol. 27. – P. 613–618.
  58. *M.Hrubý, J. Hradil, M.J. Benes.* Interactions of phenols with silver(I), copper(II) and iron(III) complexes of chelating methacrylate-based polymeric sorbent containing quinolin-8-ol groups // *React. Func. Polym.* – 2004. – 59, № 2. – P. 105–118.
  59. *Fritz J.S., Dumont P.J., Schmidt L.W.* Methods and materials for solid-phase extraction // *J. Chromatogr. A*. – 1995. – 691, № 1–2. – P. 133–140.
  60. *Leon-Gonzalez M.E., Perez-Arribas L.V.* Chemically modified polymeric sorbents for sample preconcentration // *J. Chromatogr. A*. – 2000. – 902. – P. 3–16.
  61. *Masque N., Pocurrull E., Marce R.M., Borrull F.* Determination of eleven priority EPA phenolics at ng/l levels by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with UV and electrochemical detection // *Chromatographia*. – 1998. – 47, № 3–4. – P. 176–182.
  62. *Masque N., Galia M., Marce R.M., Borrull F.* Influence of chemical modification of polymeric resin on retention of polar compounds in solid-phase extraction // *Chromatographia*. – 1999. – 50, № 1. – P. 21–26.
  63. *Ambrose D.L., Fritz J.S., Buchmeiser M.R., Atzl N., Bonn G.K.* New, high-capacity carboxylic acid functionalized resins for

- solid-phase extraction of a broad range of organic compounds // *J. Chromatogr. A.* – 1997. – 786, № 2. – P. 259–268.
64. *Hernandez-Mateos M.A., Perez-Arribas L.V., Navarro-Villoslada F., Leon-Gonzalez M.E., Polo-Díez L.M.* Pre-concentration of phenoxy acid herbicide residues by using an ion exchanger based on MFE-polymer // *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* – 1999. – 22, № 5. – P. 695–704.
  65. *Kim D.-G., Jung M.-W., Paeng I.R., Rhee J.-S., Paeng K.-J.* Solid-phase extraction of phenol and chlorophenols in water with a chemically modified polymer-supported tetrakis(*p*-carboxyphenyl) porphyrin (H<sub>2</sub>TCPP) // *Microchem. J.* – 1999. – 63. – P. 134–139.
  66. *Fernandez Laespada M.E., Perez Pavon J.L., Moreno Cordero B.* Continuous membrane extraction coupled with chromatographic analysis for the determination of phenols in fuels // *J. Chromatogr. A.* – 1998. – 823. – P. 537–548.
  67. *Erleben H., Simon J., Moskvina L., Nikitina T.G.* Photometric determination of phenol with a flow-injection analyzer that includes a chromatomembrane-cell for sample preconcentration by liquid-liquid solvent extraction // *J. Flow Inject. Analysis.* – 2001. – 18. – P. 39–42.
  68. *Cichy W., Szymanowski Y.* Recovery of phenol from aqueous streams in hollow fiber modules // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – 36. – P. 2088–2093.
  69. *Trivunac K., Stevanovic S.* Efficiency of membrane extraction of phenol-4-aminoantipyrine complex with *n*-alcohols // *Desalination.* – 2004. – 163. – P. 61–67.
  70. *Eskilsson C.S., Agren A., Mathiasson L., Bjorklund E.* Direct supercritical fluid extraction of alkylphenols from spiked and wastewater samples using extraction cells equipped with hydrophobic membrane-assemblies // *J. Liquid Chromatogr. Relat. Technol.* – 2004. – 27. – P. 2871–2888.
  71. *Fung Y.S., Long Y.H.* Determination of phenols in soil by supercritical fluid extraction-capillary electrochromatography // *J. Chromatogr. A.* – 2001. – 907. – P. 301–311.
  72. *Chen J.-L., Liu C.-Y.* Optimization of preconcentration and isolation for the determination of 15 phenols by supercritical fluid extraction and gas chromatography with metallomesogenic stationary phase // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – 528. – P. 83–88.
  73. *Белякова Л.А., Варварин А.М., Хора В.О.* Адсорбционная и химическая иммобилизация циклодекстрина на поверхности кремнеземных носителей // Автореф. докладов IV Международной конференции “Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии”: (июнь 2004 г.). – С.-Петербург, 2004. – С. 137–138.
  74. *Crini G., Lekchiri Y., Janus L., Morcellet M., Morin M.* Beta-cyclodextrin-copolymers coated on silica beads: synthesis, characterization and retention behavior in HPLC // *Chromatographia.* – 1999. – 50, № 11–12. – P. 661–669.
  75. *Huq R., Mercier L., Kooyman P.J.* Incorporation of cyclodextrin into mesostructured silica // *Chemistry of materials.* – 2001. – 13. – P. 4512–4519.
  76. *Hu Y.L., Zheng Y.X., Li G.K.* Solid-phase microextraction of phenol compounds using a fused-silica fiber coated with beta-cyclodextrin-bonded silica particles // *Anal. Sci.* – 2004. – 20. – P. 667–671.
  77. *Pizzolato T.M., Foschiera J.L., Benvenuti E., Gomes F., Geller A.M., Lopes A., Peralba M.D.R., Santos J.H.Z.* Performance of three chemically modified silica materials for solid phase extraction of polar compounds from aqueous solutions // *J. Sep. Sci.* – 2003. – 26. – P. 1180–1184.
  78. *Pak V.N., Kasaritskaya O.V., Alekseeva N.V., Kun S.R., Badger S.* The oxidation of phenol on the surface of silica gel // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2004. – 78. – P. 1734–1738.
  79. *Дмитриенко С.Г.* Сорбционно-фотометрические и тест-методы анализа с применением пенополиуретанов: Практ. руков.– М.: МГУ, 2003. – 33 с.
  80. *Великородный А.А., Моросанова Е.И.* Ксерогели на основе диоксида кремния, модифицированные кобальтом (III), твердофазно-спектрофотометрическое определение нафтолов в растворах // *Журн. аналит. химии.* – 2000. – 5, № 8. – С. 808–815.
  81. *Шорманов В.К., Фурсова И.А.* Фотометрическое определение полинитрофенолов // *Журн. аналит. химии.* – 1997. – 52, № 3. – С. 319–323.
  82. *Uzer A., Ercag E., Apak R.* Selective spectrophotometric determination of trinitrotoluene, trinitrophenol, dinitrophenol and mononitrophenol // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – 505. – P. 83–93.
  83. *Tortajada-Genaro L.A., Campins-Falco P., Bosch-Reig E.* Un-biased spectrophotometric method for estimating phenol or o-cresol in unknown water samples // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2003. – 376. – P. 413–421.
  84. *Qureshi S.Z., Bansal R.* Sensitive and selective ion-exchange test for microgram detection and spectrophotometric determination of picric acid // *Microchem. J.* – 1981. – 26. – P. 472–476.
  85. *Radu A., Bucur B., Cheregi M., Danet A.F., Kalinowski S.* Phenols spectrophotometric determination in waters, with an analysis assembly in automated flow // *Revista De Chimie.* – 2001. – 52. – P. 41–45.
  86. *Rawat J.P., Singh J.P., Bhattacharjee P.* Spectrophotometric determination of picric acid with zinc and ammonium-chloride // *Fresenius Z. Anal. Chem.* – 1978. – 293. – P. 416–421.
  87. *Romantsova G.I.* The Spectrophotometric determination of picric acid and dinitrophenols as microimpurities // *Industrial Laboratory.* – 1963. – 29. – P. 1451–1456.
  88. *Okemgbo A.A., Metcalf S.G.* Evaluation of solid-phase extraction and metal interferences in HPLC analysis of Hanford nuclear waste for picric acid // *Abstracts of Papers of the American Chemical Society.* – 1999. – 218. – P. 125.
  89. *Ali M., Aboul-Enein H.Y.* Fast screening of phenol and its derivatives in wastewater by HPLC by using monolithic silica column and solid-phase extraction // *Anal. Lett.* – 2004. – 37. – P. 2351–2361.
  90. *Papadopoulou-Mourkidou E., Patsias J., Papadakis E., Koukourikou A.* Use of an automated on-line SPE-HPLC method to monitor caffeine and selected aniline and phenol compounds in aquatic systems of Macedonia-Thrace // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 2001. – 371, № 4.– P. 491–496.
  91. *Basova E.M., Ivanov V.M., Novikova K.V.* Determination of phenol in surface waters by high-performance liquid chromatography with sorption preconcentration // *J. Analyt. Chem.* – 2002. – 57, № 2. – P. 434–439.
  92. *Priego-Lopez E., d'Castro M.D.L.* Ultrasound-assisted derivatization of phenolic compounds in spiked water samples before pervaporation, gas chromatographic separation, and flame ionization detection // *Chromatographia.* – 2003. – 57. – P. 513–518.
  93. *Weiss J.M., McKay A.J., DeRito C., Watanabe C., Thorn K.A., Madsen E.L.* Development and application of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry for the analysis of bound trinitrotoluene residues in soil // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – 38. – P. 2167–2174.
  94. *Boitsov S., Meier S., Klungsoyr J., Svoldal A.* Gas chromatography-mass spectrometry analysis of alkylphenols



- in produced water from offshore oil installations as pentafluorobenzoate derivatives // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – 1059. – P. 131–141.
95. *Bagheri H., Saber A., Mousavi S.R.* Immersed solvent microextraction of phenol and chlorophenols from water samples followed by gas chromatography-mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – 1046. – P. 27–33.
96. *Yuan T., Hu J.Y., Ong S.L., Ng W.J.* Simultaneous analysis of five selected phenolic xenoestrogens in water sample using solid phase extraction gas chromatography mass spectrometry // *Chromatographia.* – 2003. – 58. – P. 643–648.
97. *Bagheri H., Saber A., Mousavi S.R.* Immersed solvent microextraction of phenol and chlorophenols from water samples followed by gas chromatography-mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – 1046. – P. 27–33.
98. *Boatto G., Nieddu M., Carta A., Pau A., Lorenzoni S., Manconi P., Serra D.* Determination of phenol and *o*-cresol by GCMS in a fatal poisoning case // *Forensic Sci. Intern.* – 2004. – 139. – P. 191–194.
99. *Milyukin M.V.* Determination of isomeric-specific composition of polychlorinated biphenyls in natural and drinking waters of Dnieper river basin in Kiev region using gas chromatography and mass spectrometry // *NATO Science Series: IV. Earth and Environmental Sciences. Chapter 6 in the Book "Role of Interfaces in Environmental Protection"*. Edited by S. Barany.: Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2003. – Vol. 24. – P. 103–120.
100. *Wuilloud R.G., de Wuilloud J.C.A., Vonderheide A.P., Caruso J.A.* Determination of iodinated phenol species at parts-per-trillion concentration levels in different water samples by solid-phase microextraction/offline GC-ICP-MS // *J. Anal. At. Spectr.* – 2003. – 18. – P. 1119–1124.
101. *Wissniack R., Rosenberg E.* Universal screening method for the determination of US Environmental Protection Agency phenols at the lower ng/l level in water samples by on-line solid-phase extraction-high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry within a single run // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – 963. – P. 149–157.
102. *Petrovic M., Diaz A., Ventura F., Barcelo D.* Simultaneous determination of halogenated derivatives of alkylphenol ethoxylates and their metabolites in sludges, river sediments, and surface, drinking, and wastewaters by liquid chromatography-mass spectrometry // *Analyt. Chem.* – 2001. – 73. – P. 5886–5895.
103. *Petrovic M., Diaz A., Ventura F., Barcelo D.* Simultaneous determination of halogenated derivatives of alkylphenol ethoxylates and their metabolites in sludges, river sediments, and surface, drinking, and wastewaters by liquid chromatography-mass spectrometry // *Anal. Chem.* – 2001. – 73. – P. 5886–5895.
104. *Миллюкин М.В.* Твердофазная экстракция, идентификация и количественная оценка содержания микропримесей ограниченно-летучих органических соединений деионированных вод, используемых в электронной промышленности, методом хромато-масс-спектрометрии // *Химия и технология воды.* – 1998. – 20, № 4. – С. 353–379.
105. *Миллюкин М.В.* Идентификация и определение полихлорированных бифенилов в природных и питьевых водах методом хромато-масс-спектрометрии // *Укр. хим. журн.* – 2003. – 69, № 7. – С. 43–51.
106. *Миллюкин М.В.* Идентификация микропримесей ограниченно-летучих органических соединений нейтрального и кислого характера в воде Запорожского и Каховского водохранилищ методом хромато-масс-спектрометрии // *Гидробиол. журн.* – 2000. – 36, № 4. – С. 66–83.
107. *Майстренко В.Н., Сапельникова С.В., Кудашева Ф.Х., Амирханова Ф.А.* Изомер-селективные угольно-пастовые электроды для адсорбционного инверсионного вольтамперометрического определения нитрофенола, нитроанилина и нитробензойной кислоты // *Журн. аналит. химии.* – 2000. – 55, № 6. – С. 650–654.
108. *Marlow M., Hurtubise R.J.* Liquid-liquid-liquid microextraction for the enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites investigated with fluorescence spectroscopy and capillary electrophoresis // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – 526. – P. 41–49.
109. *Yang X., Niu C.G., Shen G.L., Yu R.Q.* Picric acid sensitive optode based on a fluorescence carrier covalently bound to membrane // *Analyst.* – 2001. – 126. – P. 349–352.
110. *Fan J., Wang R.Y., Feng S.L., Tang J.M.* Inhibitory kinetic fluorimetric determination of trace phenols // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* – 2001. – 79. – P. 25–36.
111. *Шорманов В.К.* Экстракционно-фотометрическое определение нитрофенолов в биологических жидкостях // *Журн. аналит. химии.* – 2002. – 57, № 2. – С. 130–135.
112. *Коренман Я.И., Кучменко Т.А., Караваев С.А.* Экстракционно-спектрофотометрическое определение фенола по реакции с 4-аминоантипирином в двухфазной водной системе полиэтиленгликоль-сульфат аммония-вода // *Журн. аналит. химии.* – 1998. – 53, № 3. – С. 291–296.
113. *Смольский Г.М., Кучменко Т.А.* Раздельное экстракционно-фотометрическое определение анилина и фенола в водных средах // *Журн. аналит. химии.* – 1997. – 52, № 1. – С. 98–101.
114. *Bakry R.S., ElWally A.F.M., Belal S.F.* Spectrophotometric determination of some phenolic sympathomimetic drugs through reaction with 2,6-dihaloquinone chlorimides // *Microchim. Acta.* – 1997. – 127. – P. 89–93.
115. *Fiamegos Y., Stalicas C., Pilidis G.* 4-Aminoantipyrine spectrophotometric method of phenol analysis Study of the reaction products via liquid chromatography with diode-array and mass spectrometric detection // *Anal. Chim. Acta.* – 2002. – 467. – P. 105–114.
116. *Евтушенко Ю. М., Иванов В.М., Зайцев Б.Е.* *m*-Аминофениларсоновая кислота как реагент для экстракционного концентрирования фенола // *Журн. аналит. химии.* – 2002. – 57, № 4. – С. 368–371.
117. *Евтушенко Ю. М., Иванов В.М., Зайцев Б.Е.* *m*-Аминофениларсоновая кислота как аналитическая форма для фотометрического определения фенола в воде // *Журн. аналит. химии.* – 2002. – 57, № 3. – С. 244–249.
118. *Сергеев Г.М., Блинова М.С.* Экстракционно-фотометрическое редокс определение аминов и фенолов в среде неводных растворителей // *Химия и хим. технол.* – 2001. – 44, № 3. – С. 87–89.
119. *Саджан А.Дж., Мелванки М.Б., Ситараманна Дж.* Спектрофотометрическое определение некоторых вицинальных производных дигидроксибензола по реакции с висмутатом натрия // *Журн. анал. химии.* – 2001. – 56, № 9. – С. 967–939.
120. *Sakai T., Teshima N., Kayukawa M., Sawamura S.* Highly sensitive spectrophotometric determination of phenol in tap water coupled with solid-phase extraction // *Bunseki Kagaku.* – 2002. – 49. – P. 677–681.
121. *Dmitrienko S.G., Myshak E.N., Runov V.K., Zolotov Yu.A.* Photometric determination of phenols with polyurethane foams // *Chem. Anal. (Warsaw).* – 1995. – 40, № 1. – P. 291–298.
122. *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 // *J. Ana. Chem.* – 2005. – 60. – P. 70–74.
123. *Djozan D.J., Amir-Zehni M.* In-loop solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography // *Chromatographia.* – 2004. – 60. – P. 567–572.
  124. *Bagheri H., Mohammadi A., Salemi A.* On-line trace enrichment of phenolic compounds from water using a pyrrole-based polymer as the solid-phase extraction sorbent coupled with high-performance liquid chromatography // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – 513. – P. 445–449.
  125. *Сониясси Р., Сандра П., Шлетт К.* Анализ воды: органические примеси: Практическое руководство / Пер. с англ. В.А. Исидорова. – Hewlett-Packard Company, 1994. – 248 с.
  126. *Mateos R., Espartero J.L., Trujillo M., Rios J.J., Leon-Camacho M., Alcludia F., Cert A.* Determination of phenols, flavones, and lignans in virgin olive oils by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array ultraviolet detection // *J. Agricult. Food Chem.* – 2001. – 49. – P. 2185–2192.
  127. *Wissack R., Rosenberg E., Grasserbauer M.* Comparison of different sorbent materials for on-line solid-phase extraction with liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry of phenols // *J. Chromatogr. A.* – 2000. – 896. – P. 159–170.
  128. *Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенко Б.М.* Идентификация и определение хлорфенолов в питьевой воде кинетическим газохроматографическим методом // *Журн. аналит. химии.* – 2001. – 56, № 6. – С. 574–578.
  129. *Kim M.A., Lee W.Y.* Amperometric phenol biosensor based on sol-gel silicate/Nafion composite film // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – 479. – P. 143–150.
  130. *Доналдсон Н.* Химия и технология соединений нафталинового ряда / Пер. с англ. А.И. Королева. – М.: ГОСНИТИ, 1963. – 656 с.
  131. *Hernández-López M., Algarra-González M., Lopez-Molina M.I.* Synchronous-derivative phosphorimetric determination of 1- and 2-naphthol in irrigation water by employing  $\beta$ -cyclodextrin // *Talanta.* – 1999. – 49. – P. 679–689.
  132. *Olmo M., Laserna J., Romero D., Rohand J., Vilchez J.L.* Determination of trace amounts of carbaryl in water by solid-phase laser-induced fluorescence // *Talanta.* – 1997. – 44. – P. 443–449.
  133. *Zhu P.-L., Liu C.-L., Liu M.-C.* Solid-phase microextraction from small volumes of sample in a glass capillary // *J. Chromatogr. A.* – 2003. – 988. – P. 25–32.
  134. *Bhasu V.C.J., Chaudhri M.M., Housden J.* Rapid mass-spectrometric analysis of fragments of trinitrotoluene, picric acid and tetryl generated by laser irradiation // *J. Mater. Sci.* – 1991. – 26. – P. 2199–2207.
  135. *Metcalfe S.G., Okemgbo A.A.* Determination of picric acid in Hanford Nuclear Waste by paired-ion chromatography // *Abstracts of papers of the American Chemical Society.* – 1999. – 218. – P. 24.
  136. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ. – М.: Химия, 1981. – 624 с.
  137. *Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т.* Органический анализ. – Л.: Химия, 1981. – 624 с.
  138. *Mossalamy E.H.* Charge-transfer complexes of phenylephrine with nitrobenzene derivatives // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2004. – 60. – P. 1161–1167.
  139. *Elmosallamy M.A.F.* New highly selective picrate sensors based on charge-transfer complexes // *Anal. Sci.* – 2004. – 20. – P. 285–290.
  140. *Pamme N., Steinbach K., Ensinger W.J., Schmidt T.C.* Analysis of polynitrophenols and hexyl by liquid chromatography-mass spectrometry using atmospheric pressure ionisation methods and a volatile ion-pairing reagent // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – 943. – P. 47–54.